

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

**TiO₂/CuO NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
UYGULAMALARI**

Hüseyin YELGİN

Danışman: Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

FİZİK
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023
Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK danışmanlığında, Hüseyin YELGİN tarafından hazırlanan bu çalışma tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anabilim Dalı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans/Doktora Tezi olarak kabul oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Unvan Ad SOYAD İmza:

Üye : Unvan Ad SOYAD İmza:

Üye : Unvan Ad SOYAD İmza:

Üye : Unvan Ad SOYAD İmza:

Üye : Unvan Ad SOYAD İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun / / 20.... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“TiO₂/CuO Nanokompozit Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Uygulamaları” isimli “Yüksek Lisans” tezım tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 03/03/2023

(İmza)

Hüseyin YELGİN

ÖZET

Yüksek Lisans

TiO₂/CuO NANOKOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Hüseyin YELGİN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

Son yıllarda sanayinin hızlı gelişimi ciddi hava ve su kirliliğine neden olmuştur. Fotokataliz, endüstriyel uygulamalarda kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasının yanı sıra CO₂'nin azaltılması ve çeşitli metallerin korozyonu için gelişmiş bir teknolojidir. TiO₂, benzersiz fotokatalitik aktivitesi, geniş bant aralığı, toksik olmaması, kimyasal stabilitesi ve düşük maliyeti nedeniyle çok popülerdir. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini daha da geliştirmek için yarı iletken metal oksitlerle kompozit yapılar elde etmek için farklı çalışmalar yürütülmektedir. CuO, geniş bir ışık absorpsiyon aralığı olan 1.2 eV - 2.4 eV bant aralığına sahip p tipi bir yarı iletkenidir. CuO'nun iletim ve değerlik bant potansiyelleri, TiO₂'ninkinden daha düşüktür. Bu nedenle CuO ve TiO₂'nin kompozit yapısı fotokatalitik verimi önemli ölçüde artırmaktadır. Bu çalışmada, metilen mavisinin (MB) UV-A ışığı altında fotodegradasyonunda fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂/CuO nanokompozit (TCN) yapılar farklı konsantrasyonlarda sentezlenmiştir. Oluşturulan kompozit yapılar, X-Işını kırınımı (XRD) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile karakterize edilmiştir. Metilen mavisi fotodegradasyon verimliliği, TiO₂ nanotüp dizileri (TND) için %89 ve kompozit malzeme için %97'dir.

2022, 32 Sayfa

Anahtar Kelimeler: CuO, fotokataliz. TiO₂ nanotüp

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATION OF TiO₂/CuO NANOCOMPOSITES

Hüseyin YELGİN

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

The rapid development of industry in recent years has caused serious air and water pollution. Photocatalysis is an advanced technology for the removal of pollutants from water in industrial applications, as well as for the reduction of CO₂ and corrosion of various metals. TiO₂ is very popular due to its unique photocatalytic activity, wide bandgap, non-toxicity, chemical stability and low cost. In order to further improve the photocatalytic activity of TiO₂, different studies are carried out to obtain composite structures with semiconductor metal oxides. CuO is a p-type semiconductor with a wide light absorption range of 1.2 eV - 2.4 eV bandgap. The conduction and valence band potentials of CuO are lower than those of TiO₂. Therefore, the composite structure of CuO and TiO₂ significantly increases the photocatalytic efficiency. In this study, TiO₂/CuO nanocomposite (TCN) structures used as a photocatalyst in the photodegradation of methylene blue (MB) under UV-A light were synthesized at different concentrations. The composite structures formed were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The methylene blue photodegradation efficiency is 89% for TiO₂ nanotube arrays (TND) and 97% for composite material.

2022, 32 Pages

Keywords: CuO, Photocatalysis, TiO₂ nanotube,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesinde ve bütün lisansüstü eğitimim sırasında daima teşvik ve güvenini hissettiğim, desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen, fikirleri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca sabır ve destek gösteren değerli Öğretim görevlisi Çiğdem EDEN’e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca sabır ve destek gösteren değerli eşime çok teşekkür ederim.

Hüseyin YELGİN

Şubat, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
3. KURAMSAL TEMELLER.....	4
3.1. TiO ₂ 'nin yapısal özellikleri	4
3.3. TiO ₂ 'in Anodizasyonu.....	5
3.5. Fotokatalizör.....	6
3.5.1. TiO ₂ fotokatalitik oluşumu	7
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	10
4.1. Materyal	10
4.2. Yöntem	10
4.2.1. TiO ₂ nanotüplerin hazırlanması.....	10
4.2.2. TiO ₂ nanotüp / CuO nanoyaparak kompozitinin hazırlanması	11
4.2.3. Fotokatalitik aktivite çalışmaları	12
5. BULGULAR	14
6. SONUÇLAR.....	18
KAYNAKLAR	19

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3. 1. TiO_2 'nin farklı kristal fazlarının gerçek görüntüleri ve kristal yapıları (Kavaklı,)	5
Şekil 3. 2. TiO_2 nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması (Çırak,2007)	6
Şekil 3. 3. TiO_2 nanotüpler üzerine CuO hidrotermal ile sentezlenmesi	9
Şekil 3. 4. TiO_2 'in Foto uyarılması	7
Şekil 4. 1. Kullanılan malzemelerin ultrasonik banyoda temizlenme süreci.....	11
Şekil 4. 2. Hidrotermal düzeneği.	12
Şekil 4. 3. Fotodegradasyon düzeneği ve UV-VIS spektrometre	13
Şekil 5. 1. a)TNA, b)TCN10, c) TCN20 ve d) TCN50'nin FESEM görüntüleri.....	14
Şekil 5. 2. a) TNA, b) TCN10, c) TCN20 ve d) TCN50'nin XRD spektrumları.....	15
Şekil 5. 3. TCN10 nanokompozit yapının EDS spektrumu.	16
Şekil 5. 4. TiO_2 nanotüpler (TNA), TCN10, TCN20 ve TCN50 filmleri ile MB'nin UVA ışığı altında fotodegradasyonu.....	17

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5. 1. TCN10 nanokompozit yapının EDS verisi.....	16
--	----



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

°C	Sıcaklık Birimi
%	Yüzde

Kısaltmalar

CdS	Kadmiyum Sülfür
CO ₂	Karbodioksit
CuO	Bakır Oksit
DC	Doğru Akım
eV	Elektro Volt
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu
HMTA	Hekzametilen Tetramin
MB	Metilen Blue
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH ₃	Amonyak
nm	Nano Metre
NT	Nanotüp
SnO ₂	Kalay Oksit
TCN	TiO ₂ /CuO Nanokompozit
TiO ₂	Titanyum Dioksit
UV	Ultraviyole (Morötesi) Işık
WO ₃	Technological Pedagogical and Content Knowledge
XRD	X-Işını Kırınım Cihazı
ZnO	Yüksek Öğretim Kurumu
ZnS	Çinko Sülfür
ZrO ₂	Zirkonyum Oksit

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızla artan insan nüfusu ve endüstrinin hızlı gelişimi, enerji talebini arttırmış ve bunun sonucu olarak da çevre kirliliği sorunu giderek artmış, insan sağlığını ve çevrenin sürdürülebilir kalkınması da ciddi şekilde etkilemiştir. Bunun sonucu olarak, çevrenin korunması ve kirleticilerin giderilmesi için kullanılan teknolojiler gün geçtikçe önemli hale gelmiştir.

