

T. C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLERİN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE
SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin KARAKURT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2017

Tezin Başlığı : Titanyum Dioksit Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi ve Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan : Hüseyin KARAKURT

Sınav Tarihi : 13.12.2017

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL

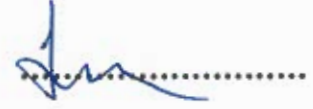
İnönü Üniversitesi

: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

Cumhuriyet Üniversitesi

: Prof. Dr. A. Mehmet YÜCEER

İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Titanyum dioksit nanotüplerin hidrotermal yöntem ile sentezi ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakça da yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Hüseyin KARAKURT



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLERİN HİDROTERMAL YÖNTEM İLE SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin KARAKURT

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

96 + xiv sayfa

2017

Danışman: Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL

Bu çalışmada, TiO_2 nanotüpler (TNT) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen TNT'lerin karakterizasyonu XRD, TEM ve BET yüzey alanı analizi ile yapılmıştır. Sıcaklık, süre, yıkama koşulları, kalsinasyon sıcaklığı ve başlangıç maddesi türünün hidrotermal işleme etkileri incelenmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip TNT'ler 150°C 'de 24 saat sürede gerçekleşen hidrotermal işlem ile elde edilmiştir. Sentezlenen nanotüpler 300°C - 600°C arasındaki sıcaklıklarda 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. 450°C 'den yüksek sıcaklıklarda nanotüp yapısı bozulmaya başlamıştır. 450°C 'de kalsine edilen TNT'ler Reactive Red 239 (RR239) boyarmaddesinin fotokatalitik renk gideriminde kullanılmıştır. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'ı, boyarmadde başlangıç derişimi ve fotokatalizör miktarının etkileri incelenmiştir. Boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'sı ve başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile RR239 renk giderim hızı azalmıştır. Fotokatalizör miktarının artması ile RR239 renk giderim hızı artmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: TiO_2 nanotüp, Hidrotermal yöntem, Fotokatalitik oksidasyon, Reactive Red 239

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS of TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES by HYDROTHERMAL METHOD and INVESTIGATION of its APPLICATIONS in PHOTOCATALYTIC OXIDATION PROCESSES

Hüseyin KARAKURT

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

96 + xiv pages

2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem Esen KARTAL

In this study, TiO₂ nanotubes (TNT) were synthesized by hydrothermal treatment method. The obtained samples were characterized by XRD, TEM ve BET surface area analysis. Effects of temperature, time, washing conditions, calcination temperature and type of starting material on hydrothermal treatment method were investigated. TNT with highest surface area was obtained by hydrothermal treatment at 150⁰C for 24 h. TNT were calcined in the temperature range of 300⁰C-600⁰C during 3 h. Nanotube morphology was destroyed at a temperature higher than 450⁰C. TNT calcined at 450⁰C were used in photocatalytic decolorization of Reactive Red 239 (RR239) dye. The effect of initial pH of dye solution, initial dye concentration and amount of photocatalyst on decolorization of RR239 were examined. As initial pH of dye solution and initial dye concentration increased the decolorization rate of RR239 decreased. Decolorization rate of RR239 increased upon increasing amount of photocatalyst.

KEYWORDS: TiO₂ nanotube, Hydrothermal method, Photocatalytic oxidation, Reactive Red 239

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yaptığı yardımlar ve gösterdiği destekten dolayı danışman hocam sayın Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmaların yöntemini belirlemede ve sonuçların değerlendirilmesinde çok önemli bir yeri olan BET analizleri için Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Ayten ATEŞ'e teşekkür ederim.

TEM analizleri için Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim tez çalışmalarım süresince yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Erdem KÜÇÜK, Beran ÖNER, Emre YİĞİT, Cansu BOZEL, İsmail GÖKÇE ve Zeynep Seda BİBER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımıza 2014/08 nolu proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında maddi ve manevi açıdan her türlü desteği sağlayan başta anne ve babam olmak üzere ailemin bütün bireylerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. Çalışmanın Yöntemi	3
1.3. Kaynak Özetleri	4
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1. Tekstil Atıksuları	7
2.1.1. Tekstil atıksularının özellikleri	7
2.1.2. Tekstil atıksularında bulunan kirleticiler	8
2.1.2.1. Boyarmaddeler	8
2.1.2.2. Dirençli organik maddeler	10
2.1.2.3. Yüzey aktif maddeler	10
2.1.2.4. Adsorplanabilen organik halojenler (AOX)	11
2.1.2.5. Ağır metaller	11
2.1.3. Tekstil atıksularını arıtma yöntemleri	11
2.1.3.1. Aktif çamur	11
2.1.3.2. Ardışık anaerobik/aerobik veya dolgulu film reaktörlerin kullanıldığı sistemler	11
2.1.3.3. Aktif çamur sisteminin pıhtılaşma ve topaklanma ile beraber kullanıldığı sistemler	12
2.1.3.4. Ozonasyon	12
2.1.3.5. Filtrasyon	13
2.1.3.6. Elektroliz	13
2.1.3.7. Geleneksel arıtım yöntemleri ile İOP'lerin birlikte kullanıldığı sistemler	13
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	14
2.2.1. Heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi	16

2.2.1.1.	Yarı iletkenler ve özellikleri	17
2.2.1.2.	TiO ₂ 'nin yapısı	19
2.2.1.3.	TiO ₂ /UV prosesi	20
2.3.	Nanomalzemeler	21
2.3.1.	Nanoteknolojinin tarihçesi	21
2.3.2.	Nanomalzemelerin özellikleri	22
2.3.3.	Nanomalzemelerin sınıflandırılması	22
2.4.	TiO ₂ Nanotüpler (TNT'ler)	25
2.5.	Hidrotermal Yöntem	27
2.5.1.	Hidrotermal yöntemin tarihçesi	27
2.5.2.	Hidrotermal yöntemle TNT üretimi	28
2.5.2.1.	Hidrotermal yöntemle üretilen TNT'lerin yapısal ve kristalografik özellikleri	28
2.5.2.2.	Hidrotermal yöntemle sentezlenen TNT'ler için önerilen oluşum mekanizmaları	30
2.6.	Hidrotermal Yöntem ile Üretilen TNT'lerin Fotokatalitik Uygulamaları	31
2.6.1.	H ₂ üretimi	31
2.6.2.	CO ₂ indirgenmesi ile yakıt üretimi	32
2.6.3.	Organik kirleticilerin fotokatalitik giderimi	32
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1.	Materyal	33
3.2.	TNT'lerin Hidrotermal Yöntemle Sentezi	33
3.3.	Karakterizasyon	35
3.4.	Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri	40
3.4.1.	Deney düzeneği	40
3.4.2.	Deney yöntemi	40
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1.	Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Sürenin Etkisi	42
4.2.	Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Sıcaklığın Etkisi	47
4.3.	Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Yıkama Koşullarının Etkisi	54
4.4.	Kalsinasyon Sıcaklığının TNT'lere Etkisi	58
4.5.	Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Başlangıç Maddesinin Etkisi	70

4.6.	RR239 boyarmaddesinin fotokatalitik oksidasyon ile giderimine etki eden parametreler	75
4.6.1.	RR239 boyarmaddesinin giderimine pH etkisi	75
4.6.2.	RR239 boyarmaddesinin giderimine başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi	77
4.6.3.	RR239 boyarmaddesinin giderimine fotokatalizör miktarının etkisi	77
4.6.4.	RR239 boyarmaddesinin giderimine UV A ışınlarının etkisi	78
4.6.5.	RR239 boyarmaddesinin giderimine fotokatalizör varlığının etkisi	79
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	81
6.	KAYNAKLAR	83
7.	EK 1. ABSORBANS ÖLÇÜMLERİNDE KULLANILAN KALİBRASYON DOĞRUSU	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	İOP'lerin sınıflandırılması	16
Şekil 2.2.	İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji düzeyleri	17
Şekil 2.3.	Çeşitli yarı iletkenler için değerlik ve iletkenlik bant aralıklarının konumları ve eşik enerjisi değerleri	18
Şekil 2.4.	TiO ₂ yarı iletkene ait kristal formları	19
Şekil 2.5.	TiO ₂ fotokatalizörün fotoaktivasyon mekanizması	20
Şekil 2.6.	Çeşitli nesneler ve boyutlarının karşılaştırılması	22
Şekil 2.7.	Boyutsal yapılarına göre bazı nanomalzemelerin ve özellikleri	23
Şekil 2.8.	TiO ₂ nanoparçacıkları (a) ve TNTlerin (b) kullanıldığı boya duyarlı güneş hücrelerindeki elektron taşınımı	24
Şekil 2.9.	Birbirine bağlı nanoyapılarda oluşan 3D nanomalzeme	25
Şekil 2.10.	Hidrotermal yöntemle sentezlenen tipik bir TNT'nin boyutlarının şematik gösterimi	28
Şekil 2.11.	Hidrotermal yöntemle TNT'lerin tabakalaşma ve kıvrılma mekanizması	29
Şekil 2.12.	Çekirdek oluşumu kaynaklı kristal büyüme mekanizması ile nanotüp oluşumu	31
Şekil 3.1.	Hidrotermal yöntemle TiNT sentezinde işlem basamakları	34
Şekil 3.2.	Adsorpsiyon izoterminden BET yöntemi ile yüzey alanı hesaplanması	36
Şekil 3.3.	IUPAC tarafından yapılan adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması	37
Şekil 3.4.	IUPAC tarafından yapılan histerezis halkası sınıflandırması	39
Şekil 3.5.	Fotokatalitik oksidasyon deney düzeneği	40
Şekil 4.1.	150 ⁰ C'de 48 saat (a) 24 saat (b) ve 12 saat (c) boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin TEM görüntüleri	44
Şekil 4.2.	150 ⁰ C'de 48 saat (a) 24 saat (b) ve 12 saat (c) boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin BET adsorpsiyon izotermi	45
Şekil 4.3.	150 ⁰ C'de 48 (a), 24 (b), ve 12 (c) saat boyunca uygulanan hidrotermal işlemle sentezlenen TNT'lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları	46

Şekil 4.4.	Hidrotermal yöntem ile elde edilen ürünlerin yapılarının, başlangıç maddesinin türü, hidrotermal sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu ile ilişkisini gösteren diyagramlar	50
Şekil 4.5.	24 saat süresince 120°C (a), 150°C (b) ve 180°C'de (c) yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin TEM görüntüleri	51
Şekil 4.6.	24 saat süresince 120°C(a), 150°C(b) ve 180°C'de (c) yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin BET adsorpsiyon izotermeleri	52
Şekil 4.7.	24 saat süresince 120°C (a), 150°C (b) ve 180°C'de (c) yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları	53
Şekil 4.8.	150°C'de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası, önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile (a) ve sadece damıtık su ile (b) yıkanarak elde edilen ürünlerin TEM görüntüleri	55
Şekil 4.9.	150°C'de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası, (a) önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile ve (b) sadece damıtık su ile yıkanarak elde edilen ürünlerin BET adsorpsiyon izotermeleri görüntüleri	57
Şekil 4.10	150°C'de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası, önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile (a) ve sadece damıtık su ile (b) yıkanarak elde edilen ürünlerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları	57
Şekil 4.11.	150°C'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT'lerin 300°C (a), 350°C (b), 400°C (c), 450°C (d), 500°C (e) ve 600°C'de (f) yapılan kalsinasyon işlemleri sonrasındaki TEM görüntüleri	61
Şekil 4.12.	150°C'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT'lerin (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C ve (f) 600°C'de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki BET adsorpsiyon izotermeleri	64
Şekil 4.13.	150°C'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT'lerin (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C ve (f) 600°C'de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki diferansiyel gözenek boyutu dağılımları	67

Şekil 4.14.	150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C ve 600°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki XRD kırınım spektrumları	68
Şekil 4.15.	150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin (a) kalsinasyon işlemi öncesi (b) 450°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki XRD kırınım spektrumları	69
Şekil 4.16.	Başlangıç maddesi olarak P25 TiO ₂ (a) ile anataz TiO ₂ ’nin (b) kullanıldığı, 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlen TNT’lerin TEM görüntüleri	71
Şekil 4.17.	Başlangıç maddesi olarak P25 TiO ₂ (a) ile anataz TiO ₂ ’nin (b) kullanıldığı, 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin BET adsorpsiyon izotermeleri	72
Şekil 4.18.	Başlangıç maddesi olarak P25 TiO ₂ (a) ile anataz TiO ₂ ’nin (b) kullanıldığı, 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin BET adsorpsiyon izotermeleri	73
Şekil 4.19.	P25 TiO ₂ ve anataz TiO ₂ ’nin başlangıç maddeleri olarak kullanıldığı hidrotermal işlemlerle sentezlenen ve 450°C 3 saat süresince kalsine edilen TNT’lerin XRD kırınım spektrumları	74
Şekil 4.20.	RR239 boyarmaddesinin giderimine pH etkisi	76
Şekil 4.21.	RR239 boyarmaddesinin giderimine başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi	77
Şekil 4.22.	RR239 boyarmaddesinin giderimine fotokatalizör miktarının etkisi	78
Şekil 4.23.	RR239 boyarmaddesinin giderimine UV A ışınlarının etkisi	79
Şekil 4.24.	RR239 boyarmaddesinin giderimine fotokatalizör varlığının etkisi	80
Şekil EK 1.	RR239 absorbans ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon doğrusu	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Tekstil üretim süreçlerinde açığa çıkan atıksulardaki kirleticiler ve atıksuların özellikleri	8
Çizelge 2.2.	Bazı kromofor gruplar ve bulundukları boyarmaddeler	9
Çizelge 2.3.	Bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri	15
Çizelge 2.4.	TNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması	26
Çizelge 3.1.	C.I. Reactive Red 239 boyarmaddesinin özellikleri	33
Çizelge 4.1.	150°C’de farklı sürelerde yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları	42
Çizelge 4.2.	150°C’de değişik sürelerde sentezlenen TNT’lerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri	47
Çizelge 4.3.	120°C ve 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları	48
Çizelge 4.4.	24 saat süresince değişik sıcaklıklarda sentezlenen TNT’lerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri	48
Çizelge 4.5.	150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemlerin ardından 0.1 M HCl ve damıtık su ile yıkanan TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları	55
Çizelge 4.6.	150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile ve sadece damıtık su ile yıkanarak elde edilen ürünlerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri	56
Çizelge 4.7.	Farklı sıcaklıklarında 3 saat boyunca yapılan kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları	58
Çizelge 4.8.	150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemi sonrası yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri	64
Çizelge 4.9.	Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon yapılan TNT’lere ait anataz oranları ve kristal boyutu verileri	68

Çizelge 4.10.	Farklı başlangıç maddeleri kullanarak 150°C’de 24 saat yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları	70
Çizelge 4.11.	Farklı başlangıç maddeleri kullanarak 150°C’de 24 saat yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT’lerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri	72
Çizelge 4.12.	Farklı başlangıç maddeleri kullanarak 150°C’de 24 saat yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT’lerin 450°C’de 3 saat kalsine edildikten sonraki anataz oranları ve kristal boyutu verileri	74



SİMGELER VE KISALTMALAR

$-\text{SO}_3^-$	Sülfonik grubu
%X	% anataz miktarı
Θ	Bragg açısı
λ	Dalga boyu
σ_m	Adsorplanan bir gaz molekülünün kapladığı alan
A_s (BET)	BET yöntemi ile hesaplanan yüzey alanı
B	Yarı şiddet genişliği
eV	Elektronvolt
e^-	Elektron
h^+	Boşluk
h ν	Işık enerjisi
I_A	Anataz pik şiddeti
I_R	Rutil pik şiddeti
K	Scherrer sabiti
L	Avagadro katsayısı
L	Kristal boyutu
n_m	Tek tabaka kapasitesi
OH $\cdot$	Hidroksil radikali
OOH $\cdot$	Hidroperoksil radikali
O $_2^{\cdot-}$	Süperoksit radikali
P/P $_0$	Bağıl basınç
W	Watt

V Volt

Kısaltmalar

AAO	Anodik alüminyum oksit
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AKM	Askıda katı madde
AOX	Adsorplanabilen organik halojenler
BET	Brauner Emmet Teller (algoritma)
BJH	Barret Joyner Halenda (algoritma)
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
FESEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
LED	Işık yayan diyotlar
MAS NMR	Magic angle spinning nükleer manyetik rezonans
MD	Molecular Dynamics (yazılım)
PTFE	Politetrafloroetilen
REMD	Replica Exchange Molecular Dynamics (yazılım)
RR239	Reactive Red 239 (boyarmadde)
SAED	Seçilmiş alan elektron difraksiyonu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
TÇKM	Toplam çözünmüş katı madde
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
TNT	TiO ₂ nanotüpler
XRD	X ışınları difraktometresi



1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Dünya üzerinde sürekli döngü halinde bulunan sınırlı su kaynakları insan faaliyetleri nedeniyle günden güne azalmakta ve kirlenmektedir. Bununla beraber kullanılabilir su kaynaklarının ülkelere göre dağılımında da büyük farklılıklar görülmektedir. Kişi başına düşen yıllık kullanılabilir su miktarı temel alınarak yapılan sınıflandırmaya göre Türkiye su fakiri olarak tanımlanan ülke kategorisindedir [1]. Yıllık yağış ortalaması 640 mm olan ülkemizde çalışan nüfusun %20.9'unun istihdam edildiği tarım sektöründe üretim büyük oranda su kullanımına bağlıdır. Ayrıca Türkiye enerji ihtiyacının %25.6'lık kısmını hidroelektrik enerjiden sağlamaktadır [2]. Bunun yanı sıra su, endüstriyel üretimin de en önemli girdilerinden biridir. İnsanlar için yaşamsal öneme sahip olan suyun dünya ve ülkemizdeki dağılışı iklim değişiklikleri nedeniyle giderek daha dengesiz hale gelmekte bu durumun ilerleyen yıllarda büyük toplumsal ve ekonomik sorunlara yol açması beklenmektedir. Bütün bunlar göz önüne alındığında evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıksuların arıtılıp tekrar kullanılması büyük önem taşımaktadır. Türkiye'de kullanılan su miktarının %72'si tarımsal sulamada, %12'si endüstri, %16'sı içme ve diğer kullanım alanlarında tüketilmektedir. Oluşan atıksuların %33'ü endüstriyel, %22'si tarımsal, %20'si evsel, %8'i madencilik, %8'i ulaştırma ve %9'u diğer faaliyetlerden kaynaklanmaktadır [1].

Tekstil endüstrisi Türkiye'de en büyük ve en yaygın endüstri dalıdır. Tekstil ve hazır giyim imalatında 865 bin kişi çalışmakta olup, perakende sektörü ve diğer yan sektörlerle çalışan sayısının iki milyon civarında olduğu tahmin edilmektedir [3]. Tekstil endüstrisinde, özellikle boyama ve yıkama proseslerinde çok büyük miktarlarda su tüketimi yapılmakta, dolayısıyla çevreye verilen atıksu miktarı da büyük boyutlara ulaşmaktadır. Türkiye'de 1 kg pamuklu kumaş üretimi için ortalama 100 L su kullanıldığı varsayılmaktadır. 2015 yılında Türkiye'de tekstil üretiminde 115 bin ton civarında pamuk kullanıldığı; keten, yün, ipek, polyester ve diğer liflerden yapılan üretimlerde de büyük miktarlarda su tüketildiği göz önüne alınırsa bu endüstri kolunda tüketilen su ve çıkan atıksu miktarlarının büyüklüğü ortaya çıkmaktadır.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin çok az miktarlarının büyük orandaki suyu renklendirebilmesi ve geleneksel arıtma yöntemleriyle çok zor parçalanabilmesinden dolayı çevre kirliliğine büyük etkisi vardır. Çoğu boyarmaddenin toksik olmamasına karşın tekstil atıksularının renk giderimi yapılmadan doğal ortama verilmesi bazı çevre sorunlarına yol açmaktadır. Boya derişimine ve maruz kalma sürelerine bağlı olarak boyarmaddeler organizmalar üzerinde geçici ve kalıcı hasarlara yol açabilir. Ayrıca boyarmaddeler güneş

ışığını absorbe ederek ve yansıtarak suya girişini engeller. Böylece sudaki safsızlıkların parçalanması için yeterli sayıda bakteri üreyemez ve besin zinciri en başından zarar görmüş olur.

Günümüzde tekstil atıksularının arıtımında çeşitli biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Biyolojik arıtım yöntemleri kullanan tesislerin kurulum ve işletme maliyetlerinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanıldığı arıtma tesislerine göre daha düşük olması ve bu tesislerin yüksek kapasitelerde çalışabilmelerinden dolayı biyolojik arıtım yöntemleri daha yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca biyolojik arıtım süreçleri ortam koşullarından daha az etkilenmektedir. Ancak bu yöntemlerin tekstil atıksularının arıtımında kullanımının bazı sakıncaları vardır. Azo boyarmaddeler aerobik koşullarda biyolojik olarak parçalanmaya dirençli moleküllerdir. Anaerobik koşullarda parçalandıklarında ise toksik aromatik aminlere dönüşebilmektedirler. Adsorpsiyon ve membran filtrasyonu gibi fiziksel yöntemlerde kirleticiler bir fazdan başka bir faza taşındığından bu yöntemler kirleticilerin giderimine kesin bir çözüm sunmamaktadır. Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan kimyasal yöntemlerden yumaklaştırma yönteminde fiziksel yöntemlerde olduğu gibi kirleticiler atıksu ortamından başka bir ortama alınmakta ve tam olarak bertaraf edilememektedirler. Cucurbituril ile arıtma yönteminin ise yüksek maliyet taşıması kullanımını sınırlamaktadır. Son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan İleri oksidasyon prosesleri (İOP) ile atıksuların düşük kimyasal ve enerji tüketimi ile alıcı ortamlara en az kirlilik bırakacak biçimde arıtımı amaçlanmaktadır [4].

İOP'lerin temeli yüksek oksidasyon potansiyeline sahip güçlü bir oksidant olan hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$) oluşumuna dayanır. $\text{OH}\cdot$ biyolojik olarak çok zor giderilebilen birçok organik bileşiği parçalayabilir [5]. İOP'lerin içerisinde, UV ışığı altında etkinleşen yarı iletken katı fotokatalizörlerin kullanıldığı heterojen İOP'ler; basit, temiz, etkili ve diğer İOP'lere oranla daha düşük maliyetli proseslerdir. TiO_2 geniş bir pH aralığında kararlı olması, toksik olmaması ve diğerlerine oranla ucuz olması nedeniyle en yaygın kullanılan fotokatalizördür [6].

TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliği parçacık boyutu, biçimi ve kristal yapısına bağlıdır. Parçacık boyutu ve biçimi, yüzey alanını ve elektron taşınımını doğrudan etkiler. Bu yüzden istenilen kristal yapıya sahip TiO_2 parçacıklarının boyutlarının küçültülüp yüzey alanlarının arttırılması ve biçimsel özelliklerinin elektron taşınımına uygun hale getirilmesi ile ilgili çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır [7]. Son yıllarda daha yüksek çözünürlüklü görüntüleme cihazlarının geliştirilmesi ve yeni sentez yöntemlerinin bulunması ile bu yöndeki olanaklar artmıştır. Böylelikle maddenin nanometre boyutuna indirgenmesi ve bu boyutlarda işlenip görüntülenmesi mümkün olmuştur. Maddelerin nanoboyuta indirgenmesi onlara birçok üstünlük kazandırır. Nanoboyutta maddelerin mekanik, elektronik, manyetik, optik, termal ve

kimyasal özellikleri önemli ölçüde değişir. Bu özellikler hem boyutlarına hem de biçimsel yapılarına göre farklılık gösterir [8]. Nanoyapılar biçimsel olarak 0 boyutlu (fullerenler, nanoküreler, nanopartiküller), 1 boyutlu (nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar, nanokuşaklar), 2 boyutlu (nanotabakalar, nanofilmler) ve 3 boyutlu (birbirine bağlı nanoyapılar) olarak sınıflandırılabilirler [9]. 1 boyutlu nanoyapılardan olan nanotüpler geniş yüzey alanına sahip borusal biçimdeki yapılardır. Bu özellikleri onlara yüksek elektron transfer hızları kazandırır ve fotokatalitik aktivitelerini artırır [10].

Karbon nanotüplerin ilk kez 1952 yılında Radushkevich ve Lukyanovich tarafından bulunmasına karşın nanotüpler ile ilgili yoğun ve kapsamlı çalışmalar 1991 yılında İijima'nın [11] karbon nanotüplerinin sentezlenmesinden sonra başlamıştır. İijima'nın çalışması sadece nanotüplerin değil diğer nanomalzemelerin sentez ve uygulamaları konusunda da çığır açmıştır. Daha sonra TiO_2 [12], MoO_3 [13], ZnO [14] ve WO_3 [15] gibi birçok bileşiğin nanotüp yapıları sentezlenmiştir. TiO_2 nanotüpler (TNT) çoğunlukla elektrokimyasal anodizasyon [16], kalıp [17] ve hidrotermal [12] yöntemlerle sentezlenmektedir. Bunların dışında elektroçirime [18], sonokimyasal [19], mikrodalga [20] ve solvotermal [21] yöntemlerle TNT sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar da vardır.

Hidrotermal yöntem, büyük çapta üretim için basit bir yol olması açısından önemlidir. Bu yöntemle üretilen nanotüpler yüksek boy yarıçap oranına ve iyon değiştirme yeteneğine sahiptir. Ayrıca yapılan çalışmalarda yöntemle uygulanan birkaç basit değişiklik ile nanotüplerin özelliklerinin önemli oranda değişebileceği görülmüştür. Hidrotermal yöntemde TiO_2 alkali bir sulu çözelti içerisine dağıtılır ve elde edilen karışım ısıtılır. Ardından ürüne çeşitli yıkama yöntemleri uygulanır ve son olarak ürün kalsine edilir [12].

Bu çalışmada TNT'ler hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen TNT'lerin TEM, XRD ve BET ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan C. I. Reactive Red 239 (RR239) azo boyarmaddesinin belirli derişimde hazırlanan çözeltisinin fotokatalitik gideriminde kullanılabilirliği amaçlanmıştır.

1.2. Çalışmanın Yöntemi

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ile TNT'ler sentezlenmiştir. Bunun için NaOH sulu çözeltisine TiO_2 eklenerek elde edilen karışım Politetrafloroetilen (PTFE) kaplı otoklava konmuş ve karışıma $150^{\circ}C$ 'de 12, 24 ve 48 saat boyunca; $120^{\circ}C$ ve $180^{\circ}C$ 'de ise 12'şer ve 24'er saat boyunca hidrotermal işlem uygulanmıştır. Hidrotermal işlemin ardından ürün HCl ve damıtık su ile yıkanarak $80^{\circ}C$ 'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Elde edilen TNT'lerin karakterizasyonu XRD, TEM ve BET yüzey alanı ölçüm cihazları ile yapılmış ve RR239

boyarmaddesinin fotokatalitik oksidasyon ile gideriminde kullanılmıştır. RR239 boyarmaddesinin giderimine boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'ı ve derişimi ile kullanılan fotokatalizör miktarının etkileri incelenmiştir.

1.3. Kaynak Özetleri

İlk defa hidrotermal yöntemle TNT sentezleyen Kasuga vd. [12] başlangıç maddesi olarak sol-jel yöntemi ile hazırlanmış 5 mg TiO_2 kullanmışlardır. İnce toz halindeki başlangıç maddesini 2.5, 5, 10 ve 20 M derişimlerdeki 20 mL NaOH çözeltisi içerisinde çözerek elde ettikleri karışıma 20°C, 60°C ve 110°C'de 20 saat boyunca hidrotermal işlem uygulamışlardır. Elde edilen ürün önce 0.1 M HCl ile, daha sonra distile su ile yıkanmıştır. 10 M NaOH kullanılarak 110°C'de sentezlenen TNT'lerin yüzey alanı 400 m²/g, uzunlukları yaklaşık 100 nm ve iç çapları yaklaşık 5 nm olarak ölçülmüştür.

Daha sonra yaptıkları çalışmada Kasuga vd. [22] bu kez başlangıç maddesi olarak 12.5 g rutil TiO_2 'yi kullanmışlardır. 100 mL 10 M NaOH çözeltisi ile karıştırılan TiO_2 'ye 110°C'de 20 saat boyunca hidrotermal işlem uygulanmıştır. Hidrotermal işleminden sonra ürün önce damıtık su ile, sonra 0.1 M HCl ile daha sonra yine damıtık su ile yıkanmıştır. Elde edilen TNT'lerin yüzey alanı 246 m²/g olarak ölçülmüştür.

Başlangıç maddesi olarak 6 g anataz TiO_2 kullanan Zhang vd. [23], bunu kütlece %40 TiO_2 içerecek biçimde NaOH çözeltisi ile karıştırıp elde ettiği 300 mL karışıma 110°C'de 20 saat boyunca hidrotermal işlem uygulamışlardır. Hidrotermal işlemin ardından ürün önce deiyonize su ile, sonra pH'ı 1 olan HCl çözeltisi ile daha sonra yine deiyonize suyla yıkanmış ve 100°C ile 500°C arasında değişen sıcaklıklarda 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Oluşan 60-384 m²/g yüzey alanına sahip TNT'ler propilen hava karışımından propilenin fotokatalitik oksidasyon ile giderilmesinde kullanılmıştır.

Bavykin vd. [24], 0.25-9 g arasında değişen miktarlarda anataz yapıdaki TiO_2 'yi 10 M 300 mL NaOH çözeltisi içerisinde çözüp bu çözeltiye 120°C-190°C arasında değişen sıcaklıklarda 22 saat boyunca hidrotermal işlem uygulamışlardır. Hidrotermal işlemin ardından ürün önce deiyonize su ile, ardından 0.05 M H_2SO_4 ile yıkanmıştır. Sonuç olarak iç çapları 2-20 nm arasında değişen nanotüpler elde edilmiştir.

Yoshida vd. [25] 0.08 g/mL anataz yapıdaki TiO_2 'yi 10 M NaOH içerisinde çözerek elde ettikleri çözeltiye 120°C'de 6-72 saat arasında değişen sürelerde hidrotermal işlem uygulamışlardır. Ardından ürün; önce pH'ı 1.5 olan HCl ile sonra damıtık suyla yıkanmıştır. 120°C'de 72 saatlik hidrotermal işlem ile elde edilen ürün 100°C-900°C arasında değişen

sıcaklıklarda 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. 300°C’de kalsine edilen TNT’lerin yüzey alanları yaklaşık 300 m²/g ve iç çapları yaklaşık 14 nm olarak ölçülmüştür.

Yu vd. [26] sol-jel yöntemiyle sentezledikleri 1.2 g TiO₂’yi 58 mL 10 M NaOH içerisinde çözüp elde ettiği çözeltiye 150°C’de 10 saat boyunca hidrotermal işlem uygulamışlardır. Hidrotermal işleminden sonra ürün önce 0.1 M HNO₃ ile ardından distile su ile yıkanmıştır. 300°C ve 400°C’de 2 saat süresince yapılan kalsinasyon işlemi ile elde edilen 5-7 nm iç çapa sahip TNT’ler Methyl Orange boyarmaddesinin gideriminde kullanılmıştır.

Sreekantan vd. [27] NaOH/TiO₂ molar oranları 13, 27, 80 olan çözeltilere 90°C ile 150°C arasındaki sıcaklıklarda 3-24 saat arasında değişen sürelerde hidrotermal işlem uygulamışlardır. Hidrotermal işlemin ardından ürün önce distile su ile, ardından 0.1 M HCl ile sonra tekrar distile su ile yıkanıp, 300°C ile 600°C arasında değişen sıcaklıklarda 2 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen TNT’ler Methyl Orange boyarmaddesinin gideriminde kullanılmıştır.

Asapu vd., [28] 5 g P25 TiO₂’yi 10 M 175 mL NaOH çözeltisi içerisinde çözmüş ve çözeltiye 130°C’de 24 saat hidrotermal işlem uygulamışlardır. 0.1 M HCl ve deiyonize suyla yıkanan ürün 350°C’de 1 saat boyunca kalsine edilmiştir. Elde edilen 274 m²/g yüzey alanına sahip 100-200 nm uzunluğunda ve iç çapı yaklaşık 6 nm olan TNT’leri Rhodamine B boyarmaddesinin gideriminde kullanılmıştır.

Sun vd., [29] sentezledikleri TNT’leri bir membran reaktör içerisinde Reactive Brilliant Blue X-BR boyarmaddesinin gideriminde kullanmışlardır. TNT sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılan 1.25 g P25 TiO₂’yi 140 mL 10 M NaOH içerisinde çözülmüş ve çözeltiye 110°C-150°C aralığında değişen sıcaklıklarda 24 ile 48 saat süresince hidrotermal işlem uygulanmıştır. Yıkama işleminde önce 0.1 M HCl sonra deiyonize su kullanılmıştır. 400°C ile 700°C’de 3 saat boyunca yapılan kalsinasyon ile elde edilen nanotüplerin uzunlukları 50-200 nm ve iç çapları 7-38 nm arasında değişmektedir.

2 g rutil TiO₂’yi 10 M 80 mL NaOH içerisinde çözüp 110°C’de 24 saat hidrotermal işlem uygulayan Li vd. [30], elde ettikleri ürünü önce saf suyla, sonra 0.1 M HCl ile ardından tekrar saf suyla yıkamışlardır. Yıkama işleminin ardından 400°C’de 4 saat yapılan kalsinasyonla elde edilen 99.57 m²/g yüzey alanına sahip TNT’ler CO₂’nin indirgenmesiyle CH₃OH üretiminde kullanılmıştır.

Jiang vd. [31] 1 g P25 TiO₂’yi 10 M 80 mL NaOH içerisinde çözüp, çözeltiye 150°C’de 48 saat süresince hidrotermal işlem uygulamış ve elde edilen ürünü önce 0.1 M HNO₃, ardından deiyonize su ile yıkamışlardır. Yıkama işleminden sonra 450°C’de 3 saat boyunca yapılan kalsinasyon işlemi ile sentezlenen 76.52 m²/g yüzey alanına sahip TNT’ler Methyl Orange boyarmaddesinin gideriminde kullanılmıştır.

Zhao vd. [32] sol-jel yöntemiyle hazırlanan 0.5 g TiO_2 'yi başlangıç maddesi olarak kullanmışlardır. Başlangıç maddesi 10 M 100 ml NaOH içerisinde çözöldükten sonra bu çözeltiye 130°C'de 48 saat süre ile hidrotermal işlem uygulanmıştır. Hidrotermal işlemden sonra ürün önce 0.5 M HCl ile sonra deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen TNT'lerin yüzey alanı 275 m²/g olarak ölçölmüştür. Bu TNT'ler %5'lik gilsol sulu çözeltisinden H₂ üretiminde kullanılmıştır.

1.6 g ST01 TiO_2 'yi 10 M 20 ml içerisinde çözen Doong vd. [33] elde ettiğı çözeltiye 150°C ve 24 saat boyunca hidrotermal işlem uygulamışlardır. Önce 0.1 M HCl ardından deiyonize suyla yıkanan ürün 500°C'de 4 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen 470 m²/g yüzey alanına ve 4-6 nm iç çapa sahip nanotüpler bisfenol A gideriminde kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Atıksuları

2.1.1. Tekstil atıksularının özellikleri

Tekstil sanayii en fazla su ve kimyasal madde tüketen sanayii kollarından birisidir. Değişik üretim süreçlerinde yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, sıcaklık, bulanıklık ve zehirli kimyasal içeriğine sahip büyük miktarlarda atıksu açığa çıkmaktadır. Bu atıksuların doğrudan sucul ortamlara verilmesi doğal hayata büyük zarar vermektedir. Tekstil atıksularının içerdiği toksik maddelerin canlı organizmalara verdiği zararın yanı sıra kullanılan boyarmaddelerden kaynaklanan renk ve bulanıklık nedeniyle fotosentez için gerekli olan güneş ışınları su içerisine yeterince ulaşamadığından dolayı ekosistem büyük zarar görür. Ayrıca bu özelliklere sahip atıksuların doğrudan kanalizasyon ağlarına verilmesi biyolojik arıtım proseslerine zarar vermektedir. Yüksek derişimlerde inorganik tuzlar, asitler ve bazlar içeren bu atıklar biyolojik arıtım tesislerindeki maliyetleri arttırmaktadır. Tekstil atıksularının biyolojik arıtım proseslerinden geçirilmesinin başka bir sakıncası da anaerobik koşullarda parçalanarak boyarmaddelerin toksik aromatik aminlere dönüşmesidir. Tekstil atıksuyunun özelliklerini belirlemede BOİ, KOİ, toplam çözünmüş katı madde (TÇKM), askıda katı madde (AKM), renk, bulanıklık, ağır metal içeriği gibi parametreler kullanılır [34]. Atıksuların giderilebilirliği doğrudan bu parametrelere bağlıdır. Atıksuların biyolojik olarak giderilebilmesi için BOİ/KOİ oranı 0.02-0.22 arasında olmalıdır [35]. Tekstil atıksuları, uygulanan üretim süreçleri ve bu süreçlerde kullanılan kimyasallara bağlı olarak çok değişken özellikler gösterebilmektedir. Örneğin tekstil atıksularının KOİ'leri 50 mg/L'den 1800 mg/L'ye, BOİ'leri 100 mg/L'den 5500 mg/L'ye TÇKM'leri 50 mg/L'den 6000 mg/L'ye AKM'leri 50 mg/L'den 23000 mg/L'ye kadar değişebilmektedir. Çizelge 2.1'de tekstil sanayiinde uygulanan bazı önemli üretim süreçleri ve bu süreçlerde açığa çıkan atıksulardaki kirleticiler ile bu atıksuların özellikleri verilmektedir. Tekstil atıksularının doğal yaşam üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak birçok zararlı etkisi vardır. Doğrudan görülen etkiler şöyle sıralanabilir,

- Renk değişimi gibi görsel sorunlar
- Güneş ışığının suya girişinin engellenmesi ile azalan fotosentetik etkinlik sonucu ekosistemin zarar görmesi
- Kirleticilerin toprağa karışması sonucu yeraltı suyunun kirlenmesi
- Sudaki çözünmüş oksijen miktarının azalması

Doğrudan görülen etkiler sonucu meydana gelen dolaylı etkiler ise şunlardır,

- Sucul yaşamda görülen bitki ve hayvan ölümleri
- Ötrofikasyon
- İnsan bağışıklık sisteminde oluşan hasarlar

Çizelge 2.1. Tekstil üretim süreçlerinde açığa çıkan atıksulardaki kirleticiler ve atıksuların özellikleri [34]

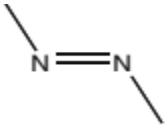
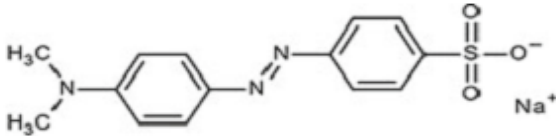
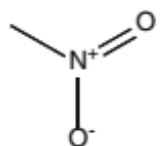
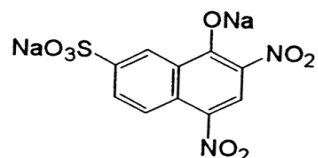
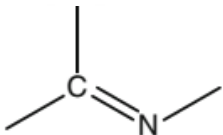
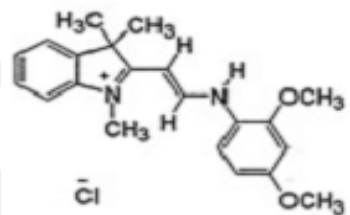
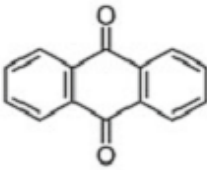
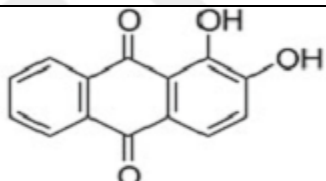
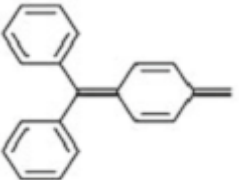
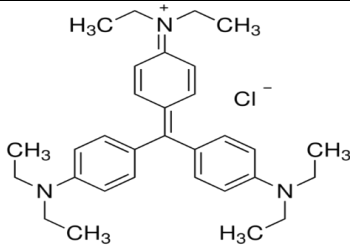
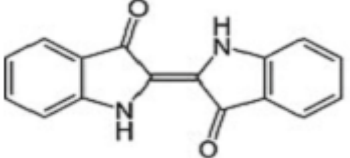
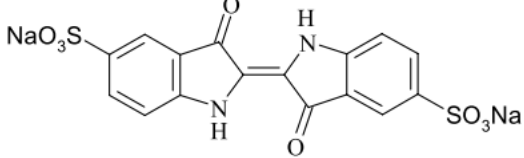
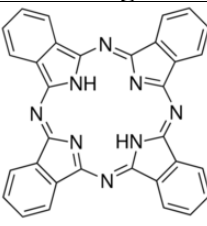
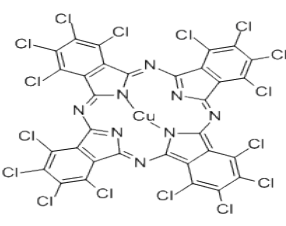
Üretim süreci	Kirleticiler	Atıksu özellikleri
Haşılama	İplik atıkları, nişasta bazlı haşıllar	Yüksek BOİ, orta KOİ
Haşıl sökme	Enzimler, nişasta, balmumu, NH ₃	Yüksek BOİ, yüksek KOİ, 70-80°C arası sıcaklık
Yıkama	Dezenfektan ve insektisit kalıntıları, NaOH, sürfaktanlar, sabunlar	Yüksek BOİ, yüksek pH, koyu renk, 70-80°C arası sıcaklık
Kasarlama	H ₂ O ₂ , NaOCl, organik maddeler	Yüksek pH, yüksek toplam TÇKM
Merserizasyon	NaOH	Yüksek BOİ, yüksek pH, yüksek AKM
Boyama	Boyarmaddeler, sülfid, tuzlar, formaldehit	Yüksek toksisite, yüksek BOİ, yüksek pH, yüksek TKÇM
Baskı	Üre, solventler, boyarmaddeler, metaller	Yüksek toksisite, yüksek BOİ, yüksek KOİ, yüksek pH, yüksek TKÇM, koyu renk
Bitim	Klorlu bileşikler, reçineler, solventler, yumuşatıcılar, asetat	Yüksek toksisite, düşük BOİ, düşük alkalinite

2.1.2. Tekstil atıksularında bulunan kirleticiler

2.1.2.1. Boyarmaddeler

Boyarmadde moleküllerinin yapısında görünen ışığı absorplayan kromofor gruplar bulunur ve boyarmaddelerin renkleri her grubun farklı dalga boylarındaki ışınları absorplamasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 2.2’de bazı kromofor gruplar ve bu grupları içeren bazı boyarmaddeler verilmektedir. Kromofor gruplar arasında en yaygın olanı tüm tekstil boyarmaddelerinin %60-70’inde bulunan azo grubudur. Bunu antrakinon grubu izler [36].

Çizelge 2.2. Bazı kromofor gruplar ve bulundukları boyarmaddeler [37]

Kromofor grup	Örnek boyarmadde
 Azo	 Methyl orange
 Nitro	 Naphtol Yellow S
 Methin	 Basic Yellow 11
 Antrakinon	 Alizarin
 Triarilmetan	 Ethyl Violet
 İndigo	 İndigo carmine
 Ftalosiyenin	 Pigment Green 7

Tekstil boyarmaddeleri kullanım biçimine göre asit, reaktif, metal-kompleks, dispers, vat, mordan, direkt, bazik ve kükürt boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Tekstil atıksularının renk giderimi ile ilgili çalışmalar reaktif boyarmaddeler üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun başlıca üç nedeni vardır. Birincisi reaktif boyarmaddelerin, günümüzde %20-30 civarında olan ve giderek artma eğilimindeki pazar payı, ikincisi kullanılan reaktif boyarmaddelerin yaklaşık %30'unun alkalın boya banyosu sırasında çözünerek atık suya karışması, üçüncüsü ise adsorpsiyona ve aerobik giderime dayanan geleneksel atıksu arıtma tesislerinin reaktif boyarmaddelerinin gideriminde yetersiz kalmasıdır. Reaktif boyarmaddeler parçalanmaya karşı dirençli üretildiklerinden dolayı aktif çamur sistemlerinde çok az giderilmektedir.

Azo kromofor grubu içeren boyarmaddelerin de biyolojik olarak giderimleri çok zordur ve çok az sayıdaki azo boyarmadde biyolojik olarak giderilebilir. Azo boyarmaddelerin aerobik koşullardaki giderimi molekül yapısının karmaşıklığına göre değişir. Molekül yapısı katmaşıklılaştıkça molekülün hücre zarından geçişi zorlaşmaktadır. Örneğin Acid Orange 7 aerobik olarak parçalanabilirken bunun 2'-metil türevi olan Acid Orange 8'in biyogiderimi daha azdır. 2 sülfonat grubuna sahip türevi olan Acid Orange 10 ise biyolojik olarak giderilemez. Anaerobik koşullarda azo boyarmaddeler aromatik aminlere parçalanır. Aromatik aminler anaerobik koşullarda giderilemezken aerobik koşullarda kolaylıkla bozunabilir [36].

