



**Pt KATKILI NANOTÜP YAPILI TiO₂
ELEKTROTLAR İLE 5-(HİDROKSİMETİL)-2-
FURALDEHİTİN SULU ORTAMDA SEÇİCİ
FOTOELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar YALÇIN

**Danışman
Doç. Dr. Levent ÖZCAN**

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2019

Bu tez çalışması 113Z344 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pt KATKILI NANOTÜP YAPILI TiO₂ ELEKTROTLAR İLE
5-(HİDROKSİMETİL)-2-FURALDEHİTİN SULU ORTAMDA
SEÇİCİ FOTOELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ**

Pınar YALÇIN

Danışman
Doç. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Pınar YALÇIN tarafından hazırlanan “Pt Katkılı Nanotüp Yapılı TiO₂ Elektrotlar ile 5-(Hidroksimetil)-2-Furaldehitin Sulu Ortamda Seçici Fotoelektrokatalitik Yükseltgenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 13/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Başkan : Doç. Dr. Ali ÖZCAN
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Sedat YURDAKAL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/06/2019

Pınar YALÇIN

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**Pt KATKILI NANOTÜP YAPILI TiO_2 ELEKTROTLAR İLE
5-(HİDROKSİMETİL)-2-FURALDEHİTİN SULU ORTAMDA SEÇİCİ
FOTOELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ**

Pınar YALÇIN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Bu çalışmada, Ti levha yüzeyinde termal ve anodik yükseltgeme yöntemleri ile TiO_2 oluşturularak modifiye elektrotlar elde edilmiştir. TiO_2 modifiye elektrotlar 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit (HMF)'in sulu ortamda fotoelektrokimyasal olarak 2,5-furandikarbaldehit (FDK)'e yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Nanotüp yapılı elektrotların daha iyi aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Aktivite ve seçiciliği artırmak amacı ile bu nanotüp yapılı Ti/ TiO_2 fotoanotlar fotoindirgenme yöntemi kullanılarak Pt nanoparçacıklar ile katkılanmıştır. Pt nanoparçacık katkılı Ti/ TiO_2 NT fotoanotlar kullanıldığında 5-formil-2-furoik asitin (FFA) da elde edildiği tespit edilmiştir. Fotoanotların karakterizasyonları XRD, SEM ve XPS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO_2 fotoanotların allotropik fazı başlıca rutil iken, nanotüp yapılı bazı TiO_2 fotoanotlarda eser miktarda anataz fazı da görülmektedir. Ti levha yüzeyindeki TiO_2 nanotüp yapılarının dağılımları oldukça düzenlidir. Ayrıca kristallenme için uygulanan işlem sıcaklığı artırıldığında TiO_2 'nin birincil parçacık boyutu artmaktadır. Bunun yanında Ti/ TiO_2 NT yüzeyindeki TiO_2 'nin birincil parçacık boyutu termal yükseltgenme ile hazırlananlarınkinden daha yüksektir. XPS sonuçları katkılanan platinin metalik formda olduğunu göstermiştir. Belirli zamanlarda reaksiyon ortamından alınan numunelerin nitel ve nicel analizleri HPLC ile takip edilerek dönüşüm ve ürün seçiciliği değerleri belirlenmiştir. Fotoanota uygulanan ısı muamele sıcaklığı, nanotüp uzunluğu, katkılanan Pt miktarı, uygulanan gerilim ve ortam pH'sının reaksiyon hızına ve ürün seçiciliğine etkisi araştırılmıştır. Fotoanotlar için en uygun ısı

muamele sıcaklığı 500 °C, uygulanan gerilim 0,5 V ve pH 5'dir. Nanotüp uzunluğu daha yüksek olan elektrotlar daha aktif iken, seçicilikleri kısa olanlara göre daha düşüktür. Pt katkılama hem aktiviteyi hem de seçiciliği arttırmıştır. Karşılaştırma amacıyla HMF'nin fotokatalitik ve elektrokatalitik yükseltgenmesi de çalışıldı ve FEK olana göre ihmal edilebilir aktivite belirlendi. Neticede Pt katkılı Ti/TiO₂NT fotoanotların çevre dostu koşullarda FEK olarak %40'a varan seçicilikte FDK ve %19'a varan seçicilikte FFA sentezinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

2019, xii + 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotoelektrokataliz, 2,5-Furandikarbaldehit, 5-Formil-2-furoik asit, 5-(Hidroksimetil)-2-furaldehit, Pt katkılı TiO₂ nanotüp, Yeşil Sentez

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SELECTIVE PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF 5-(HYDROXYMETHYL)-2-FURALDEHYDE IN WATER BY Pt LOADED NANOTUBE STRUCTURE OF TiO₂ ELECTRODES

Pınar YALÇIN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Levent ÖZCAN

In this research, photoelectrocatalytic (PEC) synthesis of 2,5-furandicarbaldehyde (FDC) from 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) has been performed in water by using TiO₂ films on Ti layer prepared by thermal annealing of Ti (Ti/TiO₂) and TiO₂ nanotube on Ti (Ti/TiO₂NT) prepared by anodic oxidation as photoanodes. The latter ones showed better activity. In order to improve both activity and selectivity, Ti/TiO₂NT was loaded with Pt by photoreduction method. 5-Formyl-2-furoic acid (FFA) was also produced by using Pt loaded Ti/TiO₂NT photoanodes. The photoanodes were characterised by using XRD, SEM and XPS techniques. Allotropic phase of TiO₂ photoanodes was mainly rutile, whereas trace amounts of anatase phase were found in some samples of TiO₂ nanotube photoanodes. The distribution of TiO₂ nanotubes on Ti are well organised. In addition, primary particle sizes of TiO₂ were increased by increasing thermal treatment temperature; however primary particle sizes of TiO₂ in Ti/TiO₂NT are higher than that of other samples. XPS results showed that the loaded platinum is in metallic form. Qualitative and quantitative analyses of the samples taken from reaction medium at fixed times were performed by HPLC analysis and the conversion and selectivity values were calculated. The photoanode preparation temperature, nanotube length, loaded Pt amount, bias voltage and medium pH were optimised for the reaction rate and product selectivity. The optimum thermal treatment temperature, applied voltage and pH are 500 °C, 0,5V and 5, respectively. The electrodes with longer nanotubes were more active than that of short ones, while

selectivities showed opposite trend. Pt loading increased both activity and selectivity. Photocatalytic and electrocatalytic HMF oxidations were also performed for comparison and negligible activities were observed. Finally, efficient Pt loaded Ti/TiO₂NT photoanodes were investigated for PEC selective and active FDC (selectivity up to 40%) and FFA (selectivity up to 19%) syntheses in environmental friendly conditions.

2019, xii + 78 pages

Key Words: Photoelectrocatalysis, 2,5-Furandicarbaldehyde, 5-Formyl-2-furoic acid, 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde, Pt loaded TiO₂ nanotube, Green synthesis



TEŞEKKÜR

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu tez konusunun seçilmesi, planlaması, yürütülmesi, hazırlanması ve Yüksek Lisans'ın ders aşamasından tezin bitim aşamasına kadar fedakârlık, sabır, samimi ilgi, anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren, deneysel çalışmaların takip edilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazım aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a,

Çalışmalarım boyunca teorik ve pratik bilgisi ile bana yol gösteren, laboratuvar uygulamalarının her aşamasında beni yönlendiren, kıymetli bilgilerinden yararlanma imkânı veren, yardımcı ve içten önerileriyle desteğini her daim yanımda hissettiğim, sayın hocam Doç. Dr. Sedat YURDAKAL'a,

Bu tez çalışmasını 113Z344 numaralı proje ile destekleyen TÜBİTAK'a,

Çalışmalarım boyunca laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölümüne,

Bu tez çalışması sırasında sabrını ve anlayışını esirgemeyen Canım Annem, Kardeşim ve Eşime yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Pınar YALÇIN

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1 Fotokatalizör	2
2.2 Fotoelektrokatalitik İşlemler	2
2.3 Fotoelektrokatalitik Sentezler	5
2.4 TiO ₂ 'nin Kullanım Alanları	10
2.5 TiO ₂ ve Süperhidrofilik Etki	11
2.6 Nanotüp Yapılı TiO ₂ Sentezlenmesi.....	12
2.6.1 Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'nin Elektrokimyasal Anodik Oksidasyonu.....	12
2.7 Nanotüp Yapılı TiO ₂ Büyüme Mekanizması.....	15
2.8 5-(Hidroksimetil)-2-Furaldehit ve Sentez Ürünlerinin Önemi	17
2.9 Elektroanalitik Yöntemler.....	19
2.9.1 Potonsiyometri.....	20
2.9.2 Voltametri.....	20
2.9.2.1 Voltametrinin Çalışma Prensibi	21
2.9.2.2 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri	22
3. MATERYAL ve METOT	25
3.1 Materyal	25
3.1.1 Kullanılan Cihazlar.....	25
3.2 Metod	25
3.2.1 Termal Yükseltgenmeyle TiO ₂ Modifiye Elektrotların Hazırlanması	25
3.2.2 Titanyum Levha Yüzeyinde Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında TiO ₂ Hazırlanması	26

3.2.3 Nanatüp Yapısındaki TiO ₂ Elektrotlara Pt Nanoparçacık Katkılanması.....	30
3.2.3.1 Titanyum Elektrotlara Pt Nanoparçacık Katkılanması için 1. Yöntem	30
3.2.3.2 Titanyum Elektrotlara Pt Nanoparçacık Katkılanması için 2. Yöntem	31
3.2.4 Fotoanotların Karakterizasyonlarında Kullanılan Yöntem.....	32
3.2.5 Elektrokmyasal ve Fotoelektrokimyasal Ölçümler	32
3.2.6 Substrat ve Oluşan Ürünlerin HPLC ile Belirlenmesi.....	34
4. BULGULAR	38
4.1 TiO ₂ Modifiye Elektrotlarının (Fotoanotların) Karakterizasyonu	38
4.1.1 Termal Yükseltgenmeyle Hazırlanmış TiO ₂ Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	38
4.1.2 Nanotüp Yapısındaki TiO ₂ Modifiye Elektrotlarının Karakterizasyonu.....	41
4.1.3 Pt Nanoparçacık Katkılı Nanotüp Yapısındaki TiO ₂ Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	45
4.2 5-(Hidroksimetil)-2-Furaldehitin Fotoelektrokimyasal Yükseltgenmesi	48
4.2.1 Termal Yükseltgenme ile Elde Edilen Elektrotlarla HMF'nin Fotoelektrokimyasal Yükseltgenmesi.....	48
4.2.2 Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında Elde Edilen Elektrotlarla 5- (Hidroksimetil)-2-Furaldehitin Fotoelektrokimyasal Yükseltgenmesi	51
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	59
6. KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

h^+	Boşluk
g	Gram
kg	Kilogram
L	Litre
μ g	Mikrogram
μ L	Mikrolitre
mL	Mililitre
mM	Milimolar
M	Molar
$^{\circ}$ C	Santigrat
V	Volt

Kısaltmalar

CBS	Geri saçılan elektron dedektörü (Compositional Back-Scattered Detector)
DB	Değerlik bandı
DV	Dönüşümlü voltametri
EK	Elektrokatalitik
eV	Elektron volt
EG	Etilen glikol
FEK	Fotoelektrokatalitik
FK	Fotokatalitik
UV	Morötesi
NT	Nanotüp
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu- enerji yayımlımlı x-ışını
TiO ₂	Titanyum dioksit
TLD	İkincil elektron dedektörü (Throuh the Lens Detector)
TOC	Toplam organik karbon
Yİ	Yarıiletken
XRD	X ışını kristalografisi
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Gliserolün fotoelektrokimyasal olarak 1,3-dihidroksiasetona yükseltgenme mekanizması (Liu <i>et al.</i> 2019). a) BiVO ₄ yüzeyindeki gliserol yükseltgemesinin enerji profili b) Gliserolün fotoelektrokimyasal olarak 1,3-dihidroksiasetona yükseltgenmesinin şematik gösterimi.	10
Şekil 2.2 Işık uyarımlı süperhidrofilikliğin mekanizması (Augugliaro <i>et al.</i> 2010). ..	11
Şekil 2.3 (A) Birinci nesil; HF elektrolitinde elde edilmiş, (B) İkinci nesil; Na ₂ SO ₄ /NaF elektrolitinde elde edilmiş, (C) Üçüncü nesil; az miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde elde edilmiş, (D) Dördüncü nesil; F ⁻ içermeyen elektrolitte elde edilmiş, (E) Beşinci nesil; az miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde iki basamaklı olarak elde edilmiş ve (F) Beşinci nesil; az bir miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde üç basamaklı olarak elde edilmiş (Ge <i>et al.</i> 2016)	14
Şekil 2.4 Ağırlıkça %5 NH ₄ F içeren etilen glikol (A,B) ve ilave anodizasyonlu ağırlıkça %5 H ₃ PO ₄ içeren etilen glikolde (C,D) hazırlanan TiO ₂ NTD'lerin ait üstten (solda) ve yan kesit (sağda) SEM görüntüleri (Yu <i>et al.</i> 2014)	15
Şekil 2.5 (A) ve (B) tipik Ti anodizasyonunun şematik gösterimi. (C) Florürlü ve florürsüz elektrolitte tipik akım-zaman (j-t). (D) farklı morfolojik evrelerde TiO ₂ morfolojisinin değerlendirilmesi (Huo <i>et al.</i> 2014).....	17
Şekil 2.6 HMF'den potansiyel oksidasyon ürünlerinin şematik gösterimi (Zhang and Deng 2015).....	18
Şekil 2.7 Elektroanalitik yöntemlerin genel şematik gösterimi	20
Şekil 2.8 Voltametrde akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi.....	22
Şekil 2.9 Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri.....	22
Şekil 2.10 Ag/AgCl referans elektrot	23
Şekil 2.11 Platin tel karşıt elektrotlar	24
Şekil 3.1 HMF ve FDK standartlarıyla hazırlanan çözeltiler için elde edilen HPLC kromatogramı	35
Şekil 3.2 Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-4k-büyük elektrot kullanıldığında FEK reaksiyon ortamından 180. Dakikada alınan numuneye ait HPLC kromatogramı	36
Şekil 3.3 HMF, FDK ve FFA'nın standart (solda) ve FEK reaksiyon ortamındaki (sağda) çözeltilerinden elde edilen UV spektrumları.	37
Şekil 4.1 Ti ve Ti/TiO ₂ -X elektrotların XRD difraktogramları. R: Rutil TiO ₂ ; Ti: Titanyuma ait pikler	39
Şekil 4.2 Ti ve Ti/TiO ₂ -X elektrotların SEM görüntüleri	40
Şekil 4.3 Ti ve Ti/TiO ₂ NT-1sa-X elektrotların XRD difraktogramları. R: Rutile TiO ₂ ; T:Ti.....	42
Şekil 4.4 Ti ve Ti/TiO ₂ -HF/HNO ₃ elektrotların SEM görüntüleri.....	43

Şekil 4.5 Ti/TiO ₂ NT-1sa-amorf ve Ti/TiO ₂ NT-1sa-500 elektrotların SEM görüntüleri	44
Şekil 4.6 Ti/TiO ₂ NT-1sa-Pt2-4K'nin TLD (a) ve CBS (b) dedektörle elde edilmiş SEM görüntüleri ve EDAX spektrumu (c).	46
Şekil 4.7 Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-3k fotoanodunun genel (a) ve bu elektrottaki Pt'nin 4f _{5/2} (71,0 eV) ve 4f _{7/2} (74,2 eV) orbitallerine ait (b) XPS spektrumları	47
Şekil 4.8 Ti/TiO ₂ -500 elektroduyla 0,5 V gerilim değerinde yürütülen HMF'nin fotoelektrokatalitik olarak FDK'ya yükseltgenme sonuçları. HMF (♦) ve FDK (◇) sol tarafta ve seçicilik (▲) ve dönüşüm (■) değerleri sağ taraftadır	51
Şekil 4.9 Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-4k ile 0,5 V'ta yürütülen HMF'nin FEK olarak FDK ve FFA'ya yükseltgenme sonuçları. HMF (♦), FDK (■) ve FFA (▲) derişim değerleri solda, FDK seçiciliği (□), FFA seçiciliği (Δ) ve dönüşüm (●) değerleri sağ taraftadır.	56
Şekil 4.10 HMF'nin FDKve FFA'ya oksidasyonu için varsayılan mekanizma	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 FE için substratların CH ₃ CN'de TiO ₂ (rutil)/Ti ile mevcut verimi ve dönüşümü (Bettoni <i>et al.</i> 2008)	7
Çizelge 2.2 TiO ₂ /Ti-700 ve Ti-500 kullanılarak süstitüe aromatic alkollerin FEK yükseltgenme sonuçları. Başlangıç bozunma hızı (r ₀) ve seçicilik değerleri % 25 dönüşüm içindir. Aromatik alkollerin başlangıç derişimi: 0,5 mM. Uygulanan gerilim: 0,75 V (Özcan <i>et al.</i> 2013)	8
Çizelge 2.3 Farklı elektrolit ortamlarında sentezlenen çeşitli TiO ₂ nanotüp nesillerinin ayrıntılı özeti (Ge <i>et al.</i> 2016).....	13
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, üretici firma ve saflık yüzdeleri	25
Çizelge 4.1 Ti/TiO ₂ -X ve Ti/TiO ₂ NT-X elektrotlarının birincil parçacık boyutları	43
Çizelge 4.2 Ti/TiO ₂ -500 kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin farklı gerilimlerde FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi pH=5)	48
Çizelge 4.3 Ti/TiO ₂ -500 elektrot kullanılarak FEK yöntemi ile 0,5 V gerilimde HMF'nin farklı pH'larda FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi)	49
Çizelge 4.4 Ti/TiO ₂ -X elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi, pH=5, Gerilim: 0,5V).	50
Çizelge 4.5 Ti/TiO ₂ NT-X elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi pH=5, gerilim:0,5V).	52
Çizelge 4.6 Ti/TiO ₂ NT-1sa-500 elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi, pH=5).....	53
Çizelge 4.7 Ti/TiO ₂ NT-Ysa-500 elektrotları kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin 05 V gerilimde FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi, pH=5).	54
Çizelge 4.8 Ti/TiO ₂ NT-X-Pt1 elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin farklı gerilimlerde FDK yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi, pH=5)	55
Çizelge 4.9 Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-Yk elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin 0,5 V gerilimde FDK ve FFA yükseltgenmesi ([HMF] ₀ : 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi, pH=5).....	56

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1	Termal yükseltgenme yöntemiyle Ti levha yüzeyinde TiO ₂ oluşturulmuş elektrotların resimleri.....	26
Resim 3.2	Anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem	27
Resim 3.3	1 saatlik anodik yükseltgenmeyle 0,15 M HF çözeltisinde nanotüp yapısında elde edilip farklı sıcaklıklarda kristallendirilen elektrotlar (Anodik yükseltgenme gerilimi: 20 V)	28
Resim 3.4	Farklı anodik yükseltgenme sürelerinde 0,15 M HF sulu çözeltisinde ve etilen glikollü ortamda (alt sağdaki) nanotüp yapısında elde edilip 500 °C’de kristallendirilen elektrotlar (Uygulanan yükseltgenme gerilimi: HF ortamında 20 V, etilen glikollü ortamda 40 V).	29
Resim 3.5	Pt nanoparçacık katkılamaada kullanılan su soğutmalı sistemin resmi.....	30
Resim 3.6	Fotoelektrokimyasal deney sistemleri. a) 8W’lık floresan (Philips) lambalar ile hazırlanan b) 250W’lık UV lambalı sistem (Honle, UVAHAND model) c) 8W’lık floresan (Philips) lambalar ile iki taraftan ışık veren sistem (solda kapalıyken sağda ışık açıkken)	33

1. GİRİŞ

Zararlı bileşiklerin TiO_2 kullanılarak fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik bozundurulması çalışmaları oldukça başarılı ve yaygın olmasına karşın, sentez özellikle de fotoelektrokatalitik sentez çalışmaları henüz gelişmektedir.

Nitekim bu çalışma ile de sulu ortamdaki fotokatalitik (FK) sentezlerde karşılaşılan seçicilik ve aktivite sorunlarının fotoelektrokatalitik (FEK) sentez yöntemi kullanılarak aşılabileceği gösterilmiştir. Öyle ki, fotokatalitik olarak aktivite göstermeyen yüksek sıcaklıkta hazırlanan fotoanotlar bile FEK yöntem ile iyi aktivite ve seçicilik göstermişlerdir (Özcan *et al.* 2013). Bu açıdan bakıldığında FEK yöntem ticari ve endüstriyel önemi olan bileşiklerin sentezi için önemli bir potansiyele sahiptir.

Bu nedenle özellikle endüstriyel öneme sahip 2,5-furan dikarbaldehit (FDK) ve 5-formil-2-furoik asitin (FFA) suda FEK olarak sentezleri ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiş ve bu amaca yönelik olarak Pt katkılı ve nanotüp yapılı etkin TiO_2 elektrotlar geliştirilmiştir.

Endüstriyel önemi olan FDK ve FFA bileşiklerinin FEK sentezleri UV ışığı altında ve sulu ortamda, 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit (HMF) başlangıç maddesinden yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç maddesi HMF yenilenebilir kaynaklardan (biyokütleden) elde edilebildiği için sürdürülebilirlik açısından da büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasının sonuçları kataliz alanındaki prestijli dergilerden *Catalysis Today* dergisinde yayınlanmıştır (Özcan *et al.* 2017).

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Fotokatalizör

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tanımlanır. Fotokatalizör, ısı ile işlev gösteren katalizör gibi, tepkimenin aktivasyon enerjisi düşük başka bir mekanizma üzerinden ilerlemesini sağlayarak tepkimeyi hızlandıran ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalan maddelerdir. Fotokatalizörler denge tepkimelerinin her iki yöndeki hızını da arttırmırlar. Bu nedenle denge konumunu veya sabitinin sayısal değerini değıştirmez, ancak dengeye gelme zamanını kısaltırlar (Saçak 1990). İdeal bir fotokatalizörün řu özellikleri taşıması beklenir (Schiavello 1997).

- Fotokorozyona karşı dayanıklı olmalı,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli,
- Ucuz olmalı ve kolay sentezlenebilmeli,
- Zehirli olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanına sahip olmalıdır.

Heterojen fotokatalizör olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.2 Fotoelektrokatalitik İşlemler

Fotokatalitik sistemdeki bir yarı iletkenin her bir parçacığının özelliği, yarı iletken elektrottan oluşan fotoelektrokimyasal hücredekiyle benzerdir. Bir fotoelektrokimyasal hücrede, indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu yarı iletken elektrotta meydana gelirken, bir çözeltideki her bir yarı iletken parçacığında ise temel hal bandındaki boşluk (h^+) transferi ile iletkenlik bandındaki elektron (e^-) aktarımı eş zamanlı olarak nanoparçacık üzerinde gerçekleşir.

Fotoelektrokatalizde temel işlem, yarıiletkenin tam dolu değerlik bandından (DB) tamamen boş olan iletkenlik bandına (İB) bir elektronun (e^-_{IB}) çıkarılmasıyla pozitif yüklenmiş boşluğun (h^+_{DB}) oluşmasıdır. Kullanılan ışık, bant aralığı ile ilişkilidir. Yarıiletken bant boşluğundan (E_{bb}) daha büyük bir enerji ile aydınlatılmaya maruz kalmalıdır ki e^-_{IB} 'nin değerlik bandında iletkenlik bandına uyarılma gerçekleşsin. Işık daha sonra (2.1) reaksiyonu ile e^-_{IB}/h^+_{DB} çiftinin oluşmasını sağlayacaktır (Brillas and Martinez-Huitle 2015, Daghrir *et al.* 2012, Fujishima *et al.* 2008, Meng *et al.* 2015).



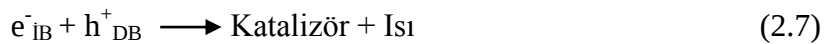
Foto oluşturulmuş h^+_{DB} güçlü bir oksitleyici tür iken e^-_{CB} potansiyel bir indirgeyicidir. Reaksiyon (2.2)'de h^+_{DB} 'nin adsorbe olmuş su ile güçlü ($OH\bullet$) oksidanı oluşturmaya rağmen h^+_{DB} 'den serbest hidroksil radikali oluşmasına dair açık deliller bulunmamaktadır. e^-_{IB} adsorbe olmuş O_2 ile reaksiyona girerek reaksiyon (2.3)'de süperoksit radikali ($O_2\bullet^-$) oluşturabilir (Segura *et al.* 2017).



H_2O_2 ve hidroksiperoksil ($HO_2\bullet$) gibi diğer zayıf reaktif oksijen türleri (ROT) reaksiyon (2.4) ve (2.5)'a göre oluşur (Segura *et al.* 2017).



Buna rağmen uyarılmış e^-_{IB} , uyarıldığı seviyede kararsız bir türdür ve kararlı hale reaksiyon (2.6) veya (2.7) ile dönme eğilimindedir (Daghrir *et al.* 2012, Fujishima *et al.* 2008, Meng *et al.* 2015).



Son reaksiyon, klasik fotokatalizde adsorbe olmuş fotonların etkin kullanılması için ana sakıncayı göstermektedir. Bu teknik ile atık suda organik maddelerin parçalanmasını arttırmak için yüksek spesifik alanlı nanoparçacık yapısında fotokatalizör kullanılmaktadır (Segura *et al.* 2017).

Fotoelektrokatalizör olarak yaygın olarak kullanılan yarıiletken, aktivitesinin yüksek, zehirliliğinin ve maliyetinin düşük, kararlılığının yüksek olması nedeniyle TiO_2 'dir. Fotoanot olarak kullanılan TiO_2 'nin sahip olduğu geniş band aralığı (3,2 eV) ile aktif E_{bb} değerinden büyük $h\nu$ uygulandığında ($h\nu > E_{bb}$) UV ışığı ile e^-_{IB}/h^+_{DB} çifti oluşmaktadır. Işık etkisiyle oluşturulmuş elektronlar, potansiyel farkından dolayı harici devreyi fotoanottan katoda doğru takip eder. Dolayısıyla boşluklar doğrudan organik türlerle (R) saldırabilir ve/veya suyun yükseltgenmesiyle önemli ölçüde ($\text{OH}\bullet$) oluşabilir (Daghrir *et al.* 2012).

TiO_2 amorf, brukit, anataz ve rutil olmak üzere dört farklı fazda olabilir. TiO_2 'nin amorf yapısında neredeyse hiç XRD piki gözlenmez (Ye *et al.* 2007) ve fotokatalizör olarak da etkinliği yok denilecek kadar azdır. TiO_2 'in brukit fazı doğada çok az bulunmakta ve saf bir şekilde sentezlenmesinin zorluğu nedeniyle, fotokatalizör ile ilgili çalışmalarda kullanımı azdır. Heterojen fotokatalitik çalışmalarda en çok TiO_2 'in anataz ve rutil fazları veya bunların karışımından oluşan formları kullanılmaktadır. Ancak bu iki fazdan anataz yapıdaki TiO_2 , diğer fazlara göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir (Rao *et al.* 1980, Augustynski 1993).