Fotokataliz, artan enerji talebini ve var olan çevre sorunlarını çözmek için etkili ve verimli bir teknoloji olarak karşımıza çıkmış ve uygulanmıştır. Yarı iletken malzemelerin özellikleri dikkate alındığında, fotokatalitik enerji dönüşümü ve kirleticilerin bozulmasında önemli bir performansı olduğu bilinmektedir. Son yıllarda fotokatalizör yarı iletkenler de kendilerine has optik özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Fotokataliz uygulaması, endüstriyel uygulamalarda kirleticilerin (kontaminantlar) sudan arındırılmasının yanı sıra CO₂'nin azaltılması ve çeşitli metallerin korozyonu için gelişmiş (önemli) bir teknoloji olarak görülmektedir (Gnayem, 2015; Liu, 202; Dou, 2021;Thair, 2021; Chen, 2021).

Bu çalışmada sırasıyla anodik oksidasyon ve hidrotermal yöntemle TNA'lar ve TCN nanokompozitleri hazırlanmıştır. TCN nanokompozitlerinin morfolojisi XRD ve FESEM ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan numunelerin fotokatalitik kabiliyetini inceleyebilmek için MB(Metilen Blue) kullanılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

TiO₂ nanomalzemeler, kimyasal veya fiziksel işlemlere bağlı olarak çeşitli kategorilere ayrılan sayısız yöntem kullanılarak elde edilebilmektedir. TiO₂ nanotüpler, hidrotermal yöntem (Kasuga vd., 1998), sol-jel tekniği (Zhang vd., 2001) ve titanyumun elektrokimyasal anotlanması (Mor vd., 2006) gibi teknikler kullanılarak elde edilmektedir. TiO₂ nanotüp elde edilmesinde en çok tercih edilen yöntem anodik oksidasyondur. Nedeni ise, nanotüplerin tek biçimli, yüzeye dik olarak bağlanması ve sert olmasıdır (Zheng, 2011).

Yarıiletkenler arasında TiO₂'in anataz formu en yüksek fotokatalitik aktivite özelliğini göstermektedir (Fujishima vd., 2000).

TiO₂, WO₃, ZnO, Fe₂O₃, CuO, ZnS, CdS, SnO₂ ve ZrO₂ gibi metal oksitler gibi yarı iletkenler fotokatalizde sıklıkla kullanılmaktadır (Çağlar, 2021). Yarı iletken malzemeler kullanmak, UV ışığı altında elektron-delik çiftleri oluşturulur. Elektron-delik çiftleri, yüzeyel hidroksil ve/veya su türleri ile reaksiyona girer ve böylece boya kirleticilerini bozan OH radikalleri üretilir (Macak vd., 2007; Grimes, 2009).

Bu metal oksitler arasında TiO₂, mükemmel (eşsiz) fotokatalitik aktivitesi, geniş bant aralığı, toksik olmayan yapısı, kimyasal stabilitesi ve düşük maliyeti nedeniyle çok popülerdir (Jin, 2015; Cossuet, 2020; Fujishima, 2008; Vasilaki, 2021). TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini daha da geliştirmek için bilim adamları, yarı iletken metal oksitler ve sülfürler içeren bir kompozit yapı elde etmek için farklı çalışmalar yürütmektedir (Wang, 2014; Wang, 2018; Dong, 2015).

Anodizasyon süresinin TiO₂ nanotüplerin (NT) uzunluğu, morfolojisi ve fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Regonini ve Clemens, 2015).

CuO, geniş bir ışık emilim aralığı olan 1.2 eV – 2.4 eV bant aralığına sahip p-tipi bir yarı iletkenidir. CuO'nun iletim ve değerlik bant potansiyelleri, TiO₂'ninkinden daha düşüktür. Bu nedenle, CuO ve TiO₂'nin kompozit yapısı fotokatalitik verimliliği önemli ölçüde artırmaktadır (Ren, 2021).

TiO₂/CuO nanokompozit (TCN) yapıları farklı teknikler kullanılarak ince filmler, nanopartiküller, nanolifler, nanoçubuklar ve nanotüpler olarak sentezlenmektedir (Perazolli, 2011; Edelmannova, 2018; Simamora, 2002; Lei, 2016; Koohestani, 2016; Luna, 2016; Liao, 2017; De Brito, 2018; Zhu, 2015; Deng, 2014). Bu kompozit malzemeler güneş pilleri, fotokataliz, piller ve gaz sensörleri gibi farklı uygulamalarda kullanılmaktadır.

TiO₂ 390 nm'den daha düşük dalga boyundaki ışınlar tarafından uyarılması durumunda valans bandından bir elektron iletkenlik bandına sıçramakta ve geride bir boşluk bırakmaktadır. Elektron-boşluk çiftleri, TiO₂'in yüzeyinde, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını başlatabilme yeteneğine sahiptir. Sulu süspansiyon sistemlerinde, boşluklar yüzeydeki OH⁻ gruplarıyla reaksiyon vererek, OH radikalleri oluşturmaktadır. En iyi bilinen oksitleyiciler OH radikalleridir (Sun vd, 2001).

3. KURAMSAL TEMELLER

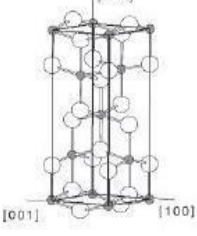
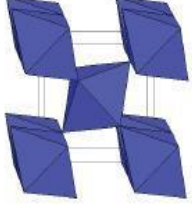
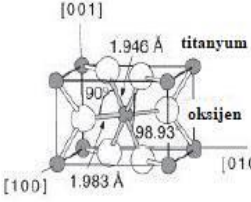
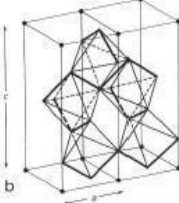
3.1. TiO₂'nin yapısal özellikleri

Titanyum elementi, 4.periyod ve 4.grupta, 22 atom numarası ve atom ağırlığı 47,9 gram olan bir geçiş metalidir.