2.1.2.2. Dirençli organik maddeler

Tekstil atıksularında boyarmaddelerin yanı sıra geleneksel arıtım yöntemleri ile giderimi çok zor olan birçok organik bileşik bulunur. Bu bileşikler arasında poliakrilatlar, fosfonatlar gibi boyama işleminde kullanılan yardımcı maddeler, EDTA gibi iyon tutucular, lignin ve naftalensülfonatlar gibi topaklanma önleyici maddeler, antistatik maddeler, tekstil ürünlerine yapmazlık ve su geçirmezlik özelliği kazandıran maddeler bulunur.

2.1.2.3. Yüzey aktif maddeler

Haşılama, eğirme, dokuma, haşıl sökme, boyama, kasarılama ve yıkama gibi tekstil üretim süreçleri sırasında büyük miktarlarda yüzey aktif madde kullanılır. Tekstil süreçlerinde en yaygın kullanılan yüzey aktif maddeler alkil fenol etoksilatlarıdır. Alkil fenol yapıdaki yüzey aktif madde içeren atıksuların kanalizasyon şebekesine verilmesine bazı ülkelerde yasal sınırlamalar getirilmiştir. Bu sınırlamaların nedeni alkil fenol etoksilatların biyolojik olarak alkil fenollere bozunması ve alkil fenollerin, etoksilatlı türevlerinden daha toksik olmasıdır. Alkil fenoller kanalizasyon çamuruna adsorplanıp birikerek yüksek derişimlere ulaşmaktadır.

2.1.2.4. Adsorplanabilen organik halojenler (AOX)

Pamuk ve keten kaynaklı ürünlerin kasaarlama işleminde sodyum hipoklorit (NaOCl); sağladığı yüksek beyazlık, düşük maliyeti ve liflere zarar vermemesinden dolayı çoğunlukla H₂O₂'den daha fazla tercih edilir. Hipoklorit kasaarlama atıksuları yaklaşık 100 mg/L AOX içerir. Ayrıca yün ürünlere çekmeye ve güvelenmeye karşı koruma sağlayan ürünlerin atıksuları sırasıyla 39 ve 12 mg/L AOX içermektedir. AOX'lere toksik etkilerinden dolayı birçok ülkede 0.5-0.75 mg/L arasında değişen deşarj sınırlamaları getirilmiştir.

2.1.2.5. Ağır metaller

Boyama süreci atıksularında boyarmaddelerden kaynaklanan Cr, Cu, Zn gibi ağır metaller bulunabilmektedir. Ağır metaller biyolojik olarak giderilememekte ve besin zinciri boyunca birirmektedir. Ağır metal birikimi belirli bir sınırın üstüne çıktığında canlı organizmalarda toksik etkileri görölmeye başlamaktadır. Boyama atıksularının içerdiği ağır metal derişimleri 1-10 mg/L arasında değişmektedir [36].

2.1.3. Tekstil atıksularını arıtma yöntemleri

2.1.3.1. Aktif amur

Geleneksel aktif çamur sistemi tekstil atıksularından renk gideriminde tek başına yetersiz kalmaktadır. Ön öktürme işleminde suda çözünmeyen dispers ve vat boyalar büyük oranda giderilirken, aktif çamur, suda çözünen bazik ve direkt boyaların büyük bir kısmını adsorplar. Diğer yandan daha yaygın kullanımı olan reaktif ve asit boyalar aktif çamur sisteminde çok düşük miktarlarda giderilir. Yapılan çeşitli araştırmalarda aktif çamur sistemlerinde %60-80 arasında KOİ giderimi olduğu bildirilmiştir. Ayrıca tekstil atıksuları aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyon sürecini de olumsuz yönde etkilemektedir. Tekstil atıksularının arıtıldığı aktif çamur sistemlerinde görölen başka bir sorun ise *nocardia* bakterisinden kaynaklanan köpüklenme ve ipliksi kütlelerdir. Bu durumun nişasta ve yüzey aktif maddelerden kaynaklandığını tahmin edilmektedir.

2.1.3.2. Ardışık anaerobik/aerobik veya dolgulu film reaktörlerin kullanıldığı sistemler

Birçok laboratuvar ölçekli araştırma, ardışık uygulanan anaerobik/aerobik biyoarıtım basamaklarının tekstil atıksularının arıtılmasında etkili olduğunu göstermektedir. Anaerobik önarıtım uygulanan süreçlerde daha yüksek renk, AOX ve ağır metal giderimi olduğu görölmüştür. Ancak anaerobik koşullarda azo boyarmaddeler toksik özellik gösteren aromatik

aminlere dönüşür. Ayrıca laboratuvar ölçekli reaktörlerle yapılan çalışmalarda sülfid oluşumunun anaerobik aktiviteyi azalttığı görülmüştür. Bu sorunun aşılması için NaCl veya ağır metal içeren atıksular kullanılarak sülfidler çöktürülmektedir. Aerobik ve anaerobik süreçlerin tek basamak halinde birlikte uygulanması aerobik ve anaerobik bakterilerin eşzamanlı olarak biyofilmlere sabitlenmesi ile yapılabilmektedir. Bu durum biyofilmler üzerinde aynı anda hem aerobik hem de anaerobik bölgelerin oluşmasını sağlar. Bunun yanı sıra sabit film reaktörler bakterilerin su ile ortamdan uzaklaşmasını en aza indirir ve daha az arıtma çamuru ortaya çıkar. Yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalarda aktif çamur sistemlerinde giderilemeyen azo boyarmaddelerin sabit film reaktörlerde %60 civarında giderildiği görülmüştür. Güney Afrika'da tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve aerobik süreçlerin ardışık olarak kullanıldığı endüstriyel ölçekli işletmeler vardır. Sabit film reaktörlerin tekstil atıksuyu arıtımında kullanımı ise Çin'de bazı pilot ölçekli tesislerde yapılmaktadır.

2.1.3.3. Aktif çamur sisteminin pıhtılaşma ve topaklanma ile beraber kullanıldığı sistemler

Kimyasal pıhtılaştırma, boyama süreci atıksularının arıtımında ön işlem, son işlem veya ana işlem olarak kullanılabilir. Bu işlemin sakıncası çok miktarda toksik atık çamurun açığa çıkmasıdır. Pıhtılaştırma işleminin en yaygın kullanıldığı ülke Almanya'dır. Çok sayıda Fransız tekstil üreticisi renkli atıksuları arıtmak için aktif çamur prosesinden sonra bu işlemi uygulamaktadır. Pıhtılaşma işleminin yanısıra topaklanma işlemi de tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılabilir. Ancak reaktif ve asit boyarmaddelerin topaklanma oranı düşüktür. Örneğin 10 mg/L alüminyum içeren polialüminyum klorür topaklaştırıcı kullanılan bir pilot tesiste aktif çamur sisteminden geçirilmiş evsel ve tekstil atıksuyu karışımında %20 renk giderimi elde edilmiştir. Son yıllarda reaktif boyarmaddeler için yüksek afiniteye sahip yeni polimerik topaklaştırıcılar geliştirilmektedir [36].

2.1.3.4. Ozonasyon

Ozon (O_3), suda çözünmeyen dispers ve vat boyarmaddeler dışında tüm boyarmaddelerde renk giderimini sağlar. Ancak yüksek konsantrasyonlarda boyarmadde ve dirençli organik bileşikler içeren ham tekstil atıksuyunun renk gideriminde çok etkili değildir. Bu yüzden ozonasyon, arıtım proseslerinde daha çok son işlem olarak kullanılabilir. Ayrıca ozonasyon ile büyük miktarlarda AOX ve yüzey aktif madde de giderilmektedir. Tekstil atıksularının ozonasyon işlemi sonucunda çıkan tipik ürünler dikarboksilik asitler ve aldehitlerdir. İşlem sırasında KOİ miktarı çok az oranda düşerken, BOİ artar. Ozonasyon işlemi yüksek maliyet

gerektirdiğinden renkli atıksuların evsel atıksulara oranının yüksek olduğu durumlarda kullanılması önerilmektedir. İtalya'nın Como şehrindeki arıtma tesisine giren %75 tekstil ve %25 evsel atıksu içeren karışım sırasıyla ön-denitrifikasyon, aktif çamur ve kum filtrasyon işlemlerinden geçirildikten sonra karışıma ozonasyon işlemi uygulanmaktadır. Bu tesise ozonasyon ünitesi son ürünler içerisindeki renk ve yüzey aktif maddelerin giderilmesi amacıyla sonradan eklenmiştir. Bu tesiste 20 mg/L O₃ kullanılarak bu hedeflere ulaşılmaktadır, fakat ozonasyon sonrası aldehitler gibi istenmeyen yan ürünler açığa çıkmaktadır.

2.1.3.5. Filtrasyon

Güney Afrika tekstil sanayiinde yaklaşık 40 yıldır ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz, suyun ve kimyasalların arıtımı ile tekrar kullanımı için uygulanmaktadır. Kasarlama ve boyama atıkları ile kullanılmış haşılama ve haşıl sökme sıvıları için özel filtreler geliştirilmiştir. Filtrasyon işleminin maliyeti işlem sonucu elde edilen maddelerin yeniden kullanılabilirliğine bağlıdır. Filtrasyon işleminde kullanılan filtrelerin tıkanması sistemde görülen başlıca sorunlardan biridir. Bunu önüne geçebilmek için pıhtılaştırma ve topaklanma ile çöktürme gibi ön işlemlerin yapılması gerekmektedir.

2.1.3.6. Elektroliz

Bu yöntemde alüminyum ve demir gibi çözünebilen metal anotlar kullanılır. Elektrik akımı ile birlikte metal anotlar atıksu içerisinde çözünür ve suda çok az çözünen metal hidroksitler oluşur. Metal hidroksitler su içerisindeki kirleticileri adsorplayarak topaklar halinde çöker. Düşük maliyeti ve %100 renk giderimi sağlaması yöntemin üstünlüklerinden biridir. Elektrolizin uygulandığı pilot ölçekli bir işletme Tayvan'da boyama ve bitim işlemlerinin yapıldığı bir tekstil işletmesinin atıksularının arıtılmasında kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Renk tamamen giderken KOİ %50 azalmıştır [36].

2.1.3.7. Geleneksel arıtım yöntemleri ile İOP'lerin birlikte kullanıldığı sistemler

Son yıllarda geleneksel arıtım yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen ileri oksidasyon prosesleri laboratuvar çalışmalarında olumlu sonuçlar verse de yüksek derişimde dirençli organik kimyasallar içeren tekstil atıksularının arıtımında endüstriyel ölçekte tek başına kullanım için henüz yeterli değildirler [38]. İOP'lerin temeli atıksular içerisinde yüksek oksidasyon potansiyeline sahip OH[•] oluşumuna dayanır. OH[•] atıksular içerisinde bulunan birçok organik bileşiği oksidasyon yoluyla parçalayabilir [5]. Bu proseslerin en yaygın kullanılanlarından biri Fenton prosesidir. Fenton prosesinde H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonu asidik

koşullarda tepkimeye girer ve bu tepkime sonucu $\text{OH}^\cdot$ ve $\text{OH}^\cdot$ açığa çıkar. Bu prosesle boyarmaddelerin yanısıra tekstil atıksularında bulunan birçok organik kirletici de büyük oranda giderilebilmektedir. Fenton prosesi birçok arıtım yöntemine oranla düşük maliyetli bir arıtım yöntemidir. Prosesin başlıca sakıncası ise yüksek miktarlarda atık çamur çıkması ve atıksuda bulunan bazı kirleticilerin doğrudan arıtma çamuruna geçmesidir. İspanya'nın Almeria bölgesinde kurulan endüstriyel ölçekteki arıtma tesisinde güneş ışınlarının kullanıldığı solar foto-fenton prosesi ile aerobik biyolojik arıtım prosesi birlikte uygulanmaktadır. Malato vd. bu tesiste bölgedeki bir ilaç fabrikasının atıksuyunun arıtımını inceleyen bir çalışma yapmışlardır. 20 ppm Fe^{2+} 'nin kullanıldığı sistemde başlangıçta atıksuda bulunan 600 ppm derişimindeki metilfenilglisin 54 dakika sonunda tamamen parçalanırken 105 dakika sonra tamamen mineralize olmuştur [39].

Kim vd. tekstil atıksuyunun arıtılması için kurdukları pilot ölçekli işletmede sırasıyla akışkan biyofilm prosesi, kimyasal pıhtılaştırma ve elektrokimyasal oksidasyondan oluşan bir arıtma sistemi denemişlerdir. Sonuç olarak, akışkan biyofilm prosesinden çıkan atıksuyun KOİ ve renk giderimi sırasıyla %68.8 ve %54.5 iken elektrokimyasal oksidasyon sonunda bu oranlar %95.4 ve %98.5'e yükselmiştir [40]. Ledakowicz vd. laboratuvar ölçekli çalışmalarında aktif çamur sisteminden geçirdikleri tekstil atık suyuna son arıtım işlemi olarak çeşitli İOP'leri uygulamışlar ve bu yöntemlerin optimizasyon çalışmasını yapmışlardır. Son işlem olarak peroksonasyon ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), O_3 fotolizi (O_3/UV) ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proseslerinin kullanıldığı çalışmada en yüksek giderim değerlerine $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi ile ulaşılmıştır [41].

Balcıoğlu vd. heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesini kimyasal pıhtılaştırma ve fenton prosesi ile birleştirerek uyguladıkları çalışmalarında KOİ değeri 1063 ppm ve BOİ değeri 367 ppm olan tekstil atıksuyunun arıtımını incelemişlerdir. Tekstil atıksuyuna ilk olarak 1200 ppm $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve 2 ppm polielektrotun kullanıldığı kimyasal pıhtılaştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra TiO_2 ve foto-fenton prosesinin birlikte kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon işleminden geçirilen atıksuda %75 KOİ ve %58 BOİ giderimi elde edilmiştir [42].

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Fujishima ve Honda'nın 1972 yılında fotoelektrokimyasal bir hücrede platin ve TiO_2 elektrotlar kullanarak suyu H_2 ve O_2 'ye ayırması ile TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi keşfedilmiştir. Bu keşiften sonra TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin organik bileşiklerin gideriminde uygulanmasına yönelik araştırmalar başlatılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda $\text{OH}^\cdot$ oluşumuna dayalı İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) geliştirilmiştir [43]. Çizelge 2.3'de

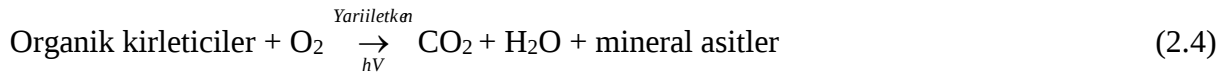
görüldüğü gibi OH $\cdot$ birçok oksidanttan daha güçlü ve seçici olmayan bir oksidanttır ve birçok organik bileşikle tepkimeye girerek bozunmalarını sağlar.



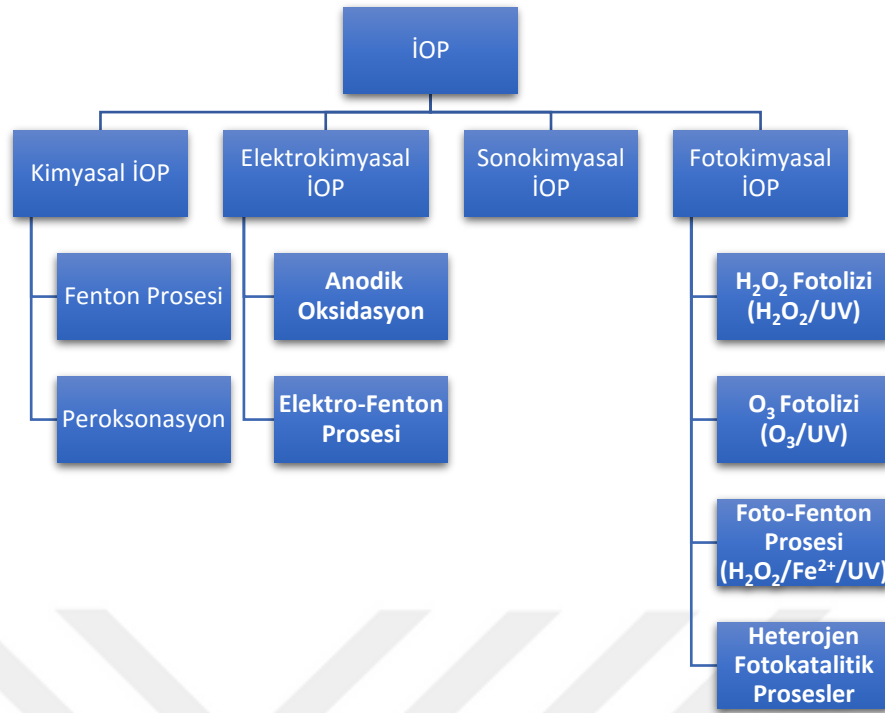
Çizelge 2.3. Bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri [44]

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (V)
Flor	3.03
Hidroksil radikali	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.78
Perhidroksil radikali	1.70
Permanganat	1.68
Hipobromöz asit	1.59
Klor dioksit	1.57
Hipokloröz asit	1.49
Hipoiyodöz asit	1.45
Klor	1.36
Brom	1.09
İyot	0.54

Bozunma sonrası dirençli organik bileşikler ya biyolojik olarak bozunabilen organik bileşiklere, ya da CO₂, H₂O ve mineral asitlere parçalanır.



İOP'ler Şekil 2.1'de görüldüğü gibi kimyasal, fotokimyasal, sonokimyasal ve elektrokimyasal prosesler olmak üzere dört başlık altında incelenebilir [6]. Bu çalışmada heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi uygulandığı için bu proses ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



Şekil 2.1. İOP'lerin sınıflandırılması

2.2.1. Heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi

Fotokataliz bir fotoreaksiyonun katalizör kullanılarak hızlandırılması olarak tanımlanmıştır. Bu tanım fotoduyarlılığı (fotosensitizasyon) da içermektedir. Fotoduyarlılık fotoduyarlı (fotosensitizör) kimyasal türün ışın absorpsiyonu sonucu başka bir kimyasal türde meydana gelen fotokimyasal değişikliktir. Işın katalizör tarafından absorplandığında sistem iki değişik yolla fotoreaksiyon gösterebilir [45].

1. Enerji transferi yoluyla



2. Elektron transferi yoluyla

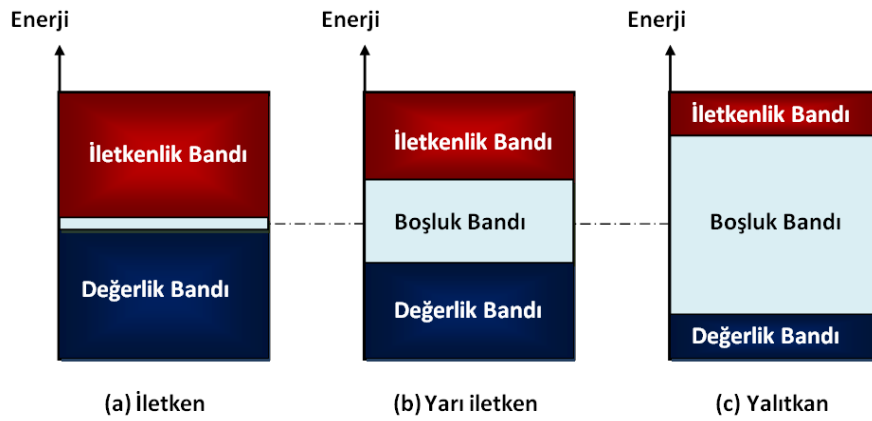


C: Katalizör, S: Substrat, P: Ürün.

Fujishima ve Honda'nın fotoelektrokimyasal bir güneş hücresinde yarı iletken TiO_2 kullanarak suyu H_2 ve O_2 'e ayrıştırması yarı iletken fotokatalizine dayanan İOP'nin temelini oluşturmuştur. Bu çalışma aynı zamanda heterojen fotokatalitik oksidasyon ile ilgili çalışmaların da başlangıcıdır. Heterojen fotokatalitik oksidasyonda; diğer fotokimyasal İOP'lerden farklı olarak ZnO [46], Fe_2O_3 [47], CdS [48], ZnS [49], Ta_2O_5 [50], BiTaO_4 [51], SnO_2 [52], ZrO_2 [53], WS_2 [54] ve TiO_2 [43] gibi yarı iletken katı fotokatalizörler kullanılır. Bunlar arasında TiO_2 ; organik kirleticilerin bozunması için gerekli olan yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması, kimyasal olarak kararlı olması, düşük maliyeti ve toksik özellik taşıması nedeniyle çevresel uygulamalarda diğer fotokatalizörlere oranla daha geniş kullanım alanı bulmaktadır [43].

2.2.1.1. Yarı iletkenler ve özellikleri

Şekil 2.2'den görüldüğü gibi, yarı iletkenlerin molekül orbitalleri bant yapısındadır. Elektronlarla dolu olan düşük enerjili bölgelere değerlik bandı, tümüyle boş ya da elektronlarla kısmen dolu olan yüksek enerjili bölgelere ise iletkenlik bandı denir. Bu iki bant arasında yasak bant aralığı adı verilen bir bölge bulunmaktadır. Bir iletkende kısmen dolu olan değerlik bandı boş bir iletkenlik bandıyla üst üste gelir. Bantlar birbirine yakın olduğundan bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi için oldukça küçük miktarda enerjinin alınması yeterlidir.



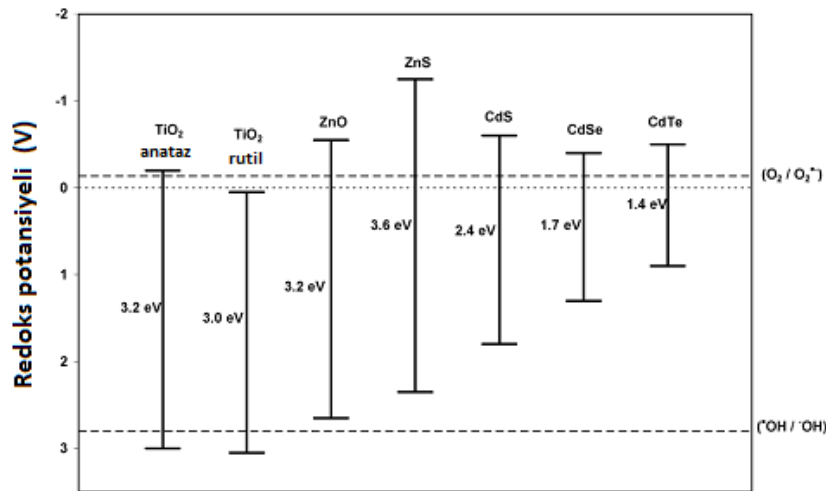
Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji düzeyleri

Bir yalıtkanda değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasak bant aralığı çok büyük olduğundan iletkenlik bandını uyarmaya yetecek kadar büyük bir uyarma meydana gelemeyeceği için yalıtkanların iletkenliği son derece düşüktür. Bir yarı iletken ise değerlik bandı küçük bir yasak bant aralığı ile iletkenlik bandından ayrıldığından elektronlar kolayca

iletkenlik bandına uyarılabilir. Elektronların iletkenlik bandına uyarılması için gerekli minimum enerjiye eşik enerjisi denir. Bir yarı iletken eşik enerjisine eşit ya da daha büyük enerjiye sahip fotonlarla uyarıldığında elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçer ve değerlik bandında boşluklar meydana gelir. [55-56].