Fotokatalitik tepkimeler için katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları, yükseltgen türleri için oldukça önem arz etmektedir. Bu sebeple katalizör yüzeyinde yer alan hidroksil grup yoğunluğu, fizikokimyasal parametrelerin en önemlisi olarak değerlendirilir (Pelizzetti and Serpone 1986, Ollis and Al Ekabi 1993, Schiavello 1997). Katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları katalizör yüzeyine oksijen adsorbsiyonundan sorumludur; ışık etkisiyle katalizör yüzeyinde meydana gelen elektronlar sayesinde yüzeye adsorplanmış oksijenin indirgenmesi sağlanır ve böylece fotokatalitik süreç başlamış olur (Prime *et al.* 1971, Munuera *et al.* 1979). Bu yüzden, katalizörlerin çok yüksek sıcaklıklarda

hazırlanması söz konusu olursa yüzeydeki hidroksil gruplarını kaybeden TiO_2 katalizörleri çok büyük ölçüde fotoaktivitesini kaybedecektir.

Termodinamik açıdan en kararlı faz olan rutil TiO_2 genellikle sınırlı fotoaktivite gösterir. Rutil fazının anataz faza göre düşük performansı rutil fazlı katalizörün yüzeyinin düşük hidroksil grubuna sahip olması ve bu fazda üretilen e^-/h^+ çiftlerinin “tekrar birleşme” (rekombinasyon) hızının yüksekliği sebebiyledir (Kawaguchi 1984, Augugliaro *et al.* 1988, Yang *et al.* 2003). Ancak çok yüksek sıcaklıklarda üretilen rutil düşük fotoaktivite gösterirken, daha düşük sıcaklıkta sentezlenen rutil fazlı katalizörler bir miktar fotokatalitik aktiviteye sahiptirler (Yin *et al.* 2002, Li *et al.* 2006, Nag *et al.* 2007, Yurdakal *et al.* 2008, Yurdakal *et al.* 2009).

Metal oksit nanoparçacıkların kadar, nanotüp yapısındaki metal oksitler de son zamanlarda farklı alanlarda pek çok araştırmada kullanılmaya başlanan malzemeler arasındadır. Bunların en önemlilerinden biri TiO_2 nanotüpleridir. Güneş pillerinden, karbon dioksitin indirgenmesi ve bozunma tepkimelerine kadar pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. TiO_2 nanotüplerin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntem anodik yükseltgenme olup bu işlemin ayrıntıları yöntem kısmında verilmiştir (Bölüm 3.2.2).

2.3 Fotoelektrokatalitik Sentezler

Heterojen fotokataliz ile elektrokatalizin bir araya getirilmesiyle oluşan fotoelektrokatalizin, foto uyarılmış çiftlerin rekombinasyonunu engellemek ve kısmi yükseltgenme tepkimelerinin verimini arttırmak için etkili bir araç olduğu gösterilmiştir (Özcan *et al.* 2013). Bu yöntem, iletken bir destek yüzeyinde biriken ince bir TiO_2 tabakasına harici bir gerilim uygulamasından oluşur (Rajeshwar 1995, Palmisano *et al.* 2009, Samiolo *et al.* 2010). Fotoelektrokataliz, yarı iletkenleri elektrot yüzeyine destekleyerek sürekli olarak çalışmayı sağlar ve tepkime sırasında oluşan ara bileşikler, anodik ve katodik reaksiyonların ayrı taraflarda meydana gelmesi nedeniyle substratla etkileşime girmez.

Fotoelektrokatalitik çalışmalar ile ilgili literatürün çoğu, zararlı bileşiklerin bozundurulması (Chai *et al.* 2011, Scott-Emuakpor *et al.* 2012, Li *et al.* 2014) ya da

suyun ayrıştırılması ile ilgilidir (Mirbagheri *et al.* 2014, Kajita *et al.* 2014, Pitman *et al.* 2014, Yu *et al.* 2015). Sadece birkaç çalışma suda (Özcan *et al.* 2013) veya organik çözücülerde yapılan sentezlerle ilgilidir (Palombari *et al.* 2002, Bettoni *et al.* 2011). Palombari vd. (2002) asetonitrilde (CH_3CN) 4-metoksibenzil alkolden (MBA) *p*-anisaldehitin (PAA) FEK sentezini ilk olarak gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada anataz ve rutil TiO_2/Ti anotları, farklı sıcaklıklarda termal ve anodik oksidasyon yöntemleri ile hazırlanmıştır. Deneysel gerçekleştirildiği tüm koşullarda PAA'ya neredeyse %100 seçicilik elde edilmiştir. Ti Yüzeyinde oluşan rutil TiO_2 için en verimli fotoakıma, 1 μm kalınlığına sahip fotoanotlar ile ulaşılmıştır. Bazı benzilik türevlerin foto yükseltgenme mekanizmasına ait bilgiler elde edilmiştir. Özellikle, en azından birincil oksidasyon adımlarına göre, reaksiyon mekanizmalarının sulu ortamdaki gibi olduğu belirlenmiştir. UV ışığı altında $\text{TiO}_2(\text{rutil})/\text{Ti}$ anotları kullanılarak oksijeni giderilmemiş veya giderilmiş CH_3CN çözücüsünde benzil alkollerin, eterlerin ve 1,2-diollerin FEK olarak gerçekleştirilen sentezlerine ait sonuçlar Çizelge 2.1'de özetlenmiştir (Bettoni *et al.* 2008). Başlangıç aşamalarında benzilik radikal ara ürüne bir elektron transferinin meydana geldiği varsayılmaktadır. Ara benzil radikalinden nihai ürüne ikinci bir elektron transferi sadece O_2 yokluğunda (N_2 varlığında) meydana gelmiş ve radikal ara madde oksijen tarafından tutulmuş ve/veya oksijeni giderilmiş ortamdakine karşılık gelen katyona yükseltgenmiştir. Deneylerde %70'ten daha yüksek verim elde edilmiş ve karbon dengesi yaklaşık %90'a ulaşmıştır. 4-MBA'nın PAA'ya FEK yükseltgenmesi, 700 °C'de termal oksidasyonla hazırlanan $\text{TiO}_2(\text{rutil})/\text{Ti}$ anot kullanılarak su içerisinde gerçekleştirilmiştir. CH_3CN içinde de bazı deneyler yapılmıştır. Sudaki deneyler, CH_3CN 'ye göre (yaklaşık %92) daha küçük bir akım yoğunluğu (yaklaşık %23) göstermiştir. Sudaki PAA verimi, CH_3CN 'ninkinden önemli ölçüde düşüktür (%10'a karşı %27).

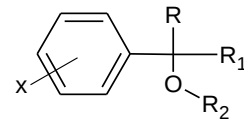
Bu tepkime aynı zamanda üç elektrotlu elektrokimyasal çalışma sistemi kullanılarak su içinde ve UV ışıması altında da gerçekleştirilmiştir (Özcan *et al.* 2013). Fotoanot olarak Ti levha yüzeyinde elde edilmiş TiO_2 filmleri kullanılmıştır. Kullanılan fotoanot yüzeylerindeki TiO_2 'in üretiminde başlangıç maddesi olarak TiCl_4 kullanılmış olup daldırarak kaplama (dip coating) ile Ti levha yüzeyine kaplanan TiO_2 'nin kristallenmesi için 400-700 °C arasında farklı sıcaklıklar için ısıtılma tabi

tutulmuştur. Fotoanot hazırlama yöntemi, kalsinasyon sıcaklığı ve uygulanan gerilim değerleri, 4-MBA dönüşümünü ve aldehit seçiciliğini en üst düzeye çıkarmak için optimize edilmiştir. Doymuş kalomel elektroduna karşı uygulanan 0,75 V gerilim için yüksek aktiviteler ve seçiciliklere ulaşılmıştır. Örneğin, 500 °C'de kalsine edilmiş Ti levha kullanılarak başlangıç reaksiyon hızı 0,1507 mM.saat⁻¹ ve seçicilik % 85 elde edilirken 700 °C'de elde edilen fotoanot kullanıldığında bu değerler sırasıyla 0,1339 mM.saat⁻¹ ve %90'dır. Bu sonuçlar, kristalinitesi yüksek numunelerin, sudaki aromatik aldehitin FEK sentezi için yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve benzer çalışmalar için yararlı olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 2.1 FEK için substratların CH₃CN'de TiO₂ (rutil)/Ti ile mevcut verimi ve dönüşümü (Bettoni *et al.* 2008).

Substrat	Ürün	Dönüşüm (%)	Ürün verimi (%)	Akım etkinliği (%) ^b	n ^c
1 (N ₂)	4-metoksiasetofenon	40	30	110	2
1 (O ₂)	4-metoksiasetofenon	62	30	85	2
2a (N ₂)	4-metoksibenzaldehit	35	25	110	2
2a (O ₂)	4-metoksibenzaldehit (A) 4-metoksibenzoik asit metil ester (B)	22	13 (A), 6 (B)	105	2 (A), 1 (B)
2b (O ₂)	4-metoksibenzoik asit metil ester (B) 4-metoksiasetofenon (C)	24	9 (C), 6 (B)	110	2 (C), 1 (B)
3a (N ₂)	Benzaldehit	22	18	81	2
3a (O ₂)	Benzaldehit	20	27	80	1
3b (N ₂)	Asetofenon	40	26	93	2
3b (O ₂)	Asetofenon	30	20	95	1
3c (N ₂)	Benzaldehit	30	28 ^a	90	2
3c (O ₂)	Benzaldehit	30	15 ^a	83	2
3d (N ₂)	4-metoksibenzaldehit	25	13 ^a	82	2
3d (O ₂)	4-metoksibenzaldehit	27	16 ^a	91	2
3e (N ₂)	3-metoksibenzaldehit	6	8 ^a	94	2
3e (O ₂)	3-metoksibenzaldehit	29	21 ^a	85	2
3f (N ₂)	4-CF ₃ -benzaldehyt	29	20 ^a	85	2
3f (O ₂)	4-CF ₃ - benzaldehit	25	16 ^a	70 (140)	2 (1)

	X	R	R ₁	R ₂
1	4-CH ₃ O	CH ₃	H	H
2a	4-CH ₃ O	H	CH ₃	H
2b	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H
3a	H	H	H	CH ₂ OH
3b	H	CH ₃	H	CH ₂ OH
3c	H	H	H	PhCHOH
3d	4-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃ OPhCHOH
3e	3-CH ₃ O	H	H	3-CH ₃ OPhCHOH
3f	4-CF ₃	H	H	4-CF ₃ PhCHOH



Bu çalışmada, aynı zamanda benzil alkol gruplarının reaktivite ve seçicilik üzerindeki etkisi de gösterilmiştir. Substratları olarak benzil alkol (BA), 2-metoksibenzil alkol (2-MBA), 3-metoksibenzil alkol (3-MBA), 2,4-dimetoksibenzil alkol (2,4-DMBA), 2,3,4-trimetoksibenzil alkol (2,3,4-TMBA), 4-nitrobenzil alkol (4-NBA) ve 4-hidroksibenzil alkol (4-HBA) kullanılmıştır (Çizelge 2.2). Benzil alkolün para veya orto (veya her ikisi) pozisyonunda bir elektron verici grubun varlığında, alkol dönüşümü ve aldehit seçiciliği artmıştır.

Çizelge 2.2 TiO₂/Ti-700 ve Ti-500 kullanılarak süstitüe aromatic alkollerin FEK yükseltgenme sonuçları. Başlangıç bozunma hızı (r_0) ve seçicilik değerleri % 25 dönüşüm içindir. Aromatik alkollerin başlangıç derişimi: 0,5 mM. Uygulanan gerilim: 0,75 V (Özcan *et al.* 2013).

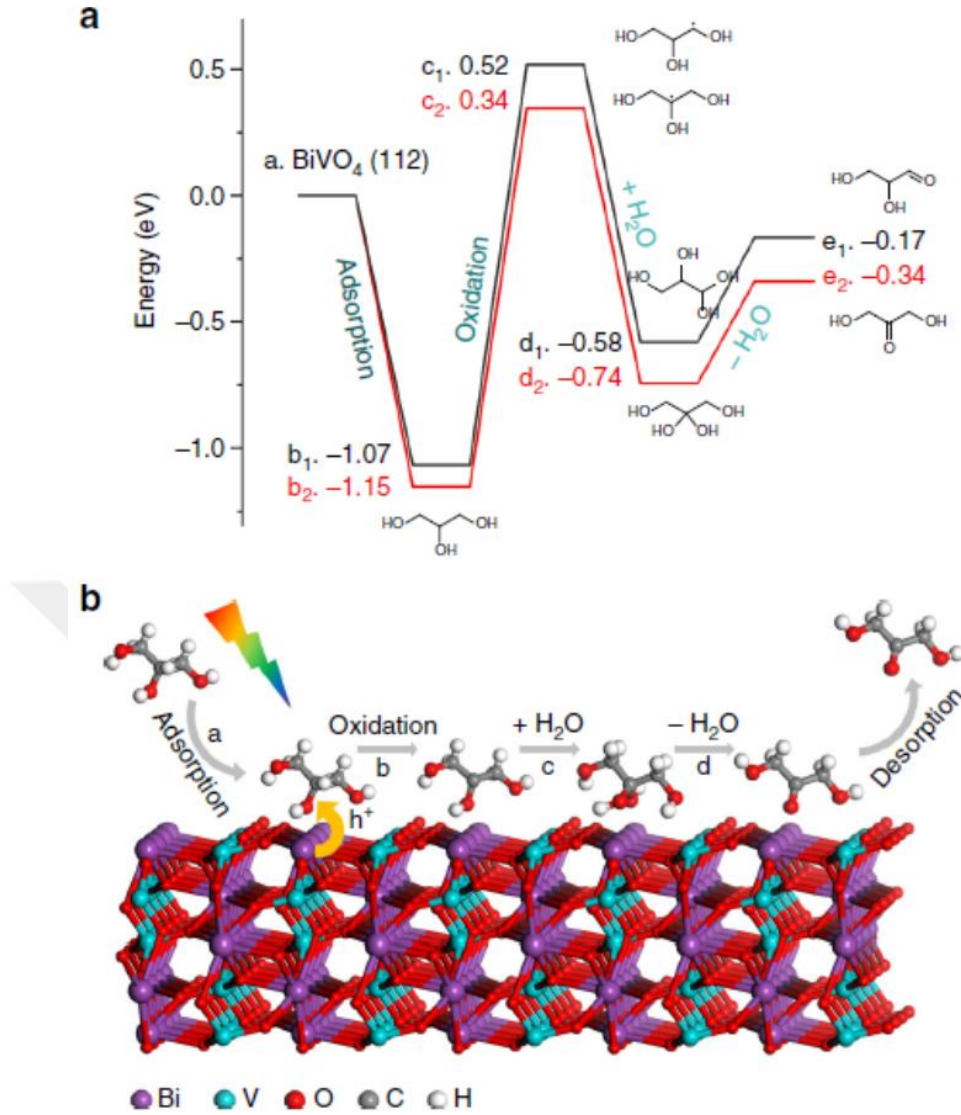
Katalizör	Substrat ^a	r_0 [mM·h ⁻¹]	Seçicilik [%]
TiO ₂ /Ti-700	4-MBA	0,1339	90
Ti-500	4-MBA	0,1507	85
TiO ₂ /Ti-700	BA	0,0325	13
Ti-500	BA	0,0249	20
TiO ₂ /Ti-700	2-MBA	0,1304	60
Ti-500	2-MBA	0,1643	70
TiO ₂ /Ti-700	3-MBA	0,0469	9
Ti-500	3-MBA	0,0408	16
TiO ₂ /Ti-700	2,4-DMBA	0,2884	54
Ti-500	2,4-DMBA	0,2883	50
TiO ₂ /Ti-700	2,3,4-TMBA	0,1042	35
Ti-500	2,3,4-TMBA	0,1024	37
TiO ₂ /Ti-700	4-NBA	0,0329	3
Ti-500	4-NBA	0,0469	2
TiO ₂ /Ti-700	4-HBA	0,0435	11
Ti-500	4-HBA	0,0314	12

^aBenzil alkol, BA; 2-metoksibenzil alkol, 2-MBA; 3-metoksibenzil alkol, 3-MBA; 2,4-dimetoksibenzil alkol, 2,4-DMBA; 2,3,4-trimetoksibenzil alkol 2,3,4-TMBA; 4-nitrobenzil alkol, 4-NBA; ve 4-hidroksibenzil alkol, 4-HBA.

Fujishima ve Honda'nın (1972) UV ışığında bir TiO₂ elektrodu kullanarak suyun fotokatalitik ayrışmasını keşfetmesinden bu yana, TiO₂ esaslı malzemeler enerji ve çevre alanlarında yaygın olarak araştırılmakta ve uygulanmaktadır. Bu fotokatalizörlerin

verimliliği, foto üretilmiş boşlukların ve elektronların etkin şekilde ayrılmasına ve daha sonra adsorbe edilmiş moleküller ile yük transfer reaksiyonlarına dayanır. Bu işlemler TiO_2 parçacık boyutundan etkilenir. Malzemenin boyutu nanometre ölçeğinde olduğunda, ilginç fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkmaktadır (Chen *et al.* 2007). Aslında bu koşullarda, spesifik yüzey alanı ve yüzey/hacim oranı ciddi şekilde artmakta ve böylece, malzeme ve bulunduğu ortam arasındaki etkileşimin kolaylaşması ve dahası, kristal boyutu, dış yarıçapı (1-10 nm) ile karşılaştırılabilir olduğunda, kuantum büyüklüğü etkisi önemli hale gelmektedir.

Biyodizel üretimi sırasında kaydadeğer miktarda oluşan gliserolün katma değeri yüksek kimyasallara dönüştürülmesi oldukça karlıdır. Gliserolün en değerli türevlerinden biri 1,3-dihidroksiaseton (DHA) olup, kozmetik, farmasötik ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. DHA'nın maliyeti kg başına 150 ABD doları iken, ham ve rafine edilmiş gliserolün maliyeti ise sırasıyla 0,11 ve 0,66 ABD dolarıdır (Kumar *et al.* 2015, Quispe *et al.* 2013). Bu bağlamda düşünüldüğünde gliserolün önemli ve ticari değeri olan türevlerine dönüşümü ile ilgili çalışmalar önem arz etmektedir. Liu *et al.* (2019) fotoelektrokimyasal olarak gliserolün yükseltgenmesini nano gözenekli BiVO_4 kullanarak gerçekleştirmiş ve gliserolün en değerli türevlerinden biri olan 1,3-dihidroksiasetonu (DHA) seçici olarak elde etmişlerdir (Şekil 2.1). Asidik bir ortamda (pH 2), 100 mW.cm^{-2} ışık şiddetinde ve referans hidrojen elektroda karşı uygulanan 1,2 V'lık bir gerilimde DHA için %51'lik seçiciliğe ulaşılmıştır. Bu değer aynı zamanda aydınlatılan 1 m^2 'lik alanda bir saat içinde 200 mmol DHA üretim hızına eşdeğerdir. Böylelikle FEK yöntemin gliserolün ticari öneme sahip türevlerine dönüştürülmesinde önemli bir alternatif olabileceği gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Gliserolün fotoelektrokimyasal olarak 1,3-dihidroksiasetona yükseltgenme mekanizması (Liu *et al.* 2019). a) BiVO₄ yüzeyindeki gliserol yükseltgemesinin enerji profili b) Gliserolün fotoelektrokimyasal olarak 1,3-dihidroksiasetona yükseltgenmesinin şematik gösterimi.

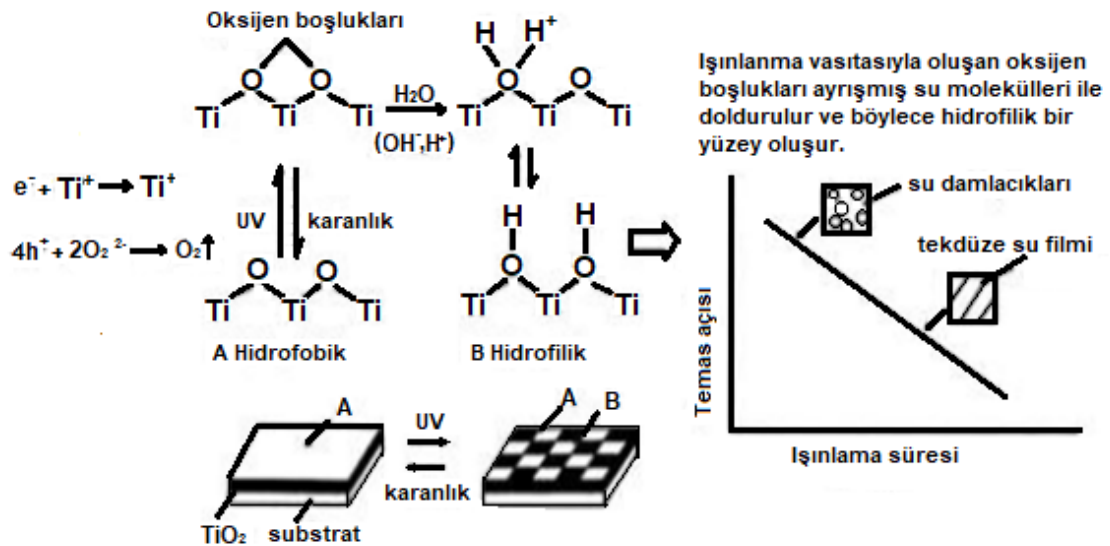
2.4 TiO₂'nin Kullanım Alanları

Hava, su ve atıkların temizlenmesi çalışmalarında TiO₂ yaygın kullanılmaktadır. TiO₂ ile yapılan heterojen fotokataliz çalışmaları sulu ortamda çeşitli boyalar (Wu *et al.* 1998, NietoSuarez *et al.* 2009), ilaçlar (Addamo *et al.* 2005, Molinari *et al.* 2006, Yurdakal *et al.* 2007), pestisitler (Docters *et al.* 2004), toluen (Hatipoglu *et al.* 2010), 4-nitrofenol (San *et al.* 2002, Yurdakal *et al.* 2008), dinitroftalenler (Bekbolet *et al.* 2009) ve humik asitler (Uyguner and Bekbolet 2004a, Uyguner and Bekbolet 2004b, Uyguner and

Bekbolet 2005) gibi zararlı bileşiklerin bozundurulmasında etkin bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca bakteri ve virüslerin etkisizleştirilmesi gibi hijyenik çalışmalar da mevcuttur (Bekbolet and Araz 1996, Fujishima *et al.* 2000). TiO_2 kaplı malzemelerin kendi kendini temizleme özelliğinden dolayı, zararlı gazların bozundurulmasında da kullanım alanı bulunmaktadır (Mills *et al.* 2005, Palmisano *et al.* 2008).

2.5 TiO_2 ve Süperhidrofilik Etki

UV ışını ile aydınlatılmış TiO_2 kaplı yüzeyler süper hidrofilik özellik sahip olduğundan yağmur veya buharda bile camlar saydamlığını kaybetmez (Fujishima *et al.* 1999). Bu özelliğinden dolayı TiO_2 buğu önleyici olarak kullanılmaktadır. Su damlaları TiO_2 'nin fonksiyonel gruplarının yüzeyinde yer aldığından, yüzey ile damla arasında birkaç on derecelik temas açısı oluşur. Yüzeye UV ışığı verildiğinde, temas açısı düşer ve su yığılmak yerine tüm yüzeye ince bir tabaka olarak yayılır. Belirli bir süre sonra suyun temas açısı yaklaşık 0° olur. Yani yüzey süperhidrofilik bir hal almıştır. Işık kapatıldıktan belirli bir süre sonra tekrar eski temas açısı oluşması işlemin tersinir olduğunu gösterir. Kimyasal olarak, UV ışığı varlığında elektronlar Ti(IV) 'ü Ti(III) 'e indirger ve boşluk (h^+) da oksijeni yükseltir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Işık uyarımlı süperhidrofilikliğin mekanizması (Augugliaro *et al.* 2010).

Bu işlemde titanyuma bağlı olan oksijen atomu çıkar ve oksijen boşlukları oluşur. Bu işlem fotokatalitik işlemle, yani bir hedef molekül varlığında oluşturulan elektronun redox reaksiyonu vermesiyle bir arada olabilir. Yani hem süper hidrofilik işlem hem de fotokataliz bir arada yürüyebilir. Filmin yapısına bağlı olarak iki işlemten biri baskın olabilir. Yüzeyler bileşen ve hazırlanış şekillerine bağlı olarak yüksek fotokatalitik özellikte ve az süperhidrofilik karakterde veya bunların tersi özellik gösterebilir.

2.6 Nanotüp Yapılı TiO₂ Sentezlenmesi

1991 de Iijima ve diğerleri tarafından karbon nanotüplerin (KNT) keşfi ile bir boyutlu boru şeklindeki nanomalzemeler ilgiyi üzerine çekmiştir. TiO₂ yapılı nanotüpler yüksek yüzey alanları, güçlü iyon değişim yeteneği ve düşük elektron/boşluk geri birleşim enerjisi sebebiyle büyük ilgi görmektedir. TiO₂ nanotüpleri, hidrotermal ve elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemleriyle kolayca üretilebilmesi karbon nanotüplerine nazaran kolaylık sağlamaktadır (Ge *et al.* 2016).