Titanyum oksit, üç tip kristal yapı fazında bulunmaktadır. Bu kristal fazlar; rutil, anataz ve brokit fazlarıdır. Bu kristal fazların üçü de aynı kimyasal formül (TiO₂) kullanılarak tanımlanır. Anataz ve rutil fazları tetragonal yapıya sahipken, brokit fazı ortorombik yapıya sahiptir.

En yüksek fotokatalitik verime yarı iletkenler içerisinde TiO₂ sahiptir. Ucuzdur, toksik özelliği yoktur, suda çözünmez. Geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Bahnmann vd., 1991).

TiO₂'nin anataz fazı, rutil yapıya göre daha yüksek foto katalitik aktiviteye göstermektedir. TiO₂'nin anataz fazında iletkenlik bant seviyesi, redoks potansiyeli bakımından rutil fazındaki TiO₂'den daha negatif olması, daha yüksek fotokatalitik aktivitenin sebeplerinden birisidir. TiO₂'nin rutil fazında, iletkenlik bandındaki elektronlar, O₂'yi süper oksit radikallerine indirgeyemez. Fakat TiO₂'nin anataz fazı iletkenlik bant elektronları indirgeyebildiği görülmektedir. Rutil fazdaki bu durum, daha yüksek oranda elektron-boşluk çiftinin rekombinasyonu ile sonuçlanmaktadır (Demeestere vd., 2007).

Kristal Tip	Anataz	Rutil	Brokit
Fotoğraf			
Kristal yapı	 	 	 

Şekil 3. 1. TiO_2 'nin farklı kristal fazlarının gerçek görüntüleri ve kristal yapıları (Kavaklı, 2019).

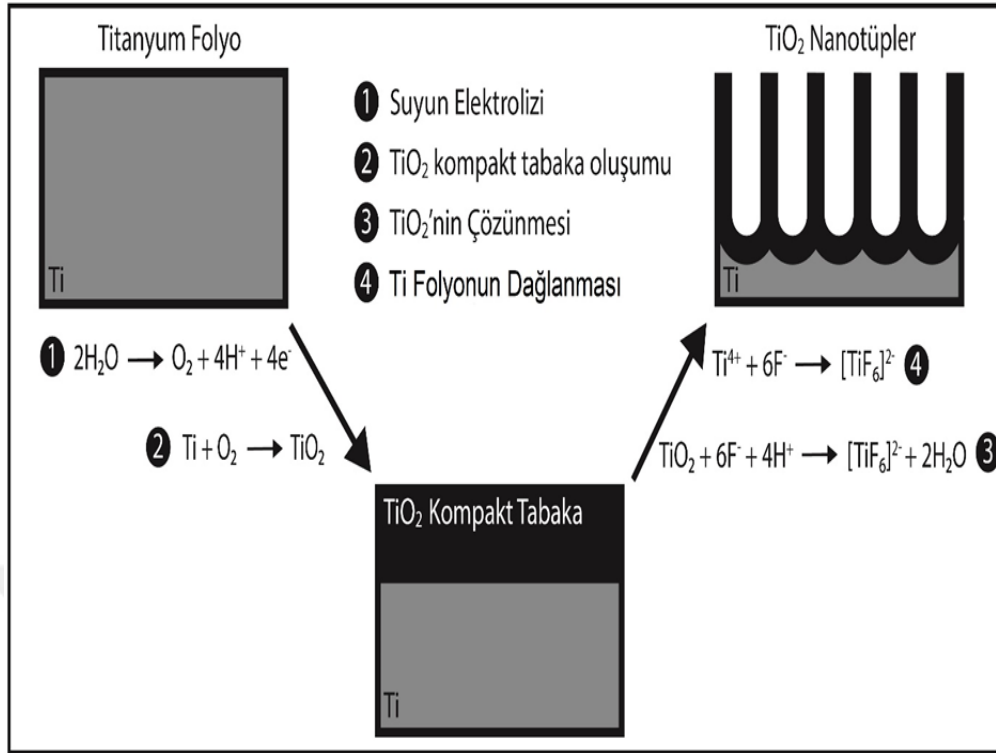
3.3. TiO_2 'in Anodizasyonu

Anodizasyon yöntemi, metal yüzeyi üzerinde koruyucu veya dekoratif amaçlı oksit film oluşturan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemle, titanyum yüzeyinde atmosfere maruz kaldığında kendiliğinden oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve de yoğunluğu artırılabilir.

TiO_2 nanotüplerin oluşmasındaki maddeler halinde bakarsak;

1. Suyun elektrolizi olayı
2. TiO_2 kompakt tabaka oluşumu
3. TiO_2 tabakasının çözünmesi.
4. Titanyum iyonlarının folyodan ayrılması

aşamaları meydana gelmektedir.



Şekil 3. 2. TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması (Çırak,2007)

3.5. Fotokatalizör

Yarı iletken metal oksit malzemeler yüksek fotoaktivasyon özelliklerinden dolayı fotokatalizör olarak kullanılırlar. Bu durum, metal oksit bileşiklerin valans bandlarının diğer yarı iletkenlere göre pozitif olmasıdır.