Elektron-boşluk çiftleri yarı iletken katalizörün yüzeyinde adsorplanan uygun redoks potansiyeline sahip adsorbatlarla redoks tepkimesine girebilirler. Yarı iletkenin değerlik bandının redoks potansiyeli adsorbatından daha pozitif olursa değerlik bandındaki boşluklar adsorplanmış molekül veya iyonları yükseltgeyebilir. Aynı biçimde, iletkenlik bandının redoks potansiyeli adsorbatlarından daha negatif olursa iletkenlik bandındaki elektronlar adsorplanmış türleri indirgeyebilir. Eğer uygun bir adsorban yoksa elektron-boşluk çiftleri yeniden birleşir. Yarı iletkenler arasında TiO_2 , bu özelliklere sahip olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi, anataz ve rutil yapıdaki TiO_2 'nin değerlik bant redoks potansiyelleri $\text{OH}^\cdot / \text{OH}^-$ çiftinininkinden daha pozitifdir. Bundan dolayı hem anataz hem de rutil hem de rutil yapıdaki TiO_2 yüzeylerine adsorplanmış H_2O ve OH^- yükseltgenerek $\text{OH}^\cdot$ oluşabilir.

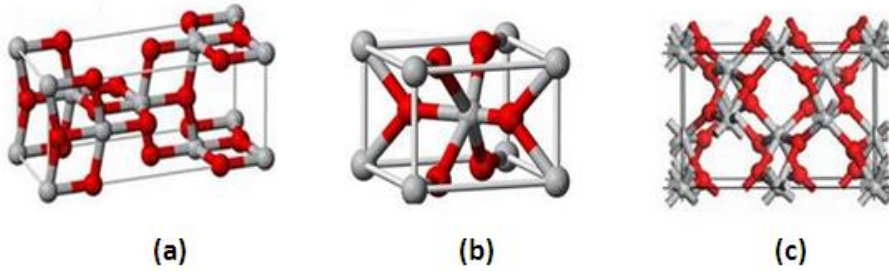
Bant yapılarından dolayı Şekil 2.3'deki diğer yarı iletkenlerde bu durum görülmez. TiO_2 'nin anataz yapısı rutil yapıya göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Anataz TiO_2 'nin iletkenlik bant seviyesinin redoks potansiyeli rutil TiO_2 'den daha negatif olmasının da bu durumda etkisi olmaktadır. Rutil TiO_2 'nin iletkenlik bant elektronları O_2 'yi süperoksit radikallerine ($\text{O}_2^\cdot$) indirgeyemezken anataz TiO_2 'nin iletkenlik bant elektronları indirgeyebilir. Rutildeki bu durum, daha yüksek derecede elektron-boşluk çiftinin birleşmesiyle sonuçlanır [57].



Şekil 2.3. Çeşitli yarı iletkenler için değerlik ve iletkenlik bant aralıklarının konumları ve eşik enerjisi değerleri

2.2.1.2. TiO₂'nin yapısı

TiO₂'nin anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı polimorf yapısı vardır. Anataz ve rutil tetragonal yapıda brokit ise ortorombik yapıdadır. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi üç TiO₂ yapısı da, her bir Ti⁴⁺ iyonunun 6 tane O²⁻ iyonu tarafından çevrelendiği TiO₆ oktahedral zincirlerinden meydana gelir. Brokit çoğunlukla sadece minerallerde bulunan bir yapıdır. Fotokatalizör olarak genelde anataz ve rutil yapıları kullanılmaktadır. Anatazdaki Ti-Ti bağ uzunlukları, rutile göre daha uzun, Ti-O bağ uzunlukları, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar iki molekülün bant yapılarının da farklı olmasına yol açmaktadır. Anatazın eşik enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplayabilirken rutilin eşik enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplayabilmektedir. Bu nedenlerle anataz rutilden daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir [43, 56, 58].

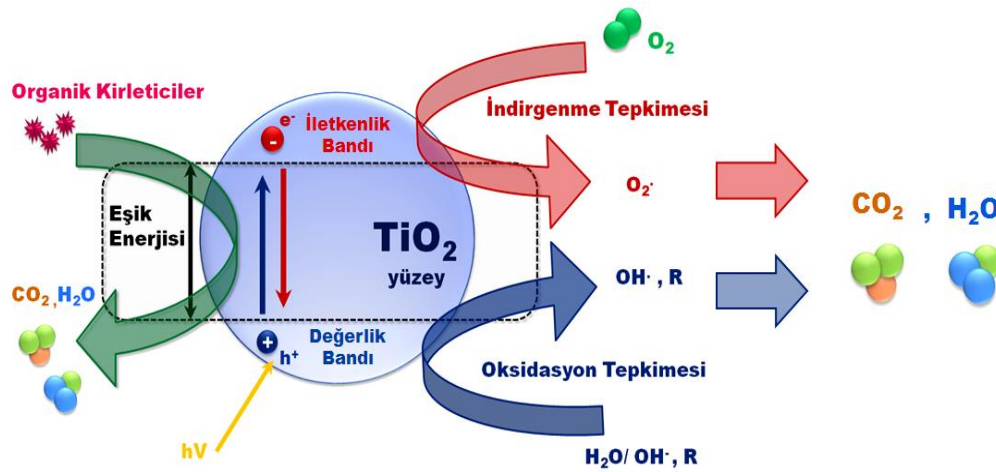


Şekil 2.4. TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları (a) brokit (b) anataz (c) rutil [59]

TiO₂ fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmakta ve yeni uygulama alanları araştırılmaktadır. Fotokatalitik etkinliği sebebiyle atıksulardaki dirençli organik maddelerin gideriminde, fotovoltaiik özelliğinden dolayı güneş panellerinde enerji üretiminde kullanılmaktadır. Elektronik özellikleri nedeniyle lityum bataryalar ve süperkapasitörler gibi enerji depolama cihazlarında, sensörlerde, saydam iletken film üretiminde ve biyomedikal cihazlarda da kullanılmaktadır [60]. Boya ve kaplama malzemelerinde kullanılan TiO₂'nin yüzeylere yapışan ve sinen organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör rolü oynaması nedeniyle son yıllarda mimarlık alanında da geniş kullanım alanları bulmaktadır. [61]. TiO₂'nin fotokatalitik yolla temizleme özelliği tekstil sanayiinde kir tutmayan ve bakteri üretimini engelleyen kumaş üretiminde de kullanılmaktadır. [62]. Bunların yanı sıra TiO₂'nin diş implantlarında ve ilaç salımında kullanımına yönelik çeşitli araştırmalar yapılmıştır [63].

2.2.1.3. TiO₂/UV prosesi

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi TiO₂ fotokatalizörü eşik enerjisine yasak bant eşit veya daha yüksek bir enerji ile uyarıldığında değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Değerlik bandında bir boşluk oluşur ve bu boşluğun yükü pozitifdir. Değerlik bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalizörün yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girer ve OH[•] meydana gelir. Elektronlar ise fotokatalizör yüzeyindeki O₂ ile reaksiyona girer ve O₂^{•-} oluşur. Elektron boşluk çiftlerinden bazıları tekrar birleşebilir.



Şekil 2.5. TiO₂ fotokatalizörün fotoaktivasyon mekanizması

Meydana gelen radikaller güçlü oksidantlar olup birçok organik maddeyi parçalayabilirler



O₂^{•-}, H⁺ iyonu ile reaksiyona girer ve hidroperoksil radikali (OOH[•]) açığa çıkar. OOH[•]’lerin birleşmesiyle H₂O₂ oluşur. Hem OOH[•] hem de H₂O₂ organik bileşikleri parçalayabilen reaktif türlerdir [34, 47].



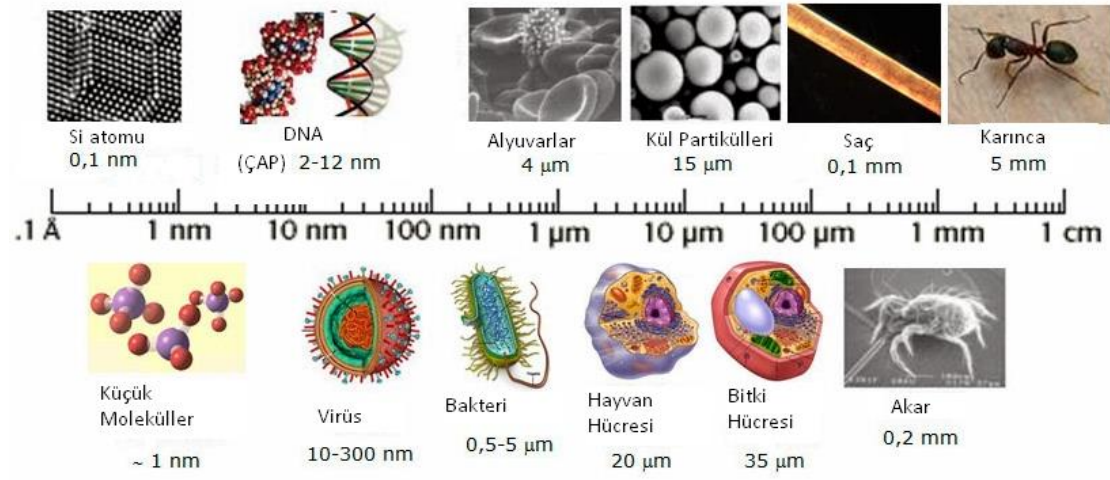
2.3. Nanomalzemeler

2.3.1. Nanoteknolojinin tarihçesi

“Nano”, kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoteknoloji terimi, metrenin milyonda birini ifade eden nanometre birimine dayanmaktadır. Kullanılabilir niteliğe sahip bir nano yapı yaklaşık 1-100 nanometre arasında bir büyüklükte olup, nanoteknoloji genel olarak 100 nanometreden daha küçük boyuttaki malzeme, cihaz ve sistemlerle ilgilenmektedir. Şekil 2.6’da çeşitli yapıların boyutları gösterilmiştir. Birkaç molekülün bir araya gelmesinden oluşan küçük moleküller en küçük nano boyuttaki yapılardandır. Proteinler ve DNA gibi polimerik yapılardan virüslere ve küçük hücrelere kadar olan yapılar nano boyuttaki organik yapılara örnek olarak verilebilir. Nanoyapılı malzemeler yüzyıllardır insanlar tarafından farkında olmadan kullanılmıştır. Örneğin Antik Roma döneminde yapılmış olan Lycurgus Kupasında altın nanoparçacıkları kullanılmış, bu parçacıklar kupaya ışığın gelme yönüne bağlı olarak renk değiştirme özelliği kazandırmıştır. Dayanıklılığı ve yumuşaklığıyla ünlü Şam kılıçlarında çelik matrisin içerisinde karbon nanotüpler ve sementit nanoteller bulunmuştur. Bu kılıçların dayanıklılığı, keskinliği ve esnekliği bu yapılardan ileri geldiği saptanmıştır [7].

Modern çağda nanoteknoloji ile ilgili araştırmalar büyük ölçüde ABD asıllı fizikçi Richard Feynman’ın 1959’da yaptığı “Dibe kadar daha çok yer var” adlı konuşmasından sonra başlanmıştır. Feynman bu konuşmasında atomların istenilen biçimde dizilerek atomik ölçekte cihazlar yapılabildiği durumda bunların pek çok alanda kullanılabileceğini öngörmüştür. Feynman’ın aynı konuşmasında önerdiği iki projeden biri olan 0.4 mm boyutundaki motor 1960 yılında, bir kitap sayfasının 25 bin kez küçültülmesi de 1985 yılında yapılmıştır. Nanoteknoloji alanındaki araştırmaların yaygın hale gelmesi ise 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve 1986 yılında atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) bulunmasından sonra gerçekleşmiştir. 1985 yılında Kroto, Smalley ve Curl tarafından 60 karbon atomunun birleşmesinden oluşan fulleren adı verilen nanoyapılar sentezlenmiştir. 1989 yılında IBM araştırmacılarından Eigler ve çalışma arkadaşları tarafından IBM logosu bakır yüzey üzerine 35 ksenon atomu ile yazılmıştır. 1991 yılında İijima tamamı karbon atomlarından oluşan nanotüpleri sentezlemiştir [8]. Karbon nanotüplerin sentezi nanoteknoloji alanında dönüm noktalarından biri olmuştur. Bugüne kadar keşfedilen en sağlam ve sert malzeme olan karbon nanotüpler çelikten 3 kat daha hafif ve çelikten 10 ile 100 kat daha dayanıklıdır. Karbon nanotüplerin bu üstün özellikleri araştırmacıların nanoteknoloji alanına yoğun bir şekilde ilgi

göstermesine yol açmıştır. Bu keşiften sonra birçok malzemenin değişik morfolojilerdeki nanoyapıları sentezlenmiş ve kullanım alanları araştırılmaya başlanmıştır [9].



Şekil 2.6. Çeşitli nesneler ve boyutlarının karşılaştırılması

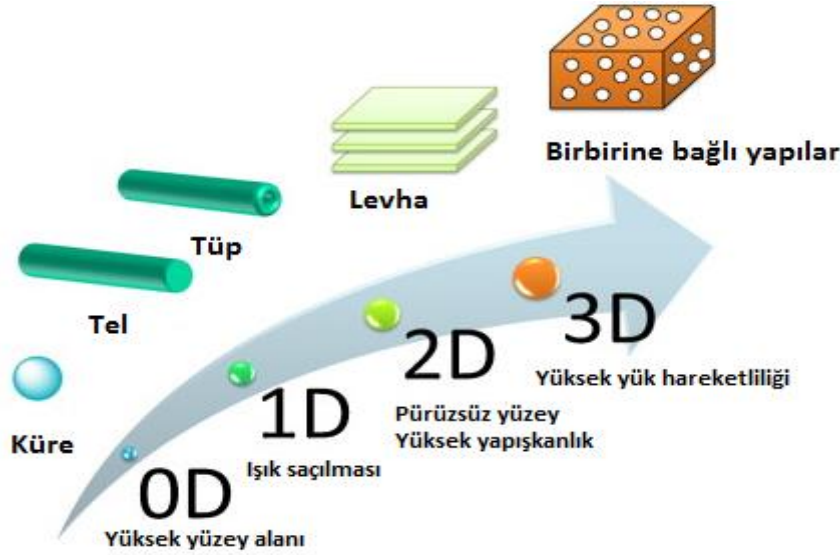
2.3.2. Nanomalzemelerin özellikleri

Malzemeler nano ölçekte, yığın boyuttan çok farklı mekanik, elektronik, manyetik, optik, termal ve kimyasal özellikler gösterirler. Nanomalzemeler daha sert ve daha yüksek mukavemete sahiptir fakat elastiklikleri yığın malzemeden daha azdır. Nanomalzemelerde elektriksel özelliklerin değişimi birçok değişkene bağlı karmaşık bir sistemdir. Örneğin nanotüplerde çapa, kesit alanına ve nanotüp duvarlarının katman sayısına göre iletkenlik değişebilmektedir. Bununla birlikte çoğunlukla nanoyapıya inildikçe elektriksel özelliklerde iyileşme görülmektedir. Ferromanyetik malzemelerin manyetik özellikleri nano boyuta inildiğinde değişim gösterir, artan yüzey enerjisi ile nanometre boyutunda ferromanyetizma yerini süperparamanyetizmaya bırakır. Nano boyuttaki malzemeler yığın boyutlarındakinden farklı olarak ışın soğurma, geçirme, yansıtma ve kırma özelliklerine sahiptir. Bu özellikler malzemelerin boyutuna ve ışınların dalga boyuna bağlı olarak önemli ölçüde değişim göstermektedir. Malzeme boyutunun küçülmesi ile artan yüzey enerjisi nedeniyle nanomalzemeler daha düşük erime sıcaklığına sahiptirler. Tanecik boyutunun azalmasıyla yüzey atomu sayısı artar, dolayısıyla katalitik prosesler için gereken aktif merkez sayısı da artmış olur. Böylece malzemenin katalitik aktivitesi yükselir [64].

2.3.3. Nanomalzemelerin sınıflandırılması

Nanomalzemelerde elektron taşınım yön ve hızı yapı boyutluluğuna doğrudan bağlı olduğundan nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri parçacıkların biçiminden önemli

ölçüde etkilenir. Nanomalzemeler şekilsel özelliklerine göre sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) nanoyapılar olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadırlar. Şekil 2.7’de boyutsal yapılarına göre bazı nanomalzemelerin sınıflandırılması ve boyutsal yapılarından kaynaklanan özellikleri gösterilmiştir [65, 66].

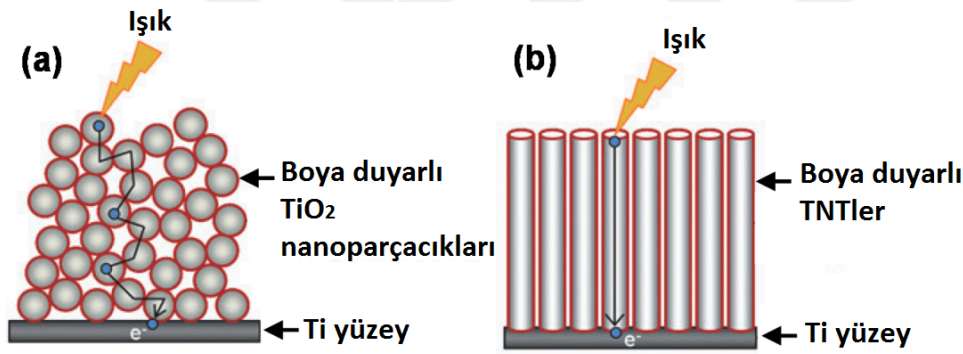


Şekil 2.7. Boyutsal yapılarına göre bazı nanomalzemeler ve özellikleri [10]

Fullerenler, kuantum noktaları, nanoküreler, nanotopaklar gibi yapılar 0D nanomalzeme grubuna girmektedir. 0D nanoyapılar 3 boyutta da nanometre ölçeğinde olan yapılardır ve serbest elektron hareketliliği 3 boyutta da sınırlanmıştır. Geniş yüzey alanları nedeniyle yüksek katalitik aktiviteye ve ışık soğurma kapasitesine sahiptirler. Işık soğurma kapasitelerinin yüksekliğinden ötürü fotovoltaiik uygulamaları üzerinde çalışılmaktadır. Fullerenler güneş hücrelerinde, yakıt hücrelerinde, tıbbi uygulamalarda, plastik malzemelere katkı olarak ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Kuantum noktaları; ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve tek elektronlu transistörler gibi sistemlerde kullanılmaktadır. Bu sistemlerin kullanıldığı bilgisayar, cep telefonu ve televizyon gibi sistemlerin daha az enerji harcayarak daha yüksek verimde çalışmakta olduğu görülmüştür [65-68].

Nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar, nanoşeritler, nanokuşaklar gibi yapılar 1D nanomalzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu yapıların 2 boyutu nanometre ölçeğindedir. Serbest elektron hareketliliği 2 boyutta sınırlanmıştır ve tek yönde olmaktadır. 1D nanomalzemeler arasında en önemli grubu içi boş borusal yapılar olan nanotüpler oluşturur. İlk olarak karbondan yapılmış nanotüpler bulunmuştur ve sahip olduğu yüksek mekanik ve elektronik özellikler nedeniyle günümüzde yaygın bir şekilde araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Ayrıca nanotüpler geniş yüzey alanları nedeniyle yüksek adsorbsiyon

kapasitesine sahiptir. Karbonun elmas ve grafit yapıları yalıtkan olduğu halde grafen yapıda olan karbon nanotüpler yüksek iletkenliğe sahiptir. Mekanik dayanımları nedeniyle küçük ölçekte elektronik cihazların yapımında kullanılabilmektedirler. Yaygın olarak kullanılan başka bir nanomalzeme ise TNT'lerdir. TiO_2 'nin yarı iletken özelliğe sahip olması, düşük maliyeti ve toksik özellik göstermemesi TNT'lerin fotokatalitik ve fotovoltaiik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır. Şekil 2.8'de TNT'lerin fotovoltaiik uygulamalarından biri olan boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan 3D TiO_2 nanoparçacıkları ile 1D TNT'lerin elektron taşınım özelliklerinin karşılaştırılması şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi fotovoltaiik etki ile harekete geçen elektronlar 3D nanoparçacıklar arasında taşınırken saçılma gösterirler ve hızları düşer. TNT'lerde ise elektronlar tek yönde hızlı bir şekilde ilerler. TNT'lerin fizikokimyasal özellikleri ve uygulama alanlarına ilerleyen bölümlerde geniş olarak değinilmiştir. Ayrıca birçok inorganik bileşiğin de nanotüp yapıları sentezlenmiş ve yakıt hücreleri, bataryalar ve süperkapasitörlerde kullanılmıştır [65-69].

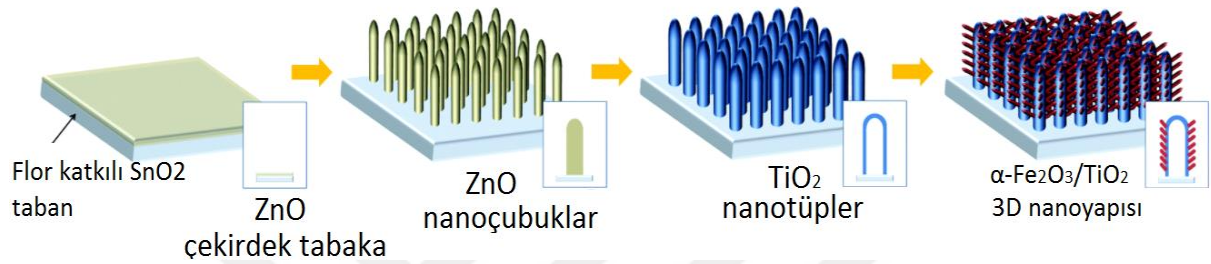


Şekil 2.8. TiO_2 nanoparçacıkları (a) ve TNT'lerin (b) kullanıldığı boya duyarlı güneş hücrelerindeki elektron taşınımı [68]

2D nanomalzemeler nanolevhalar, nanoduvallar, nanodiskler, nanoplakalar ve nanoprizmalar gibi tek boyutu nanometre ölçeğinde olan yapılardır. Bu yapılarda serbest elektron hareketliliği tek boyutta sınırlanmıştır ve serbest elektronlar iki boyutta hareket edebilirler. Nanolevhalar yüksek yapışkanlık ve pürüzsüzlük gösterirler. Fotokatalitik aktivite gösteren nanolevhalar bu özelliklerinden dolayı yüksek pürüzsüzlüğe sahip kir tutmayan yüzey kaplamalarında kullanılmaktadırlar. 2D nanomalzemeler nanotaşıyıcı ve nanoreaktör yapımının yanı sıra diğer nanomalzemeler için kalıp olarak da kullanılabilmektedir. Ayrıca çeşitli çalışmalarda nanolevha, nanoplaka ve nanoduvalların süperkapasitörlerde kullanıldığı bildirilmiştir. Bunların dışında nanodisk, nanokuşak, nanolevha, nanoplaka ve nanoağ gibi malzemeler lityum iyon bataryaların özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır [65, 68].