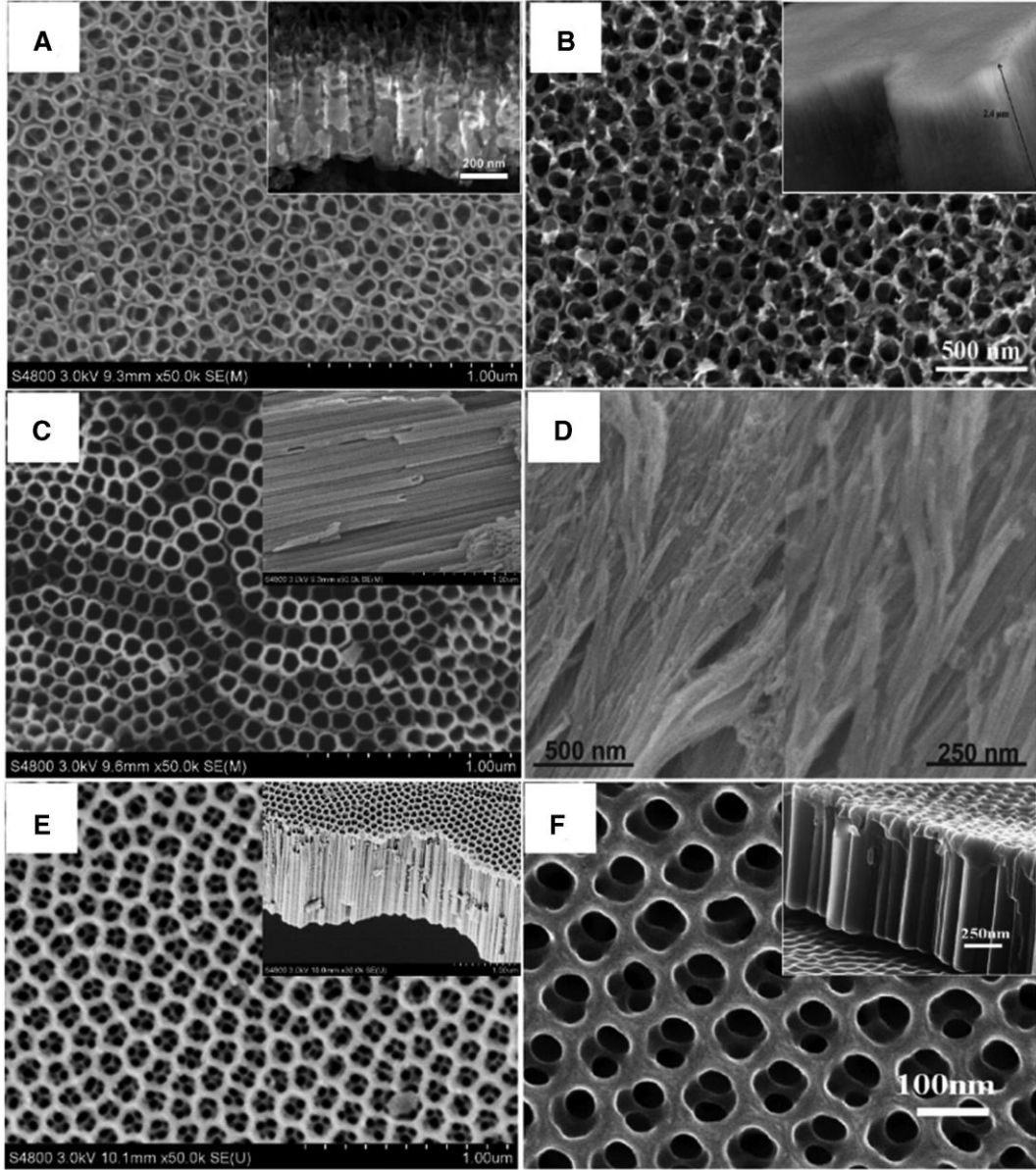
2.6.1 Nanotüp Yapılı TiO₂' nin Elektrokimyasal Anodik Oksidasyonu

Assefpourdezfuly vd. (1984) tarafından titanyum dioksitin ilk olarak bazik peroksit ve kromik asit muamelesiyle anodik yükseltgenme ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Zwilling vd. (1999) florür içeren elektrolitte nanogözenekli TiO₂'nin anodik oksidasyon ile eldesini gerçekleştirerek son yirmi yılda bu alanda büyük bir atılım yapılmasına öncülük etmişlerdir. Yüksek kalitede ve kendi kendine organize olmuş TiO₂ nanotüp dizilerinin (TNAs) eldesine yönelik çalışan pek çok araştırmacı, optimum elektrolit ve deney parametrelerini bulmak amacıyla büyük bir çaba sarf etmişlerdir. Gong vd. (2001), Ti levhanın oda sıcaklığında H₂O/HF elektroliti içinde anodizasyonu ile kendi kendine organize olmuş TiO₂ nanotüplerini hazırlamışlardır. Ancak bu ilk sentez denemelerinde nanotüp boyu birkaç yüz nanometre ile sınırlı kalmıştır. İkinci nesil birkaç mikrometre boylu titanyum dioksit nanotüpleri florür iyonlarını içeren Na₂SO₄/NaF veya (NH₄)₂SO₄/NH₄F gibi nötral elektrolit içinde üretilmiştir (Macak *et al.* 2005, Yasuda and Schumuki 2007). Fakat akım dalgalanmasından dolayı anodizasyon işlemi süresince elde edilen nanotüp yapılı TiO₂ duvarlarında dalgalanmalar ve halkalar gözlenmiştir.

İlerleyen çalışmalarda pürüzsüz ve yaklaşık yüzlerce mikrometre uzunluğunda daha uzun üçüncü nesil nanotüp yapıları TiO_2 üretilmiştir. Bu nanotüpler, florür içeren formamid, dimetilsülfoksit, etilen glikol veya dietilen glikol gibi organik elektrolitler içerisinde anodizasyon işlemi ile elde edilmiştir (Paulose *et al.* 2007, Yoriya and Grimes 2010). Florür içermeyen HClO_4 gibi dördüncü nesil materyal olarak kabul gören elektrolitler arasında nanotüp yapıları TiO_2 üretilmesine yönelik bazı çalışmalar da bulunmaktadır (Umebayashi *et al.* 2007, Richter *et al.* 2007). İyi organize edilmiş nanotüp yapıları TiO_2 elde etmek için, beşinci nesil materyaller olarak gösterilen çok basamaklı yaklaşım üzerinden yakın paketlenmiş altıgen nanotüp düzenlenmesini geliştirmiştir (Macak *et al.* 2007, Shin and Lee 2008). Bütün bu nesillere ait işlem bilgileri Çizelge 2.3'te ve bu işlemlerle elde edilen nanotüplerin SEM görüntüleri ise Şekil 2.3 de görülmektedir.

Çizelge 2.3 Farklı elektrolit ortamlarında sentezlenen çeşitli TiO_2 nanotüp nesillerinin ayrıntılı özeti (Ge *et al.* 2016).

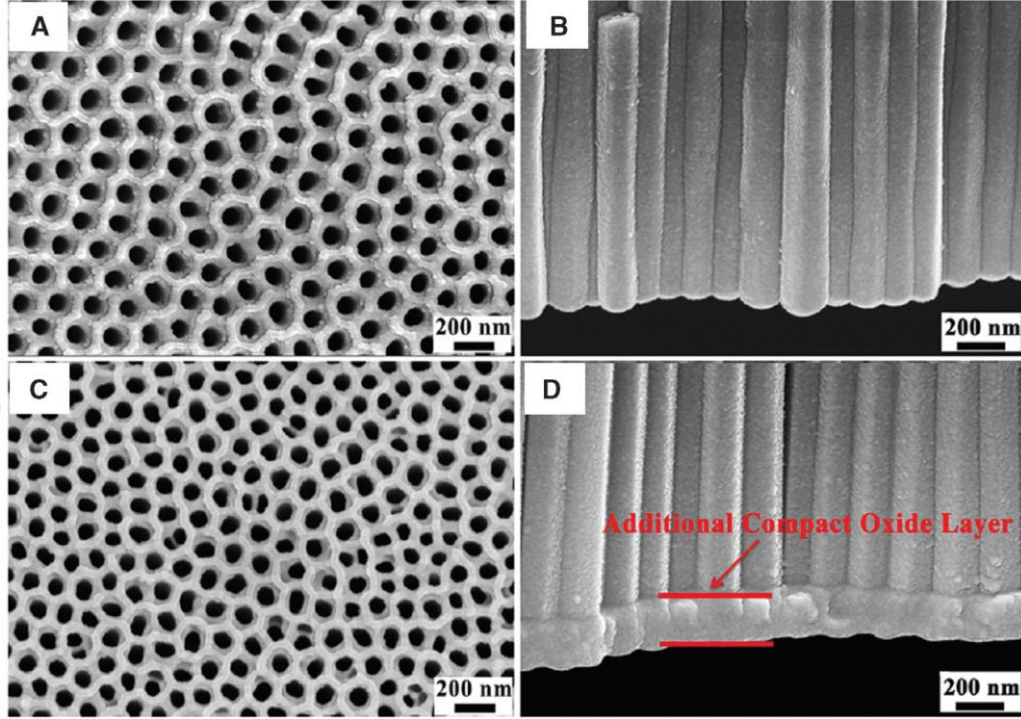
TiO_2 NTD	Elektrolit	Morfoloji
1'inci nesil (HF Elektrolit)	Ağırlıkça %0,5 HF	Kısa Nanotüpler Uzunluk: 200-500 nm Çap: 10-100 nm Duvar Kalınlığı: 13-27 nm
2'inci nesil F ⁻ bazlı tampon çözeltiler	1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ +Ağ.%0,5 NH_4F	Kanatlı kaba duvarlar Uzunluk: 0,5-2,4 μm Çap: 100 nm Duvar Kalınlığı: 12 nm
3'üncü nesil F ⁻ içeren organik elektrolitler	Etilen glikolde Ağ.%0,5 NH_4F + hac. %2 H_2O	Düzensiz ve uzun tüpler Uzunluk: 5-1000 μm Çap: 100 nm Duvar Kalınlığı: 12 nm
4'üncü nesil F ⁻ içermeyen elektrolitler	0,01-3 M HClO_4	Düzensiz tüpler Uzunluk: 30 μm Çap: 20-40 nm Duvar Kalınlığı: 10 nm Düzensiz ve altıgen tüpler
5'inci nesil F ⁻ içeren organik elektrolitlerde çok basamaklı anodizasyon	Etilen glikolde Ağ.%0,5 NH_4F + hac.%2 H_2O	Uzunluk: 2-10 μm Çap: 100 nm Duvar Kalınlığı: 15-20 nm



Şekil 2.3 (A) Birinci nesil; HF elektrolitinde elde edilmiş, (B) İkinci nesil; $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$ elektrolitinde elde edilmiş, (C) Üçüncü nesil; az miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde elde edilmiş, (D) Dördüncü nesil; F^- içermeyen elektrolitte elde edilmiş, (E) Beşinci nesil; az miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde iki basamaklı olarak elde edilmiş ve (F) Beşinci nesil; az bir miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde üç basamaklı olarak elde edilmiş (Ge *et al.* 2016).

Ancak Ti alt tabaka ve uzun boylu TiO_2 nanotüp dizileri arasında bağlılığın düşük olduğu bildirilmiştir. Bundan dolayı fotoaktiviteyi ve süperkapasitor performansını arttıracak, florür içermeyen bir elektrolit içerisinde ilave bir anodizasyon ile nanotüpler ve Ti alt tabaka arasındaki bağlılığı güçlendiren Yu *et al.* (2014) basit bir metot geliştirmiştir (Şekil 2.4 D). Uzun nanotüpler ve Ti alt tabaka arasında güçlü bağlılığı

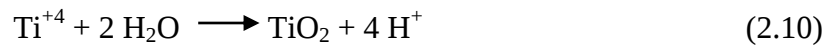
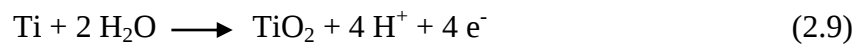
olan yüksek düzenliliğe sahip anodik TiO₂ nanotüp dizileri üretmek için çalışmaların bundan sonra da devam edeceği görülmektedir (Ge *et al.* 2016).



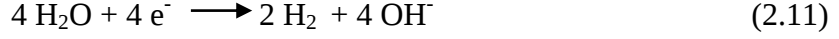
Şekil 2.4 Ağırlıkça %5 NH₄F içeren etilen glikol (A,B) ve ilave anodizasyonlu ağırlıkça %5 H₃PO₄ içeren etilen glikolde (C,D) hazırlanan TiO₂ NTD'lerin ait üstten (solda) ve yan kesit (sağda) SEM görüntüleri (Yu *et al.* 2014).

2.7 Nanotüp Yapılı TiO₂ Büyüme Mekanizması

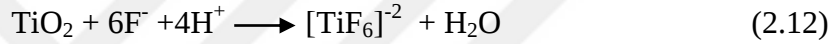
Titanyum dioksit nanotüp dizilerinin büyüme mekanizması alan-yardımlı elektrokimyasal yükseltgenme ile TiO₂ tabakaları çözünmesi arasındaki dengeye ulaşmaktır. Elektrolit içerisinde Ti alt yüzeyine uygun bir gerilim uygulandığında aşağıdaki reaksiyonlara göre yüzeyde Ti ile O²⁻ veya OH⁻ (H₂O'dan sağlanan) arasındaki etkileşimden dolayı kompakt oksit tabakaları oluştuğunu Şekil 2.4'te görülmektedir.



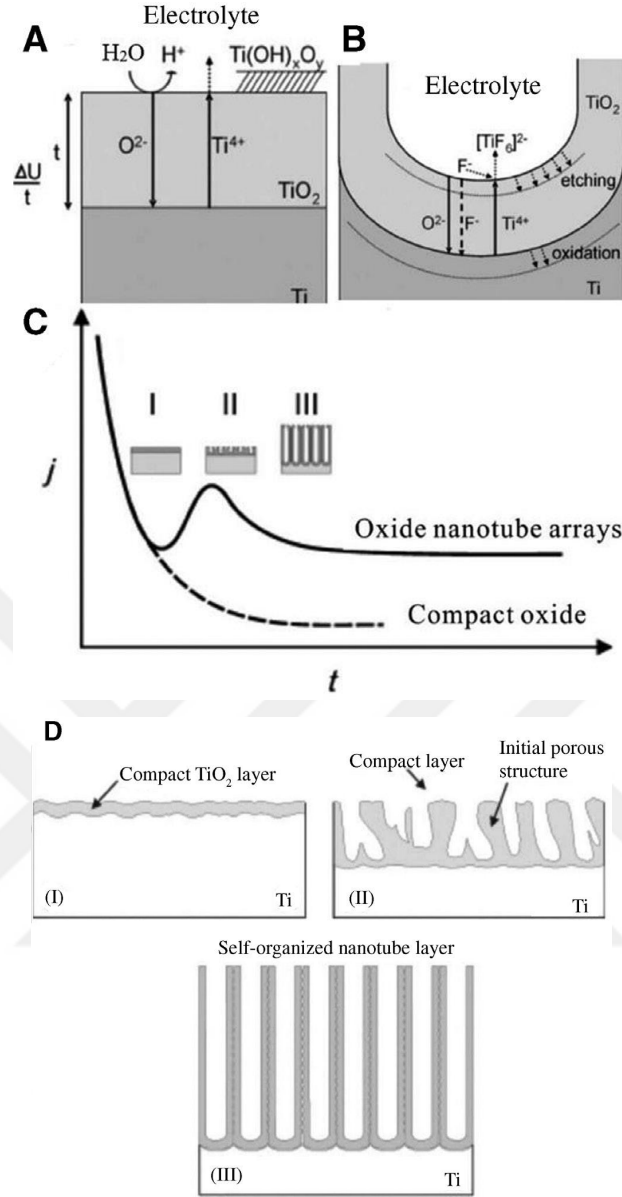
Eş zamanlı olarak katotda aşağıdaki eşitliğe göre hidrojen çıkışı olur.



O^{2-} , Ti substratı ara yüzeyine göç eder ve Ti ile reaksiyona girerek oksit tabakanın oluşumu gerçekleşir. Böylelikle metalden serbest bırakılan Ti^{+4} , zıt doğrultuda hareket eder ve TiO_2 yüzeyinin tepesine çıkarken elektrik alanı altında Ti^{+4} iyonları, TiO_2 tabakaları oluşturur. Ancak F^- 'un varlığı TiO_2 oksit tabakasını aşındırarak suda çözünen $[\text{TiF}_6]^{-2}$ türleri oluşturabilir (Reaksiyon 2.12). Aynı zamanda göç işlemi esnasında Ti^{+4} , F^- ile reaksiyona girerek çözünebilir $[\text{TiF}_6]^{-2}$ oluşturur (Reaksiyon 2.13).



Düşük iletkenlikli kalın oksit bariyer tabakası florür iyonlarının yokluğunda oluşmasından dolayı akım çok fazla düşme eğiliminde iken (Şekil 2.5 C) florür iyonlu elektrolitte akım başlangıçta bir iniş göstermekte (Evre I) devamında ise bir artış (Evre II) ve daha sonra kararlı hal seviyesine gelir (Evre III) (Şekil 2.5 C). Florür içermeyen ortamda gerçekleşen anodizasyonda kompakt TiO_2 tabakaları, akımın düşmesine sebep olduğu birinci evrede görülmelidir. İkinci evrede ise florür iyonları tarafından TiO_2 oksidasyon tabakasını aşındırarak küçük çukurlar ve düzensiz porlar oluşur. TiO_2 tabakalarından önceki yüzeyde olan pürüzsüzlükler ya da yabancı maddelerden kaynaklanan kusurlar buna sebep olmaktadır (Ge *et al.* 2016). Aktarım yolunda iyon transferi gerçekleşmesi muhtemel olduğundan akımda bir artış olur. Düzenli TiO_2 nanotüpleri alan yardımcı elektrokimyasal oksidasyon ile çözünme arasında denge kurulduğunda kararlı bir hal yoğunluğunda oluşur (Evre III) (Bai *et al.* 2008, Huo *et al.* 2014).

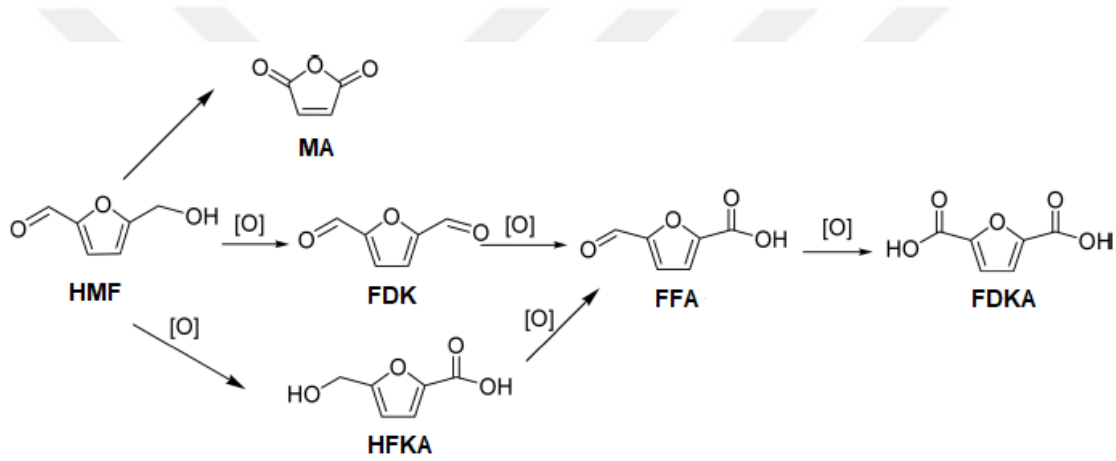


Şekil 2.5 (A) ve (B) tipik Ti anodizasyonunun şematik gösterimi. (C) Florürlü ve florürsüz elektrolitte tipik akım-zaman (j - t). (D) Farklı morfolojik evrelerde TiO₂ morfolojisinin değerlendirilmesi (Huo *et al.* 2014).

2.8 5-(Hidroksimetil)-2-Furaldehit ve Sentez Ürünlerinin Önemi

5-(Hidroksimetil)-2-furaldehit (HMF), yenilenebilir biyokütle kaynaklarından elde edilen yakıt ve kimyasalların üretimi için hala en çok çalışılan platform moleküllerinden biridir. Çok çeşitli kimyasallarının üretimi için kilit bir platform molekülü olarak kabul edilmiştir (Zakrzewska *et al.* 2011). Bu, bir furan halkası, bir hidroksil grubu ve bir

formil grubu içeren kimyasal yapısı sayesinde indirgeme, oksidasyon ve esterifikasyon gibi farklı reaksiyonlara girebilmektedir. Son 20 yılda HMF oksidasyonu farklı reaksiyon koşulları ve katalizörler kullanılarak çalışılmıştır (Albonetti *et al.* 2015, Davis *et al.* 2011, Vuyyuru and Strasser 2012, Han *et al.* 2016, Villa *et al.* 2013). Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, HMF'nin seçici oksidasyonu, maleik anhidrit (MA), 2,5-furandikarbaldehit (FDK), 5-hidroksimetil-2-furankarboksilik asit (HFKA) ve 2,5-furandikarboksilik asit (FDKA) gibi önemli furanik kimyasalları üretebilir (Zhang *et al.* 2014a, Lan *et al.* 2015, Werpy *et al.* 2004). Üstelik, ilave bir baz yokluğunda ve Au'dan başka metallerle 2,5-furandikarbaldehit (FDK) oluşumu gözlenir (Grasset *et al.* 2013, Zhang, *et al.* 2104b).



Şekil 2.6 HMF'den potansiyel oksidasyon ürünlerinin şematik gösterimi (Zhang and Deng 2015).

HMF'nin seçici oksidasyonu ile öncelikle FKA'ya, FKA'dan da FFA'ya sentezlenmiştir. En son basamakta elde edilen FDKA da önemli kimyasal bileşiklerden biridir. FDKA, 342 °C'de yüksek bir erime noktası ile çok kararlıdır ve en yaygın çözücülerde çözünmez (Haworth *et al.* 1945). FDKA'nın en önemli uygulaması, poliamitler, polyesterler ve poliüretanlar gibi biyo-bazlı polimerlerin üretimi için bir polimer yapı bloğu görevi görmesidir (Jacquel *et al.* 2015, Rajendran *et al.* 2015, Wilsens *et al.* 2015). En çekici yöntem, FDKA'nın, biyobazlı polyesterlerin sentezi için petrokimyasal olarak geliştirilmiş tereftalik asidin yerini alabilmesidir. Tereftalik asit, polietilen tereftalat (PET) plastiklerinde uzun süre monomer olarak kullanılmıştır (Eerhart *et al.* 2012). PET, genellikle filmlerin, liflerin ve meşrubat, su ve meyve sularının paketlenmesi için özel şişeler de kullanılır. PET'e gelecek vaat eden bir biyo-

bazlı polimer, etan-1,2-diol ve FDKA'nın esterleştirme ürünü olan polietilen furanoattır (PEF) (Gandini *et al.* 2009, Gandini 2010, Davis 2015). PEF, petrol bazlı PET'le benzer özellikler göstermektedir.

HMF oksidasyonundan üretilen 2,5-furandikarboksilik asit (FDKA), içecek ambalaj endüstrisinde baskın polimerler olan furan bazlı polietilen furanoat PEF ve PET üretimi için en umut verici ara maddelerden biridir. Yeni sonuçlar, biyo-kaynaklı etilen glikol ile üretildiğinde polietilen furanoatın, PEF polimeri için CO₂ çözünürlüğünde bir artış görülmesine rağmen PET'e kıyasla gelişmiş oksijen ve karbondioksit geçirgenliğine sahip %100 yenilenebilir bir polimer sağladığı gözlemlenmiştir (Burgess *et al.* 2015, Burgess *et al.* 2014a). Terftalik asit ile birlikte PEF'de oksijen geçirgenliği azalması ve daha yüksek bir cam geçiş sıcaklığı düşüşü mevcuttur (Burgess *et al.* 2014b). Üstelik, PEF tozunun enzimatik hidrolizi üzerine yapılan son çalışmalar hem yüzey işlevselleşmesinin hem de polimer geri dönüşüm işleminin mümkün olduğunu vurguladı. Böylece, bu malzemenin daha değerli bir uygulama için umutları açıyor (Weinberger *et al.* 2017, Pellis 2016).

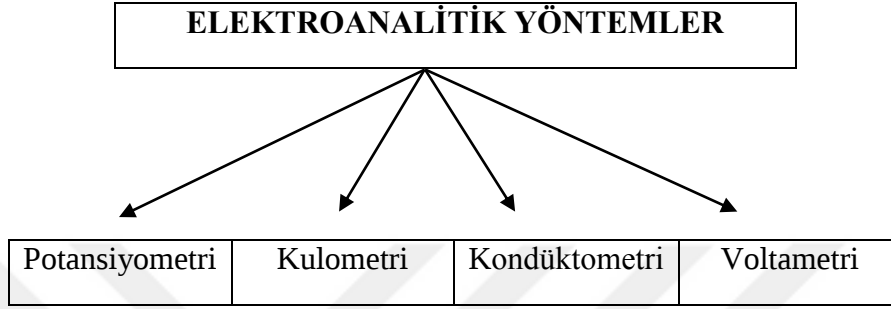
Her ne kadar FDKA'nın sentezi için elektrokimyasal oksidasyon ve biyokatalitik oksidasyon gibi bazı yeni yöntemler bildirilmiş olsa da, FDKA'nın sentezi esas olarak homojen katalizörler veya heterojen katalizörler kullanılarak kimyasal katalitik metotla yapılmıştır. Bugün birçok şirket polyester, poliamid ve poliüretan sentezi için monomer olarak kullanılacak FDKA üretimi için prosesler geliştirmekle ilgileniyor.

2.9 Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik kimyada potansiyometri, kulometri kondüktometri ve voltametri teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.7' da elektroanalitik yöntemler genel olarak verilmiştir.

Elektroanalitik yöntemler; duyarlı, hızlı, seçici yöntemler olup düşük tayin sınırı, ekonomiklik ve numune hazırlama kolaylığı gibi önemli üstünlüklere de sahiptir. Bu nedenle günümüzde spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yarışabilmekte ve özellikle elektroaktif türlerin belirlenmesinde önemli avantajlara sahiptir.

Elektrokimyasal tayinlerin doğru, güvenilir, hassas ve kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için uygun bir elektroanalitik yöntem seçilmelidir (Yılmaz 2012). Bu tez çalışmasında voltametri yöntemi kullanıldığından özellikle voltametrik yöntemler üzerinde biraz daha ayrıntılı durulacak ve diğer yöntemlerden de kısaca bahsedilecektir.



Şekil 2.7 Elektroanalitik yöntemlerin genel şematik gösterimi.

2.9.1 Potansiyometri

Potansiyometrik analizler, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmeksizin yapılan gerilim ölçümleri temeline dayanmaktadır. Elektrokimyasal hücredeki çözeltiden akım geçmeksizin gerilimin ölçülmesiyle madde derişiminin belirlenmesi potansiyometri veya potansiyometrik analiz olarak adlandırılır ve titrimetrik analizlerde yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde kullanılan cihazlara potansiyometre denilmektedir ve bu cihazlar oldukça basittir (Kılıç *et al.* 1998).

2.9.2 Voltametri

Voltametri Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920' lerin başında polarografi (voltametrinin özel bir türü) yöntemine dayanarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922, 1923). Bu buluş kendisine 1959 yılında Kimya Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Voltametrinde, yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen elektroaktif inorganik ve organik maddelerin çözeltilerinin uygun deney şartlarında elde edilen akım-gerilim özellikleri incelenir ve değerlendirilir. Voltametri yönteminde kullanılan çalışma elektrotları çoğunlukla yüzey

alanları birkaç milimetreka veya daha küçük olan elektrotlardır. Çalışma elektrodu olarak civa kullanıldığında yöntem polarografi olarak isimlendirilir.