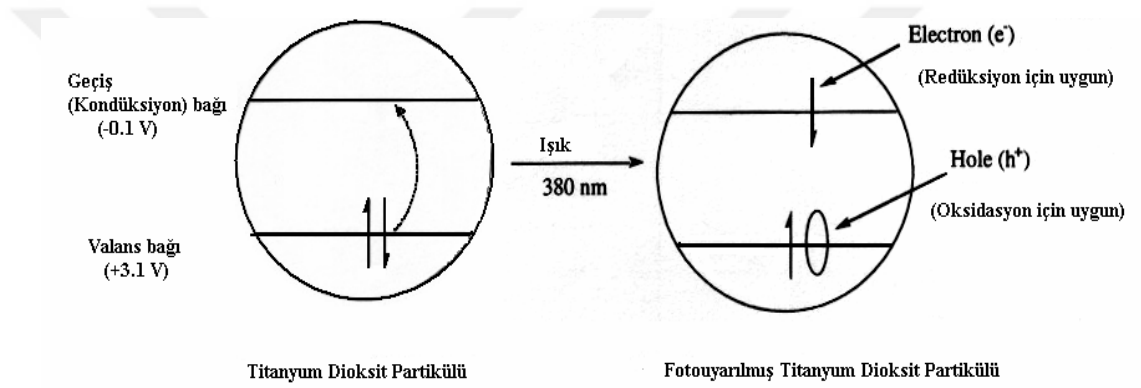
Fotokatalizör, fotoreaksiyonu hızlandıran bir katalizördür. Fotokatalizör, ışık ile etkileşmesi durumunda aktif hale geçerek, yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler meydana getiren bir yarı iletkenidir. Dış etkenlerden ve kimyasallardan etkilenmesi, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışığı ile aktif hale geçebilmesi, kolay üretilabilir olması ve ucuz olması, toksik özellikte olmaması, yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı, geniş yüzey alanına sahip olması ve nano boyutlarda kristal yapılara sahip olması gibi özellikler ideal bir fotokatalizörde aranan özelliklerdir.

Fotokatalitik degradasyon yöntemi için en çok tercih edilen fotokatalizör TiO₂'dir. Fotokatalizör olarak TiO₂' in tercih edilmesinde birçok önemli etken bulunmaktadır. Bu

etkenler bakıldığında: TiO_2 ' in kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valans band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması gibi etkenler karşımıza çıkmaktadır.

Fotokatalitik oksidasyon ile renk/organik madde giderimi pek çok adımdan ve seri kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Fotokatalitik reaksiyonlar TiO_2 fotokatalistinin yüzeyinde gerçekleşir. Bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

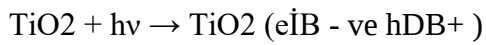
3.5.1. TiO_2 fotokatalitik oluşumu



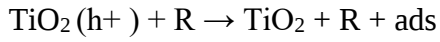
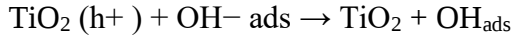
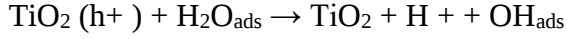
Şekil 3. 3. TiO_2 'in Foto uyarılması

➤ Elektron-Boşluk oluşumu adımı:

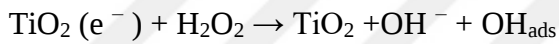
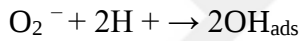
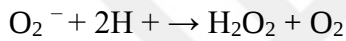
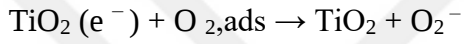
Enerji alarak, yarı iletken maddenin uyarılması sonucu yarı iletken elektron-boşluk (e^- / h^+) çiftleri oluşmakta ve daha sonra oluşan bu elektron-boşluk çiftleri ayrılmaktadır. Burada elektron/boşluk çifti oluşumu UV ışınlarla bağlıdır.



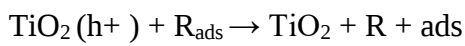
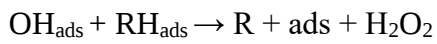
- Değerlik bandında boşlukların tutulması



- İletkenlik bandına elektronların transferi



- Organik kirliliklerin yükseltgenmesi



yüksek oksitleyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar (e^- İB ile h^+ DB) kirliliklerin parçalanmasına sebep olurlar.

- Yük taşıyıcıların birleşmesi



Bu basamaklar yük taşıyıcıların, yani (e^- İB ile h^+ DB) nin tekrardan çiftleşir ve böylece reaksiyonu sonlandırır. (Mahmiani,2016)

Bir kristalin boyutu, yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu ve katılan metal iyonunun türü, miktarı ve kataliz sürecinde kullanılan ışığın dalga boyu, ortam sıcaklığı, çözeltideki boya derişimi, ortamda bulunan anyon, katyonlar ve pH gibi birçok faktörün fotokatalizörün, fotokatalitik aktivitesini belirleyen etkenlerdir (Sayıklan ,2007).



4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup daha fazla saflaştırılmadan temin edildikleri halleri ile kullanılmışlardır. Titanyum folyo (%99,7 saflık, kalınlık 0,25 mm), amonyum florür (% 98 saflık), etilen glikol (%99,8 saflık), platin (%99,9 saflıkta), bakır (II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH), metilen mavisi (), aseton (%99,9 saflıkta), izopropanol (%99,9 saflıkta) ve deiyonize su.

TiO_2/CuO nanokompozitini elde etmek için kullanılan cihazlar; TiO_2 nanotüpleri elde etmek için Keithley 2200 güç kaynağı, Heidolph ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, ısıtıcı ile uyumlu hidrotermal düzeneği; fotokatalitik aktivite ölçümü için ise yüksek hassasiyetli UV-A lambası (100 W) ve 664 nm'ye ayarlanmış olan PG-Aygıt T80+ UV-VIS spektrometresi kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

TiO_2 nanotüp dizilerinin oluşumu için anodik oksidasyon yöntemi, oluşan TNA'ların üzerine CuO nanoyaprak dekore etmek için ise ince film kaplama tekniklerinden olan hidrotermal yöntem kullanılmıştır.

4.2.1. TiO_2 nanotüplerin hazırlanması

%99,7 saflıkta olan titanyum folyodan eş büyüklükte (0,9 x 4 cm) parçalar kesildi. Kesilen bu eş parçalara ve kullanılacak mazemelere; nanotüplerin kalitesi için önemli olan temizleme prosedürü uygulandı (Şekil 4.1). (Bu prosedür ultrasonik banyoda 30'ar dakika sırasıyla aseton, izopropanal ve saf su ile yıkanma işlemidir.



Şekil 4. 1. Kullanılan malzemelerin ultrasonik banyoda temizlenme süreci.