Birbirine bağlı nanoyapılar 3D nanomalzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu yapıların toplam ölçüleri üç boyutta da mikron düzeyindedir ve serbest elektronlar için hareket sınırlaması

bulunmamaktadır. Şekil 2.9’da fotoelektrokimyasal bir hücrede kullanılan 3D bir nanoyapı gösterilmektedir. Bu yapıda ZnO nanotabaka üzerinde ZnO nanoçubuklar sentezlenmiş, bu çubukların üzerine TNT’ler kaplanmış, TNT’lerin üzerine de α -Fe₂O₃ nanoparçacıklar yerleştirilmiştir. Birbiri içerisine dağılmış nanoparçacık yığınları, nanotel demetleri, çoklu katmanlardan oluşan nanotüpler, birbirine bağlı nanokangallar, nanokoni dizinleri ve nanoağaçlar 3D nanomalzemelere örnek olarak gösterilebilir. 3D nanomalzemelerin çok geniş uygulama alanları vardır. Güneş hücreleri, gaz sensörleri, fotokatalizörler, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, manyetik malzemeler bunlardan bazılarıdır [64, 67, 69, 70]



Şekil 2.9. Birbirine bağlı nanoyapılarda oluşan 3D nanomalzeme [70]

2.4. TiO₂ Nanotüpler (TNT’ler)

TiO₂’nin 1D nanoyapılarından olan TNT’ler sahip olduğu fizikokimyasal özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmakta ve yeni uygulama olanakları araştırılmaktadır. Bu fizikokimyasal özellikleri şöyle sıralanabilir:

- ✓ Geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi
- ✓ İyon değiştirme özelliği
- ✓ Hızlı ve uzun mesafe elektron taşıma kapasitesi
- ✓ Yüksek boy, çap oranından kaynaklanan ışık absorpsiyon kapasitesi [10]

TNT’lerin en yaygın kullanım ve araştırma alanları şöyledir:

- ✓ Enerji dönüşümü ve depolama
- ✓ Fotokatalitik prosesler
- ✓ İlaç salımı ve medikal uygulamalar
- ✓ Manyetik malzemeler

TNT’ler enerji alanındaki uygulamalarında; lityum bataryalarda elektrot, boya duyarlı güneş hücrelerinde ışık absorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Geniş yüzey alanları ve yüksek fotokatalitik aktivitelerinden dolayı TNT’ler fotokimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan fotokatalizörlerdendir. Suyun fotolizi, CO₂’in H₂O ile CH₄’e fotokatalitik indirgenmesi, etanolden H₂ gazı üretilmesi ve çeşitli organik bileşiklerin fotokatalitik

oksidasyonu TNT'lerin fotokatalitik uygulamalarına örnek olarak verilebilir [7]. TNT'ler yüksek biyouyumluluk, korozyon direnci ve esneklik gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar için üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan malzemelerdir. Diş ve kemik implant uygulamaları, medikal cihaz üretimi ve ilaç salımı bu uygulamalardan bazılarıdır [71]. Paramanyetik özellik gösteren saf TNT'ler kobalt ile katkılандırıldığında ferromanyetik özellik gösterir. Kobalt katkılандırılmış TNT'lerin ferromanyetik ve yarı iletken özellikleri nedeniyle gelecekte spintronik cihazlarda kullanılmasına yönelik araştırmalar yapılmaktadır [7]. TNT üretiminde en yaygın kullanılan yöntemler kalıp, hidrotermal ve elektrokimyasal anodizasyon yöntemleridir. Bu üç yöntemin üstünlükleri ve sakıncaları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. TNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [72]

Üretim Yöntemi	Üstünlükleri	Sakıncaları	TNT Özellikleri
Kalıp Yöntemi	Nanotüp boyutu kullanılan kalıpla kısmen de olsa kontrol edilebilir.	Karmaşık bir üretim yöntemi vardır. Tüp yapısı üretim sırasında bozulabilir.	Düzenli diziler (Toz halinde)
Elektrokimyasal Anodik Oksidasyon	Pratik uygulamalar için daha uygundur. Geniş kapsamlı uygulamalar için elverişlidir. Yüksek boy-en oranına sahip düzenli sıralar elde edilir.	Kütleli üretimi sınırlıdır. Hızlı oluşum kinetiği HF'nin kullanım oranına bağlıdır. Üretiminde kullanılan cihazlar pahalıdır.	Düzenli diziler (İnce film)
Hidrotermal İşlem	Nanotüp yapısı elde etmek için kolay bir yoldur. Birkaç değişiklik ile nanotüplerin özellikleri iyileştirilebilir. Geniş kapsamlı uygulamalar için elverişlidir.	Sentez süresi uzundur. Yüksek derişimde NaOH kullanılır. Eşit boyutlarda yapılar elde etmek zordur.	Düzensiz dizilmiş gruplar (Toz halinde)

TNT'ler ilk defa 1996 yılında Hoyer tarafından kalıp yöntemiyle üretilmiştir. TiO_2 kalıp olarak kullanılan anodik alüminyum okside (AAO) elektrokimyasal yolla çöktürülmüştür [17]. 1998 yılında Kasuga vd. TNT'leri ilk defa hidrotermal yöntemle üretmişlerdir [12]. Elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle TNT üretimi ise ilk defa 2001 yılında Gong vd. tarafından yapılmıştır [16]. Bu yöntemler dışında elektroegirme [18], sonokimyasal [19], mikrodalga [20] ve solvotermal [21] yöntemlerle de TNT üretilmektedir.

2.5. Hidrotermal Yöntem

2.5.1. Hidrotermal yöntemin tarihçesi

Hidrotermal yöntemin tanımı ile ilgili görüş birliği olmamasına karşın en yaygın şekilde; sulu çözücüler ve minarellerin varlığında, normal koşullarda çözünmeyen maddelerin yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında çözündüğü ve yeniden kristalleştiği süreçler olarak tanımlanmaktadır.

Hidrotermal terimini ilk olarak İngiliz jeolojici Roderick Murchinson (1792-1871) değişik kayaç ve minerallerin oluşumunda yüksek sıcaklık ve basınçlardaki suyun etkisi olduğunu savunmak için kullanmıştır. 1839'da Alman kimyacı Bunsen kalın duvarlı cam tüplerde $200^{\circ}C$ ve 100 bar basınçta sulu çözücüler kullanılarak $BaCO_3$ ve $SrCO_3$ kristalleri üretmiştir. 1845 yılında Shafthaul bu yöntemle silisik asitten kuvarz üretmiştir. 19. yy'da hidrotermal yöntemle ilgili bazı çalışmalar yapılmış olsa da yöntemin ticari kullanımının yaygınlaşması 1930'lu ve 1940'lı yılları bulmuştur. 2. Dünya Savaşı sırasında artan kuvarz ihtiyacı nedeniyle hidrotermal yöntemle kuvarz üreten çok sayıda laboratuvar kurulmuştur. Aynı yıllarda hidrotermal yöntemle zeolit de üretilmeye başlanmıştır. 1950'li yıllarda daha yüksek sıcaklık ve basınçta çalışan yeni cihazlar geliştirmiştir. Bu süreçte doğada bulunamayan ve bilinmeyen çok sayıdaki bileşiğin kristalleri üretilmiştir. 1970'li yıllarda o güne kadar üretilmemiş fotoyarıniletken, ferromanyetik, piezoelektrik ve ferroelektrik yeni malzemelerin sentezlenmesinden dolayı hidrotermal teknoloji büyük ilgi çekmiştir. Fakat 1980'li yıllarda hidrotermal yöntemle ilgili araştırmalara olan ilgi azalmıştır. Bunun sebepleri daha büyük kuvarz kristalleri üretimine ihtiyaç duyulmaması ve diğer bileşiklerin daha büyük boyutlardaki kristallerinin üretimi için hidrotermal yöntemin uygun olmamasıdır. 1990'lı yıllarda hidrotermal yöntemde değişikliklere gidilmiş sudan farklı çözücülerin kullanıldığı solvotermal teknik geliştirilmiştir ve araştırmalar bu çözücülerin fizikokimyasal özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Özel uygulamalar için uygun yeni kesikli ve akım reaktörleri üretilmiştir.

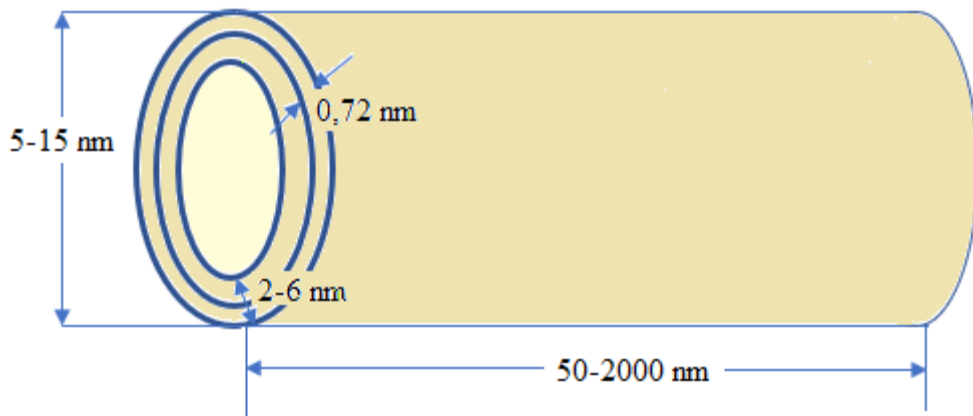
2000’li yıllarda hidrotermal yöntem nano malzemelerin üretiminde kullanılmaya başlanmıştır [73].

2.5.2. Hidrotermal yöntemle TNT üretimi

2.5.2.1. Hidrotermal yöntemle üretilen TNT’lerin yapısal ve kristalografik özellikleri

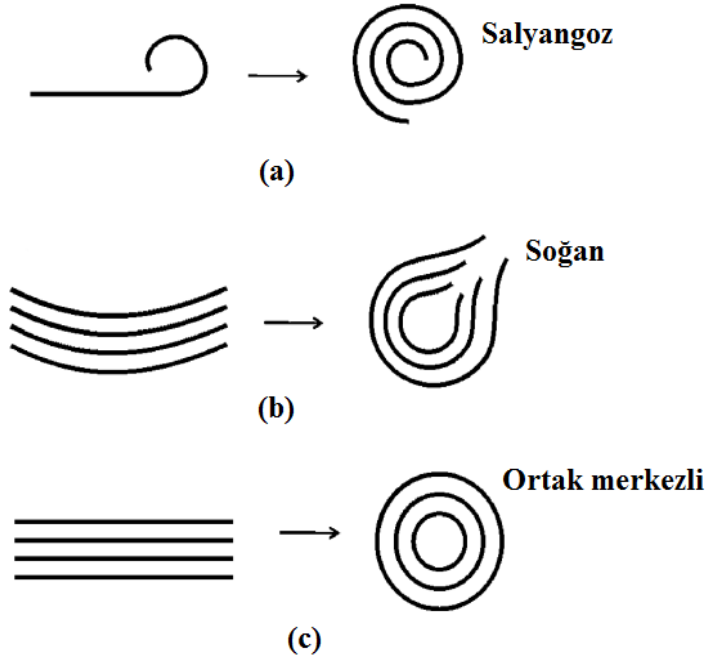
1996 yılında Hoyer’in AAO kalıplar kullanılarak ilk kez TNT sentezlemesinden sonra [17] 1998’ de Kasuga vd. hidrotermal yöntemle ilk kez kalıp kullanmadan TNT üretmişlerdir. Bunun için amorf yapıdaki TiO_2 ’yi derişik bir NaOH çözeltisi içinde çözüp PTFA kaplı kesikli bir reaktörde yüksek sıcaklıklara ısıtmışlar, ardından su ve HCl ile yıkama yapmışlardır [12]. Daha sonra yapılan çalışmalarda TiO_2 ’nin anataz, rutil ve brukit polimorflarının da alkali hidrotermal koşullarda nanotüp yapısı oluşturabileceği görülmüştür [7].

Fotokatalitik malzemelerin boyut ve geometrisi fonon ve fotonların taşınım özelliklerini geniş ölçüde etkiler. TNT’lerin içi boş, uzun silindirler şeklindeki yapıları onlara bu konuda üstünlük sağlar. Yapılan çeşitli çalışmalarda TNT’lerin spesifik yüzey alanları $100\text{-}478\text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek hacimleri $0.25\text{-}1.1\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. TNT’ler sahip oldukları geniş yüzey alanları ve gözenek hacimlerinden dolayı fotokatalitik reaksiyonlar için çok sayıda aktif merkez barındırır. Şekil 2.10’da hidrotermal yöntemle sentezlenen tipik bir TNT’nin yaklaşık boyutları biçimsel olarak gösterilmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen TNT’lerin dış çapları $5\text{-}15\text{ nm}$ arasında, duvar kalınlıkları $2\text{-}6\text{ nm}$ arasında, uzunlukları ise $50\text{-}2000\text{ nm}$ arasında değişir. TNT’lerin çoğu çok katmanlı duvarlardan meydana gelir. TNT duvarlarının çoğunun katmanları asimetriktir ve katman sayıları 3 ile 5 arasında değişir. Katmanlar arasındaki boşluklar yaklaşık 0.72 nm ’dir. Hidrotermal TNT’lerin büyük bir kısmının iki ucu da açıktır. TNT’ler oluşum mekanizmalarına göre farklı kesit biçimlerine sahip olabilirler. Farklı kesit biçimine sahip nanotüplerin tabakalaşması ve kıvrılması Şekil 2.11’de görülmektedir.



Şekil 2.10. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tipik bir TNT’nin boyutlarının şematik gösterimi

Hidrotermal sentez boyunca üretilen TNT'ler düzensiz biçimde biraraya gelerek 1-10 mikron boyutunda yumaklar oluştururlar. Bu yumaklar nanotüpler haricinde nanoparçacıkları ve kıvrılmamış nanotabakaları da içerebilir. Bu yumaklardan sulu koloidal bir karışım içerisinde sürfaktanlar ve fiziksel işlemler (karıştırma ve ultrason) ile ayrılabilir [74].

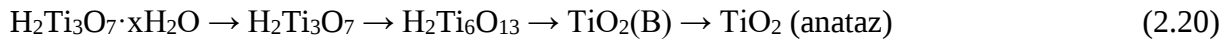


Şekil 2.11. Hidrotermal yöntemle TNT'lerin tabakalaşma ve kıvrılma mekanizması. (a) tek katmanlı nanotabakaların spiral şeklinde yuvarlanması, (b), (c) çok katmanlı nanotabakaların kıvrılması [74, 75]

Kasuga vd. hidrotermal yöntem ile ilk kez nanotüp ürettikleri çalışmada elde ettiği ürünlerin anataz fazda olduğunu bildirmişlerdir [12]. Kasuga vd.'den sonra Poudel vd. de elde ettikleri nanotüplerin anataz yapıda olduğunu ifade etmiştir [76]. Bununla birlikte daha sonraki çalışmalarda başlangıç maddesinin çeşidine, hidrotermal şartlara ve yıkama sürecine göre değişmekle birlikte sentezlenen nanotüplerde $H_2Ti_3O_7$ [77-78], $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ [79] ve lepidokrosit $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ ($x \sim 7$, $\square$: boşluk) [80-82] gibi yapıların olduğu ileri sürülmüştür. Bu yapıların $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$ 'deki 4 tipik XRD piki nanotüp duvarları arasındaki 0.7-0.8 nm'lik ara yüzey uzunluğuna işaret eder [74]. Chen vd. [78] ve Wu vd. [74] XRD, SAED ve HRTEM sonuçlarına dayanarak titanat yapıları nanotüplerin mono klinik $H_2Ti_3O_7$ katmanlar içerdiğini ileri sürmüşlerdir. Araştırmacıların çoğu tarafından da bu görüş desteklenmektedir [74].

Nakahira vd. [79] hidrotermal sentez ile üretilen nanotüplerin $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ yapısında olduğunu ileri sürmüşlerdir. Fakat bu bulgu çok kuvvetli değildir. Çünkü elde edilen XRD pikleri çok geniştir ve $H_2Ti_3O_7$ ye oldukça benzerdir. Bavykin vd. [84] ise $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 'den oluşan ortorombik birim hücrelere sahip nanotüplerden oluşan bir model önermişlerdir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen TNT'lerin kristal yapısının aydınlatılmasıyla ilgili yapılan birçok çalışmaya karşın, kristal boyutlarının çok küçük olması, XRD piklerinin geniş olması ve önerilen yapıların benzer özelliklere sahip olmasından dolayı çok net veriler elde edilememiştir. Bavykin vd. [85] MAS NMR, TGA, XRD ve TEM gibi teknikleri birlikte kullanarak yaptıkları çalışmada, TNT'lerin moleküler yapılarının kalsinasyon işlemleri sırasında geçirdiği değişimleri incelemiştir. Sonuç olarak 140°C'den 500°C'ye artan kalsinasyon sıcaklıkları ile titanatlarda meydana gelen moleküler değişikliklerle ilgili Eşitlik 2.20'deki gibi bir mekanizma önermiştir.



2.5.2.2. Hidrotermal yöntemle sentezlenen TNT'ler için önerilen oluşum mekanizmaları

İlk olarak hidrotermal yöntem ile TNT sentezinden sonra Kasuga vd. [12], asit ile yıkama prosesinin nanotüp yapısının oluşmasında en önemli basamak olduğunu ifade etmişlerdir. Hidrotermal işlem boyunca oluşan ince tabakalı yapıların, asit yıkama sonrası elektrostatik itme kuvvetinin ortadan kalkması ile kıvrılması sonucu borusal yapılara dönüştüğü basit bir mekanizma önermişlerdir.

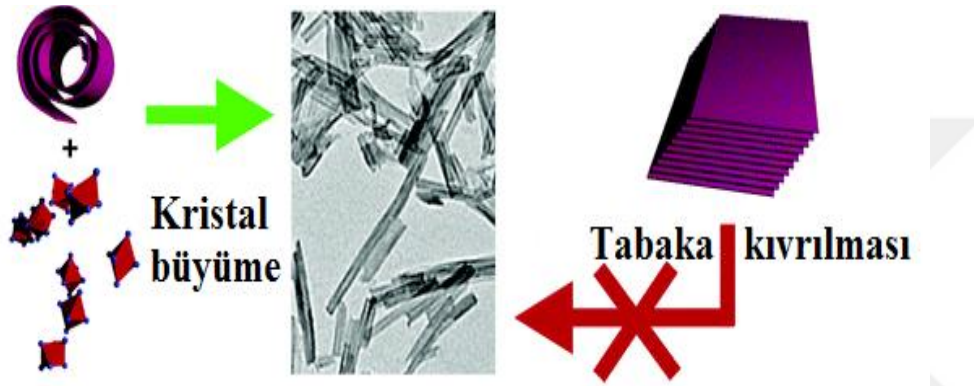
Tsai vd.'nin [86] sunduğu daha ayrıntılı mekanizmaya göre hidrotermal işlem sırasında NaOH içerisinde çözünmüş TiO_2 'ye ait Ti-O-Ti bağları kopar ve yerine Ti-O-Na ile Ti-OH bağları içeren ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler Na^+ ve H^+ iyonlarının yeniden düzenlenmesiyle tabakalı yapıya dönüşür. Daha sonra Na^+ ve H^+ iyonları arasındaki iyon değişiminden kaynaklanan yüzey yük farklılaşması nedeniyle tabakalı yapılar kıvrılıp nanotüpler oluşur. Bu mekanizma başka bazı çalışmalar tarafından da desteklenmiştir.

Weng vd. [87] ve Chen vd. [88] nanotüplerin asit yıkama işleminden önce oluştuğunu savunmuşlardır. Menzel vd. [89] ise asit yıkama işleminin nanotüp yapısının oluşmasında önemli bir etkisinin olmadığını öne sürmüşlerdir.

Wang vd. [90] ince tabakalı TiO_2 'nin tabakaların kenarlarından sarkan bağlarını doyurmak için nano boyuttaki borusal yapı haline kıvrılma eğiliminde olduğunu söylemişlerdir. Zhang vd. [91] tarafından yapılan bir çalışmada tek tabakalı $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ yapıları ile ilgili yapılan hesaplar bir nano tabakanın iki tarafındaki hidrojen atomlarının asimetrik dağılımlarının nanotüp oluşumunda yürütücü kuvvet olduğunu göstermiştir. Tabakanın bir yüzeyindeki hidrojen eksikliği nedeniyle yüzey gerilimi meydana gelmekte ve hidrojen eksikliğinin artması kristal tabakalarının borusal yapılar şeklinde kıvrılmasını hızlandırmaktadır. Nano tabakalarının

kıvrılması ile ilgili Bavykin vd. [75] tarafından varsayılan başka bir yürütücü kuvvet ise TiO_2 'nin çözünmesi ve kristalleşmesi sırasında meydana gelen mekanik gerilmedir.

Kukovecz vd. [92] tarafından önerilen çekirdek oluşumu kaynaklı kristal büyüme mekanizmasına göre ilk aşamada parçacık yüzeylerinde tabakalaşma yerine taraçalara benzer basamaklı yapılar oluşur. Reaksiyon süresinin 1. saati sonunda küçük kıvrık yapılar (10 nm boyutunda nanospiraller) meydana gelir. Daha sonra $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ kristallerinden oluşan bu yapılar 20 nm genişliğindeki şeritler halinde ayrılır. Sonuç olarak geniş bir uzunluk dağılımına sahip nanotüpler oluşur. Bu mekanizmaya göre nanotüpler Şekil 2.12'de gösterildiği gibi katmanlı nanotabakaların kıvrılmasıyla değil nanospirallerin büyümesiyle oluşur.