Voltametri (özellikle klasik polarografi) 1950 öncesinde, kimyacılar tarafından sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik maddelerin tayininde kullanılan en önemli yöntemler arasında yer almaktaydı.

Bir ara diğer yöntemlerin bu alanda kullanımı yaygınlaşmaya başlasa da 1960'lı yılların ortalarında klasik voltametrde yapılan pek çok değişiklik, voltametri yönteminin duyarlılığını ve seçiciliğini önemli oranda arttırmıştır. Bunun sonucunda özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre alanda yöntem tercih edilmiş daha da önemli hale gelmiştir. Günümüzde ise voltametri ilaç, biyomolekül, biyosensör uygulamaları ve çevre örnekleri gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

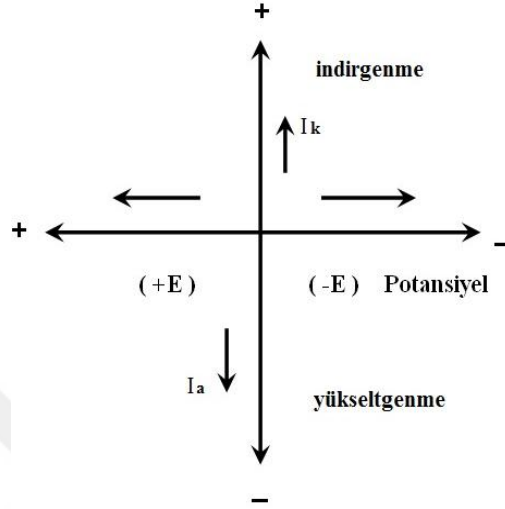
Özellikle düşük derişimdeki ilaç etken maddelerinin analizlerinin yapılabilmesi, numunelerin kolay ve çok kısa sürede hazırlanabilmesi, analiz sürelerinin kısalığı, ortamda bulunan katkı maddesi veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi bu yöntemleri ürün kalite kontrolünde de kullanılan yöntemler arasına sokmuştur.

Ayrıca voltametrik yöntemlerde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulması ilaç örneklerinde maliyeti önemli ölçüde azaltan faktörlerdendir. Özellikle eser miktardaki ağır metal ve bunların farklı yükseltgenme basamağındaki türlerinin (*species*) belirlenmesi gerektiği çevre ile ilgili analizlerde (toprak, su, vb.) bu yöntemin yaygın olarak kullanılması mümkündür (Yılmaz 2012).

2.9.2.1 Voltametrinin Çalışma Prensipleri

Voltametrde; elektrokimyasal hücrede polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasındaki gerilim zamanla değiştirilerek üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki akım ölçülür. Hücreye uygulanan gerilim değiştirilerek bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu işlemd

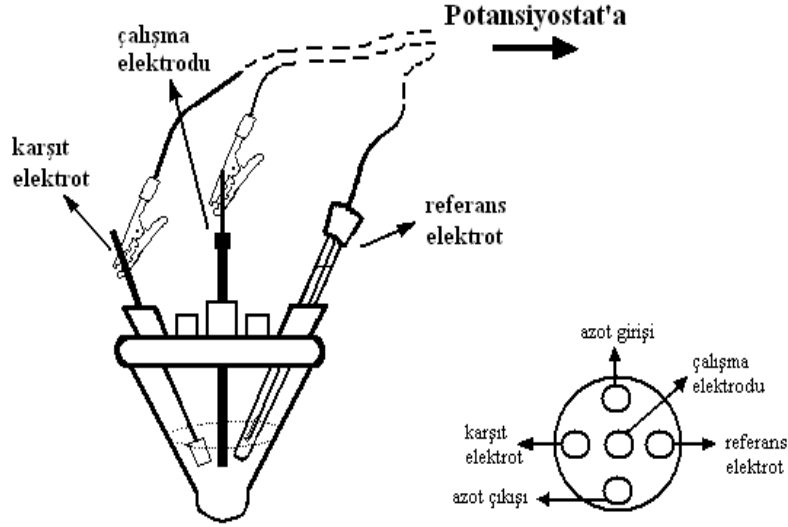
Çalışma elektrodu olarak katı elektrotlar (civa hariç) kullanılırsa elde edilen bu eğriye voltamogram; çalışma elektrodu olarak civa elektrodu kullanılırsa polarogram adı verilir. Voltametrizde akım-potansiyel için uygulanan koordinat sistemi şekil 2.8' de verilmiştir.



şekil 2.8 Voltametrizde akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi.

2.9.2.2 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak elektrokimyasal hücre içerisinde yaralan destek elektrolit (DE), alışma elektrodu (E), karşılaştırma (referans) elektrodu (RE) ve karşıt (yardımcı) elektrottan (KE) oluşmaktadır. şekil 2.9'de tipik bir voltametrik bir hücrenin bileşenleri görülmektedir.



Şekil 2.9 Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri

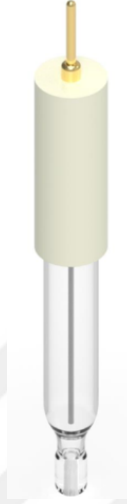
Elektrokimyasal hücre kuartz, teflon veya borosilikat camdan oluşmaktadır. Bu malzemeler kullanılarak adsorpsiyon ve kirlenme olayları en aza indirgenebilir.

Destek Elektrolit hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddenin (analitten) haricinde ve deney şartlarında elektrolit olan bir maddedir. Buna destek maddesi veya destek elektroliti denir ve iyonların elektriksel alanda çekim etkisiyle elektrotlara göçlerini en aza indirmek için kullanılır.

Destek elektrolitin derişimi, analitin derişiminin en az 100 katı olmalıdır. Bu durumda analitin elektrik alanı etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek düzeye iner. Destek elektrolit olarak genellikle alkali metal tuzları kullanılır. pH kontrolünün gerektiği durumlarda ise sitrat, asetat, fosfat veya Britton-Robinson (BR) tampon sistemlerini kullanmak uygun olacaktır. Destek elektrolitin derişimi genellikle 0,10 M civarında olmakla beraber 0,01-1,0 M arasında değişebilen değerler de kullanılabilir. 0,10 M seviyesi en düşük kirlilik ile yüksek iletkenlik arasındaki uygun bir değerdir.

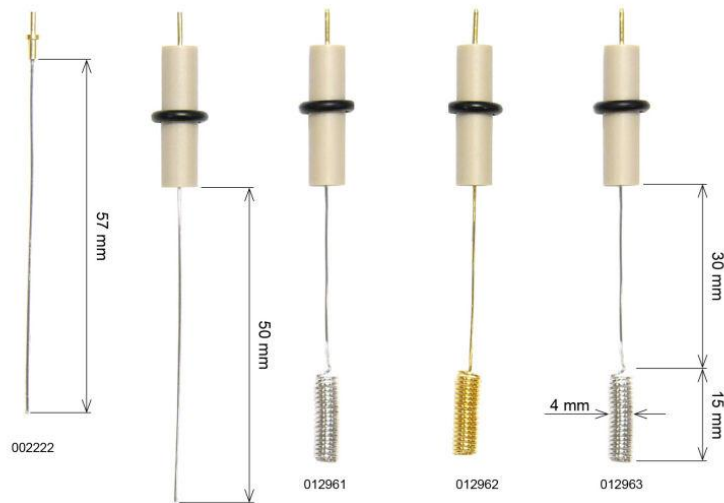
Referans Elektrot voltametrik bir hücrenin önemli bileşenlerindendir. Bu elektrotlar akım şiddeti artınca ideal konumlarından sapsalar bile küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. İyi bir referans elektrodun performansı sıcaklık değiştiğinde önemli bir

farklılık göstermez, az miktarlarda akım elde edildikten sonra yine eski haline kısa sürede gelebilmelidir (Kılıç *et al.* 1998, Yılmaz 2012). En çok kullanılan referans elektrotlar Ag/AgCl ve kalomel elektrotlardır. Şekil 2.10’da ticari olarak temin edilebilen bir Ag/AgCl referans elektrot verilmiştir.



Şekil 2.10 Ag/AgCl referans elektrot (İnt. Kyn. 1).

Karşıt (Yardımcı) Elektrot, üç elektrotlu bir sistemde çalışma elektrodu ile birlikte elektroliz devresini tamamlar. Çoğunlukla spiral, tel veya levha halinde platin karşıt elektrot olarak kullanılır. Şekil 2.11’de ticari olarak satın alınabilen platin tel, platin spiral veya altın tel halinde karşıt elektrotlar görülmektedir.



Şekil 2.11 Platin tel karşıt elektrotlar (İnt. Kyn. 2).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, üretici firma bilgileri ve kimyasalların saflık yüzdeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, üretici firma ve saflık yüzdeleri.

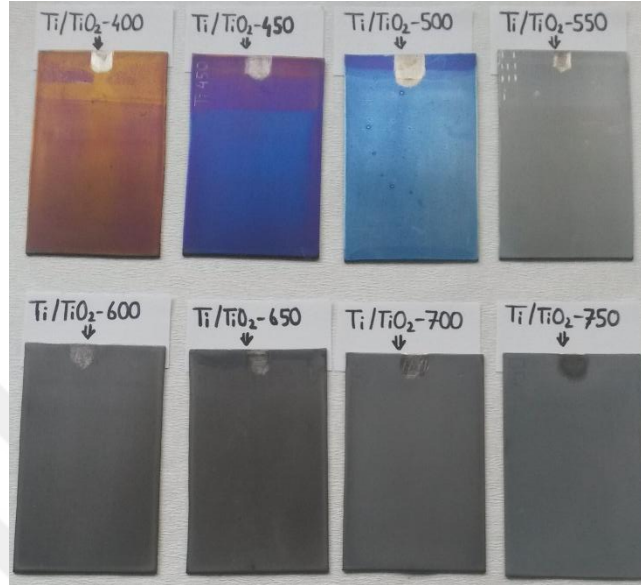
Kullanılan Kimyasallar	Firma	Saflık (%)
5-(Hidroksimetil)-2-furaldehit	Sigma-Aldrich	99+
2,5-furandikarbaldehit	Sigma-Aldrich	99+
5-formil-2-furoik asitin	Sigma-Aldrich	99+
Aseton	Sigma-Aldrich	99,8
Etilen glikol	Sigma-Aldrich	99+
Etanol	Sigma-Aldrich	99,8
HF	Sigma-Aldrich	48
HNO ₃	Sigma-Aldrich	65
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	37
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	95
Na ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	99+
NH ₄ F	Sigma-Aldrich	99+
Titanyum levha	Baoji Yongshengtai titanium industry	99,9

3.2 Metot

3.2.1 Termal Yükseltgemeyle TiO₂ Modifiye Elektrotların Hazırlanması

5,0 cm x 8,2 cm x 0,10 cm (en x boy x kalınlık) boyutlarındaki Ti levhalar öncelikle farklı derecelerdeki (400, 600, 800, 1000, 1200 ve 1500) zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır. Sonra sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex) 10 dakika yıkanmıştır. Oda sıcaklığında kurutulan levhalar termal olarak yükseltgeneceği sıcaklığa (400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 ve 750 °C) laboratuvar fırını (Protherm) kullanılarak dakikada 3 °C’lik artışla çıkarılmış ve bu

sıcaklıktaki fırında 3 saat bekletilerek Ti levha yüzeyinde ince bir TiO₂ tabakası oluşması sağlanmıştır. Resim 3.1’de bu şekilde, farklı sıcaklıkta ısıl muamele görerek kristallendirilmiş elektrotlar görülmektedir.



Resim 3.1 Termal yükseltgenme yöntemiyle Ti levha yüzeyinde TiO₂ oluşturulmuş elektrotların resimleri.

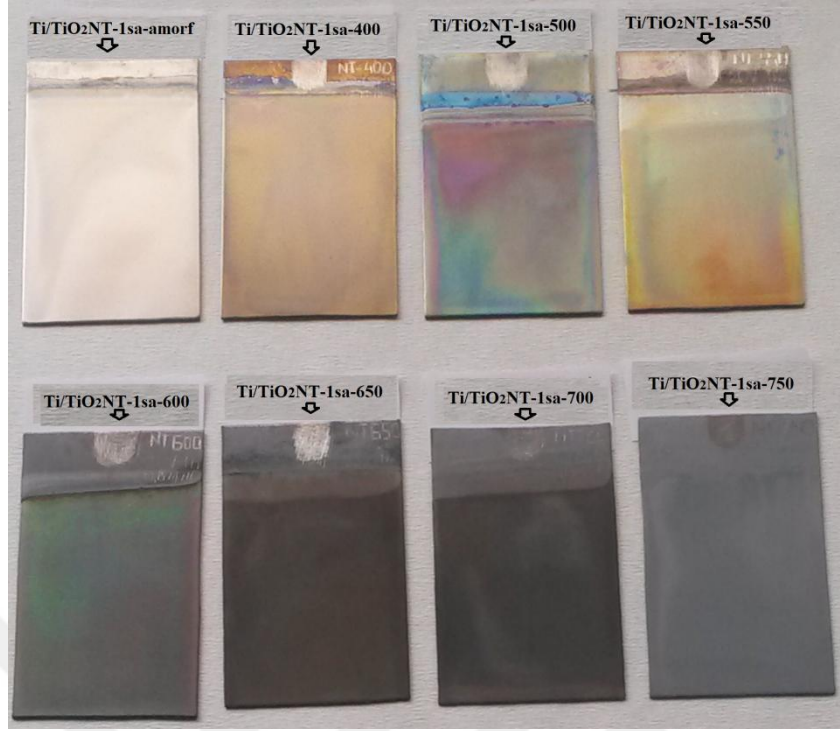
3.2.2 Titanyum Levha Yüzeyinde Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında TiO₂ Hazırlanması

Anodik yükseltgeme işlemi doğru akım güç kaynağı (Meili marka, MCH-305D-II model) kullanılarak iki elektrotlu sistemde gerçekleştirilen bir işlemdir. Elektrolit çözelti içinde yer alan anot ve katot arasına sabit bir gerilim belirli süreler için uygulanır. Anot malzemesi olarak yükseltgemenin gerçekleşeceği metal (bu çalışmada Ti levha) ve katot olarak çoğunlukla Pt levha elektrodu kullanılır. Bununla beraber karşıt elektrot malzemesi olarak grafit elektrotların da kullanılması mümkündür. Çalışmamızda (5,0 x 8,0) cm boyutlarında karbon keçe katot olarak kullanılmıştır. Sistemin elektroliz sırasındaki sıcaklığını 18 °C’de (±2) sabit tutmak için elektrolizin gerçekleştirildiği yüksek yoğunluklu polietilen kap dıştan su ile soğutulmuş ve sürekli sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Isıtıcı manyetik karıştırıcı (IKA, RH Basic 2) kullanılarak elektrolizin gerçekleştirildiği çözeltinin 300 devir/dakika hızında karışması sağlanmıştır. Resim 3.2’de anodik yükseltgenmenin gerçekleştirildiği sistem görülmektedir.



Resim 3.2 Anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem.

Kısım 3.2.1'deki gibi zımparalanıp temizlenen Ti levhalar, hacimce % 10 HF (% 40 lık), % 40 HNO₃ (% 65 lik) ve % 50 su içeren çözelti ortamında 30 saniye tutulduktan sonra saf su ile temizlenmiş ve saf su içinde 5 dakika ultrasonik olarak temizlenerek oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu şekilde temizlenip kurutulan elektrotlara 0,15 M HF sulu çözeltisinde 20 V sabit gerilim 1 saat süreyle uygulanarak anodik yükseltgenme gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile Ti levha yüzeyinde nanotüp şeklinde amorf yapıda TiO₂ oluşturulmuştur. Bu şekilde elde edilen elektrot Ti/TiO₂NT-1sa-amorf olarak isimlendirilmiştir. Oluşan amorf yapıdaki TiO₂'nin kristallenmesi için elektrotlara 400 ile 750 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlemin uygulanacağı sıcaklığa 3 °C/dakikalık sıcaklık artışıyla çıkılmış ve o sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir. Uygulanan ısıtım işlemi sonucu elde edilen elektrotlar Ti/TiO₂NT-sa-X şeklinde isimlendirilmiş olup burada 'X' uygulanan sıcaklığı °C cinsinden ifade etmektedir. Örneğin Ti/TiO₂NT-1sa-500, 0,15 M HF sulu çözeltisinde 1 saat boyunca 20 V gerilim uygulanarak elde edilen ve sonra 500 °C'de ısıtım muameleye tabi tutularak (3 saat) hazırlanan elektrodu ifade etmektedir. Resim 3.3'de anodik yükseltgenmeyle hazırlanıp farklı sıcaklıklarda ısıtım muameleye uygulanan elektrotlar görülmektedir.



Resim 3.3 1 saatlik anodik yükseltgenmeyle 0,15 M HF çözeltisinde nanotüp yapısında elde edilip farklı sıcaklıklarda kristallendirilen elektrotlar (Anodik yükseltgenme gerilimi: 20 V).

Bunun yanında eğer anodik yükseltgenme için 20 V'luk gerilim 1 saatten daha fazla uygulanmış ise farkını belirtmek için X ifadesinden sonra ilgili süre de belirtilmiştir. Örneğin Ti/TiO₂NT-2sa-500, 0,15 M HF çözeltisinde 2 saat boyunca 20 V gerilim uygulanarak elde edilen ve sonra 500 °C'de ısı muameleye tabi tutularak (3 saat) hazırlanan elektrot kastedilmektedir. Resim 3.4'te farklı anodik yükseltgenme sürelerinde hazırlanıp (1-6 saat) 500 °C'de termal işlem uygulanan elektrotlar görülmektedir.

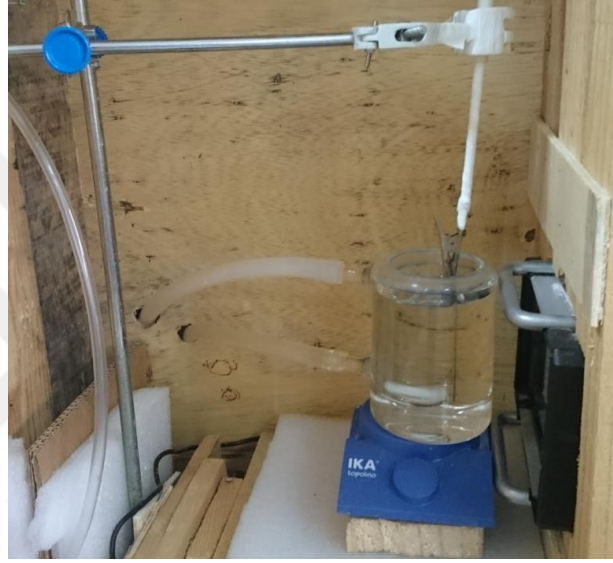


Resim 3.4 Farklı anodik yükseltgenme sürelerinde 0,15 M HF sulu çözeltisinde ve etilen glikollü ortamda (alt sağdaki) nanotüp yapısında elde edilip 500 °C’de kristallendirilen elektrotlar (Uygulanan yükseltgenme gerilimi: HF ortamında 20 V, etilen glikollü ortamda 40 V).

Ayrıca farklı çözücü ortamında elde edilen nanotüp yapısının etkisine yönelik deneme için etilen glikol ortamında da anodik oksidasyon ile nanotüp yapılı TiO_2 üretilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak anodik yükseltgenmenin gerçekleştirileceği elektrolit ortamı, hacimce % 2 su +% 98 etilen glikol (EG) içeren çözeltide ağırlıkça %0,3 olacak şekilde NH_4F çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrolit içinde elektroda 40 V sabit gerilim 6 saat süreyle uygulanarak Ti levha yüzeyinde nanotüp şeklinde amorf TiO_2 oluşması sağlanmıştır. Oluşan amorf yapının kristallenmesi için elektroda 500 °C’de 3 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bu şekilde elde edilen elektrot $\text{Ti/TiO}_2\text{EGNT-6sa-500}$ olarak gösterilmiştir. Resim 3.4’te sağ altta $\text{Ti/TiO}_2\text{NTEG-6sa-500}$ elektrodu görülmektedir.

3.2.3 Nanotüp Yapısındaki TiO₂ Elektrotlara Fotoindirgenme ile Pt Nanoparçacık Katkılanması

Pt nanoparçacık katkılanmasında iki ayrı yöntem kullanılmıştır. Her iki yöntemde UV ışık kaynağı olarak 250 W güce sahip olan (Honle, UVA-hand) taşınabilir UV ışık kaynağı cihazı kullanılmıştır. Her iki yöntemde kullanılan sistem Resim 3.5'te görülmektedir.



Resim 3.5 Pt nanoparçacık katkılamada kullanılan su soğutmalı sistemin resmi.

3.2.3.1 Titanyum Elektrotlara Pt Nanoparçacık Katkılanması için 1. Yöntem

Pt nanoparçacıkların, Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektroda katkılanması Tian vd. (2012)'nin kullandığı yöntemle yapılmıştır. Hacimce %50-50 metanol-su karışımı hazırlanarak oksijenini uzaklaştırmak için içinden 20 dakika azot gazı geçirilmiştir. Bu metanol-su karışımında H₂PtCl₆.6H₂O tuzu çözülerek 0,25 mM derişiminde Pt⁴⁺ çözeltisi hazırlanmıştır. Borosilikat camdan yapılmış su soğutmalı bir behere hazırlanan bu çözeltinin 175 mL'si ilave edilerek Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot bu çözeltiye daldırılmıştır. 250 W'lık UV ışık kaynağından elektrot yüzeyine gelen ışığın şiddeti 400 W/cm²'dir. (Bkz. Resim 3.6b) Bu ölçüm 315-400 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapan bir probun sahip bir radyometre yardımıyla ölçülmüştür. (Delta ohm, DO 9721). Işık kaynağı açıldıktan sonra elektrodun her iki yüzünde Pt nanoparçacık katkılamanın

gerçekleşmesi için dakikada bir elektrodun ışık kaynağına bakan yüzünün yönü değiştirilmiştir. UV ışık kaynağına maruz bırakma işlemi toplamda 30 dakika devam ettirilmiştir. Bu işlem yapılırken UV ışığından korunmak için özel UV korumalı gözlük ve eldivenler kullanılmıştır. Sonra elektrot saf suya bir kez daldırılıp çıkarılarak yıkanmış ve 100 °C'deki etüvde 30 dakika kurutulmuştur. Bu yöntemle katkılanan elektrotlar için bunu belirtmek amacıyla Pt1 şeklinde kısaltma kullanılmıştır. Örneğin Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt1 elektrodu, bu yöntem kullanılarak Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektroda Pt nanoparçacık katkılındığını ifade etmektedir.

Bu yöntem kullanıldığında çözeltide de eşzamanlı olarak Pt nanoparçacıklar oluşmaktadır. Gözlemlerimiz 8. dakikada çözeltide hafiften bir grileşme meydana geldiğini 12. dakikaya kadar yavaş yavaş çözeltinin grileşmesini sürdürdüğünü ve 12. dakikadan sonra grileşme hızının arttığını göstermiştir. Bu renk değişimi UV ışığının etkisiyle katı elektrot yüzeyinin haricinde çözelti içinde de nanometre boyutunda oluşan koyu renkli Pt parçacıklarından kaynaklanmaktadır. Tabi böyle bir durumda Pt nanoparçacık katkılamak gerektiğinde yeniden çözelti hazırlanması gerekmektedir. Pt nanoparçacık katkılamada kullanılan ve pahalı olan H₂PtCl₆.6H₂O tuzundan fazlasıyla kullanmak gerekmektedir.

3.2.3.2 Titanyum Elektrotlara Pt nanoparçacık Katkılanması için 2. Yöntem

Pt nanoparçacıkların TiO₂ modifiye elektrotlara katkılanması için kullanılan ikinci yöntem, Song vd. (2011)'nin belirttiği gibi gerçekleştirilmiştir. Hacimce 4:1 su-etanol karışımı hazırlanarak oksijenini uzaklaştırmak için içinden 20 dakika azot gazı geçirilmiştir. Bu su-etanol karışımında H₂PtCl₆.6H₂O tuzu çözülerek 0,90 mM derişiminde Pt⁴⁺ çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti içine Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot daldırılmış ve 16 saat bekletilmiştir. 16 saatlik bekletmenin sonunda bu ortamdan çıkarılan Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrodu, içinde herhangi bir çözücü ve çözeltinin yer almadığı su soğutmalı beher sisteminin içine konmuştur. Elektrodun her iki yüzü ayrı ayrı 30 dakika boyunca 3.2.3.1'deki UV ışık kaynağına (250W, Honle, UVA-hand) maruz bırakılmıştır. Sonra 2 saat 120 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Bu yöntemle katkılanan elektrotlar için bunu belirtmek amacıyla Pt2 şeklinde kısaltma

kullanılmıştır. Ayrıca yukarıda bahsedilen işlem bir kez yapıldıysa katkılamanın bir kere yapıldığını belirtmek için Pt2-1k kısaltması kullanılmıştır. İşlemin 0,90 mM $H_2PtCl_6.6H_2O$ çözeltisine daldırılmadan sonraki işlemleri kaç kez yapıldıysa “k” kısaltmasının önüne o sayı yazılmıştır. Örneğin Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k elektrodu bu yöntem kullanılarak Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektroda Pt nanoparçacık katkılama işleminin 4 kez gerçekleştirildiğini ifade etmektedir.