Teflon bir behere; kütlece % 4 amonyum florür (NH_4F), %94,6 etilen glikol ve %5 deiyonize eklenere yarım saat boyunca mantetik karıştırıcıda amonyum florün çözülmesi sağlanarak elektrolit çözeltisi hazırlandı. Ardından temizlenmiş olan atlık malzemenin anot ve platin telin katota bağlandığı ekeltrokimyasal düzeneğe sıcaklık 35°C 'de sabit tutularak güç kaynağı dakikada 2 volt artacak şekilde 30 V'da 3 saat boyunca anodik oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemin ardından yüzeyde kalmış olan kalıntıları gidermek amacıyla metanol içerisinde iki dakika süreyle ultrasonik banyoda temizleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen TNA'nın anataz forma dönüşmesi 450°C 'de 1 saat boyunca ısıtılarak işlem uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. TiO_2 nanotüp / CuO nanoyaprak kompozitinin hazırlanması

TiO_2 nanotüp üzerine CuO nanoyaprakların oluşumu hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Eş-molar bakır (II) nitrat ve sodyum hidroksit 20 ml deiyonize su içerisinde ayrı ayrı çözündürülmüştür. Ardından hidrotermal düzeneğine ait rektör içerisine TNA yerleştirilip üzerine çözeltiler eklenerek 4 saat boyunca 90°C ' de hidrotermal işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında TCN kompozitler saf su ile

yıkılarak kurutulmuştur. Bu işlemler farklı molaritelerde (10 mM, 20 mM ve 50 mM) tekrarlanmıştır. Hidrotermal düzeneği Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. Hidrotermal düzeneği.

4.2.3. Fotokatalitik aktivite çalışmaları

Hazırlanan numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, UV-A ışığı altında MB (metilen blue) çözeltisinin fotodegradasyonu ile belirlenmiştir. Bu süreçte ilk olarak 5 ppm MB çözeltisi hazırlanmıştır. TCN'ler sırasıyla 2,5 ml'lik kuvars küvet içerisine koyularak UV-A lambası (100 W) elektrodun yüzeyine denk gelecek şekilde düzenek kurulmuştur. Düzenek ve ölçümlerin alındığı spektrometre Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. İki buçuk saat boyunca 15'er dakikada bir 664 nm'ye ayarlanmış olan PG-Aygıt T80+ UV-VIS spektrometresi kullanılarak fotodegradasyonu incelenmiştir. MB fotodegradasyon verimliliği Denlem 4.1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Fotodegradasyon Verimliliği} = [(C_0 - C) / C_0] * 100$$