Şekil 2.12. Çekirdek oluşumu kaynaklı kristal büyüme mekanizması ile nanotüp oluşumu [92]

2.6. Hidrotermal Yöntem ile Üretilen TNT'lerin Fotokatalitik Uygulamaları

2.6.1. H_2 üretimi

İlk kez TiO_2 ile fotokatalitik olarak suyun H_2 ve O_2 'ye ayrıştırıldığı 1972'den beri fotokatalitik H_2 üretimi güneş enerjisi kullanımı ile ilgili en popüler araştırma konularından biridir. Düşük maliyeti ve yüksek aktivitesi nedeniyle TNT'lerin bu alanda kullanımı için geniş çaplı araştırmalar yapılmaktadır. Bu amaçla TNT'ler; ametal anyonlar, metal katyonlar, yarı iletkenler ve metal hidroksitler ile katkılanılmıştır [74]. Örneğin Zhao vd. [32] bizmut katkılı TNT'lerin görünür bölgedeki ışığı absorbe ettiğini ve gliserol/su karışımında saf TNT'lere göre daha fazla H_2 üretildiğini göstermişlerdir. Ayrıca Parayil vd. [93] CdS/TNT ile Li vd. [30] TNT/karbon nanotüpleri ve Dang vd. [94] $\text{Cu(OH)}_2/\text{TNT}$ kompozitleri ile fotokatalitik H_2 üretiminde yüksek verim elde etmişlerdir.

2.6.2. CO₂ indirgenmesi ile yakıt üretimi

TNT'lerin fotokatalitik aktivitesinin kullanıldığı başka bir alan ise CO₂ indirgenmesi ile yakıt üretimidir [74]. Li vd. [95] tarafından saf TNT, CdS katkılı TNT ve Bi₂S₃ katkılı TNT kullanılarak görünür ışıktaki CO₂'in CH₃OH'a indirgenmesi için yapılan çalışmada en yüksek verim Bi₂S₃ katkılı TNT'ler ile elde edilmiştir. N katkılı TNT'ler de görünür ışıktaki yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Zhao vd. [96] görünür ışıktaki N katkılı TNT'leri kullanarak CO₂'yi HCOOH, HCHO ve CH₃OH'a indirgemişlerdir.

2.6.3. Organik kirleticilerin fotokatalitik giderimi

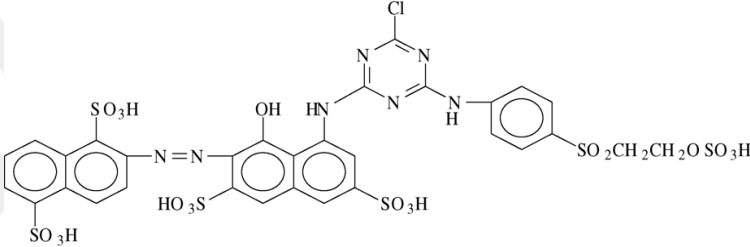
TiO₂; toksik olmaması, yüksek termal ve kimyasal dayanımı, diğer fotokatalizörlere göre düşük maliyeti ve yüksek fotoaktivitesi nedeniyle dirençli organik kirleticilerin giderimi için uygulanan İOP'lerde en yaygın kullanılan fotokatalizördür [34, 74]. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş TNT'ler aseton [97], 4-klorofenol [98] ve bisfenol-A [33] gibi uçucu organik kirleticiler, propilen [23] ve asetaldehit [99] gibi gaz fazındaki kirleticiler ile Methyl Orange [26], Rhodamine B [28] ve Reactive Brilliant Blue X-BR [29] gibi boyarmaddelerin fotokatalitik oksidasyon yoluyla gideriminde kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

TNT sentezinde P25 TiO₂ (Evonik), TiO₂ (Merck), NaOH (Sigma-Aldrich) ve HCl (Merck, %37) kullanılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde model organik bileşik olarak Çizelge 3.1.'de özellikleri verilen C.I. Reactive Red 239 (RR 239, DyStar) monoazo boyarmaddesi kullanılmıştır.

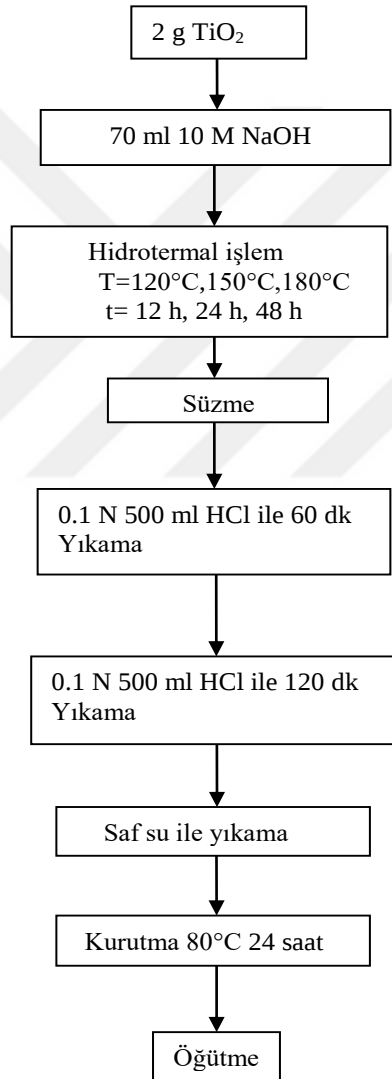
Çizelge 3.1. C.I. Reactive Red 239 boyarmaddesinin özellikleri

Kimyasal Formül	C ₃₁ H ₂₄ ClN ₇ O ₁₉ S ₆
IUPAC Adı	1,5-Naphthalenedisulfonic acid, 2-8-4-chloro-6-4-2-(sulfooxy)ethylsulfonylphenylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino-1-hydroxy-3,6-disulfo-2-naphthalenylazo-, pentasodium salt
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı (g/mol)	1026.373 g/mol
λ_{max}. (nm)	540
C.I. Numarası	18220
CAS	89157-03-9

3.2. TNT'lerin Hidrotermal Yöntemle Sentezi

Bu çalışmada TNT'ler hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. Bunun için 2 g TiO₂, 70 mL 10 M NaOH çözeltisine eklenerek ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen karışım PTFE kaplı otoklava konarak farklı sıcaklık ve sürelerde etüvde bekletilmiştir. Hidrotermal işlemler 150°C'de 12, 24 ve 48 saat boyunca; 120°C ve 180°C'de ise 24'er saat boyunca gerçekleşmiştir. Hidrotermal işlemin ardından elde edilen ürünün yıkanması için iki değişik yol denenmiştir. Birinci yöntemde ürün önce 0.1 M 500 mL HCl çözeltisi ile 60 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süzülüp tekrar aynı derişimde ve miktarda HCl çözeltisi ile 120 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. HCl ile yıkanan katılar daha sonra pH

7 oluncaya kadar vakum pompası yardımıyla kaba süzgeç kağıdından süzülerek damıtık su ile yıkanmıştır. İkinci yöntemde ise hidrotermal işlemle elde edilen ürün 500 mL damıtık su ile 60 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, daha sonra süzülüp aynı miktardaki damıtık su ile 120 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından ürün, asitle yıkamada olduğu gibi vakum pompası kullanılarak kaba süzgeç kağıdından süzülüp pH 7 oluncaya kadar damıtık su ile yıkanmaya devam edilmiştir. Her iki yıkama yönteminin ardından da süzülen katı ürün 80°C’de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Bu çalışmada hidrotermal yöntemle TNT’lerin sentezi için uygulanan işlem basamakları Şekil 3.1’de verilmiştir.



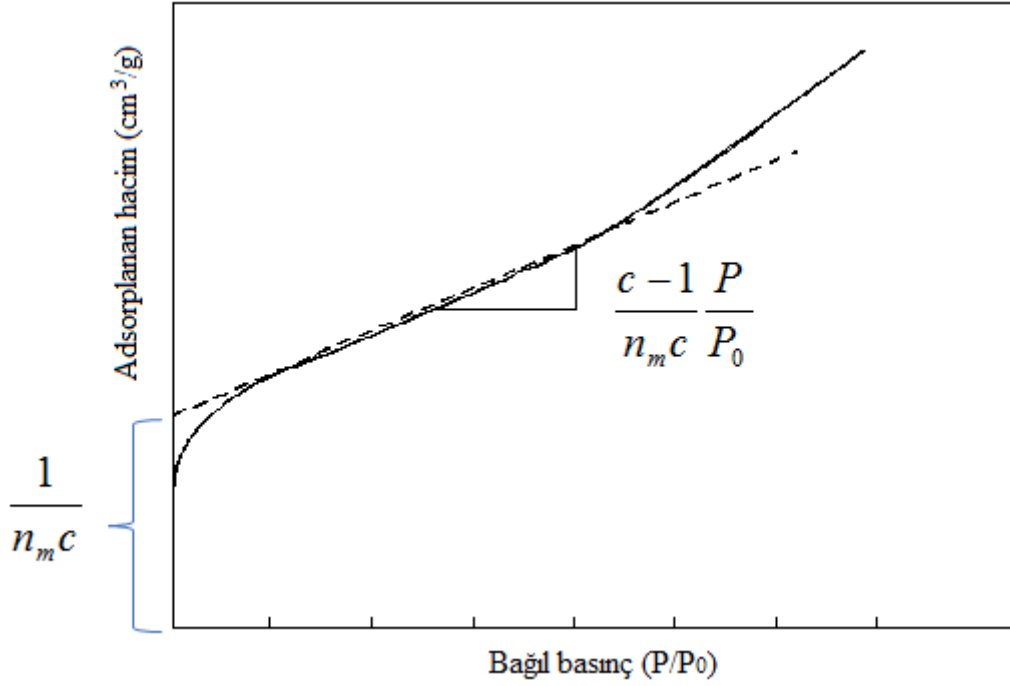
Şekil 3.1. Hidrotermal yöntemle TNT sentezinde işlem basamakları

3.3. Karakterizasyon

Elde edilen TNT'ler karakterizasyonları TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu, JEOL 1400 Plus), BET (Quantachrome Autosorb) yüzey alanı ölçüm cihazı ve XRD (X Işını Difraktometresi, 1.54050 Å, CuK α , Rigaku RadB-DMax II) ile yapılmıştır.

Nanoölçekteki görüntülemeler ilk defa elektron mikroskopları ile yapılmıştır ve günümüzde nanoyapıların görüntülenmesi için en yaygın kullanılan cihazlar elektron mikroskoplarıdır. Tarihteki ilk elektron mikroskobu 1931 yılında Alman bilim insanı Ruska tarafından yapılan bir TEM cihazıdır. TEM cihazları ile atomik düzeyde büyütme yapılabilir. TEM cihazının çalışması sırasında yüksek enerjili elektronlar görüntülenmesi istenen numunenin içerisinden geçirilir. Bunun için cihazda bulunan bir elektron tabancası kullanılır. Elektron tabancasından çıkan yüksek enerjili elektron demeti önce numuneye çarpar. Elektronların bir kısmı numuneden geçerken bir kısmı kırılır. Kırılan elektronlar kırınım deseni oluştururlar ve bu desenden malzemenin atomik yapısı hakkında bilgiler elde edilir. Numuneden geçen elektronlar ile morfolojik yapı hakkında bilgi verebilecek görüntüler elde edilir. Numuneden elektronların geçişi ise numunenin kalınlığıyla değişmektedir. Numunenin kalın bölgelerinde elektron geçişi az olduğundan bu bölgeler koyu görünür. İnce bölgelerde elektron geçişi fazla olduğundan bu bölgeler daha açık renklidir [64].

Gözenekli katıların yüzey alanlarının ölçülmesinde en yaygın kullanılan yöntem Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemidir. BET yöntemi, belirli bir gazın katı yüzeyine adsorplanan miktarından katının yüzey alanının hesaplanmasına dayanır. Yöntemde çoğunlukla 77 K'deki N₂ gazı kullanılmaktadır. Yüzey alanının hesaplanırken önce gazın adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri kullanılarak bir izoterm çizilir. Bunun için gazın 0 ile 1 arasında değişen bağıl basınçlarda (P/P_0) adsorplanan ve desorplanan hacim değerleri kullanılır. Daha sonra izotermin $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında bulunan doğrusal kısım uzatılarak Şekil 3.2'de görüldüğü gibi BET doğrusu çizilir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izoterminden BET yöntemi ile yüzey alanı hesaplanması

Bu doğrunun denklemi Eşitlik 3.1’de verilen BET denklemdir.

$$\frac{P/P_0}{n\left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

P/P_0 : Bağıl basınç

n : 1 gram adsorbentte adsorplanan gazın mol sayısı

n_m : Tek tabaka kapasitesi (tek tabaka gazın mol sayısı)

c : Sabit bir sayı

Doğrunun eğimi $(c-1)/n_m c$ ve kayması $1/n_m c$ değerleridir. Bu iki denklem birlikte çözülerek n_m ve c değerleri bulunur. Bu değerler Eşitlik 3.2’de kullanılarak yüzey alanı hesaplanır [100].

$$A_s(BET) = n_m L \sigma_m \quad (3.2)$$

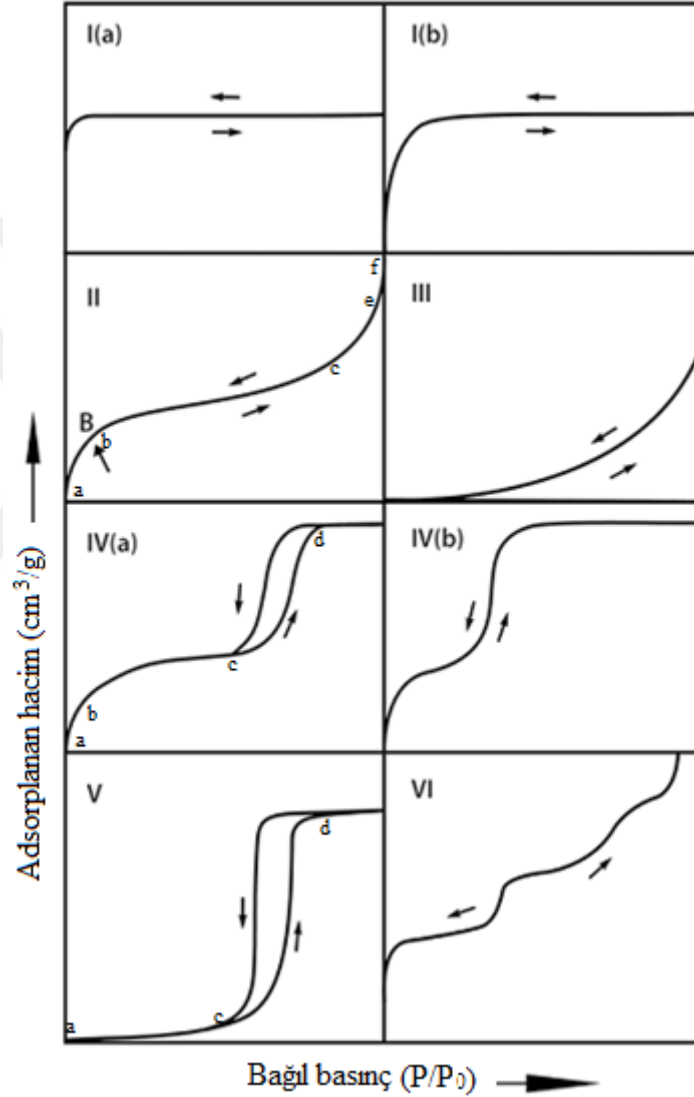
$A_s(BET)$: BET yöntemi ile hesaplanan yüzey alanı

L : Avagadro katsayısı

σ_m : Adsorplanan bir gaz molekülünün kapladığı alan

IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre boyutları 50 nm'yi aşan gözenekler mikrogözenek, boyutları 2-50 nm arasındaki gözenekler mezogözenek ve boyutu 2 nm'yi geçmeyen gözenekler mikrogözenek olarak adlandırılmıştır. 0.7 nm'den küçük gözenekler ultramikrogözenek, 0.7 ile 2.5 nm arasındaki gözenekler süpermikrogözenek olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca boyutları 100 nm'ye kadar olan gözenekler nanogözenek olarak da adlandırılabilir.

Adsorpsiyon izotermi IUPAC tarafından Şekil 3.3'de gösterildiği gibi sınıflandırılmıştır.



Şekil 3.3. IUPAC tarafından yapılan adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması

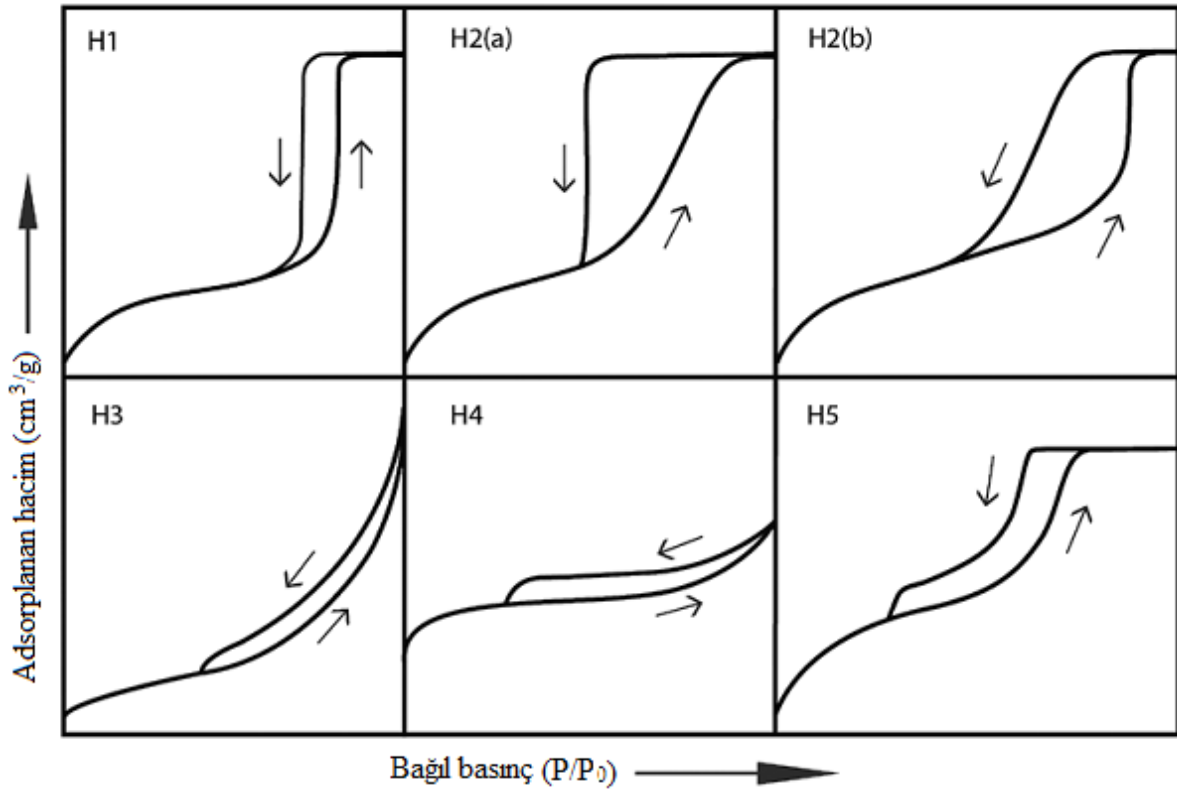
Mikrogözenekli adsorbentlerde görülen tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon eğrileri Tip I izotermi ile tanımlanmaktadır. Tip I (a) izotermi çoğunlukla dar mikrogözenekli (<1 nm) adsorbentlerde görülür. Tip I (b) izotermi ise daha geniş mikrogözenekli adsorbentlerde ve dar mezogözenekli adsorbentlerde (<2.5 nm) görülür. Tersinir Tip II İzotermi gözenekli olmayan veya makrogözenekli adsorbentlerdeki gaz fizisorpsiyonunda görülür. Şekil 3.3'de

görüldüğü gibi izoterm eğrisindeki ab parçasında tek tabakalı, bc parçasında ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kapiler yoğunlaşma görülmektedir. İzotermin B noktasından tek tabaka kapasitesi hesaplanabilir. Doygunluğa ulaşıldığından dolayı ef arasında adsorplanan madde yüzeyden ayrılır. Tip III izoterm adsorplama gücü çok düşük adsorbentlerde görülür. İzoterm eğrisinde B noktası görülmez ve tek tabaka kapasitesi hesaplanamaz.

Tip IV izoterm mezogözenekli adsorbentlerde görülmektedir. Mezogözeneklerdeki adsorpsiyon adsorbent-adsorbat etkileşimlerine ve yoğunlaşmış moleküllerin aralarındaki etkileşimlere bağlıdır. Tip IV izoterm iki farklı biçimde olabilir. Tip IV (a)'da Tip IV (b)'den farklı olarak histerezis halkası görülmektedir. Histerezis halkası desorpsiyon eğrisinin adsorpsiyon eğrisinden farklı bir yol izlediği anlamına gelir. Bu durum dar bir ağızdan dolan gazın geniş gözeneklerden boşalması halinde görülür. Tip IV (a) izotermde izotermin ab parçasında tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçasında çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçasında ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Daha dar mezogözeneklere sahip adsorbentlerde ise Tip IV (b) izoterm oluşmaktadır. Tip IV (b) izoterm kapalı silindirik ve konik mezogözeneklerde d görülmektedir.

Düşük P/P_0 oranlarında Tip V izotermin şekli Tip III izotermin benzemektedir ve bu durum zayıf adsorbent-adsorbat etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon izoterminin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı şekilde kaplanır ve cd parçası boyunca kılcal yoğunlaşma görülür. Tip V izoterm adsorplama gücü düşük mezogözenekli adsorbentlerde görülür. Tip VI izotermi gözeneksiz yüzeylerdeki tabakalı adsorpsiyonu gösteren basamaklı bir eğridir. Basamak yükseklikleri adsorplanan tabakaların kapasitelerini göstermektedir. Basamakların keskinliği sıcaklığa ve adsorplanan gaza bağlıdır.

BET izotermelerinde görülen histerezis halkaları IUPAC tarafından Şekil 4.5'deki gibi sınıflandırılmaktadır. H1 tip histerezis halkaları dar bir aralıkta üniform gözenek dağılımına sahip ve ağ etkilerinin az olduğu adsorbentlerde görülür. Dar ve dik histerezis halkası gecikmeli yoğunlaşmanın olduğunu gösterir. H2 tip histerezis halkaları ise ağ etkilerinin önem taşıdığı daha karmaşık gözenek yapısına sahip adsorbentlerde görülür. H2 (a) tip halkanın belirgin özelliği olan dik desorpsiyon eğrisi dar gözenek boyunlarının yol açtığı gözenek kısıtlamalarından veya kavite etkili buharlaşmalar sonucu görülmektedir. H2 (b) tip halkalar da gözenek kısıtlamalarının olduğu adsorbentlerde görülür. Fakat bu tip halkaların görüldüğü adsorbentlerde gözenek boyunlarının boyutlarının dağılımları daha geniş bir aralıktadır.



Şekil 3.4. IUPAC tarafından yapılan histerezis halkası sınıflandırması

H3 tip halkaların iki ayırt edici özelliği vardır:

- Adsorpsiyon eğrisi Tip II izoterme benzer.
- Desorpsiyon eğrisinin alt sınırı kavitasyon etkisinin görülmeye başladığı P/P_0 değerindedir.