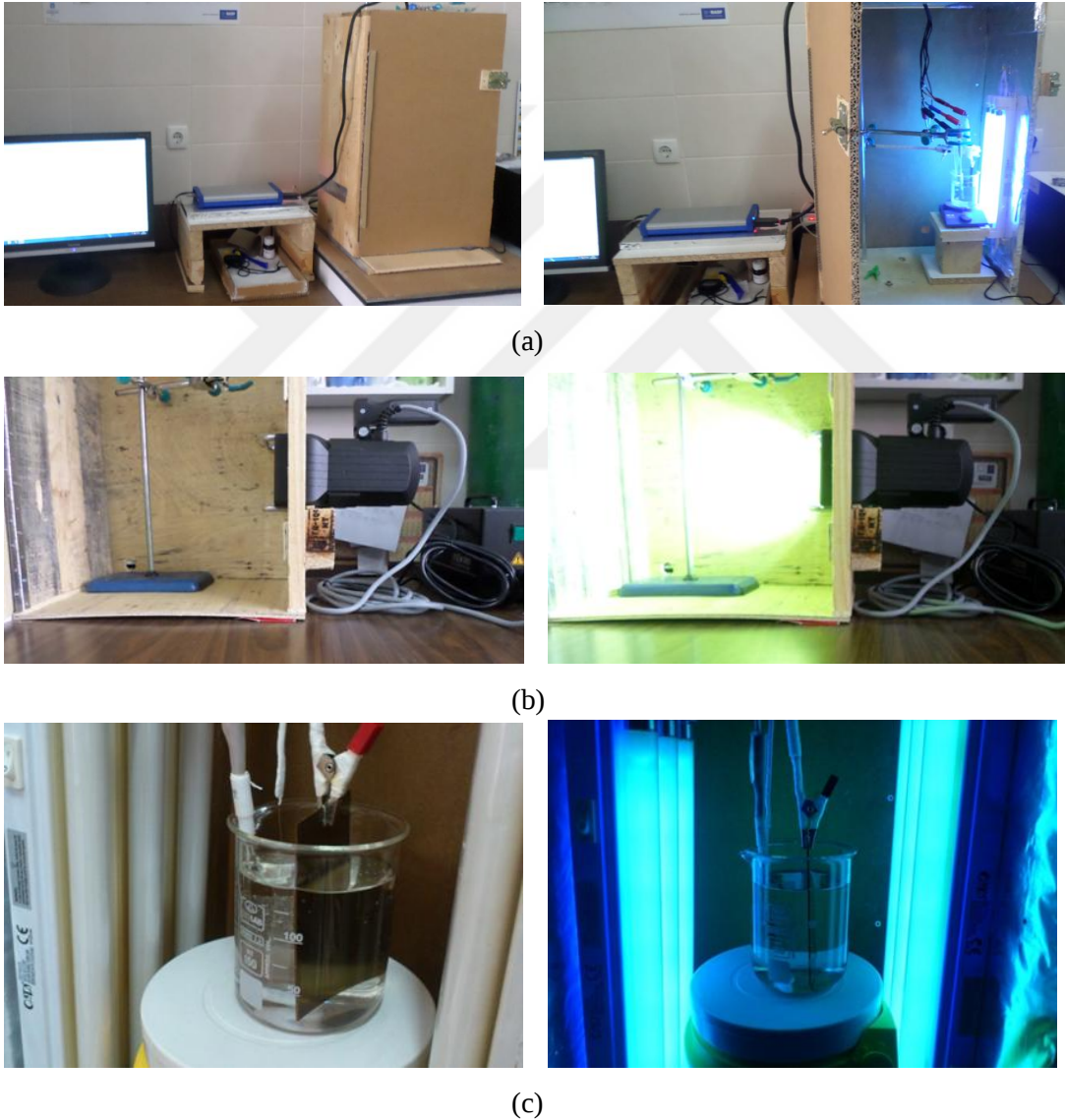
3.2.4 Fotoanotların Karakterizasyonlarında Kullanılan Yöntemler

Hazırlanan fotoanotların X Işını Kırınımı (XRD) spektrumları Bruker Marka D8 Advance model XRD cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI marka Nova NanoSEM 650 model cihazla gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri alınan fotoanotlar analiz öncesinde altın film tabakası ile kaplanmamıştır. SEM görüntüleri topografik olarak yüksek görüntü çözünürlüğü sağlayan ikincil elektron dedektörü (Throuh the Lens Detector, TLD) ve atom numarasına bağlı olarak oluşan görüntü elde etmede kullanılan geri saçılan elektron dedektörü (Compositional Back-Scattered Detector, CBS) kullanılarak alınmıştır (İnt. Kyn. 3). EDAX spektrumları SEM sisteminde mevcut EDAX dedektörü ile elde edilmiştir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri Thermo Fischer marka K-Alpha model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Elektrokimyasal ve Fotoelektrokimyasal Ölçümler

Fotoelektrokimyasal yükseltgenme deneyleri bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat cihazı (Ivium marka, CompactStat model) kullanılarak yapılmıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümlerin tümü oda sıcaklığında yürütülmüştür. Fotoelektrokimyasal deneylerin yapıldığı bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat cihazı ve UV ışık sisteminin yer aldığı kabin Şekil 3.6a’da görülmektedir. Şekil 3.6a’nın sağında sistem çalışır halde görülmekte olup sistemde görülen UV ışık sistemi 8 W’lık UV floresan lambalar ve gerekli balastlar kullanılarak tarafımızdan yapılmıştır. Bu sistemdeki lambanın elektrotlara olan uzaklığı 5,0 cm olup, elektrot yüzeyine düşen ışık şiddeti 315-400 nm dalga boyu aralığı için 30 W/m²’dir. Sistem çalıştığında UV

ışınlarından korunmak amacıyla tamamen kapalı bir ortamda kullanılmaktadır. Şekil 3.6b’de ise Pt katkılıamada kullanılan 250 W’lık UV lambasına sahip sistemin ışık kapalı ve açık durumda iken çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Şekil 3.6c’de ise $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-X}$, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-X}$ gibi (5,0 cm en x 8,2 cm boy) elektrotlar kullanılarak fotoelektrokimyasal yükseltgenme deneylerinin gerçekleştirildiği sistem görülmektedir. Bu sistemde, levha halindeki elektrodun her iki tarafının da UV ışığına maruz kalması için 8 W’lık floresan lambalar her iki yöne de konumlandırılmışlardır.



Resim 3.6 Fotoelektrokimyasal deney sistemleri. a) 8W’lık floresan (Philips) lambalar ile hazırlanan b) 250W’lık UV lambalı sistem (Honle, UVAHAND model) c) 8W’lık floresan (Philips) lambalar ile iki taraftan ışık verilen sistem (solda ışık kapalıyken sağda açıkken).

3.2.6 Substrat ve Oluşan Ürünlerin HPLC ile Belirlenmesi

Fotoelektrokimyasal deney sisteminde öncelikle substrat ve elektrolitin yer aldığı çözelti 15 dakika karanlıkta, ışık ve gerilim uygulanmadan karıştırılarak kararlı hale getirilmiştir. İlk numune alındıktan sonra, ışık ve gerilim eşzamanlı uygulanmış ve belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında (Shimadzu marka, Prominence LC-20AT model) tayinler yapılmıştır. Bu tayinler yardımıyla 5-(Hidroksimetil)-2-furaldehit (HMF) ve yükseltgenme ürünlerinin zamanla değişimleri takip edilmiştir. Harcanan substrat ve oluşan ürünlerin tespit edilen miktarı kullanılarak dönüşüm ve seçicilik değerleri aşağıdaki hesaplamalara göre yapılmıştır.

$$\% \text{ Seçicilik} = (\text{Oluşan ürünün mM'ü}) / \text{Reaksiyona giren HMF mM'ü} \times 100$$

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{Reaksiyona giren HMF mM'ü} / \text{Başlangıçtaki HMF mM'ü}) \times 100$$

HPLC ile gerçekleştirilen ölçümlere yönelik olarak öncelikle standartları temin edilen substrat ve ürünlerin (Sigma-Aldrich) çözeltileri hazırlanarak hem substrat hem de ürünleri içeren çözeltilerde bunların birbirlerinden ayrılması için gerekli koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda kantitatif tayinlerin yapılabilmesi için her bir substrat ve ürüne ait kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. FK, EK ve FEK tepkimelerde, substrat ve ürünlerin alıkonma zamanları ile UV spektrumları karşılaştırılarak ilgili türlerin varlığından emin olunmuş ve kalibrasyon grafikleri yardımıyla kantitatif analizleri yapılmıştır. Fotoelektrokimyasal deneylerin gerçekleştirildiği koşullar ve HPLC tayinlerine ait koşullar ve parametreler aşağıda belirtildiği gibidir.

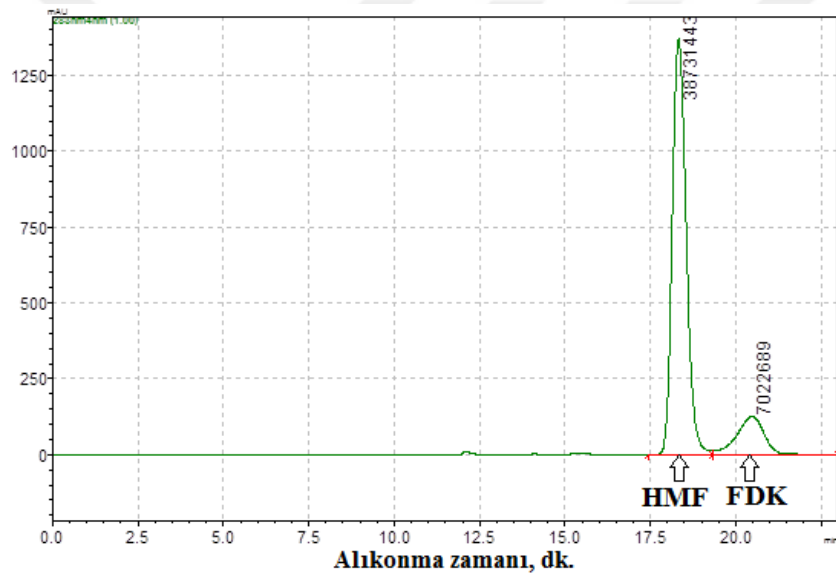
Fotoelektrokimyasal deneylere ait koşullar ve parametreler:

Elektrolit	: 50 mM Na ₂ SO ₄ sulu çözeltisi
Çalışma Elektrotla	: Ti/TiO ₂ modifiye elektrotlar
Karşıt Elektrot	: Pt gauze
Referans Elektrot	: Ag/AgCl (3,0 M KCl)
HMF başlangıç derişimi	: 0,50 mM
Reaktör Hacmi	: 150 mL

Substrat ve oluşan ürünlerin HPLC ile tayinlerine ait koşullar ve parametreler:

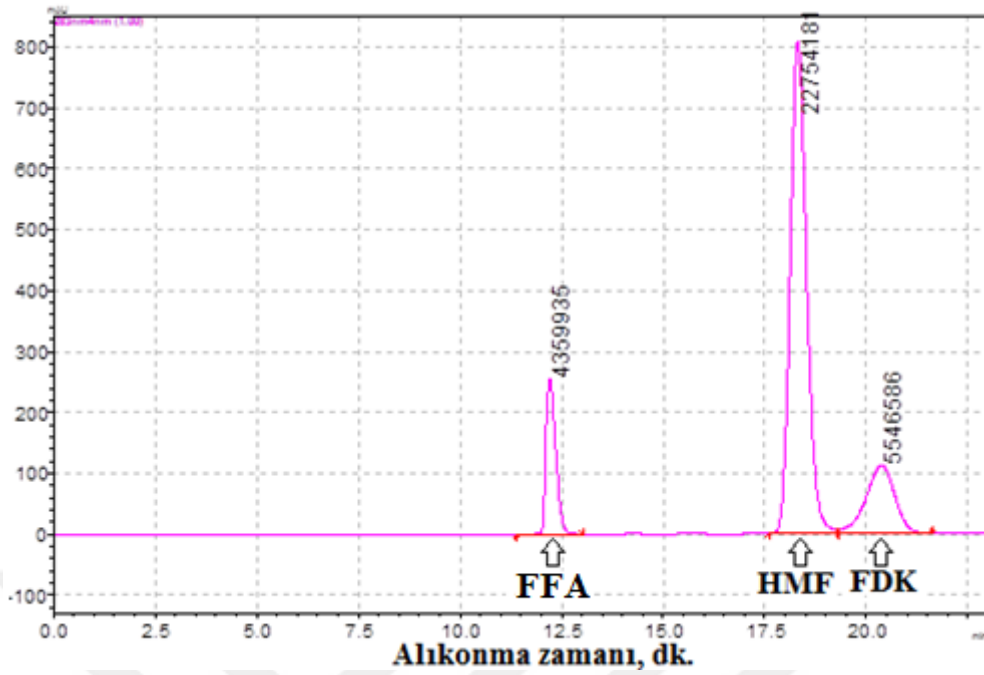
Hareketli faz	: %40 metanol - %60 su
Akış hızı	: 0,20 mL/dakika
Kolon	: Phenomenex Synergi 4µm Hydro-RP 80A
Dedektör	: SPD-M20A Photodiode Array Detector
Kolon sıcaklığı	: 40 °C

Şekil 3.1 HMF ve furandikarbaldehit (FDK) standartlarıyla hazırlanan çözeltiler için elde edilen HPLC kromatogramını göstermektedir. Kromatogramdan birbirinden iyi bir şekilde ayrılmış pikler, pik alanı değerleri ve alıkonma zamanları görülmektedir.



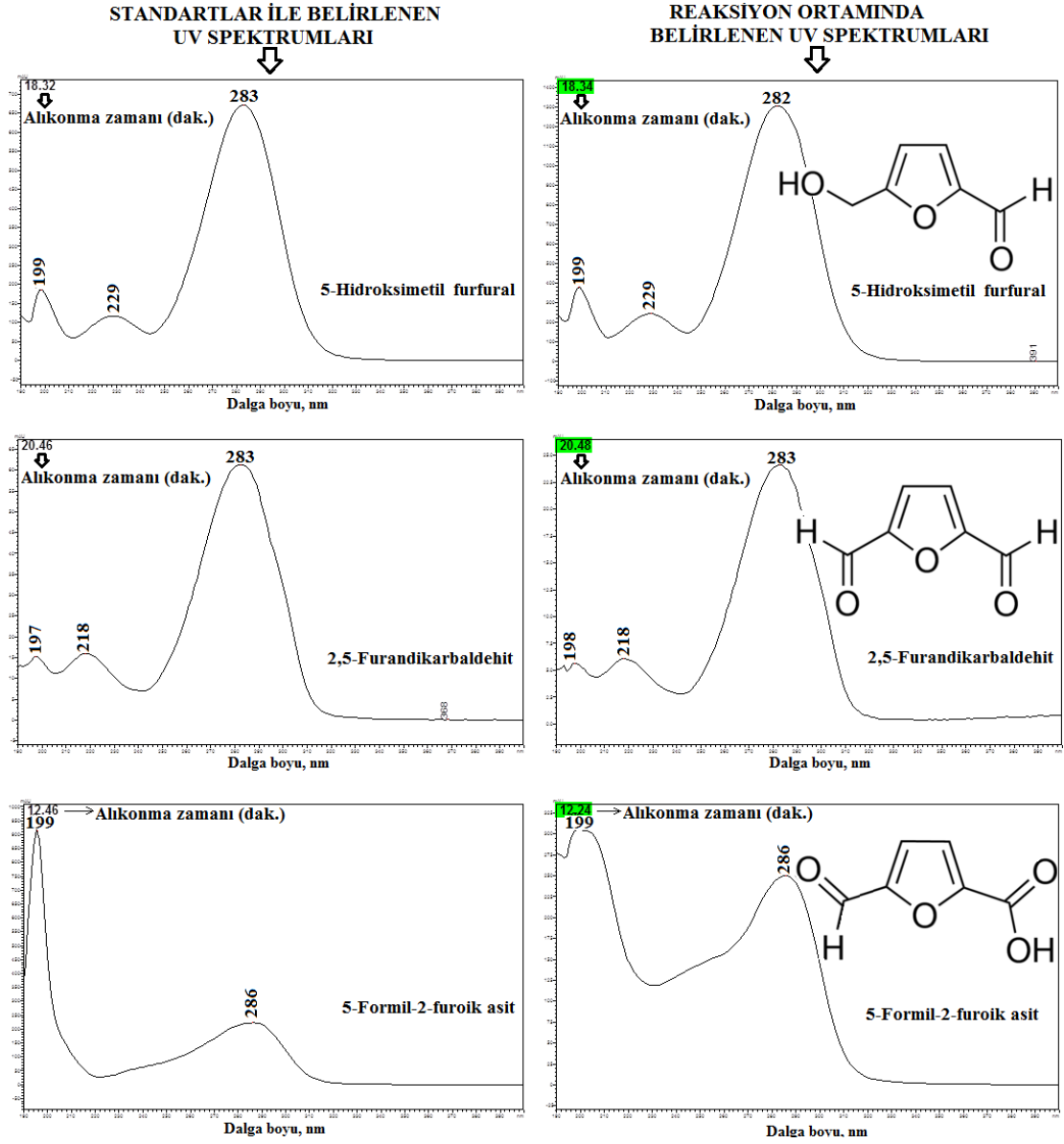
Şekil 3.1 HMF ve FDK standartlarıyla hazırlanan çözeltiler için elde edilen HPLC kromatogramı.

Şekil 3.2 Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k elektrodu ile FEK reaksiyon ortamında 180. dakikada alınan numuneye ait HPLC kromatogramını göstermektedir. Kromatogramda FFA, HMF ve FDK türlerine ait pikler, pik alanı değerleri ve alıkonma zamanları görülmektedir.



Şekil 3.2 Ti-NT500-1sa-Pt2-4k-büyük elektrot kullanıldığında FEK reaksiyon ortamından 180. dakikada alınan numuneye ait HPLC kromatogramı.

Şekil 3.3'te HMF, FDK ve FFA'nın standartlarıyla elde edilmiş (solda) ve FEK reaksiyon ortamındaki çözeltilerinden HPLC cihazının DAD dedektörü ile elde edilen UV spektrumları (sağda) karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, hem ilgili spektrumların elde edildiği alıkonma zamanları hem de spektrumların karakteristiklerinin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



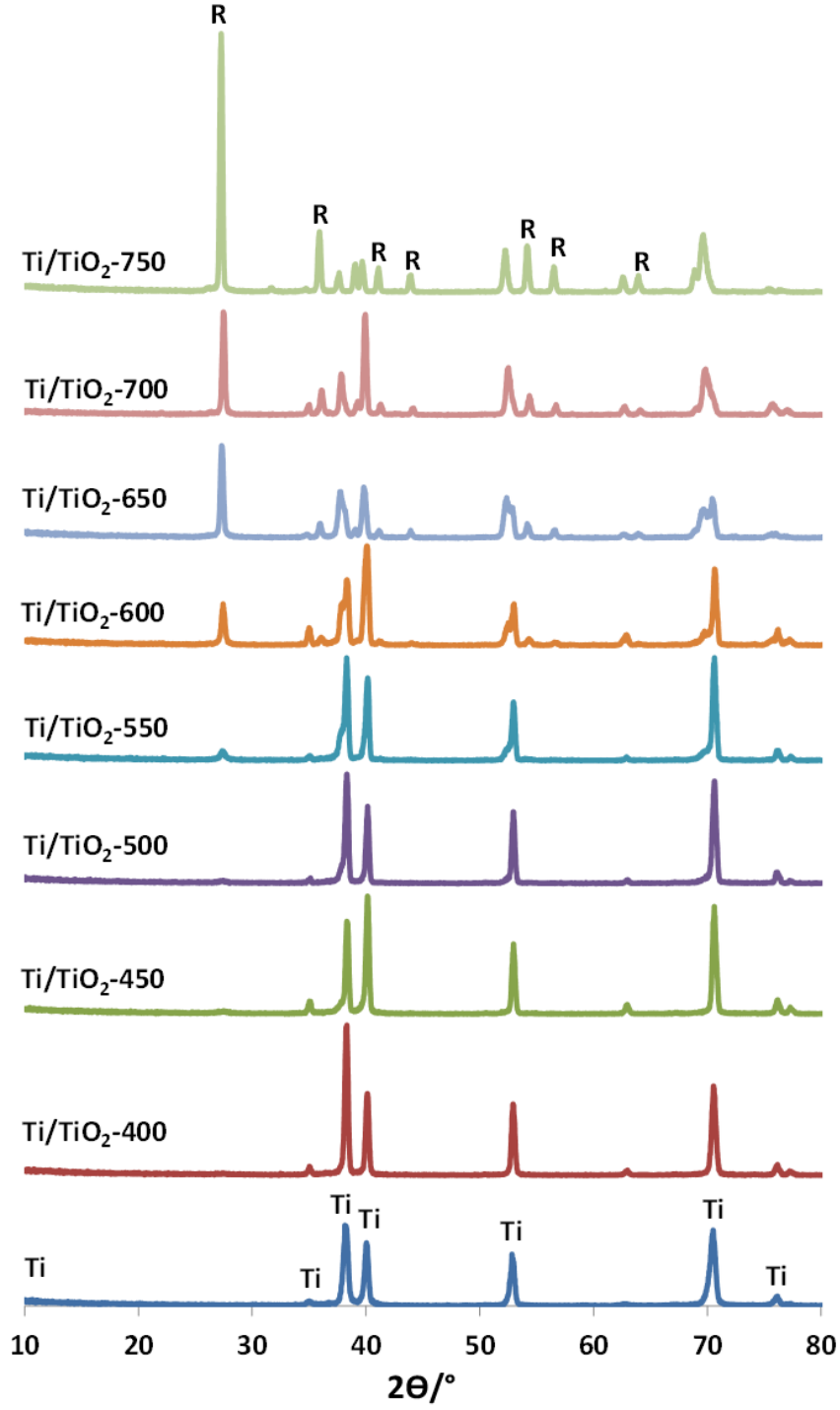
Şekil 3.3 HMF, FDK ve FFA'nın standart (solda) ve FEK reaksiyon ortamındaki (sağda) çözeltilerinden elde edilen UV spektrumları.

4. BULGULAR

4.1 TiO₂ Modifiye Elektrotların (Fotoanotların) Karakterizasyonu

4.1.1 Termal Yükseltgenmeyle Hazırlanmış TiO₂ Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

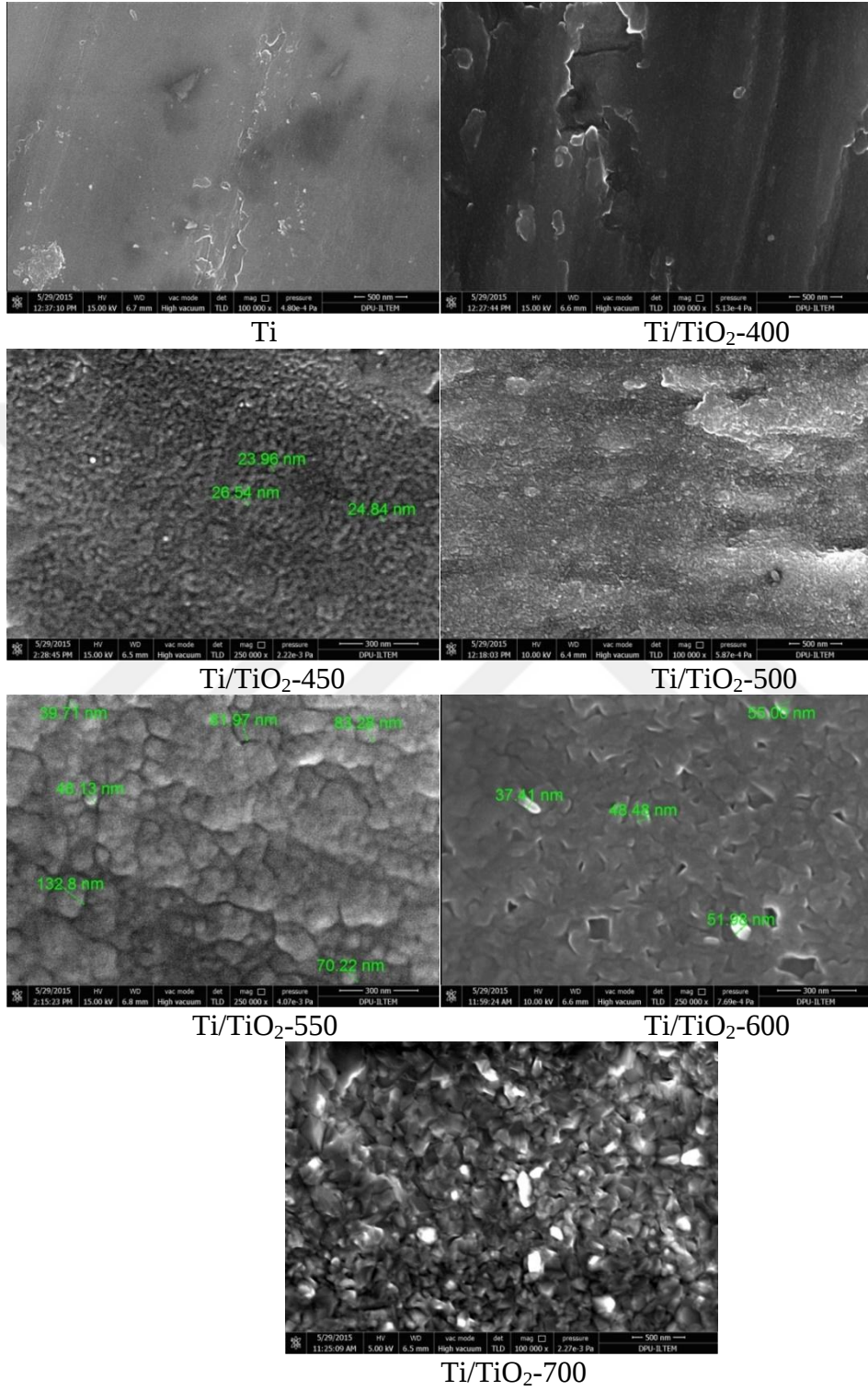
Şekil 4.1 Ti/TiO₂-X fotoanotlarının XRD difraktogramlarını göstermektedir. Titanyum levhadan elde edilen XRD difraktogramları da karşılaştırma amacıyla şekillere eklenmiştir. TiO₂'in allotropik kristal fazlarından olan rutil için pik değerleri; $2\theta = 27,5^\circ, 36,5^\circ, 41,0^\circ, 54,1^\circ$ ve $56,5^\circ$, anataz için pik değerleri $2\theta = 25,58^\circ, 38,08^\circ, 48,08^\circ$ ve $54,58^\circ$ (Yurdakal *et al.* 2013) ve yalnızca titanyum levhaya ait pik değerleri ise $2\theta = 34,95^\circ, 38,25^\circ, 40,05^\circ$ ve $52,90^\circ$ 'dir (Özcan *et al.* 2013). Ti levha yüzeyinde termal yükseltgenme ile ince bir film şeklinde TiO₂ ile kaplı elektrotlar (Ti/TiO₂-X) rutil fazdadır. Ayrıca Ti levha yüzeyinde TiO₂ oluşturmak için uygulanan sıcaklık arttırıldığında, Ti levhalar üzerindeki TiO₂ miktarı ve kristalinitesi arttığı için fotoanotlara ait XRD'lerde rutil faz piklerinin şiddeti artmaktadır. Şekil 4.1 incelendiğinde Ti/TiO₂-400, Ti/TiO₂-450 ve Ti/TiO₂-500 anotlarına ait rutil pikleri küçük iken, Ti/TiO₂-600'den Ti/TiO₂-750'ye doğru gidildikçe rutil pikleri daha büyük ve kristalinitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 Ti ve Ti/TiO₂-X elektrotların XRD difraktogramları. R: Rutil TiO₂; Ti: Titanyuma ait pikler.