Denklem 4.1

C: Boyanın t süre sonundaki konsantrasyonu

C₀: Boyanın başlangıç konsantrasyonu

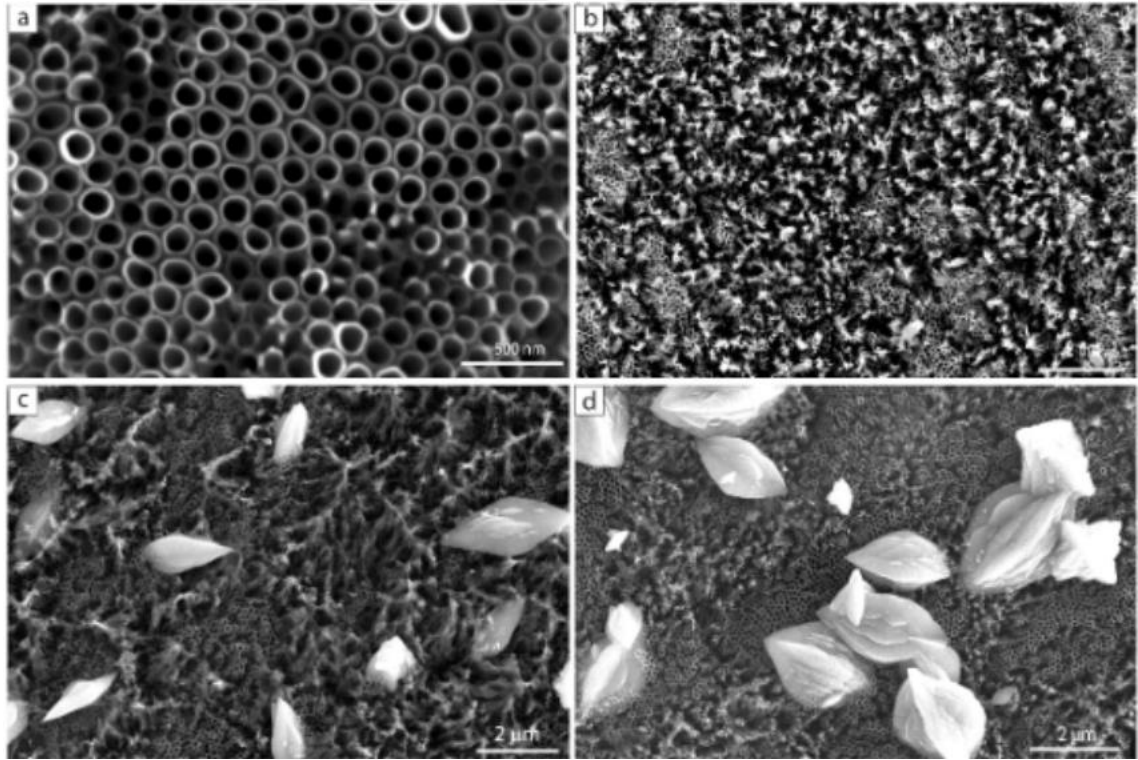


Şekil 4. 3. Fotodegradasyon düzeneği ve UV-VIS spektrometre

5. BULGULAR

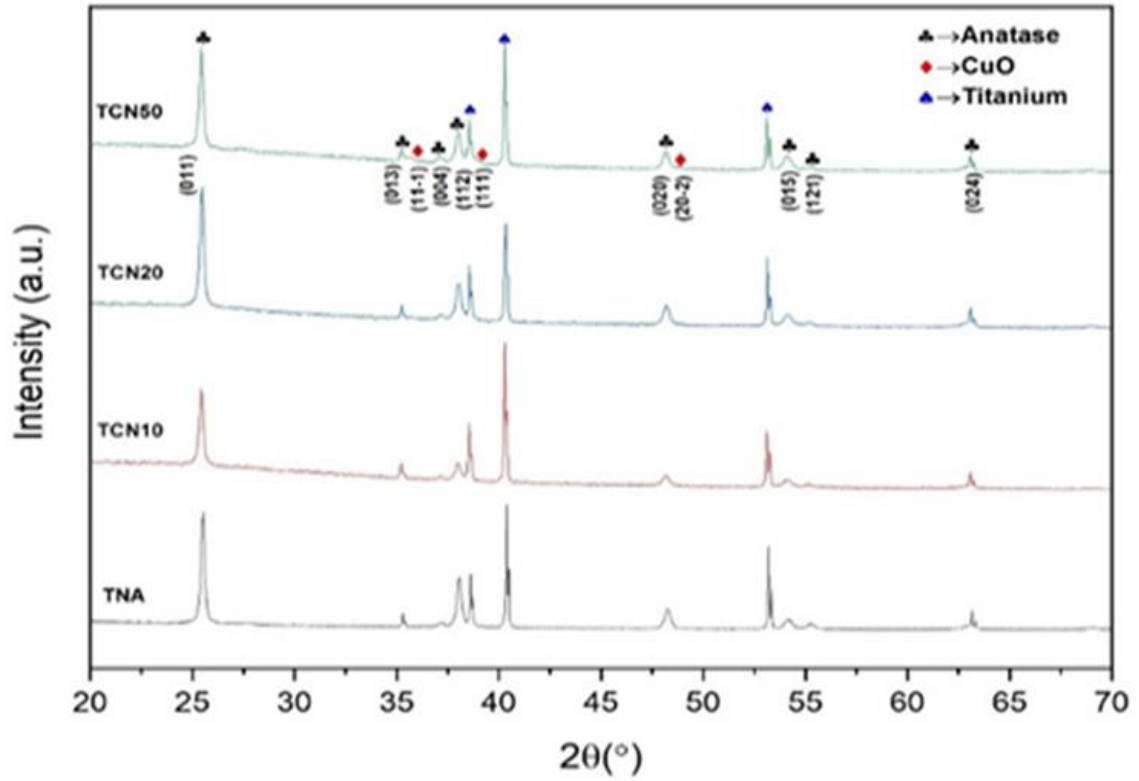
Üretilen TCN kompozitlerin kristal faz analizleri 10° - 90° (2θ) açılar arasında XRD difraktometresi (PANanalitik, Empyrean) ile Cu-K α radyasyonu ($\lambda=1.5406$ Å, 45 mV ve 40 mA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda oluşturulan TCN kompozitlerin yüzey görüntüleri FESEM (FEI Quanta 450) kullanılarak analiz edilmiştir. MB'nin fotodegradasyonu, 664 nm'ye ayarlanmış PG-Aygıt T80 + UV-VIS spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

Nanokompozitlerin FESEM görüntüleri Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1 a, anodik oksidasyon yöntemiyle büyütülen TNA' ları göstermektedir. TNA' ların iç çapı yaklaşık 90 nm ve uzunluğu yaklaşık 4 μ m' dir. Farklı molaritelerde sentezlenen CuO nanoyaprakları Şekil 5.1.b-d'de (10mM, 20mM, 50mM) açıkça görülmektedir. Molarite arttıkça, CuO nanoyapraklarının miktarı ve boyutu da artmıştır.



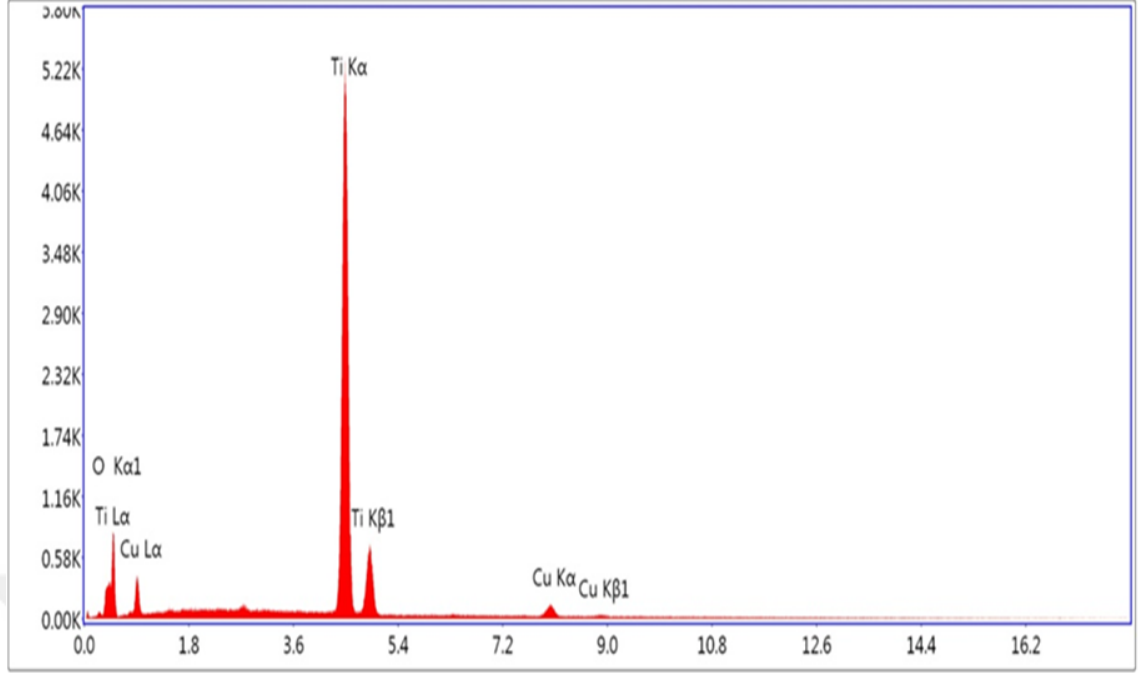
Şekil 5. 1. a)TNA, b)TCN10, c) TCN20 ve d) TCN50'nin FESEM görüntüleri

Şekil 5.2, TCN kompozitlerinin XRD difraksiyonları göstermektedir. (011), (013), (004), (112), (020), (015), (121) ve (204) kırınimleri için 25.33° , 36.89° , 37.64° , 38.58° , 48.13° , 53.73° , 55.16° ve 62.66° 'de (2θ) karakteristik anataz pikleri görülmüştür (JCPDS No. 21-1272). TCN kompozitlerinin XRD spektrumlarında, 35.39° , 38.29° ve 39.25° (2θ) kırınım açıları CuO (11-1), (111) ve (20-2)'ye karşılık gelmiştir (JCPDS No. 004-3181). Diğer kırınım tepe noktaları titanyum altlıktan kaynaklanmaktadır. CuO' nun küçük boyutlu yapısı ve az miktarda dekorasyon nedeniyle düşük şiddetli pikler oluşmuştur. Buna ek olarak bazı CuO pik noktaları, şiddetli anataz TiO_2 pikleri altında kalmıştır. XRD spektrumunda görülen CuO pik şiddetlerinin molarite arttıkça arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, FESEM sonuçlarıyla karşılaştırıldığında tutarlı görünmektedir.



Şekil 5. 2. a) TNA, b) TCN10, c) TCN20 ve d) TCN50'nin XRD spektrumları.

TCN10 kompozit yapıların EDS sonuçları Şekil 5.3 'te gösterilmektedir. Ti, Cu ve O'nun varlığı element analiz sonuçlarında belirlenmiştir (Tablo 5.1).