Bu tip halkalar levha benzeri parçacıklardan oluşan kütlelerde ve tam olarak dolmamış makrogözenekler içeren gözenek ağına sahip katılarda görülür. H4 halkası birçok aktif karbon çeşidinde ve bazı nanogözenekli adsorbentlerde görülür. İzoterm eğrisinin başlangıç bölgesindeki tersinir mikrogözenek dolumunu çoklu tabaka fizisorpsiyonu ve kapiler yoğunlaşma izler. H5 tip halka nadir görülen bir histerezis halkası çeşididir. Hem açık uçlu hem de kısmen kısıtlanmış mezogözeneklerden oluşan belirli gözenek yapılarına sahip adsorbentlerde görülür [100].

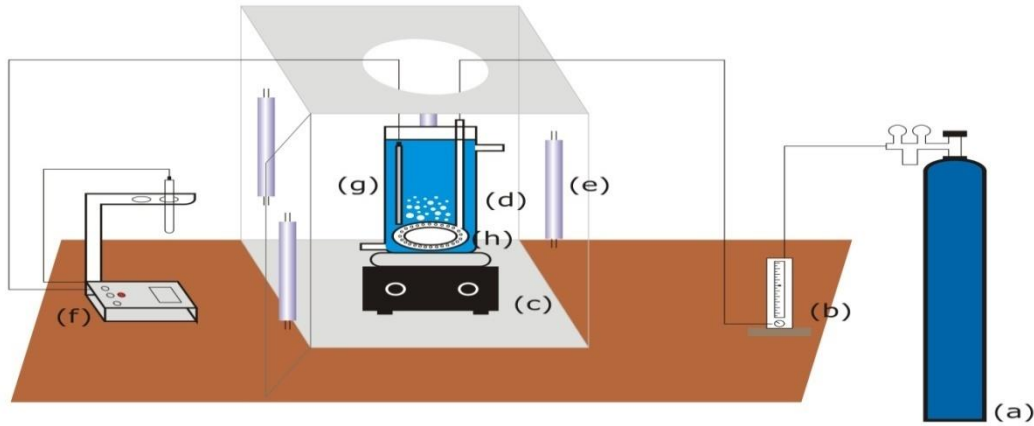
XRD analizinde kullanılan X ışınları ultraviyole ışınlarından daha kısa, gama ışınlarından daha uzun dalga boylarına sahip ışınlardır. X ışınları difraktometresinde malzeme üzerine gönderilen X ışınları düzenli kristal yapı tarafından kırınıma uğrar. Kırınımın olabilmesi için atomlararası uzaklığın X ışınlarının dalga boyuyla eşit büyüklükte olması ve ışını kıran yapıların çok düzgün olması gerekmektedir. X ışınları malzemenin kristal yapısına göre belirli açılarda ve belirli şiddetlerde kırınıma uğrar. Bu veriler kullanılarak XRD kırınım spektrumları

izilir. Spektrumlardaki pik yükseklikleri ve genişliklerinden fazların derişimleri ve kristal boyutları hesaplanabilir. Pikler her kristal yapı için parmak izi gibi kendisine özgüdür [101].

3.4. Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri

3.4.1. Deney Düzeneği

Fotokatalitik deneyler, şekil 3.5’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Düzenek kuvarz camdan yapılmış ceketli bir fotoreaktör, UV-A lamba (Topbulb), pH metre (HANNA pH-221), sıcaklık probu, manyetik karıştırıcı (IKA-RH KTC), rotametre, gaz dağıtıcı ve oksijen tüpünden oluşmaktadır. Reaktör manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak 352 nm dalga boyunda 14 adet 8 W UV-A lamba kullanılmıştır.



şekil 3.5. Fotokatalitik oksidasyon deney düzeneği (a) Oksijen Tüpü; (b) Rotametre; (c) Manyetik Karıştırıcı; (d) Pyrex Fotoreaktör; (e) 8 W UV-A Lamba; (f) pH Metre; (g) Sıcaklık Probu; (h) Gaz Dağıtıcı

3.4.2. Deney Yöntemi

Farklı derişimlerde hazırlanan boyarmadde zltisi fotoreaktöre konulduktan sonra zltinin pH’ı istenilen değere NaOH ve HCl zltileri ile ayarlanmıştır ve ölçümler pH metre ile yapılmıştır. Oksijen sisteme rotametre yardımıyla camdan yapılmış bir gaz dağıtıcı ile beslenmiştir. Su banyosu (Nüve BS 302) kullanılarak deneyler 25°C (± 2)’de gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde 150°C sıcaklıkta 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenip 450°C’de 3 saat kalsine edilen TNT’ler kullanılmıştır. TNT’ler boyarmadde zltisine eklenmiş ve UV lamba açılmadan 30 dakika karıştırılarak boyarmadde giderimine adsorpsiyonun etkisi incelenmiştir. Daha sonra lambalar açılarak 300 dakika süresince RR239’un fotokatalitik oksidasyonla giderimi belirlenmiştir. Yapılan

deneylerde boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'ı, başlangıç boyarmadde derişimi, fotokatalizör miktarı gibi parametrelerin RR239'un fotokatalitik oksidasyonla giderimine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca UV A lamba kullanılmadan yapılan deney ile UV ışığı olmadan TNT'nin gösterdiği katalitik aktivite ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. TNT kullanılmadan sadece UV ışığı varlığında yapılan deney ile UV A ışınlarının RR239 boyarmaddesi giderimine etkisi gözlenmiştir. Reaksiyon süresince belirli zaman aralıklarında sistemden örnek alınarak absorbens değerleri UV-1800 Shimadzu UV Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Ölçülen absorbens değerlerinden EK 1'de verilen çalışma doğrusu kullanılarak RR239 derişimi hesaplanmış ve aşağıdaki eşitliğe göre % RR239 giderimi belirlenmiştir.

$$\%RR239 = \frac{C_{o,RR239} - C_{t,RR239}}{C_{o,RR239}} \times 100 \quad (3.3)$$

$C_{o,RR239}$ = t_0 anındaki RR239 derişimi

$C_{t,RR239}$ = t anındaki RR239 derişimi

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

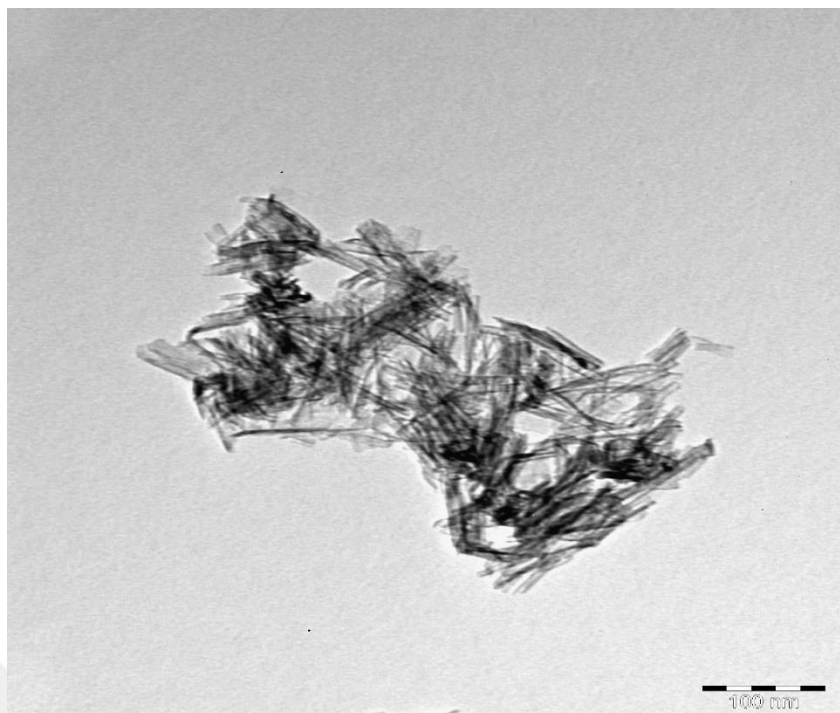
4.1. Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Sürenin Etkisi

Bu çalışmada TNT sentezine hidrotermal sentez süresinin etkisini incelemek için 150°C’de 12, 24 ve 48 saat olmak üzere 3 farklı sürede sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin karakterizasyonu TEM ve BET yüzey alanı ölçüm cihazları ile yapılmıştır. Şekil 4.1’deki TEM görüntülerinden görüldüğü gibi 12, 24 ve 48 saat sürelerinde de nanotüp yapısı oluşmuştur. Sentezlenen ürünler içerisinde nanotüplerin yanı sıra tüp haline gelememiş nanolevhalar da bulunmaktadır. Ürünler içerisindeki TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıklarının birbirine çok yakın olmasından dolayı sürenin nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

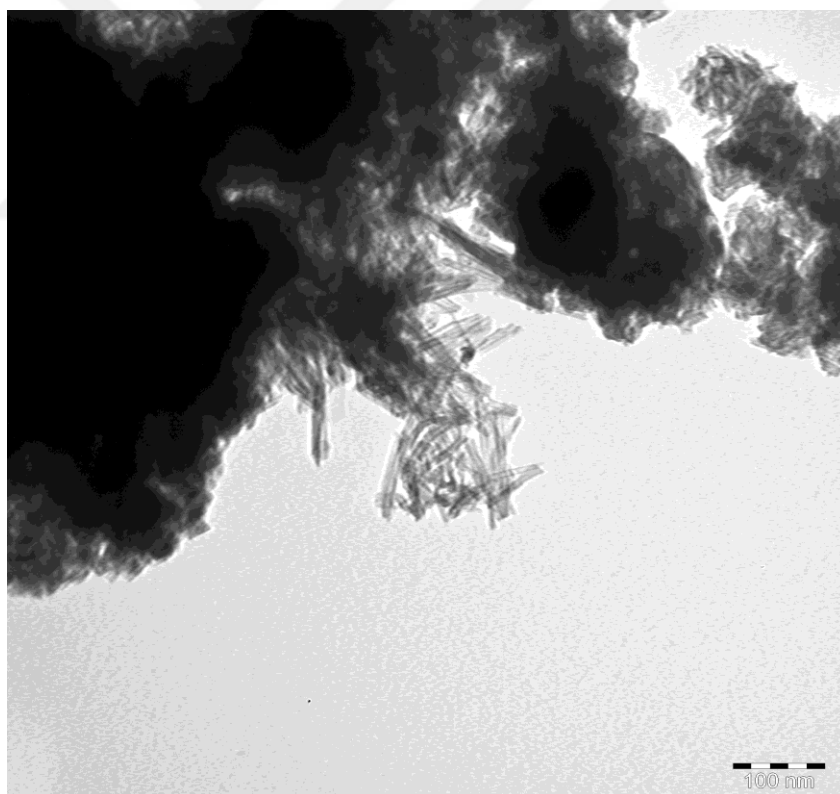
Çizelge 4.1. 150°C’de farklı sürelerde yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları

Süre (saat)	Ortalama nanotüp çapı (nm)	Ortalama duvar kalınlığı (nm)
48	8.64	4.63
24	9.51	4.10
12	8.59	3.65

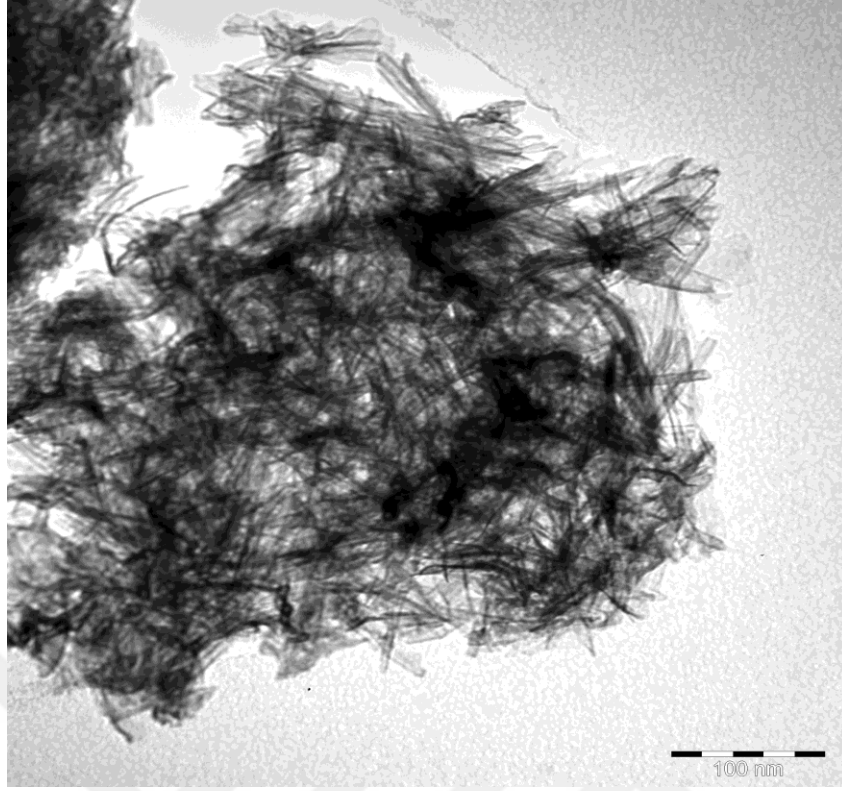
Hidrotermal işlem süresinin artması ile nanotüp oluşumu da artmakta fakat süre uzadıkça nanotüpler nanotellere dönüşmeye başlamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda nanotüp yapısı elde etmek için sürenin daha kısa tutulması gerekmektedir. Dong vd. [102] 130°C’de 12 saat süre ile yaptıkları hidrotermal işlemde nanotüplerin yanısıra çok sayıda ince tabakanın da oluştuğunu bildirmiştir. 24 saatlik sürede çok sayıda nanotüp ve az sayıda nanotabaka gözlenmiş, 36 saat sonunda neredeyse bütün ürün nanotüp haline gelmiştir. Sreekantan vd.’nin [27] yaptığı çalışmada ise 150°C’de ise bütün ürünün nanotüplere dönüşmesi için 15 saat yeterli olmuştur.



(a)



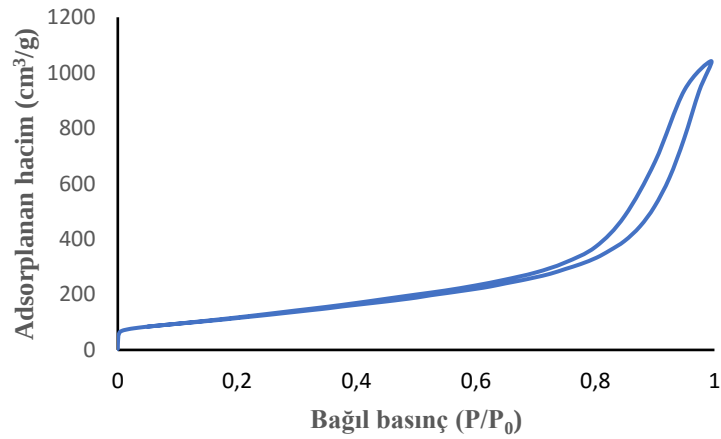
(b)



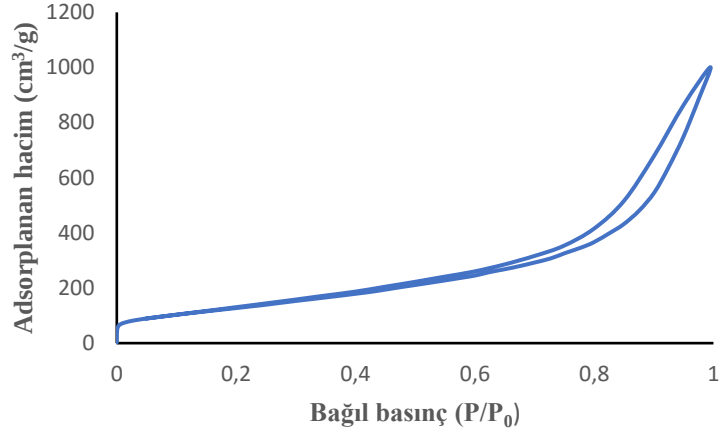
(c)

Şekil 4.1. 150°C’de 48 saat (a) 24 saat (b) ve 12 saat (c) boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin TEM görüntüleri

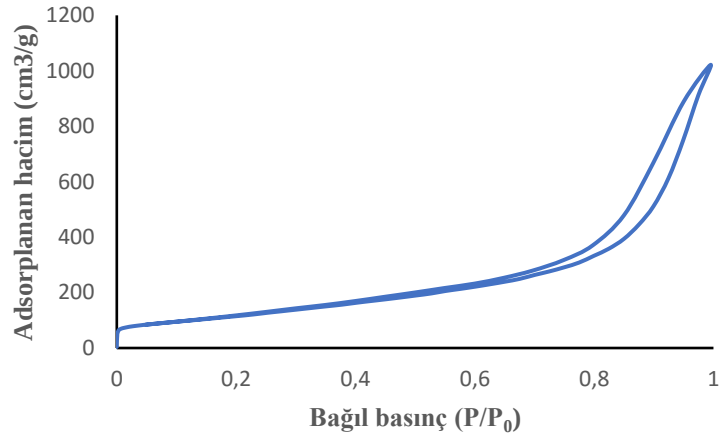
150°C’de 48 saat, 24 saat ve 12 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin BET yüzey alanı ölçüm verileri ile çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2’de diferansiyel gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.3’de verilmiştir.



(a)

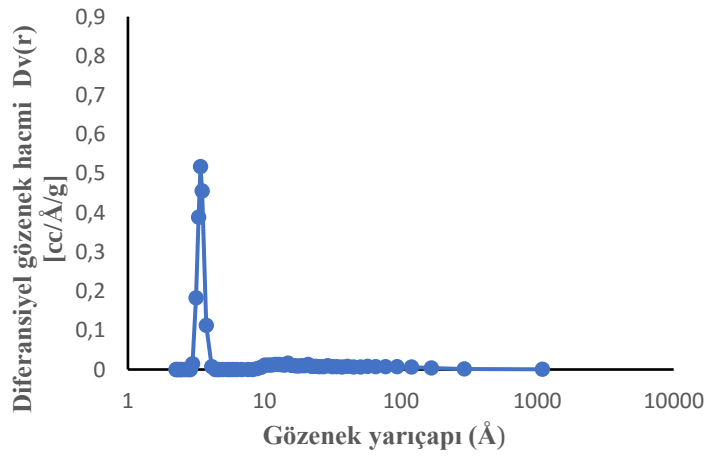


(b)

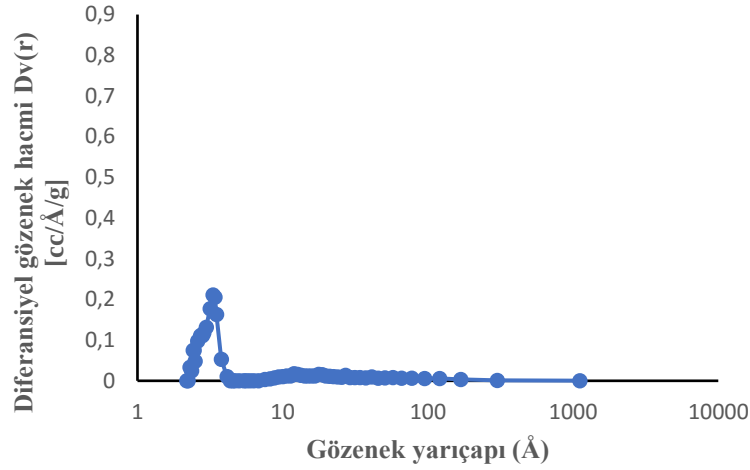


(c)

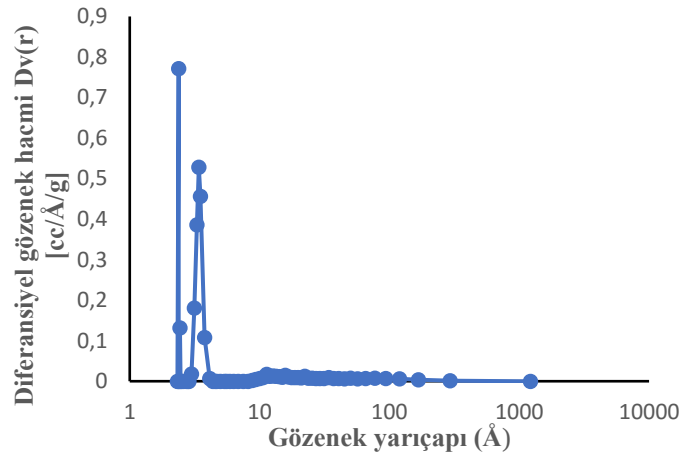
Şekil 4.2. 150°C’de 48 saat (a) 24 saat (b) ve 12 saat (c) boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin BET adsorpsiyon izotermi



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.3. 150°C’de 48 (a), 24 (b), ve 12 (c) saat boyunca uygulanan hidrotermal işlemle sentezlenen TNT’lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları

150°C’de 48, 24 ve 12 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT’lerin BET yüzey alanı ölçümleri sonucu elde edilen adsorpsiyon izotermeleri Tip IV (a) izoterme benzerdir. Bu durum TNT’lerin mezogözenekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca izotermelerde görülen histerezis halkaları H3 tip histerezis halkaları ile benzerdir. Bu tip halkalar yarık şeklindeki gözeneklerde ve levha benzeri yapılardan meydana gelen katılarda görülür. TNT oluşum mekanizmasında önce levha benzeri tabakalı yapıların olduğu daha sonra bu yapıların kıvrılarak tüp haline geldiği göz önüne alınırsa TNT’lerin arasında henüz tüp haline gelmemiş levhaların olduğu söylenebilir.

TNT’lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları N₂ desorpsiyon eğrisinden BJH (Barrett-Joyner-Halenda) algoritması kullanılarak elde edilen değerlerle belirlenmiştir. TEM görüntüleri ile desorpsiyon verilerinden elde edilen gözenek boyutu dağılımları arasındaki uyumsuzluklar

BJH yöntemiyle belirlenen diferansiyel gözenek boyutu dağılımında sadece nanotüplerin iç gözenekleri değil nanotüpler arasındaki çok büyük ve çok küçük boşlukların da hesaba katılmasından kaynaklanmaktadır. Diferansiyel gözenek boyutu dağılımı grafiğinde görülen piklerin keskinliği TNT'lerin düzenli bir gözenek boyutu dağılımına sahip olduğunu göstermektedir [7]. Şekil 4.3'deki diferansiyel gözenek boyutu dağılımlarında görülen 0.1-1 nm arasındaki keskin pikler nanotüpler arasındaki küçük boşlukları belirtmektedir. TNT'lerde görülen gözeneklerin büyük bir kısmı bu boşluklardan oluşmaktadır. 1-10 nm arasında görülen kısa ve yayvan pikler nanotüplerin iç boşluklarından kaynaklanmaktadır. 10 ile 100 nm arasındaki gözenekler ise nanotüplerden oluşan yığınlar arasındaki boşluklara işaret etmektedir. Bu veriler TEM görüntüleri ile uyumludur.