Şekil 4.2’de Ti ve Ti/TiO₂-X elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Ti yüzeyinin düzgün ve pürüzsüz olduğu uygulanan sıcaklıklar arttıkça yüzeyin daha pürüzlü hale gelmeye başladığı görülmektedir. Ti/TiO₂-700 elektrotta bu

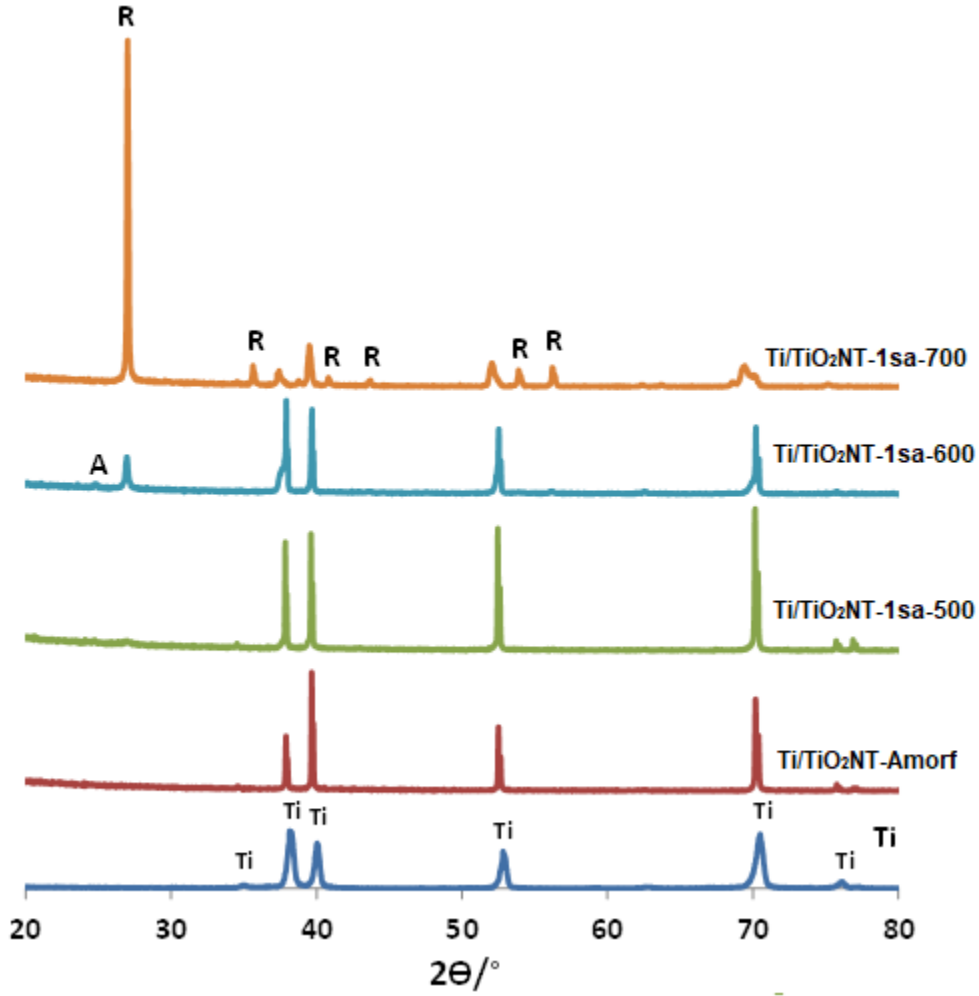
durum çok daha net olarak fark edilmektedir. Pürüzlülüğün artması yüzey alanını da artıracaktır.



Şekil 4.2 Ti ve Ti/TiO₂-X elektrotların SEM görüntüleri.

4.1.2 Nanotüp Yapısındaki TiO₂ Modifiye Elektrotlarının Karakterizasyonu

Ti/TiO₂NT-X elektrotlara ait XRD sonuçlarında da (Şekil 4.3) Ti/TiO₂-X elektrotlarındakine benzer bir durum söz konusudur. Yani nanotüp oluşumundan sonra termal yükseltgenme düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde, Ti levhalar üzerine biriken TiO₂ miktarlarının az olması sebebiyle rutil faza ait piklerin şiddeti az iken, sıcaklık yükseltildiğinde TiO₂ miktarının artmasıyla rutil piklerin şiddetleri de artmaktadır. Ayrıca Ti/TiO₂NT-X elektrotlara ait rutil piklerinin şiddeti Ti/TiO₂-X anotlara göre daha fazladır. Bu sonuç, Ti/TiO₂NT-X anotların Ti/TiO₂-X elektrotlara göre daha fazla kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum nanotüp yapısındaki TiO₂'nin ısı muamelede daha kolay etkilenmesi ile daha fazla kristalin yapıda olduğunu göstermektedir. Ti/TiO₂-X elektrotlarından farklı olarak Ti/TiO₂NT-1sa-500 ve Ti/TiO₂NT-1sa-600 anotlarının yapısında rutil faz ile birlikte çok düşük miktarlarda anataz faz da olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Ti ve Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotların XRD difraktogramları. R: Rutile TiO₂; T: Ti.

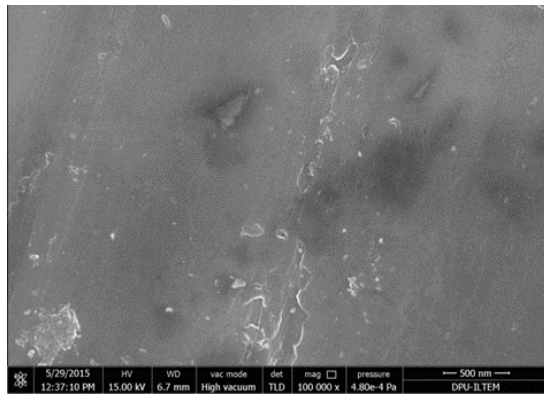
Hazırlanan elektrotların yüzeyinde oluşan TiO₂'lerin birincil parçacık boyutları Scherer eşitliği kullanılarak XRD'lerinden hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ti/TiO₂-400 elektrodunun ve titanyum levhanın XRD'leri yaklaşık aynı olduğu için Ti/TiO₂-400 elektrodunda TiO₂'e ait XRD pikleri belirgin olmadığından, birincil parçacık boyutları belirlenememiştir. Çizelgedeki sonuçlara göre, hem Ti/TiO₂NT-X hem de Ti/TiO₂-X-elektrotlara ait birincil parçacık boyutları termal yükseltgenme sıcaklığının artırılmasıyla artmaktadır. Ayrıca, Ti/TiO₂-X elektrotlarının birincil parçacık boyutları, Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotlarına göre daha düşüktür. Örneğin ısı muamele sıcaklığının 500 °C'den 700 °C'ye yükseltilmesiyle, birincil parçacık boyutları Ti/TiO₂-X elektrotları için 17 nm'den 31 nm'ye artarken, Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotları için 26 nm'den 67 nm'ye artmıştır. Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotlarının pik

şiddeti ve birincil parçacık boyutları değerlerinin yüksek olması da Ti/TiO₂-X elektrotlarından daha fazla kristal faza sahip olduğunun bir başka göstergesidir.

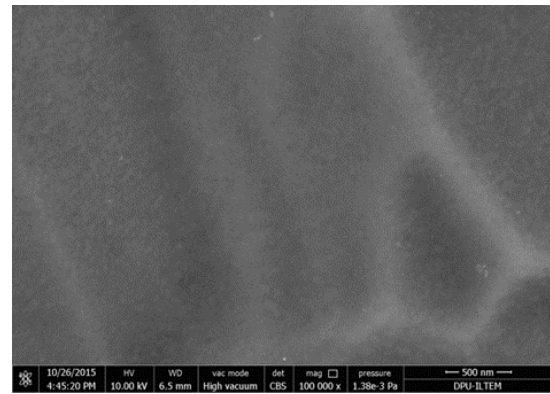
Çizelge 4.1 Ti/TiO₂-X ve Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotlarının birincil parçacık boyutları.

Fotoanot Türü	Birincil parçacık boyutu (nm)	
	Rutil	Anataz
Ti/TiO ₂ -450	13	-
Ti/TiO ₂ -500	17	-
Ti/TiO ₂ -550	21	-
Ti/TiO ₂ -600	26	-
Ti/TiO ₂ -650	29	-
Ti/TiO ₂ -700	31	-
Ti/TiO ₂ -750	31	-
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	26	56
Ti/TiO ₂ NT-1sa-600	48	44
Ti/TiO ₂ NT-1sa-700	67	-

Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotlar hazırlanırken anodik yükseltgenmeden önce %10 HF, % 40 HNO₃ ve % 50 su içeren çözeltide 30 saniye bekletilmiştir. Anodik yükseltgenmeyle nanotüp yapısında TiO₂ eldesine ait bazı makalelerde rastladığımız bu işlemin Ti yüzeyini daha da pürüzsüz hale getirdiğini Şekil 4.4'teki SEM görüntülerini incelediğimizde fark etmekteyiz (Wang *et al.* 2009).



Ti

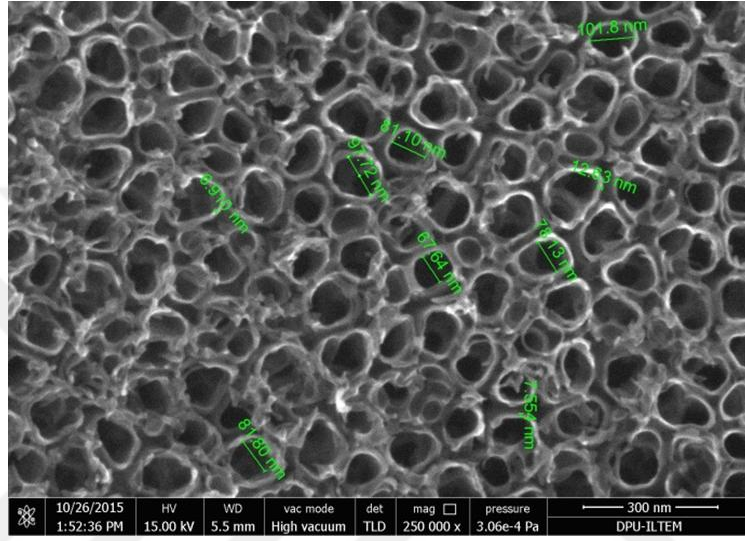


Ti-HF/HNO₃

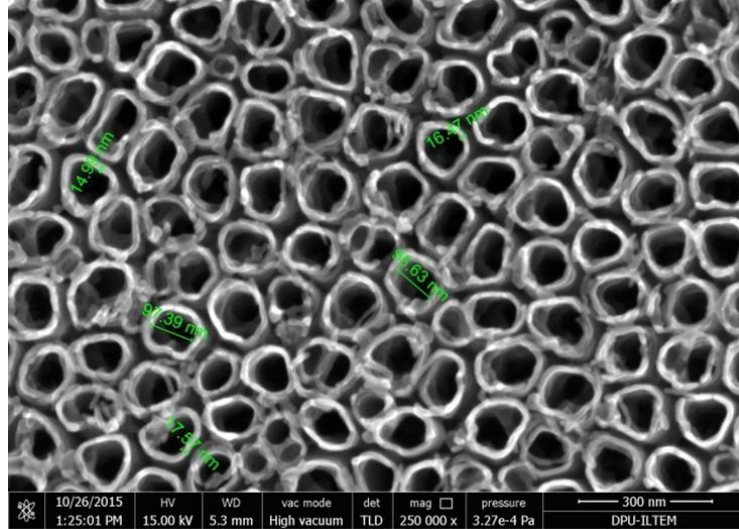
Şekil 4.4 Ti ve Ti-HF/HNO₃ elektrotların SEM görüntüleri.

Şekil 4.5'te anodik yükseltgenme ile 0,15 M HF sulu çözeltisinde elde edilmiş Ti/TiO₂NT-1sa-amorf ve Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir.

SEM görüntülerinden, Ti/TiO₂NT-1sa-amorf yüzeyindeki nanotüplerin çaplarının 80-100 nm arasında olduğu çeper kalınlıklarının ise 7-13 nm arasında değiştiği, Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot yüzeyindeki nanotüplerin çaplarının 80-100 nm arasında olduğu çeper kalınlıklarının ise 10-17 nm arasında değiştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca nanotüplerin birbirinden bağımsız oldukları, çeperlerinin temas etmedikleri ve nanotüplerin aralarında da bir boşluğa sahip oldukları görüntülerden anlaşılmaktadır.



Ti/TiO₂NT-1sa-amorf

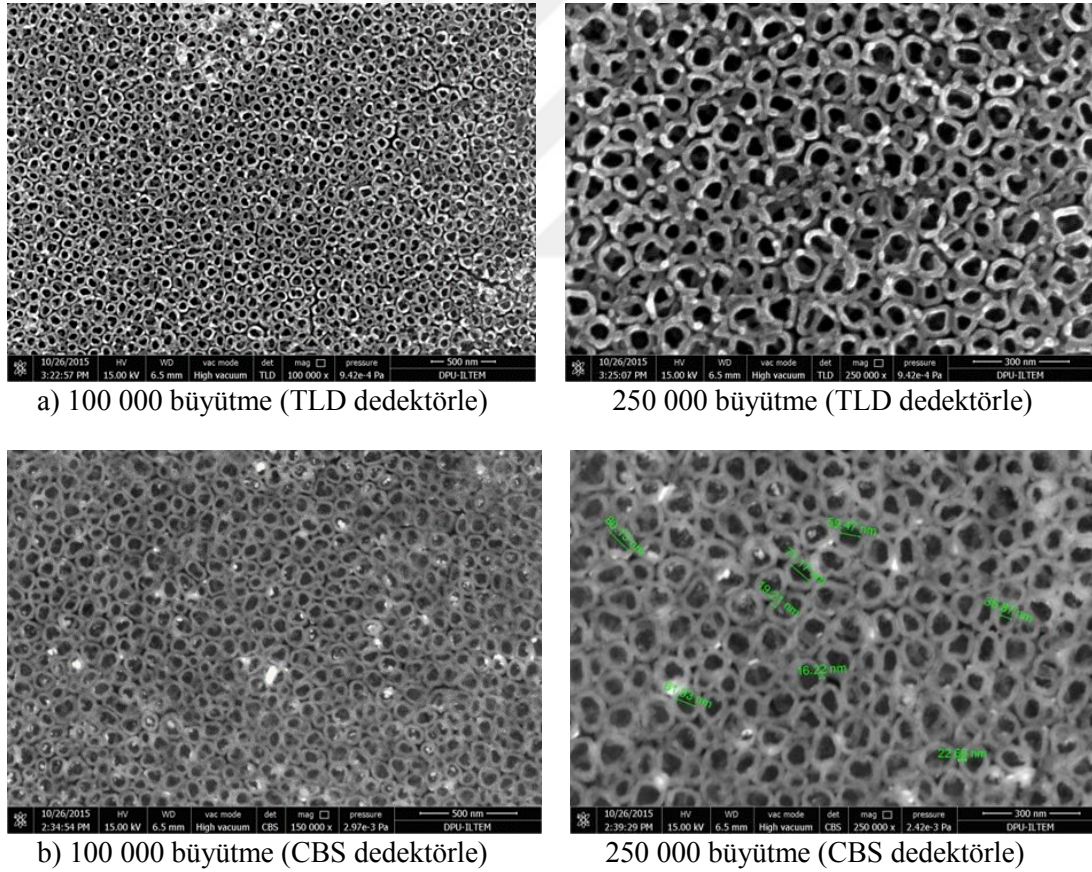


Ti/TiO₂NT-1sa-500

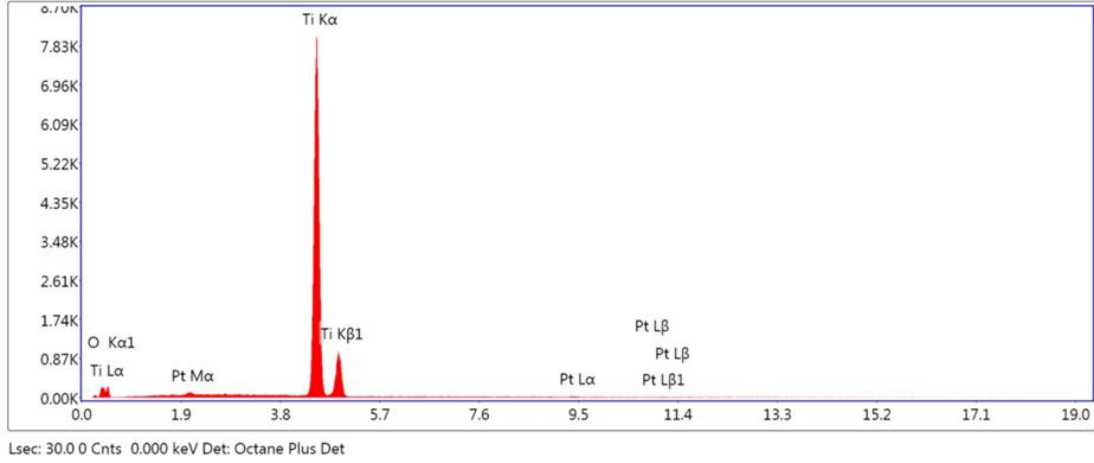
Şekil 4.5 Ti/TiO₂NT-1sa-amorf ve Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrotların SEM görüntüleri.

4.1.3 Pt Nanoparçacık Katkılı Nanotüp Yapısındaki TiO₂ Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

Şekil 4.6a ve 4.6b Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4K nin TLD ve CBS dedektörle elde edilmiş SEM görüntülerini ve EDAX spektrumu göstermektedir. TLD dedektörle elde edilen görüntüler nanotüp yapısını oldukça net bir şekilde farklı büyütmelerde göstermektedir. Şekil 4.6a’da bazı bölgelerde bir araya gelmiş Pt nanoparçacık yapılarını görmekteyiz. CBS dedektör birbirinden farklı yapıların daha net olarak görülmesini sağlamaktadır ve bu dedektör ile elde edilen görüntülerde Pt nanoparçacıkların (beyaza yakın daha açık renkli bölgeler) dağılımı ve boyutları daha net olarak fark edilmektedir. Ayrıca yapılan EDAX ölçümleri sonucu Pt’ne ait piklerin varlığı nedeniyle, yapıya Pt nanoparçacıkların katkılандığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.7c).



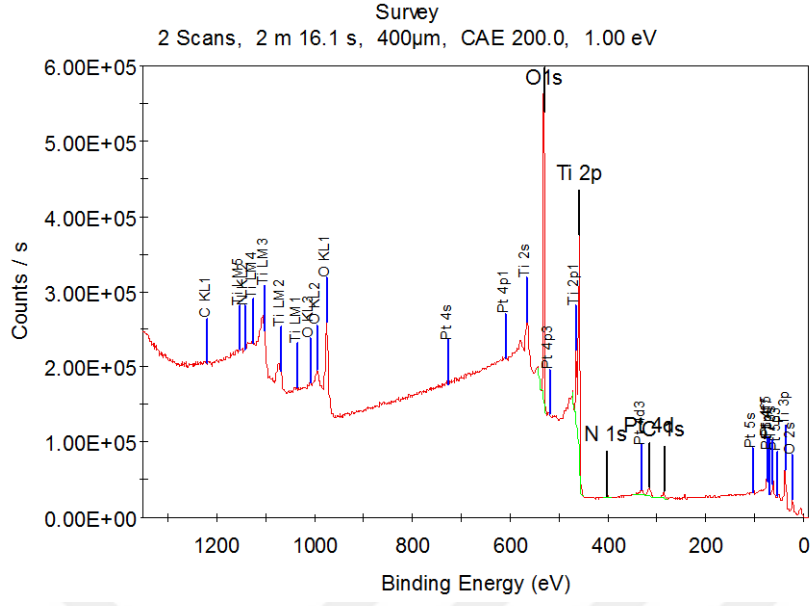
Şekil 4.6 Ti/TiO₂NT-1sa-Pt2-4K’nin TLD (a) ve CBS (b) dedektörle elde edilmiş SEM görüntüleri ve EDAX spektrumu (c).



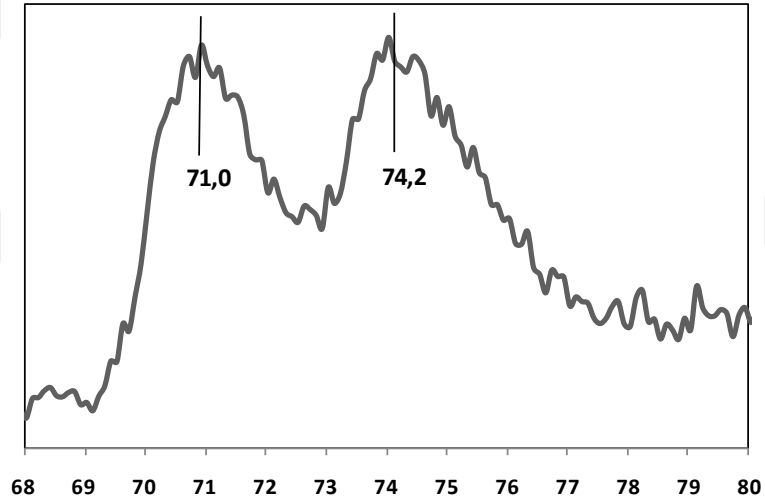
c)

Şekil 4.6 (Devam) Ti/TiO₂NT-1sa-Pt2-4K'nin TLD (a) ve CBS (b) dedektörle elde edilmiş SEM görüntüleri ve EDAX spektrumu (c).

Şekil 4.7 Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-3k elektroduna ait XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekilde hem geniş bir bölgede alınmış genel bir spektrum (Şekil 4.7a) hem de Pt'nin 4f_{5/2} (71,0 eV) ve 4f_{7/2} (74,2 eV) orbitallerine ait daha dar bir bölgede alınmış spektrum görülmektedir (Şekil 4.7b). Tüm bağlanma enerjisi değerleri, C 1s'in 284,6 eV'taki değeri referans alınarak düzenlenmiştir. Genel spektrumda Ti, O ve Pt'ne ait pek çok pik görülmektedir. Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-3k elektrodu için 68-80 eV arasında elde edilen pikler Pt'nin 4f_{5/2} (71,0 eV) ve 4f_{7/2} (74,2 eV) orbitallerine ait bağlanma enerjileridir. Bu değerler nanotüp yapıdaki TiO₂ yüzeyine fotoindirgenme ile katkılanan Pt'nin elementel halde (Pt⁰) olduğunun kanıtıdır (Shiraishi *et al.* 2014).



(a)



(b)

Şekil 4.7 Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-3k fotoanodunun genel (a) ve bu elektrottaki Pt'nin 4f_{5/2} (71,0 eV) ve 4f_{7/2} (74,2 eV) orbitallerine ait (b) XPS spektrumları.

4.2 5-(Hidroksimetil)-2-Furaldehit'in Fotoelektrokimyasal Yükseltgenmesi

4.2.1 Termal Yükseltgenme ile Elde Edilen Elektrotlarla HMF'nin Fotoelektrokimyasal Yükseltgenmesi

(HMF)'nin fotoelektrokatalitik, fotokatalitik ve elektrokatalitik deneylerinde ana ürün 2,5-furandikarbaldehit (FDK) bileşiğidir. FEK deneylere ait veriler ve sonuçlar çizelgelerde verilmiştir.

Ti/TiO₂-500 elektrot ile optimum gerilim değerini bulmak için 0,0 V ile 1,50 V arasındaki farklı gerilim değerlerinde FEK yükseltgenme gerçekleştirilmiştir. 3 saat reaksiyon süresi için % dönüşüm ve % 10 dönüşüm için elde edilen % seçicilik değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Makul bir dönüşüme (% 12) ve en yüksek seçiciliğe 0,50 V'ta ulaşılmıştır. Bu nedenle sonraki deneylerin 0,50 V gerilimde gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.2 Ti/TiO₂-500 kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin farklı gerilimlerde FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi pH=5).

Katalizör (Fotoanot)	Uygulanan gerilim (V)	3 saat için Dönüşüm (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için gerekli reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO ₂ -500	0,00	3	-	-
Ti/TiO ₂ -500	0,25	8	34	220
Ti/TiO₂-500	0,50	12	30	150
Ti/TiO ₂ -500	0,75	12	21	145
Ti/TiO ₂ -500	1,00	13	16	130
Ti/TiO ₂ -500	1,25	14	26	125
Ti/TiO ₂ -500	1,50	14	30	125

Ardından Ti/TiO₂-500 elektrot ile 0,50 V'ta farklı pH değerlerinde FEK olarak HMF FDK'ya yükseltgenmiştir. Çizelge 4.3'de verilen sonuçlar incelendiğinde en iyi sonuçlar pH 5'te elde edilmiştir. Bu pH değeri 0,5 mM HMF ve 50 mM Na₂SO₄ içeren sistemin kendi pH değeridir. Buradan sistemin performansını iyileştirmek için farklı bir pH değerinde çalışılmasına gerek olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 Ti/TiO₂-500 elektrot kullanılarak FEK yöntemi ile 0,50 V gerilimde HMF'nin farklı pH'larda FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi).

Fotoanot	pH	3 saat için Dönüşüm (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO ₂ -500	3	19	12	95
Ti/TiO ₂ -500	5	12	30	150
Ti/TiO ₂ -500	9	10	9	185
Ti/TiO ₂ -500	11	4	-	-

Bir sonraki aşamada ise termal yükseltgenme yöntemi ile farklı sıcaklıklarda (400, 450, 550, 600, 650, 700 ve 750 °C) Ti/TiO₂-X elektrotlar hazırlanmış ve HMF'nin FEK olarak FDK'ya yükseltgenmesindeki performansları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te görülmektedir. Çizelge 4.4 incelendiğinde 400 ile 750 °C arasında hazırlanan elektrotlar kıyaslandığında, en yüksek dönüşüm değeri Ti/TiO₂-650 ile % 15 olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla beraber Ti/TiO₂-650 ile elde edilen seçicilik değeri %23 gibi düşük bir değerdir. Ti/TiO₂-750 elektrot ile dönüşüm % 1,2 gibi çok küçük bir değerdir. Özellikle 750 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen fotoanotlar kullanıldığında HMF'nin fotoelektrokimyasal olarak FDK'ya çok az dönüşeceği anlaşılmıştır. 750 °C gibi yüksek sıcaklıkta elektrot aktivitesini kaybetmektedir. Muhtemelen bu durum sinterlenme ile TiO₂'lerin yüzey alanının azalması ve TiO₂ yüzeyindeki hidroksil gruplarının kaybolması sebebiyledir. Sonuçlar Ti/TiO₂-500 elektrodun dönüşüm, seçicilik ve reaksiyon süresinin kısalığı açısından değerlendirildiğinde en uygun elektrot olduğunu göstermektedir. Ayrıca FK ve EK olarak Ti/TiO₂-500 ile gerçekleştirilen deneylerde çok düşük bir dönüşüm olduğu da belirlenmiş olup FEK yöntemin sinerjik etkinliği açıkça anlaşılmaktadır.