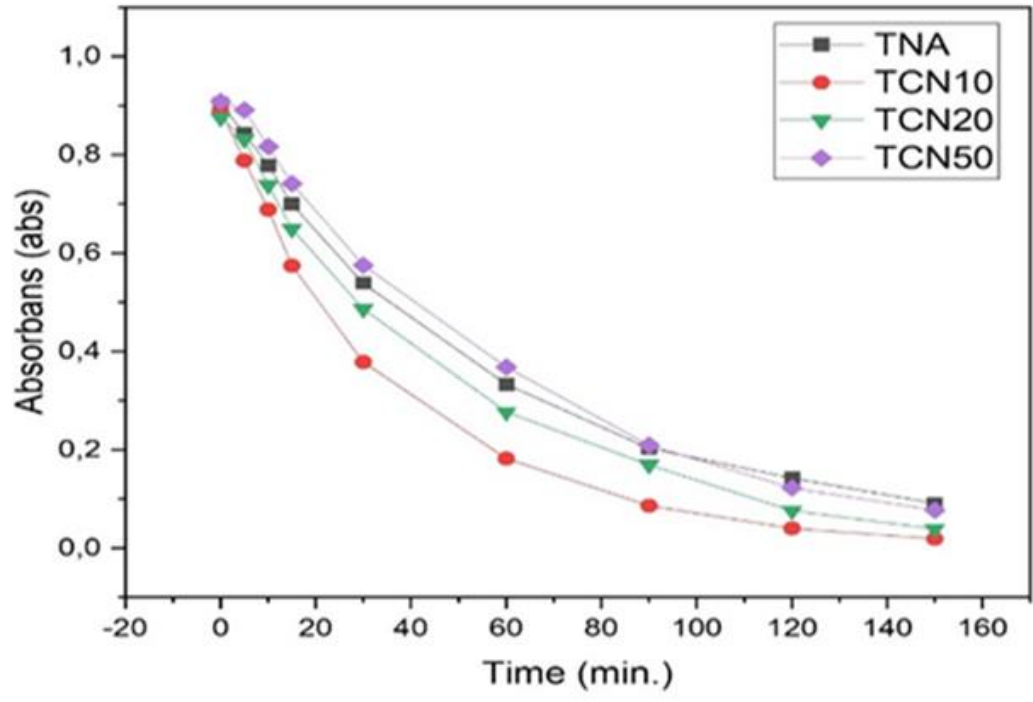


Şekil 5. 3. TCN10 nanokompozit yapının EDS spektrumu.

Tablo 5. 1. TCN10 nanokompozit yapının EDS verisi

Element	Ağırlık	% Atomik	% Net Int.	% Hata
O K	31.92	58.85	92.53	11.11
Ti K	63.02	38.81	1269.71	1.61
Cu K	5.06	2.35	34.69	9.82

TiO₂ ve TiO₂ /metal oksit yapılarının yüzey özellikleri, boyarmaddelerin yük transfer sürecinde ve fotodegradasyonunda önemli bir rol oynamaktadır (Bozkurt Çırak vd., 2019). Farklı molaritelerde hazırlanan TCN kompozit yapıların fotokatalitik aktivitesi MB çözeltisi kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Nanokompozit yapılarda molarite arttıkça fotokatalitik aktivitenin azaldığı elde edilen sonuçlardan açıkça görülmektedir. TNA, TCN10, TCN20 ve TCN50 kompozit yapıların bozunma yüzdelерinin sırasıyla %89, %97, %95 ve %91 olduğu tespit edilmiştir. TCN10 kompozit yapısı TNA'dan daha iyi performans göstermiştir.



Şekil 5. 4. TiO₂ nanotüpler (TNA), TCN10, TCN20 ve TCN50 filmleri ile MB'nin UVA ışığı altında fotodegradasyonu.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, TCN kompozit yapıları iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşama, anodik oksidasyon yöntemiyle TNA'ların üretilmesi ve ikinci aşama ise, CuO nanoyapraklarının TNA'lar üzerinde hidrotermal yöntemle farklı molaritelerle dekore edilmesidir. Elde edilen numuneler XRD ve FESEM ile karakterize edilmiştir. TCN kompozit yapıları, UV-A ışık altında MB'nin fotodegradasyonu için daha iyi bir fotokatalitik aktivite sergilemiştir. En iyi fotokatalitik aktivite TCN10 numunesi ile gözlemlenmiştir. Oldukça kolay ve ekonomik bir üretim yöntemine sahip olan TiO₂ nanotüp/CuO nanoparçacıklardan oluşan kompozit malzemenin iyi bir fotokatalizör olma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- B. Bozkurt Çırak, B. Caglar, T. Kılınç, S. Morkoç Karadeniz, Y. Erdoğan, S. Kılıç, E. Kahveci, A. Ercan Ekinci, Ç. Çırak, (2019). “ Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity”, **Mater. Res. Bull.**, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.039>.
- Bahnmann, D., Bockelman, D., Goslich, R., (1991). “Solar water treatment: principles and reactors”, *Water, Solar Energy Materials*, 24, 564-583.
- Byrappa, K., Yoshimura, M. (2008). “Handbook of hydrothermal technology”, William Andrew Publishing, 891, New York.
- Caglar, B., Guner, E. K., Ersoy, S., Caglar, S., Özdemir, A. O., Özdukur, K. V., ... & Çırak, Ç. (2021). “Bi₂S₃ nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes”. **Journal of Alloys and Compounds**, 885, 160964.
- Chen, X., Yang, Z. T., Wang, N., Gao, X., Wang, G., Song, C., ... & Cui, L. (2021). “Fabrication of Ag/ZnO hollow nanospheres and cubic TiO₂/ZnO heterojunction photocatalysts for RhB degradation”, **Nanotechnology Reviews**, 10(1), 1349-1358.
- Colbeau-Justin, C., Kunst, M., & Huguenin, D. (2003). “Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption”, **Journal of materials science**, 38, 2429-2437.
- Cossuet, T., Rapenne, L., Renou, G., Appert, E., & Consonni, V. (2020). “Template-assisted growth of open-ended TiO₂ nanotubes with hexagonal shape using atomic layer deposition”. **Crystal Growth & Design**, 21(1), 125-132.
- D. Chatterjee, S. Dasgupta. (2005). “Visible light induced photocatalytic degradation of organik pollutants-Review”, **Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews**, 6 186–205.
- de Brito, J. F., Tavella, F., Genovese, C., Ampelli, C., Zanoni, M. V. B., Centi, G., & Perathoner, S. (2018). “Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin film”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 224, 136-145.
- Demeestere, K., Dewulf, J. and Langenhove, H.V. (2007). “Heterogeneous Photocatalysis As an Advanced Oxidation Process For the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art”, **Environmental Science and Technology**, 762, 489-538