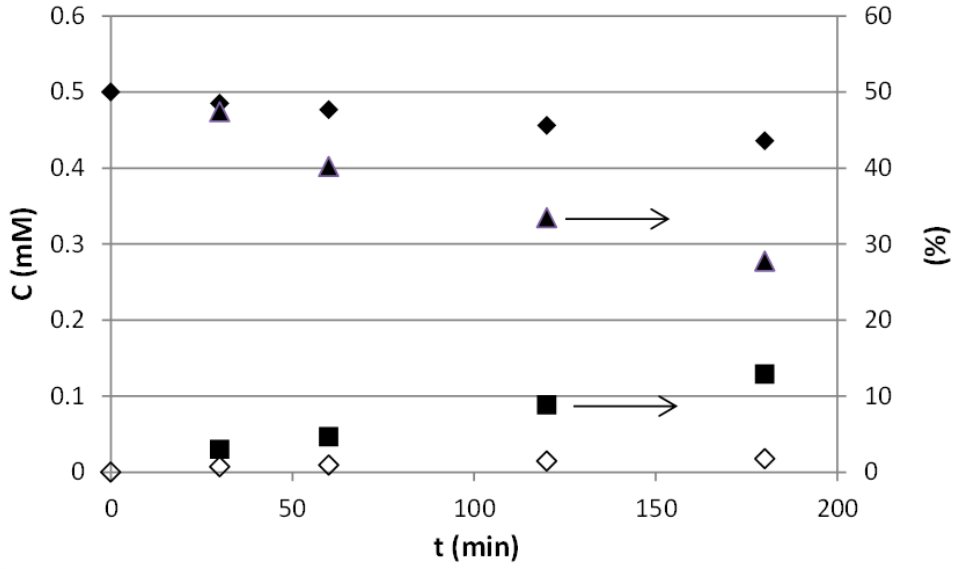
Çizelge 4.4 Ti/TiO₂-X elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi, pH=5, Gerilim: 0,5V).

Katalizör (Fotoanot)	3 sat için Dönüşüm (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO ₂ -500 (FK)	<1	-	-
Ti/TiO ₂ -500 (EK)	Çok düşük	-	-
Ti/TiO ₂ -400	13	20	135
Ti/TiO ₂ -450	13	27	140
Ti/TiO₂-500	12	30	150
Ti/TiO ₂ -550	10	25	180
Ti/TiO ₂ -600	11	29	160
Ti/TiO ₂ -650	15	23	95
Ti/TiO ₂ -700	11	29	165
Ti/TiO ₂ -750	1,2	-	-

FK: Fotokatalitik

EK: Elektrokatalitik

Şekil 4.8 Ti/TiO₂-500 fotoanoduyla 0,50 V gerilimde fotoelektrokatalitik olarak yürütülen HMF'nin FDK'ya yükseltgenme sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.8'de ayrıca dönüşüm ve seçicilik değerleri de (sağ ordinatta) verilmiştir. Zamanla HMF miktarı azalırken, FDK miktarı ve dönüşüm değerleri artmaktadır. FDK'ya seçicilik değeri ise dönüşüm arttıkça azalmaktadır. Bu durum oluşan FDK'nın tekrar yükseltgenmesinden ve FDK miktarının artması ile reaksiyona girme olasılığının artmasından kaynaklanmaktadır. Öyle ki ilk yarım saatte % 50'ye yakın olan seçicilik değeri 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda %30'un altına düşmüştür.



Şekil 4.8 Ti/TiO₂-500 ile 0,50 V gerilimde yürütülen HMF'nin fotoelektrokatalitik olarak FDK'ya yükseltgenme sonuçları. HMF (◆) ve FDK (◇) sol tarafta ve seçicilik (▲) ve dönüşüm (■) değerleri sağ taraftadır.

Bunun yanında, Ti/TiO₂-500 elektrot kullanılarak (0,50 V'ta) HMF'nin fotoelektrokatalitik olarak FDK'ya yükseltgenmesine ait Toplam Organik Karbon (TOC) ölçümleri yapılmış ve bu reaksiyon sırasında CO₂'ye dönüşümün olmadığı tespit edilmiştir.

4.2.2 Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında Elde Edilen Elektrotlarla HMF'nin Fotoelektrokimyasal Yükseltgenmesi

Ti levha yüzeyinde termal yükseltgenme ile hazırlanan elektrotlar (Ti/TiO₂-X) ile HMF'nin fotoelektrokimyasal olarak FDK'ya yükseltgenmesinde seçicilik %30 değerine kadar yükseltilmişti. Bununla beraber dönüşüm değerinin daha da yükseltilmesi verimi arttıracaktır. Bu amaçla önce anodik yükseltgenme yöntemi kullanılarak Ti levha yüzeyinde nanotüp yapısında TiO₂ oluşturulup sonra farklı sıcaklıklarda termal olarak yükseltgenen elektrotlar (Ti/TiO₂NT-1sa-X) denenmiştir. Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotlar ile 0,50 V gerilimde (daha önceki çalışmadan elde edilen optimum gerilim) elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Dönüşüm değerleri incelendiğinde termal yükseltgenme ile elde edilen Ti/TiO₂-X elektrotlara kıyasla dönüşüm değerlerinde dikkate değer artış olduğu gözükmemektedir. Bununla beraber

dönüşüm değerleri yükseldikçe seçicilik azalmaktadır. Nanotüp yapısında elde edilen elektrotlar daha etkin bir şekilde yükseltgenme sağlayıp daha hızlı reaksiyona girmektedirler. Bu nedenle de seçici davranmamaktadırlar. Örneğin Ti/TiO₂NT-1sa-400 ve Ti/TiO₂NT-1sa-600 gibi %60'ın üzerinde dönüşüm elde edilen elektrotların FDK'ya dönüşümünde seçicilik % 11 ve altındadır. Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrotlar arasında makul bir dönüşüm ve seçiciliğe Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrodu ile ulaşılmıştır.

Çizelge 4.5 Ti/TiO₂NT-1sa-X elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi pH=5, gerilim: 0,5V).

Katalizör (Fotoanot)	3 saat için Dönüşüm (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO ₂ NT-1sa-amorf	3,0	-	-
Ti/TiO ₂ NT-1sa-400	58	13	25
Ti/TiO ₂ NT-1sa-450	18	26	90
Ti/TiO₂NT-1sa-500	21	30	75
Ti/TiO ₂ NT-1sa-550	44	10	30
Ti/TiO ₂ NT-1sa-600	60	11	20
Ti/TiO ₂ NT-1sa-650	27	12	55
Ti/TiO ₂ NT-1sa-700	17	26	110
Ti/TiO ₂ NT-1sa-750	3	-	-

Sonraki aşamada Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot kullanıldığında FEK yükseltgenmeye uygulanan gerilimin etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'de verilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki 0,50 V tan 1,50 V'a kadar gerilim arttırıldıkça dönüşüm bir miktar artmakta ancak bu sefer de seçicilik değerinde azalma meydana gelmektedir. Bu nedenle 0,50 V gerilim değeri tercih edilmiştir.

Çizelge 4.6 Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin FDK'ya farklı gerilimlerde yükseltgenmesi ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi, pH=5).

Katalizör (Fotoanot)	Uygulanan gerilim (V)	3 saat için Dönüşüm (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO₂NT-1sa-500	0,50	21	30	75
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	0,75	21	25	76
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	1,00	22	26	75
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	1,25	22	26	73
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	1,50	23	23	63

Nanotüp yapısında elde edilen TiO₂'nin tüp uzunluğu FEK performansına etki edecek faktörlerden biridir. Nanotüplerin uzunluğu ise, anodik yükseltgenme sırasında uygulanan gerilimin ne kadar süreyle uygulandığına bağlıdır. Dolayısıyla farklı anodik yükseltgenme sürelerinde elde edilen ve 500 °C'de termal yükseltgenme ile hazırlanan elektrotlar (Ti/TiO₂NT-Ysa-500) kullanılmış ve HMF'nin FEK olarak FDK'ya yükseltgenmesinde nanotüp uzunluğunun dönüşüm ve seçiciliğe etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.7'de verilen sonuçlar incelendiğinde daha uzun sürede elde edilen elektrotların dönüşümü arttırdığı görülmekte ancak seçicilik değeri oldukça düşmektedir.

Ayrıca nanotüp eldesinin başka bir elektrolit ortamında gerçekleştirilmesinin de sonuçları etkileyebileceği düşünülmüştür. Bunu test etmek için sulu elektrolit ortamı yerine etilen glikollü elektrolit ortamında 6 saat anodik yükseltgenme ile elde edilen Ti/TiO₂EGNT-6sa-500 elektrodu kullanılmıştır. % 100 dönüşüme 3. saatte ulaşılmış ve bu süre sonunda seçicilik gözlenmemiştir. Buradan anlaşılmaktadır ki daha uzun süreyle elde edilen nanotüp yapısındaki elektrotlar fotoelektrokimyasal yükseltgenmeyi kontrol edilemeyecek bir hıza ulaştırmakta ve seçiciliği çok düşürmektedir. Bu yöntemle elde edilen elektrotlar kullanılarak çok kısa sürelerde zararlı bileşiklerin fotoelektrokimyasal olarak zararsız türlere dönüştürülmesinin mümkün olacağı görülmektedir. Elde edilen veriler farklı çalışmalarda da etkin olarak kullanılabilir elektrotlar elde ettiğimizi göstermektedir.

Çizelge 4.7 Ti/TiO₂NT-Ysa-500 elektrotları kullanılarak FEK yöntemi ile HMF'nin 0,50 V gerilimde FDK'ya yükseltgenmesi ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi, pH=5).

Fotoanot	3 saat için Dönüşüm (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO₂NT-1sa-500	21	30	75
Ti/TiO ₂ NT-1,5sa-500	60	14	24
Ti/TiO ₂ NT-2sa-500	79	12	17
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	79	11	26
Ti/TiO ₂ NT-6sa-500	82	7	18

Ti/TiO₂NT-X elektrotların seçiciliğini daha da artırmak için Pt nanoparçıkların bu elektrotlara katkılanması yoluna gidilmiştir. Bölüm 3.2.3.1'de belirtilen 1. yöntem kullanılarak Pt nanoparçacıklar Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot yüzeyine katkılanmış ve bu elektrotlar ile farklı gerilimler için denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle elde edilen Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt1 elektrodu kullanıldığında dönüşüm değerlerinde bir iyileşme gerçekleşmese bile 3 saatlik reaksiyon süresi için şu ana kadar elde edilen en yüksek seçicilik değerine (% 43) ulaşılmıştır (Çizelge 4.8). Böylece nanotüp yapısında elde edilen TiO₂ elektrotlara Pt nanoparçacık katkılamanın FEK yönteminde seçicilik değerini dikkate değer bir şekilde arttırdığı gözlenmiştir. Ancak bu işlemde nanoparçacık katkılama eşzamanlı olarak çözelti içinde gerçekleşmekte ve işlem sırasında kullanılan ve pahalı olan Pt tuzlarından fazlaca kullanılması gerekmektedir. Bu hususlar göz önünde bulundurulduğunda farklı bir yöntem uygulanarak Pt nanoparçacık katkılama kararı verilmiştir. Böylece Pt nanoparçacık katkılama yönteminin FEK yükseltgenme performansına etkisi de incelenmiştir.

Çizelge 4.8 Ti/TiO₂NT-X-Pt1 elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin farklı gerilimlerde FDK'ya yükseltgenmesi. ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi, pH=5)

Fotoanot	Uygulanan gerilim (V)	3 saat için Dönüşüm (%)	3 saat için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için seçicilik (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt1	0,25	10	43	43	215
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt1	0,50	14	42	45	119
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt1	1,00	12	35	34	150

Ti/TiO₂NT-X elektrotlara Pt katkılama yöntemi değiştirildiğinde performansın nasıl etkileneceğini belirlemek için bu elektrotların yüzeyleri Pt nanoparçacıklar ile bölüm 3.2.3.2'de belirtilen 2. yöntem kullanılarak katkılanmıştır. Çizelge 4.9'da Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-Ykat elektrotlar ile 0,50 V'ta FEK olarak FDK'ya dönüşüm değerleri görülmektedir. Çizelge incelendiğinde, dönüşümün %59 gibi oldukça yüksek bir değere çıktığı görülmektedir. Pt katkılama miktarı arttıkça (1k'dan 4k'ya) seçicilikte bir miktar iyileşme sağlanabildiği de tespit edilmiştir. Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-Ykat fotoanotlarını Ti/TiO₂-X, Ti/TiO₂NT-1sa-X ve Ti/TiO₂NT-1sa-X-Pt1 elektrotları ile kıyasladığımızda HMF'nin FDK'ya dönüşümünde en yüksek değerlere Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-Ykat fotoanotları ile ulaşıldığı görülmektedir. 3 saatlik reaksiyon süresi için seçicilik değeri %20'ler civarındadır. Böylelikle %50'ler gibi oldukça iyi dönüşüm değerlerinde %20'nin üzerinde bir seçicilik değerine ulaşılmıştır. Ayrıca %10'luk dönüşüm değerleri için elde edilen seçiciliklerin %40'a varan seviyelerde olduğu da görülmektedir. Bu fotoanotlar ile FDK'nın yanında FFA'nın da elde edilmesi bir diğer önemli noktadır. Çizelge 4.9'dan, FFA'nın %10 dönüşümü için elde edilen seçicilik değerlerinin Pt katkılama miktarı arttıkça %9'dan %19'a arttığı görülmektedir. FFA için en yüksek seçicilik Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k kullanıldığında elde edilmiştir (%19).

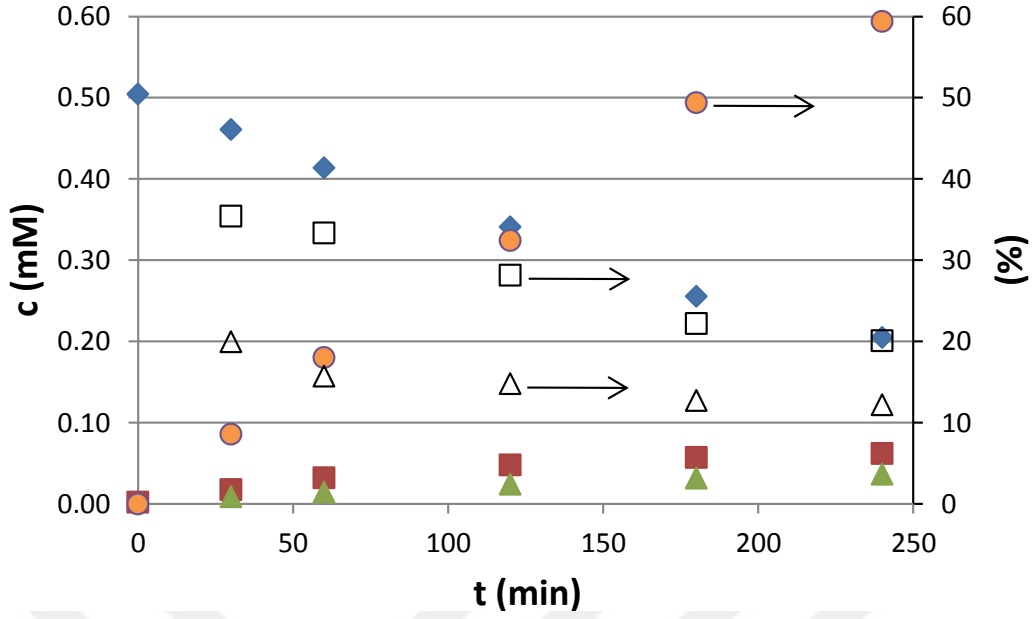
Çizelge 4.9 Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-Yk elektrot kullanılarak FEK yöntem ile HMF'nin 0,50 V gerilimde FDK ve FFA yükseltgenmesi. ([HMF]₀: 0,5 mM, elektrolit: 50 mM Na₂SO₄ sulu çözeltisi, pH=5)

Fotoanot	3 saat için dönüşüm (%)	3 saat için FDK seçiciliği (%)	% 10 dönüşüm için FDK seçiciliği (%)	% 10 dönüşüm için FFA seçiciliği (%)	%10 dönüşüm için reaksiyon süresi (dak.)
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-1k	59	15	40	9	32
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-2k	52	21	40	10	33
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-3k	45	20	38	10	35
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-4k	49	22	34	19	34
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-4k (FK)	çok düşük	-	-	-	-
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500-Pt2-4k (EK)	çok düşük	-	-	-	-

FK: Fotokatalitik

EK: Elektrokatalitik

Şekil 4.9'da, FEK yöntemle, Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k elektrodu ile yürütülen tepkimede, HMF ve FDK derişimleri, HMF'nin dönüşümü ve FDK'nın seçiciliğinin zamanla değişimi görülmektedir. FDK ve FFA seçicilik değerleri, muhtemelen bu ürünlerin aşırı yükseltgenmesi nedeniyle reaksiyon süresi arttıkça azalır. %10 dönüşüm değerinde FDK ve FFA için seçicilik sırasıyla %34 ve %19 iken %60 dönüşüm için sırasıyla %19 ve %12 dir.

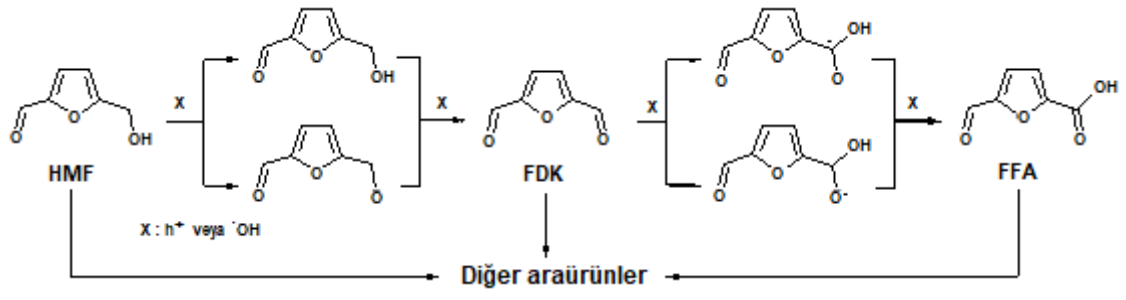


Şekil. 4.9 Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k ile 0,5 V'ta yürütülen HMF'nin FEK olarak FDK ve FFA'ya yükseltgenme sonuçları. HMF (♦), FDK (■) ve FFA (▲) derişim değerleri solda, FDK seçiciliği (□), FFA seçiciliği (Δ) ve dönüşüm (●) değerleri sağ taraftadır.

Ti/TiO₂-500, Ti/TiO₂NT-1sa-500 ve Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k elektrotlar kullanılarak HMF için fotoelektrokimyasal (0,50 V'ta) ve fotokimyasal yükseltgenme deneylerinde TOC ölçümleri yapılmış ve sonuçlar bu reaksiyonlar sırasında CO₂'ye dönüşümün ihmal edilecek kadar az olduğunu göstermiştir.

HMF'nin FDK ve FFA'ya yükseltgenmesi için varsayılan mekanizma Şekil 4.10'da gösterilmektedir. İlk adım olarak h⁺ veya OH• HMF ile etkileşerek FDK oluşur. Takiben FDK'nın da benzer şekilde yükseltgenmesi ile FFA elde edilmektedir. Çoğu halka parçalanmasıyla oluşan diğer araürünler HMF, FDK veya FFA'nın aşırı yükseltgenmesi ile oluşur.

Platinin varlığı, platin katkılanmayan fotoanotlara göre daha yüksek sonuç vermiş hem dönüşüm hem de seçicilik için faydalı olmuştur. Böylece FFA'dan önemli miktarda üretilmiştir. Yüksek aktivite muhtemelen Pt nanoparçacıklarının elektron süpürücü etkisi ile h⁺ ve elektronlar arasında rekombinasyon hızını düşürmesi ile sağlanmıştır. Daha az rekombine olan h⁺ ve elektronlar daha fazla radikal üreterek, tepkime hızını arttırmıştır.



Şekil 4.10 HMF'nin FDK ve FFA'ya oksidasyonu için varsayılan mekanizma.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

TiO₂'nin katalizör olarak kullanıldığı fotokatalitik (FK) veya fotoelektrokatalitik (FEK) sentez çalışmalarının çok büyük bir kısmı, suda kabul edilebilir bir seçicilik göstermediğinden organik çözücüler içinde yürütülmektedir. Dolayısıyla çözücü olarak suyun ve yükseltgen olarak suda çözünmüş oksijenin kullanımı organik sentezlerin çevre dostu koşullarda yapılması açısından önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasının çıkış noktası bu bakış açısı olmuştur. Fotokataliz ve elektrokataliz yöntemlerinin birlikteliğinden oluşan FEK yöntem tercih edilerek sulu çözeltelerde performansın artırılması amaçlanmıştır. Termal yükseltgenme ve anodik oksidasyon yöntemleri ile üretilen TiO₂ modifiye elektrotlar (fotoanotlar) FEK çalışmalarda kullanılmış ve 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit (HMF) molekülünün önemli yükseltgenme ürünlerine dönüşümü HPLC ile takip edilerek elektrotların etkinlikleri incelenmiştir. Farklı yöntemler ile elde edilen fotoanotlardaki nanotüp yapıda TiO₂'lere uygulanan ısı muamele sıcaklığı, nanotüp uzunluğu, fotoanaotlara katkılanan Pt miktarı, uygulanan gerilim ve elektrolit ortamı pH'sının reaksiyon hızına ve ürün seçiciliğine etkisi araştırılmıştır.

Bu kapsamda, ilk olarak Ti levha yüzeyinde termal yükseltgenme yöntemi ile TiO₂ oluşturularak modifiye elektrotlar elde edilmiştir. Bu yöntem ile ısı muameleyle çeşitli sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 ve 750 °C) Ti/TiO₂-X (X: ısı muamele sıcaklığı) elektrotlar hazırlanmış ve sulu ortamda HMF'nin fotoelektrokimyasal olarak 2,5-furandikarbaldehit (FDK) yükseltgenmesinde fotoanot olarak kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan tüm elektrotlar için optimum uygulanan gerilim değeri 0,5 V olarak tespit edilmiş ve deneyler bu gerilimde yürütülmüştür. Kullanılan Ti/TiO₂-X elektrotlar arasında en yüksek dönüşüm (dolayısıyla aktivite) ve ürün seçiciliği değerine Ti/TiO₂-500 fotoanodu ile ulaşılmış, 3 saatlik tepkime süresi sonunda % 12 dönüşüm ve % 10 dönüşüm değeri için de % 30 seçicilik göstermiştir.

İlgili tepkimenin performansını arttırmak amacıyla anodik yükseltgenme yöntemi kullanılarak Ti levha yüzeyinde nanotüp yapısında TiO₂ oluşturulmuş, ardından farklı sıcaklıklarda ısı muamele ile ilkin amorf yapıda olan TiO₂'lerin kristallendirmesi

gerçekleştirilerek Ti/TiO₂NT-X elektrotlar hazırlanmıştır. Yapılan denemelerde nanotüp yapıli elektrotların daha iyi aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Nanotüp yapısındaki elektrotlar, çok daha yüksek etkin yüzey alanlı morfolojik yapısından dolayı, daha etkin bir şekilde yükseltgenme sağlayarak daha hızlı reaksiyona girmektedirler. Kullanılan nanotüp yapıli elektrotlar arasında Ti/TiO₂NT-1sa-500 fotoanodu ile 3 saatlik tepkime süresi sonunda % 21 dönüşüm ve % 10 dönüşüm değeri için de % 30 seçicilik değeri ulaşılmıştır. FEK aktiviteye nanotüp uzunluğunun etkisini de belirlemek için farklı anodik yükseltgenme sürelerinde (1-6 saat) hazırlanan Ti/TiO₂NT-Ysa-500 fotoanotlarıyla gerçekleştirilen deneyler, nanotüp uzunluğunun artmasıyla tepkime hızının arttığını ancak seçicilik değeriinin oldukça düştüğünü göstermiştir.

Daha etkin elektrotlar hazırlayabilmek amacıyla nanotüp yapıli TiO₂ modifiye fotoanotların yüzeyi fotoindirgenme yöntemi kullanılarak Pt nanoparçacıklar ile katkılanmıştır. Pt nanoparçacık katkıli Ti/TiO₂NT fotoanotlar kullanıldığında FDK'nın yanında 5-formil-2-furoik asitin (FFA) de ürün elde edildiği tespit edilmiştir. Ti/TiO₂NT-1sa-500 elektrot yüzeyine Pt nanoparçacıklar katkılanarak elde edilen Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt1 elektrodu kullanıldığında dönüşüm değeriinde bir iyileşme gerçekleşme de şu ana kadar elde edilen en yüksek FDK seçiciliği değeriine bu elektrot ile (%43) ulaşılmıştır. Böylece nanotüp yapısında elde edilen TiO₂ elektrotlara Pt nanoparçacık katkılamanın FEK yöntemde FDK seçiciliği değeriini dikkate değeri bir şekilde arttırdığı bulunmuştur.

Ayrıca Pt katkılama yönteminin fotoanotların performansına etkisinin olabileceğinden yola çıkılarak, Ti/TiO₂NT-1sa-500 fotoanoduna ikinci bir yöntem (Bkz. deneysel kısım) ile Pt katkılanan Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-Yk elektrotları ile 3 saatlik bir tepkime için dönüşüm değeriinin %59 gibi oldukça yüksek bir değeri çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum muhtemelen Pt nanoparçacıklarının elektron süpürücü etkisi ile h⁺ ve elektronlar arasındaki rekombinasyon hızını düşürmesi ile olmuştur. Daha az rekombine olan h⁺ ve elektronlar daha fazla radikal üreterek, tepkime hızını arttırmıştır.

Pt katkılama miktarı arttıkça (1k'dan 4k'ya) seçicilikte özellikle FFA için bir miktar iyileşme sağlanabildiği de tespit edilmiştir. Ti/TiO₂-X, Ti/TiO₂NT-Ysa-X ve Ti/TiO₂NT-X-Pt2-Yk elektrotlar birbirleriyle kıyaslanırsa HMF'nin FDK'ya dönüşümünde en yüksek değere %59 ile Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-1k fotoanodu kullanıldığında ve %40 seçicilik ile ulaşılmaktadır. FFA ürünün için ise Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt2-4k fotoanodu ile en yüksek seçicilik değerine (% 19) ulaşılmıştır.

Fotoanotların karakterizasyonları XRD, SEM ve XPS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO₂ fotoanotların allotropik fazı başlıca rutil iken, nanotüp yapılı bazı TiO₂ fotoanotlarda eser miktarda anataz fazı da görülmektedir. Ti levha yüzeyindeki TiO₂ nanotüp yapılarının dağılımları oldukça düzenlidir. Ayrıca kristallenme için uygulanan ısı işlem sıcaklığı artırıldığında TiO₂'nin birincil parçacık boyutu artmaktadır. Bunun yanında Ti/TiO₂NT elektrotların yüzeyindeki TiO₂'nin birincil parçacık boyutları termal yükseltgenme ile hazırlananlarıkinden daha yüksektir. XPS sonuçları katkılanan platinin metalik formda olduğunu göstermiştir.

Karşılaştırma amacıyla HMF'nin fotokatalitik ve elektrokatalitik yükseltgenmesi de çalışılmış ve FEK olana göre aktivitesini ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bu durum FEK'in oldukça etkin sinerjik etkisini ortaya koymuştur. Neticede, ilk kez çalışılan bu fotoelektrokatalitik HMF yükseltgenmesi çalışmasında, Pt katkılı Ti/TiO₂NT fotoanotlarının HMF'in FEK olarak yükseltgenmesi tepkimesinde çevre dostu koşullarda 3 saat tepkime süresi için %59 dönüşüme ve FDK ve FFA ürünleri için de sırasıyla % 40 ve %19 seçicilik değerlerine ulaşılabildiği gösterilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- Addamo, M., Augugliaro, V., di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L. (2005). Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄. *Colloids and Surface A*, **265**: 23-31.
- Albonetti, S., Lolli, A., Morandi, V., Migliori, A., Lucarelli, C. and Cavani, F. (2015). Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**: 520–530.
- Amarasekara, A.S., Green, D. and McMillan, E. (2008). Efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran using Mn(III)–salen catalysts. *Catalysis Communications*, **9**: 286–288.
- Assefpourdezfuly, M., Vlachos, C. and Andrews, E.H. (1984). Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. *Journal of Materials Science*, **19**: 3626–3639.
- Augugliaro, V., Camera-Roda, G., Loddo, L., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J. and Yurdakal, S. (2015). Heterogeneous photocatalysis and photoelectrocatalysis: from unselective abatement of noxious species to selective production of high-value chemicals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **6** (10): 1968–1981.
- Augugliaro, V., Caronna, T., V. Marci, Loddo, G., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. (2008). Oxidation of aromatic alcohols in irradiated aqueous suspensions of commercial and home-prepared rutile TiO₂: A selectivity study. *Chemistry A European Journal*, **14**: 4640–4646.
- Augugliaro, V., Kisch, H., Loddo, V., López-Muñoz, M.J., Márquez-Álvarez, C., Palmisano, G., Palmisano, L., Parrino, F. and Yurdakal, S. (2008). Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide: 1. Selectivity enhancement by aliphatic alcohols. *Applied Catalysis A: General*, **349**: 182–188.

- Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano G. and Palmisano, L. (Eds.) (2010). Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂, RSC, Cambridge, UK.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizzetti, E. (1988). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersion. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **16**: 89-109.
- Augustynski, J. (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*, **38**: 43-46.
- Bai, J., Zhou, B., Li, L., Liu, Y., Zheng, Q., Shao, J., Zhu, X., Cai, W., Liao, J. and Zou, L. (2008). The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte. *Journal of Materials Science*, **43**: 1880–1884.
- Bekbolet M. and Araz C. V. (1996). Inactivation of escherichia coli by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, **32**: 959-965.
- Bekbolet M., Cinar Z., Kilic M., Uyguner C.S. and Minero C. (2009). Photocatalytic oxidation of dinitrophthalens: Theory and experiment. *Chemosphere*, **75**: 1008-1014.
- Bettoni, M., Rol, C. and Sebastiani, G. V. (2008). Photoelectrochemistry on TiO₂/Ti anodes as a tool to increase the knowledge about some photo-oxidation mechanisms in CH₃CN. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **21**: 219-224.
- Bettoni, M., Meniconi, S., Rol, C., Sebastiani, G.V. and Photochem, J. (2011). Selective photocatalytic oxidation at TiO₂/Ti anodes of 4-methoxybenzyl alcohol to the corresponding benzaldehyde in “green” conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **222**: 180–184.
- Brillas, E. and Martinez-Huitle, C. (2015). Decontamination of wastewaters containingsynthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166–167**: 603–643.

- Burgess, S.K., Karvan, O., Johnson, J.R., Kriegel, R.M. and Koros, W.J. (2014a). Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate). *Polymers*, **55**: 4748–4756.
- Burgess, S.K., Leisen, J.E., Kraftschik, B.E., Mubaral, C.R., Kriegel, R.J. and Koros, W.J. (2014b). Chain mobility, thermal, mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, **47**: 1383–1391.
- Burgess, S.K., Kriegel, R.M. and Koros, W.J. (2015). Carbon dioxide sorption and transport in amorphous poly(ethylenefuranoate). *Macromolecules*, **48**: 2184–2193.
- Carlini, C., Patrono, P., Raspolli Galletti, A. M., Sbrana, G. and Zima, V. (2005). Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to furan-2,5-dicarboxaldehyde by catalytic systems based on vanadyl phosphate. *Applied Catalysis A: General*, **289**: 197–204.
- Chai, S., Zhao, G., Li, P., Lei, Y., Zhang, Y. and Li, J. D. (2011). Novel sieve-like SnO₂/TiO₂ nanotubes with integrated photoelectrocatalysis: Fabrication and application for efficient toxicity elimination of nitrophenol wastewater. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**: 18261–18269.
- Cheda, J.N., Roman-Leshkov, Y. and Dumesic, J.A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chemistry*, **9**: 342–350.
- Chen, X. and Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, **107**: 2891-2959.
- Daghrir, R., Drogui, P. and Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **230**: 41-52.

- Davis, S.E., Houk, L.R., Tamargo, E.C., Datye, A.K. and Davis, R.J. (2011). Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catalysis Today*, **160**: 55–60.
- Davis, M.E. (2015). Heterogeneous catalysis for the conversion of sugars into polymers. *Topics in Catalysis*, **58**: 405–409.
- Deurzen van, M.P.J., Van Rantwijk, F., Sheldon, R.A. and Carbohydr, J. (1997). Chloroperoxidase-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **16**: 299–309.
- Docters, T., Chovelon, J.M. and Deloume, J.P. (2004). Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method: Application to the photocatalytic degradation of prosufuron. *Applied Catalysis B: Environmental*, **50**: 219-226.
- Eerhart, A.J.J.E.; Faaij, A.P.C. and Patel, M.K. (2012). Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance. *Energy & Environmental Science*, **5**: 6407-6422.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**: 37-38.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T. (1999). TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Applications. Bkc, Tokyo, Japan.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal Photochemistry and Photobiology C*, **1**: 1-21.
- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A., (2008). TiO₂ photocatalysis and related surfacephenomena. *Surface Science Reports*, **63**: 515–582.
- Gandini, A., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Sousa, A.F. and Gomes, M.J. (2009). The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): an alternative material based on renewable resources. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **47**: 295–298.

- Gandini, A. (2010). Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. *Polymer Chemistry*, **1**: 245–251.
- Grasset, F.L., Katryniok, B., Paul, S., Nadello-Rataj, V., Pera-Titus, M., Clacens, J.M., de Campo, F. and Dumeignil, F. (2013). Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran over intercalated vanadium phosphate oxides. *RSC Advances*, **3**: 9942–9948.
- Ge, M-Z., Cao, C.Y., Huang, J.Y., Li, S.H., Zhang, S.N., Deng, S., Li, O.S., Zhang, K.Q. and Lai, Y.K. (2016). Synthesis, modification, and photo/photoelectro catalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. *Nanotechnology Reviews*, **5(1)**: 75-112.
- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W.C., Singh, R.S., Chen, Z. and Dickey, E.C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, **16**: 3331–3334.
- Han, X., Li, C., Guo, Y., Liu, X., Zhang, Y. and Wang, Y. (2016). N-doped carbon supported Pt catalyst for base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Applied Catalysis A: General*, **526**: 1–8.
- Hatipoglu, A., Vione D., Yalcin Y., Minero C. and Cinar Z. (2010). Photo-oxidative degradation of toluen in aqueous media by hydroxyl radicals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **215**: 59-68.
- Heyrovsky, J. (1922). L'hyd-ratation de l'ion li. *Chemicke Listy*, **16**: 256-264.
- Heyrovsky, J. (1923). Electrolysis with a dropping mercury cathode-Part1. Deposition of alkali and alkaline earth metals. *Philosophical Magazine*, **45**: 303-315.
- Huang, R., Qi, W., Su, R. and He, Z. (2010), Integrating enzymatic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Communication*, **46**: 1115–1117.

- Huo, K.F., Gao, B., Fu, J.J., Zhao, L.Z. and Chu, P.K. (2014). Fabrication, modification, and biomedical applications of anodized TiO₂ nanotube arrays. *RSC Advances*, **4**: 17300–17324.
- Haworth, W.N., Jones, W.G.M. and Wiggins, L.F.J. (1945). 1. The conversion of sucrose into furan compounds. Part II. Some 2: 5-disubstituted tetrahydrofurans and their products of ring scission. *Journal of Chemical Society*, 1–4.
- Iijima, S. (1991). Synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, **354**: 56-58.
- Ilgen, F., Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A. and König, B. (2009). Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures. *Green Chemistry*, **11**: 1948–1954.
- Jacquel, N., Saint-Loup, R., Pascault, J. P., Rousseau, A. and Fenouillot, F. (2015). Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic–aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications. *Polymer*, **59**: 234–242.
- Kajita, M., Saito, K., Abe, N., Shoji, A., Matsubara, K., Yui, T. and Yagi, M., (2014). Visible-light-driven water oxidation at a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode as a new type of earth-abundant photoanode. *Chemical Communications*, **50**: 1241–1243.
- Kawaguchi, H. (1984). Photocatalytic decomposition of phenol in the presence of titanium dioxide. *Environmental Technology Letters*, **5**: 471-474.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H. (1998). Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Kumar, G. S., Wee Y., Lee, I., Sun, H.J., Zhao, X., Xia. S., Kim, S., Lee, J, Wang, P. and Kim, J. (2015). Stabilized glycerol dehydrogenase for the conversion of glycerol to dihydroxyacetone. *Chemical Engineering Journal*, **276**: 283–288.
- Lan, J.H., Lin, J.C., Chen, Z.Q. and Yin, G.C. (2015). Transformation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to Maleic Anhydride by Aerobic Oxidation with Heteropolyacid Catalysts. *ACS Catalysis*, **5**: 2035–2041.

- Lewkowski, J., (2001). Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *Arkivoc*, **2001**: 17–54.
- Li, K., Zhang, H., Tang, T., Xu, Y., Ying, D., Wang, Y. and Jia, J. (2014). Optimization and application of TiO₂/Ti–Pt photo fuel cell (PFC) to effectively generate electricity and degrade organic pollutants simultaneously. *Water Research*, **62**: 1–10.
- Li, L., Liu, J. and Jia, Z. (2006). Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process. *Materials Letters*, **60**: 1753–1757.
- Liu D., Liu, J.-C., Cai, W., Ma, J., Yang, H.B., Xiao, H., Li, J., Xiong, Y., Huang, Y. and Liu, B. (2019). Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. *Nature Communications*, **10**: 1779.
- Ma, J., Du, Z., Xu, J., Chu, Q. and Pang, Y. (2011). Mutual information is copula entropy. *Tsinghua Science & Technology*, **4**: 51–54.
- Macak, J.M., Sirotna, K. and Schmuki, P. (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, **50**: 3679–3684.
- Macak, J.M., Albu, S.P. and Schmuki, P. (2007). Towards ideal hexagonal selfordering of TiO₂ nanotubes. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, **1**: 181–183.
- Meng, X., Zhang, Z. and Li, X. (2015). Synergetic photoelectrocatalytic reactors forenvironmental remediation: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **24**: 83–101.
- Mills A., Hodgen S. and Lee S. K. (2005). Self-cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes. *Research on Chemical Intermediates*, **31**: 295–308.

- Mirbagheri, N., Wang, D., Peng, C., Wang, J., Huang, Q., Fan, C. and Ferapontova, E.E. (2014). Visible light driven photoelectrochemical water oxidation by Zn- and Ti-doped hematite nanostructures. *ACS Catalysis*, **4**: 2006–2015.
- Molinari R., Pirillo F., Loddo V. and Palmisano L. (2006). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today*, **118**: 205-213.
- Moreau, C., Durand, R., Pourcheron, C. and Tichit, D. (1997). Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furan-dicarboxaldehyde in the presence of titania supported vanadia catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **108**: 399–406.
- Munuera, G., Rives-Arnau, V. and Saucedo, A. (1979). Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO₂ surfaces. Part 1. Role of hydroxyl groups in photo-adsorption. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **175**: 736-747.
- Nag, M., Basak, P. And Manorama, S.V. (2007). Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: Time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, **42**: 1691-1704.
- Nieto-Suarez M., Palmisano G., Luisa Ferrer M. M., Gutiérrez C., Yurdakal, S., Augugliaro, V., Pagliaro M. and Monte F. (2009). Self-assembled titania-silica-sepiolite based nanocomposites for water decontamination. *Journal of Materials Chemistry*, **19**: 2070-2075.
- Ollis, D. F. and Al Ekabi, H. (Eds.). (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Elsevier, Amsterdam, Netherland.
- Özcan, L., Yurdakal, S., Augugliaro, V., Loddo, V., Palmas, S., Palmisano, G. and Palmisano, L. (2013). Photoelectrocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water by TiO₂ supported on titanium anodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **132–133**: 535–542.

- Palmisano, G., Concepcion Gutierrez, M., Luisa Ferrer, M., Dolores Gil-Luna, M., Augugliaro, V., Yurdakal, S. and Pagliaro, M. (2008). TiO₂/ORMOSIL thin films doped with phthalocyanine dyes: New photocatalytic devices activated by solar light. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**: 2667–2670.
- Palmisano, G., Loddo, V., El Nazer, H.H., Yurdakal, S., Augugliaro, V., Ciriminna, R. and Pagliaro, M. (2009). Graphite-supported TiO₂ for 4-nitrophenol degradation in a photoelectrocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, **155**: 339–346.
- Palombari, R., Ranchella, M., Rol, C. and Sebastiani, G.V. (2002). Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **71**: 359–368.
- Paulose, M., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Peng, L., Popat, K.C., Mor, G.K., Desai, T.A. and Grimes, C.A. (2007). TiO₂ nanotube arrays of 1000 µm length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 14992–14997.
- Pellis, A., Haernvall, K., Pichler, C.M., Ghazaryan, G., Breinbauer, R. and Guebitz, G.M. (2016). Enzymatic hydrolysis of poly(ethylene furanoate). *Journal of Biotechnology*, **235**: 47–53.
- Pelizzetti, E. and Serpone, N. (Eds.) (1986). Homogeneous and heterogeneous photocatalysis. Reidel, Dordrecht, Netherland.
- Pitman, C.L. and Miller, A.J.M. (2014). Molecular photoelectrocatalysts for visible light-driven hydrogen evolution from neutral water. *ACS Catalysis*, **4**: 2727–2733.
- Primet, M., Pichat, P. and Mathieu, M. V. (1971). Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups. *Journal of Physical Chemistry*, **75**: 1216–1220.
- Quispe, C.A.G., Coronado, C.J.R. and Carvalho, J. A. (2013). Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **27**: 475–493.

- Rajendran, S., Raghunathan, R., Hevus, I., Krishnan, R., Ugrinov, A., Sibi, M.P., Webster, D.C. and Sivaguru, J. (2015). Programmed photodegradation of polymeric/oligomeric materials derived from renewable bioresources. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**: 1159–1163.
- Rajeshwar, K. (1995). Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**: 1067–1082.
- Rao, M.V., Rajeshwar, K., Verneker, V.R.P. and DuBow, J. (1980). Photosynthetic production of H_2 and H_2O_2 on semiconducting oxide grains in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, **84**: 1987-1991.
- Richter, C., Wu, Z., Panaitescu, E., Willey, R.J. and Menon, L. (2007). Ultrahigh aspect- ratio titania nanotubes. *Advanced Materials*, **19**: 946–948.
- Saçak, M. (1990). Kimyasal Kinetik, 1. Basım, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara, 50-52.
- Samiolo, L., Valigi, M., Gazzoli, D. and Amadelli, R. (2010). Photo-electro catalytic oxidation of aromatic alcohols on visible light-absorbing nitrogen-doped TiO_2 . *Electrochimica Acta*, **55**: 7788-7795.
- San N., Hatipoğlu A., Koçtürk G. and Cinar Z. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 suspensions: Theroretical prediction of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **146**: 189-197.
- Sarina, S., Waclawik, E.R. and Zhu, H. (2013). Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry*, **15**: 1814–1833.
- Schiavello, M. (Ed) (1997). Heterogeneous photocatalysis, Wiley, New York, USA.
- Scott-Emuakpor, E.O., Kruth, A., Todd, M.J., Raab, A., Paton, G.I. and Macphee, D.E. (2012). Remediation of 2,4-dichlorophenol contaminated water by visible light-enhanced WO_3 photoelectrocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **123–124**: 433–439.

- Segura, S.G. and Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **31**: 1-35.
- Shin, Y. and Lee, S. (2008). Self-organized regular arrays of anodic TiO₂ nanotubes. *Nano Letters*, **8**: 3171–3173.
- Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Fujiwara, K., Icjikawa, S. and Hirai, T. (2014). Selective photocatalytic oxidation of aniline to nitrobenzene by Pt nanoparticles supported on TiO₂ under visible light irradiation. *ACS Catalysis*, **4**: 2418-2425.
- Song, Y.Y., Gao, Z.D. and Schmuki, P. (2011). Highly uniform Pt nanoparticle decoration on TiO₂ nanotube arrays: A refreshable platform for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, **13**: 290–293.
- Tian, M., Wu, G. and Chen, A. (2012). Unique electrochemical catalytic behavior of Pt nanoparticles deposited on TiO₂ nanotubes. *ACS Catalysis*, **2(3)**: 425–432.
- Umebayashi, Y., Mitsugi, T., Fukuda, S., Fujimori, T., Fujii, K., Kanzaki, R., Takeuchi, M. and Ishiguro, S.I. (2007). Lithium ion solvation in room-temperature ionic liquids involving bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion studied by Raman spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, **111**: 13028–13032.
- Uyguner C.S. and Bekbolet M. (2004a). Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light intensity dependence. *International Journal of Photoenergy*, **6**: 73-80.
- Uyguner C.S. and Bekbolet M. (2004b). Evaluation of humic acid, chromium(VI) and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**: 267-275.
- Uyguner C. S. and Bekbolet M. (2005). Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*, **101**: 267-274.

- Villa, A., Schiavoni, M., Campisi, S., Veith, G.M. and Prati, L. (2013). Pd-modified Au on carbon as an effective and durable catalyst for the direct oxidation of HMF to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Chemistry & Sustainability & Energy & Materials*, **6(4)**: 609–612.
- Vuyyuru, K.R. and Strasser, P. (2012). Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. *Catalysis Today*, **195**: 144–154.
- Wang, X., Zhao, H., Quan, X., Zhao, Y. and Chen, S. (2009). Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for p-nitrophenol degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **166**: 547-552.
- Weinberger, S., Canadell, J., Quartinello, F., Yenzi, B., Arias, A., Pellis, A. and Guebitz, G.M. (2017). Enzymatic degradation of poly(ethylene furanoate) powders and amorphous films. *Catalysts*, **7**: 318–328.
- Werpy, T., Petersen, G., Aden, A., Bozell, J., Holladay, J., White, J., Manheim, A., Eliot, D., Lasure, L. and Jones, S., (2004). Top value added chemicals from biomass. Vol. 1· Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas; U. S. Department of Energy Report. Pacific Northwest National Laboratory/U.S. Department of Energy: Oak Ridge, Tennessee, USA.
- Wilsens, C.H.R.M., Wullems, N.J.M., Gubbels, E., Yao, Y., Rastogi, S. and Noordover, B.A.J. (2015). Synthesis, kinetics, and characterization of bio-based thermosets obtained through polymerization of a 2,5-furandicarboxylic acid-based bis(2-oxazoline) with sebacic acid. *Polymer Chemistry*, **6(14)**: 2707–2716.
- Wu T.X., Liu G.M., Zhao J.C, Hidaka H. and Serpone N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions. *Journal of the Physical Chemistry B*, **102**: 5845-5851.

- Yang, S., Liu, Y., Guo, Y., Zhao, J., Xu, H. and Wang, Z. (2003). Preparation of rutile titania by liquid method at room temperature. *Materials Chemistry and Physics*, **77**: 501-506.
- Yasuda, K. and Schmuki, P. (2007). Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ electrolytes. *Electrochimica Acta*, **52**: 4053–4061.
- Ye, Q., Liu, P.Y., Tang, Z.F. and Zhai, L. (2007). Hydrophilic properties of nano- TiO_2 thin film deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, **81**: 627-631
- Yılmaz, S. (2012). Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, Kriter Yayınları, 2. Baskı, İstanbul.
- Yin, S., Li, R., He, Q. and Sato, T. (2002). Low temperature synthesis of nanosize rutile titania crystal in liquid media. *Materials Chemistry and Physics*, **75**: 76-80.
- Yoriya, S. and Grimes, C.A. (2010). Self-assembled TiO_2 nanotube arrays by anodization of titanium in diethylene glycol: approach to extended pore widening. *Langmuir*, **26**: 417–420.
- Yu, D.L., Zhu, X.F., Xu, Z., Zhong, X.M., Gui, Q.F., Song, Y., Zhang, S.Y., Chen, X.Y. and Li, D.D. (2014). Facile method to enhance the adhesion of TiO_2 nanotube arrays to Ti substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**: 8001–8005.
- Yu, X., Han, X., Zhao, Z., Zhang, J., Guo, W., Pan, C., Li, A., Liu, H. and Wang, Z.L. (2015). Hierarchical TiO_2 nanowire/graphite fiber photoelectrocatalysis setup powered by a wind-driven nanogenerator: A highly efficient photoelectrocatalytic device entirely based on renewable energy. *Nano Energy*, **11**: 19–27.
- Yurdakal, S., Loddo, V., Ferrer, B. B., Palmisano, G., Augugliaro, V., Farreras, J. G. and Palmisano, L. (2007). Optical properties of TiO_2 suspensions: Influence of pH and powder concentration on mean particle size. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**: 7620-7626.

- Yurdakal S., Palmisano G., Loddo V., Augugliaro V. and Palmisano L. (2008). Nanostructured rutile TiO₂ for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water. *Journal of the American Chemical Society*, **130**: 1568-1569.
- Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Alagöz, O., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2009). Selective photocatalytic oxidation of 4-substituted aromatic alcohols in water with rutile TiO₂ prepared at room temperature. *Green Chemistry*, **11**: 510-516.
- Yurdakal, S., Tek, B.S., Alagöz, O., Augugliaro, V., Loddo, V., Palmisano, G. and Palmisano, L. (2013). Photocatalytic Selective Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**: 456–461.
- Yurdakal, S., Tek, B.S., Değirmenci, Ç. and Palmisano, G. (2016). Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in solar-irradiated aqueous suspensions of Pt, Au, Pd and Ag loaded TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, **281**: 53-59
- Zakrzewska, M. E., Bogel-Lukasik, E. and Bogel-Lukasik, R. (2011). Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural-a promising biomass-derived building block. *Chemical Reviews*, **111**: 397–417.
- Zhang, M., Wang, Q., Chen, C., Zang, L., Ma, W. and Zhao, J. (2009). Oxygen atom transfer in the photocatalytic oxidation of alcohols by TiO₂: Oxygen isotope studies. *Angewandte Chemie International Edition*, **48(3)**: 6081-6084.
- Zhang, Z.H., Liu, B., Lv, K.L., Sun, J. and Deng, K.J. (2014a). Aerobic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex. *Green Chemistry*, **16**: 2762–2770.

Zhang, Z., Yuan, Z., Tang, D., Ren, Y., Lv, K. and Liu, B. (2014b). Iron oxide encapsulated by ruthenium hydroxyapatite as heterogeneous catalyst for the synthesis of 2,5-diformylfuran. *Chemistry & Sustainability & Energy & Materials*, 7: 3496–3504.

Zhang, Z. and Deng, K. (2015). Recent advances in the catalytic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid and its derivatives. *ACS Catalysis*, 5: 6529–6544.

Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y. and Aucouturier, M. (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27: 629–63.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://redox.me/products/silver-silver-ion-reference-electrode-ag-ag-30-mm>, 09.07.2019
- 2- <https://www.als-japan.com/1340.html>, 09.07.2019
- 3- <https://iltem.dpu.edu.tr/laboratuvarlar/elektron-nanoskopi-laboratuvari/>, 04.07. 2019

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Pınar Yalçın
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyon, 1991
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05532080042

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Cumhuriyet Lisesi, (2004-2008)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,
(2009-2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Döğür Çok Programlı Lisesi, (2015-2016)
İhsaniye Sağlık Meslek Lisesi, (2015-2016)
İhsaniye Turizm Meslek Lisesi (2015-2016)
Afyon Özel Sınav Temel Lisesi (2017-2018)

Yayınları (SCI ve diğer) :

Uluslararası Makale

1. Özcan, L., Yalçın, P., Alagöz, O. and Yurdakal, S. (2017). Selective photoelectrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in water by using Pt loaded nanotube structure of TiO₂ on Ti photoanodes, *Catalysis Today*, **281**: 205-213, (SCI).
2. Yurdakal, S., Yanar, Ş.Ö., Çetinkaya, S., Alagöz, O., Yalçın, P. and Özcan, L. (2017). Green photocatalytic synthesis of vitamin B₃ by Pt loaded TiO₂ photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **202**: 500-508, (SCI).

Ulusal Kongre

1. Yurdakal, S., Yanar, Ş.Ö., Çetinkaya, S., Alagöz, O., Yalçın, P. ve Özcan, L. (2017). Çevre Dostu Koşullarda Pt Katkılı TiO_2 'lerle Fotokatalitik Vitamin B_3 Sentezi, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, 15-18 Mayıs, 89.
2. Özcan, L., Yurdakal, S., Yalçın, P. ve Alagöz, O. (2015). FTO yüzeyine Modifiye Pt Nanoparçacık Katkılı TiO_2 Kullanılarak Sulu Ortamda Fotokatalitik ve Fotoelektrokatalitik Yöntemle Vanil Alkolden Vanilin Sentezi, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, Konya, 16-19 Mayıs, 68.
3. Özcan, L., Yalçın, P., Alagöz, O. ve Yurdakal, S. (2016). Pt katkılı ve nanotüp yapıları TiO_2/Ti fotoanotlarla çevre dostu koşullarda seçici fotoelektrokatalitik 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit yükseltgenmesi, IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 24-27 Mayıs, 423.

Proje ve Projede Yaptığı Görev

1. Yalçın, P. Bursiyer. Fotoelektrokatalitik Yöntemle Sulu Ortamdaki Seçici Sentezler İçin TiO_2 Modifiye Elektrot Geliştirilmesi, TÜBİTAK, Proje No: 113Z344.