- Deng, J., Wang, L., Lou, Z., & Zhang, T. (2014). "Design of CuO–TiO₂ heterostructure nanofibers and their sensing performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 2(24), 9030-9034.
- Dong, Z., Wu, M., Wu, J., Ma, Y., & Ma, Z. (2015). "In situ synthesis of TiO₂/SnO₂–Au ternary heterostructures effectively promoting visible-light photocatalysis", *Dalton Transactions*, 44(26), 11901-11910.
- Dou, Y., Zhou, A., Yao, Y., Lim, S. Y., Li, J. R., & Zhang, W. (2021). "Suppressing hydrogen evolution for high selective CO₂ reduction through surface-reconstructed heterojunction photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 286, 119876.
- Edelmannová, M., Lin, K. Y., Wu, J. C., Troppova, I., Čapek, L., & Kočí, K. (2018). "Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO₂ over CuO/TiO₂ photocatalysts", *Applied Surface Science*, 454, 313-318.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), 1-21.
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surface science reports*, 63(12), 515-582.
- Gnayem, H., Uvarov, V., Lahad, O., & Sasson, Y. (2015). "Hybrid bismuth oxyhalides@ gypsum as self-cleaning composites: novel aspects of a sustainable photocatalytic technology for solar environmental cleanup". *RSC advances*, 5(82), 66650-66656.
- Grimes, C. A., & Mor, G. K. (2009). "TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications", *Springer Science & Business Media*.
- Jin, Z., Duan, W., Liu, B., Chen, X., Yang, F., & Guo, J. (2015). "Fabrication of efficient visible light activated Cu–P25–graphene ternary composite for photocatalytic degradation of methyl blue", *Applied Surface Science*, 356, 707-718.
- Koohestani, H., & Sadrnezhad, S. K. (2016). "Photocatalytic degradation of methyl orange and cyanide by using TiO₂/CuO composite", *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 22029-22038.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). "Photochemical processes for water treatment", *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- Lei, M., Wang, N., Zhu, L., Zhou, Q., Nie, G., & Tang, H. (2016). "Photocatalytic reductive degradation of polybrominated diphenyl ethers on CuO/TiO₂ nanocomposites: a mechanism based on the switching of photocatalytic reduction potential being controlled by the valence state of copper", *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 414-423.

- Liao, Y. T., Huang, Y. Y., Chen, H. M., Komaguchi, K., Hou, C. H., Henzie, J., ... & Wu, K. C. W. (2017). "Mesoporous TiO₂ embedded with a uniform distribution of CuO exhibit enhanced charge separation and photocatalytic efficiency", *ACS applied materials & interfaces*, 9(49), 42425-42429.
- Liu, Y., Sun, Z., & Hu, Y. H. (2021). "Bimetallic cocatalysts for photocatalytic hydrogen production from water", *Chemical Engineering Journal*, 409, 128250.
- Luna, A. L., Valenzuela, M. A., Colbeau-Justin, C., Vázquez, P., Rodriguez, J. L., Avendaño, J. R., ... & José, M. (2016). "Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation", *Applied Catalysis A: General*, 521, 140-148.
- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2), 3-18.
- Mahmiani, Y. (2016). "Ftalosiyaninle Kaplanmış Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları", *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., Sander, Th., Reindl, C., Benz, J., Eickhoff, M., Heiliger, C., Heinemann, M., Blasing, J., Krost, A., Shokovets, S., Müller, C., Ronning, C., (2012). "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices", *Physica Status Solidi (b)*, 249(8): 1487–1509.
- Morita, T. (2010). "Piezoelectric materials synthesized by the hydrothermal method and their applications", *Materials*, 3(12), 5236-5245.
- Perazolli, L., Nuñez, L., Silva, M. R. A. D., Pegler, G. F., Costalonga, A. G. C., Gimenes, R., ... & Zaghet, M. A. (2011). "TiO₂/CuO films obtained by citrate precursor method for photocatalytic application", *Materials Sciences and Applications*, 564-571.
- Regonini, D. and Clemens, F.J. (2015). "Anodized TiO₂ Nanotubes: Effect of Anodizing Time on Film Length, Morphology and Photoelectrochemical Properties", *Materials Letters*, 142, 97-101.
- Ren, S., Zhang, J., Lu, H., Gao, S., Li, L., Rong, P., ... & Sang, D. (2021). "3D Carambola-Like CuO/TiO₂ Nanotube Heterostructures via Low-Temperature Solution Process for Photocatalytic Activity", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(19), 1852-1857.
- Simamora, A. J., Hsiung, T. L., Chang, F. C., Yang, T. C., Liao, C. Y., & Wang, H. P. (2012). "Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO₂", *International journal of hydrogen energy*, 37(18), 13855-13858.

- Su, D., Xie, X., Dou, S., Wang, G., (2014). “CuO single crystal with exposed facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications”, *Scientific Reports*, 4(5753): 1-9.
- Sun, R.D., Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001). “Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films”, *J. Phys. Chem. B* 105,1984–1990.
- Tahir, M. B., Asiri, A. M., Malik, M. F., Khalid, N. R., Iqbal, T., Rafique, M., ... & Shahzad, K. (2021). “Role of nano-photocatalysts in detoxification of toxic heavy metals”, *Current Analytical Chemistry*, 17(2), 126-137.
- Vasilaki, E., Katsarakis, N., Dokianakis, S., & Vamvakaki, M. (2021). “rGO functionalized ZnO–TiO₂ core-shell flower-like architectures for visible light photocatalysis”, *Catalysts*, 11(3), 332.
- Wang, P., Yi, X., Lu, Y., Yu, H., & Yu, J. (2018). “In-situ synthesis of amorphous H₂TiO₃-modified TiO₂ and its improved photocatalytic H₂-evolution performance”, *Journal of colloid and interface science*, 532, 272-279.
- Wang, Y., Yu, J., Xiao, W., & Li, Q. (2014). “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au–TiO₂ photocatalysts for efficient visible-light hydrogen production”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(11), 3847-3855.
- Zhu, L., Hong, M., & Ho, G. W. (2015). “Fabrication of wheat grain textured TiO₂/CuO composite nanofibers for enhanced solar H₂ generation and degradation performance”, *Nano Energy*, 11, 28-37.