Çizelge 4.2'de verilen BET yüzey alanı ölçüm sonuçları incelendiğinde 150°C'de 48, 24 ve 12 saat sürelerinde yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen nanotüpler arasında en yüksek yüzey alanı 24 saat süre ile yapılan hidrotermal işlem ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. 150°C'de değişik sürelerde sentezlenen TNT'lerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

Süre (h)	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
48	443.7	1.660
24	490.7	1.606
12	426.5	1.627

4.2. Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Sıcaklığın Etkisi

Bu çalışma kapsamında TNT sentezine hidrotermal sentez sıcaklığının etkisini incelemek için 120°C, 150°C ve 180°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle sentez gerçekleştirilmiş ve elde edilen örneklerin karakterizasyonu TEM ve BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Şekil 4.5.'den görüldüğü gibi 120°C ve 150°C'de nanotüp ve nanolevha karışımı bir yapı oluşurken 180°C'de tamamen nanoçubuklardan oluşan bir yapı meydana gelmiştir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda oluşan nanotüplerin birleşip kaynaşmasından ileri gelmektedir ve içi boş tüpler içi dolu nanoçubuklara dönüşmektedir. TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları Çizelge 4.3'de verilmiştir. 120°C ve 150°C'de oluşan nanotüplerin ortalama çapları ve duvar kalınlıkları birbirine çok yakındır. Bu durum çalışılan sıcaklıklarda (120°C ve 150°C) sıcaklığın nanotüp çap ve duvar kalınlığına önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.3. 120°C ve 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları

Sıcaklık (°C)	Ortalama nanotüp çapı (nm)	Ortalama duvar kalınlığı (nm)
120	10.26	4.05
150	9.51	4.10
180	-	-

Ayrıca 120°C ve 150°C’de 24 saat süreyle elde edilen TNT’lerin Çizelge 4.4.’de verilen BET yüzey alanı ölçüm sonuçları incelendiğinde, en yüksek yüzey alanı değerinin 150°C’de elde edildiği görülmüştür. 180°C’de tüp yapısının yerini içi dolu nanoçubuklar aldığından dolayı bu sıcaklıkta elde edilen malzemenin yüzey alanı 120°C ve 150°C’de elde edilen TNT’lerden çok daha düşüktür. Şekil 4.6’dan da görüldüğü gibi her üç sıcaklıkta elde edilen ürünlerin BET adsorpsiyon izotermi de Tip IV (a) izoterme benzemektedir. Bu durum her üç sıcaklıkta da mezogözenekli ürünler elde edildiğini göstermektedir. İzotermdeki histerezis halkaları dar bir ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan boşalması durumunda görülmektedir. Üç farklı sıcaklıkta da H3 tip histerezis halkaları meydana gelmektedir. H3 tip halkalar yarık biçiminde gözeneklerde ve levha biçimindeki yapıların biraraya gelmesi ile oluşmuş kümeler içeren katılarda görülür. 180°C’de elde edilen nanoçubuklarda görülen histerezis halkası diğerlerine göre daha geniştir. Buna düzgün silindirik yapıya sahip nanotüplerin ortadan kalkması ve yerini daha düzensiz gözenek yapılarının alması yol açmaktadır.

Çizelge 4.4. 24 saat süresince değişik sıcaklıklarda sentezlenen TNT’lerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

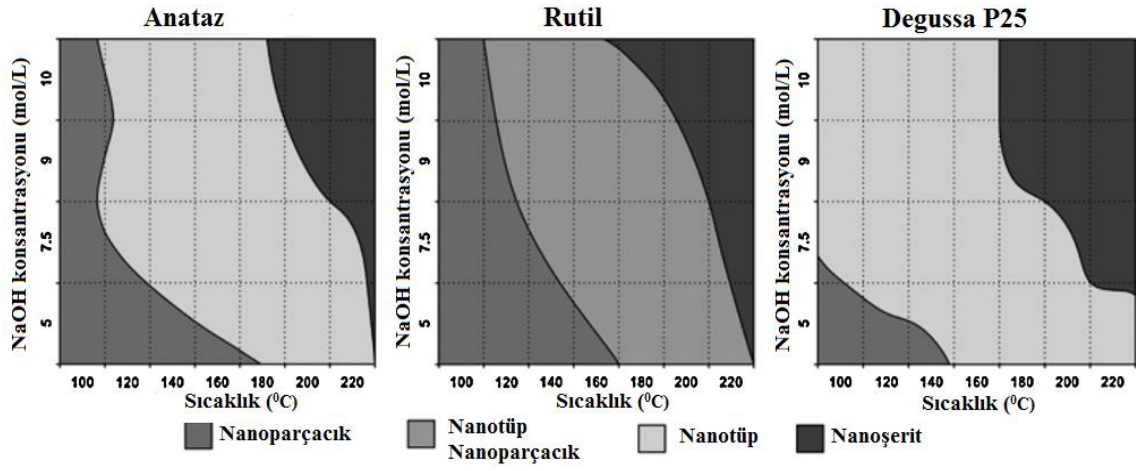
Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
120	470.1	1.668
150	490.7	1.606
180	61.2	0.407

Şekil 4.7’de verilen difernasiyel gözenek boyutu dağılımlarında 0.1-1 nm aralığında görülen pikler nanotüp ve nanoçubuklar arasındaki boşlukları göstermektedir. 150°C’de sentezlenen TNT’lerde 1-10 nm arasında görülen kısa ve yayvan pik nanotüplerin iç boşluklarından kaynaklanmaktadır. 120°C’de sentezlenen TNT’lerde görülen daha kısa pik 120°C’de daha az nanotüp oluştuğunu göstermektedir. Bu durum 120°C’de sentezlenen TNT’lerin yüzey alanlarının 150°C’de sentezlenen TNT’lerden daha düşük olmasına yol açmaktadır. 180°C’de sentezlenen nanoçubuklarda nanoçubuklarda 1-10 nm arasındaki çok küçük pikler ise nanoçubuklar arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. 10-100 nm arasında görülen gözenekler nanotüp ve nanoçubuklardan oluşan yığınların arasındaki boşluklardır.

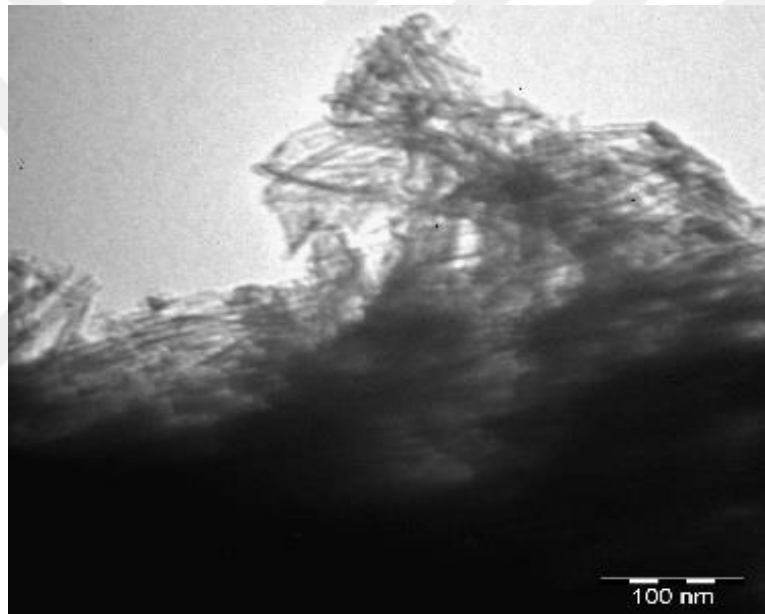
Hidrotermal sıcaklık TNT'lerde çekirdeklenme ve kristal büyüme için çok önemlidir. Sıcaklık seçilirken alkali çözeltinin derişimi ve hidrotermal sürede dikkate alınmalıdır. Genelde nanotüp oluşum verimi, nanotüplerin uzunlukları ve kristallenme dereceleri hidrotermal sıcaklıkla artar. Süre, alkali çözelti derişimi gibi diğer etkenlere göre değişmekle birlikte 100°C -200°C arasında optimal bir sıcaklık görülür.

Seo vd., [103] sıcaklığın nanotüp oluşumu üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalarında 70°C-150°C arasında değişen sıcaklıkarda yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen yapıları karşılaştırmıştır. Alkali çözelti olarak 10M NaOH, başlangıç maddesi olarak degussa P25 TiO₂ kullanılmıştır ve işlem 48 saat süresince yapılmıştır. Küresel parçacıklar şeklindeki başlangıç maddesi 70°C'de nanotabakalara dönüşmeye başlamıştır. 90°C'de nanotabaka ve nanotel karışımları görülmeye başlamıştır. 110°C'de nanotabakalar nanotel ve nanotüplere dönüşmüş, 130°C'de sadece nanotüp ve nanoteller kalmıştır. Sıcaklık 150°C'ye çıkarıldığında ise birkaç mikron uzunluğundaki nanotüpler birbirinden ayrılmıştır. Liu vd., [74] NaOH derişimi 5-15 M aralığında olduğu durumlarda sıcaklık 180-250°C arasındayken nanoşeritler oluştuğunu ve nanoşeritlerin oluşum verimi %100'e yakın olduğunu bildirmiştir. Sreekantan vd. [27], Tsai vd. [104], ve Yuan vd. [105] tarafından yapılan çalışmalarda en yüksek iç çap ve yüzey alanı 130-150°C aralığındaki sıcaklıklarda elde edilmiştir.

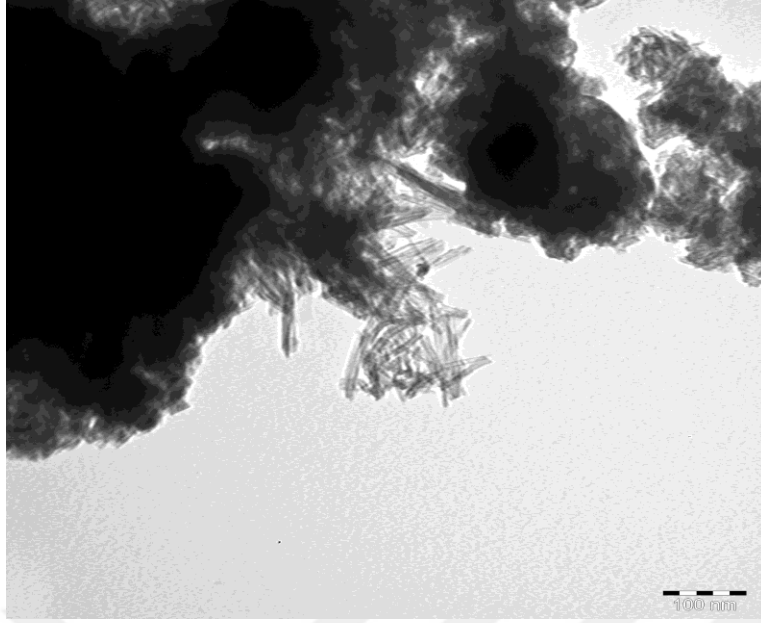
Farklı araştırma gruplarının yaptıkları çalışmaları karşılaştırmak, farklı sentez koşulları ve farklı başlangıç maddeleri kullandıklarından oldukça zordur. Ayrıca sentez koşulları benzer olsa bile hidrotermal sistemin karmaşıklığından dolayı farklı sonuçlar elde edilebilir. Bu yüzden tüm yapısal değişiklikler ve hidrotermal parametreler arasındaki ilişkilerin incelendiği daha sistematik ve daha kapsamlı çalışmalar yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur [74]. Şekil 4.4'de gösterilen Morgan vd. [106] tarafından hazırlanan diyagramdan hidrotermal sıcaklık ve başlangıç derişim aynı olsa bile farklı başlangıç maddeleri kullanıldığında farklı ürünlerin meydana geldiği görülmektedir.



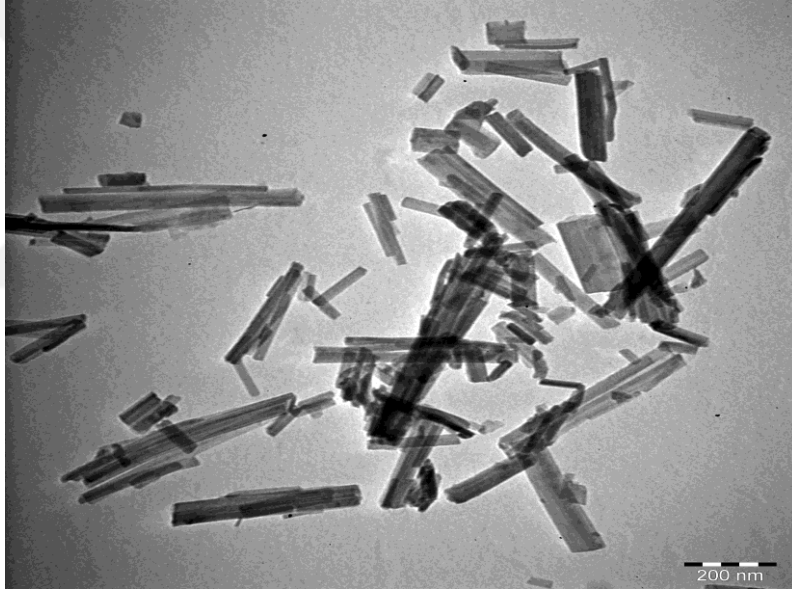
Şekil 4.4. Hidrotermal yöntem ile elde edilen ürünlerin yapılarının, başlangıç maddesinin türü, hidrotermal sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu ile ilişkisini gösteren diyagramlar



(a)

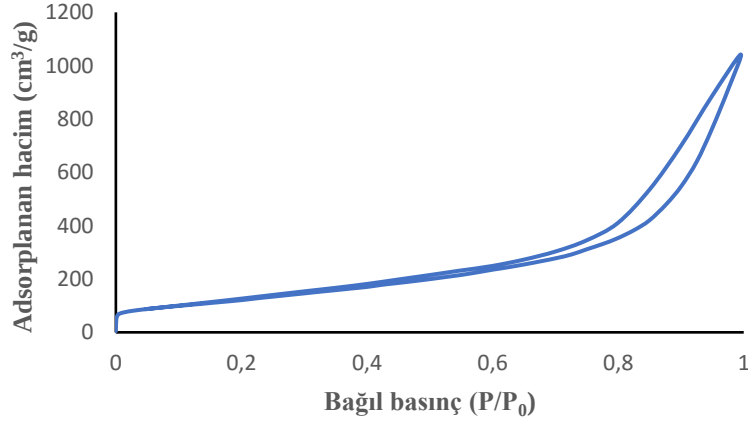


(b)

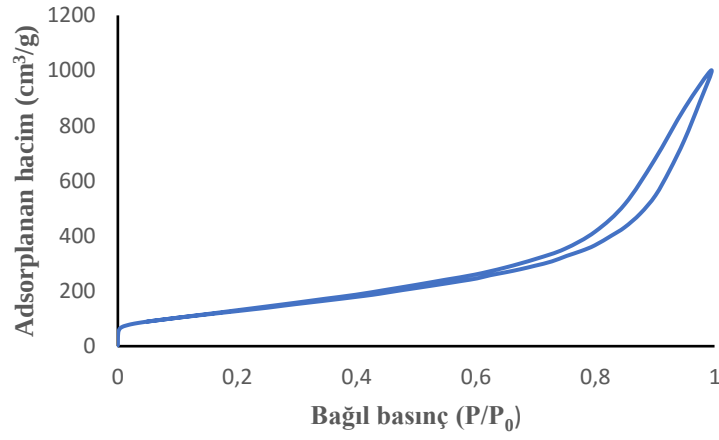


(c)

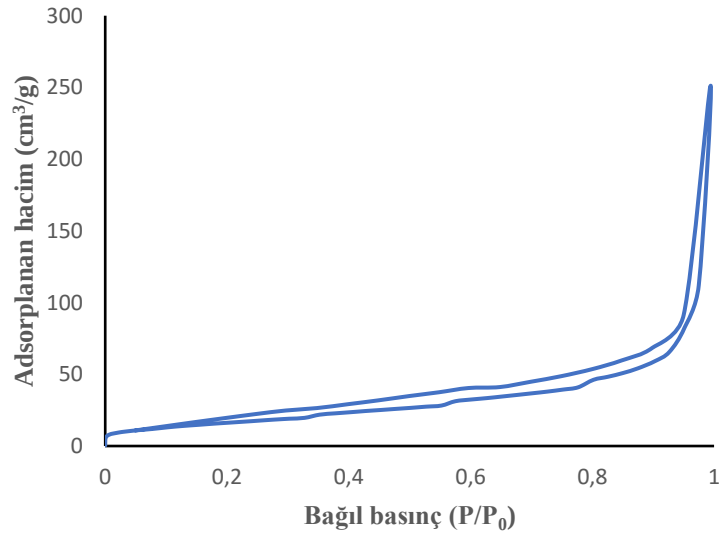
Şekil 4.5. 24 saat süresince 120°C (a), 150°C (b) ve 180°C’de (c) yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin TEM görüntüleri



(a)

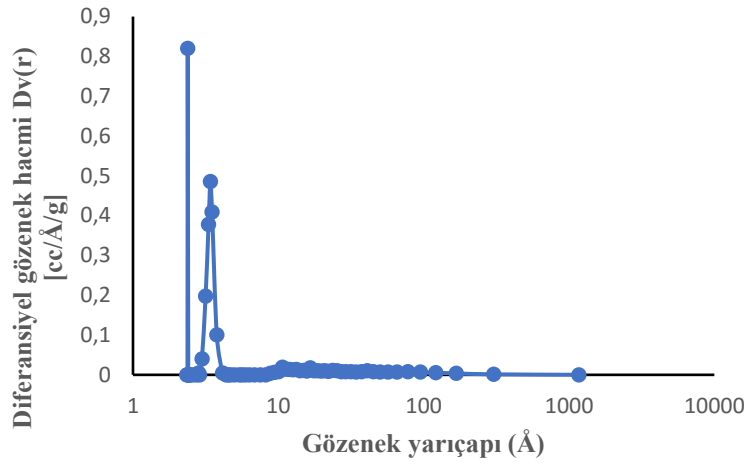


(b)

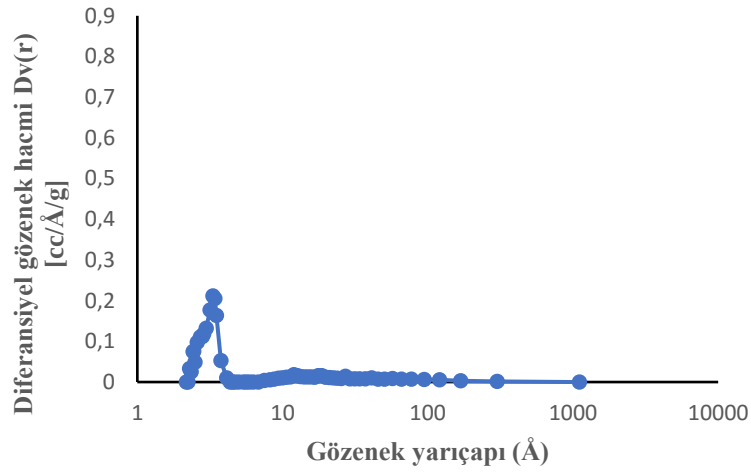


(c)

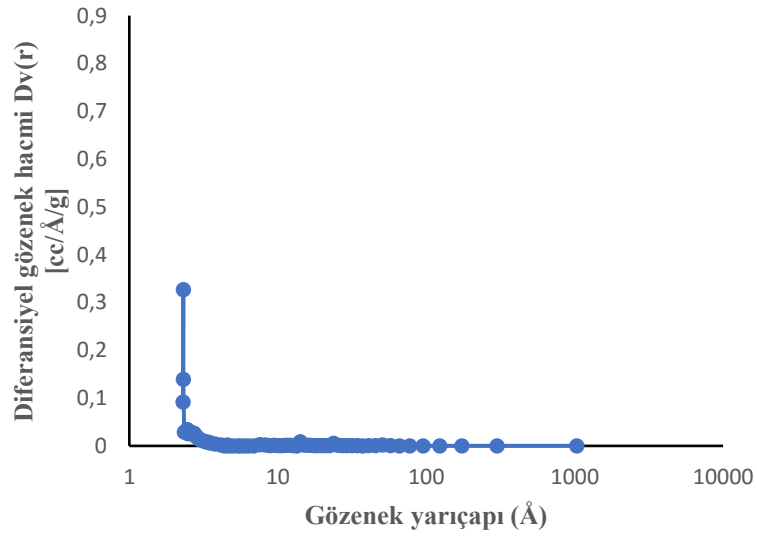
Şekil 4.6. 24 saat süresince 120°C (a), 150°C (b) ve 180°C’de (c) yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin BET adsorpsiyon izotermeleri



(a)



(b)



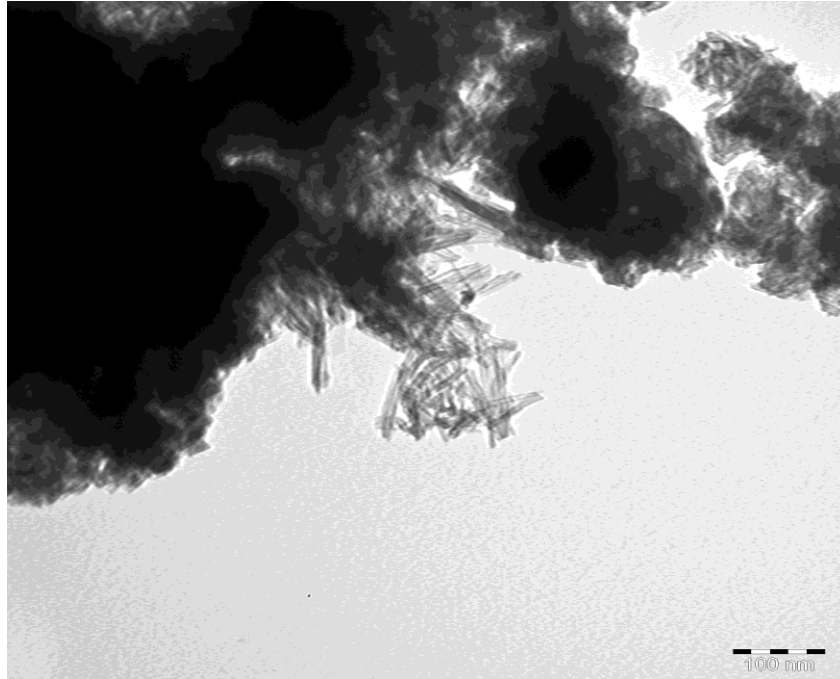
(c)

Şekil 4.7. 24 saat süresince 120°C (a), 150°C (b) ve 180°C’de (c) yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT’lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları

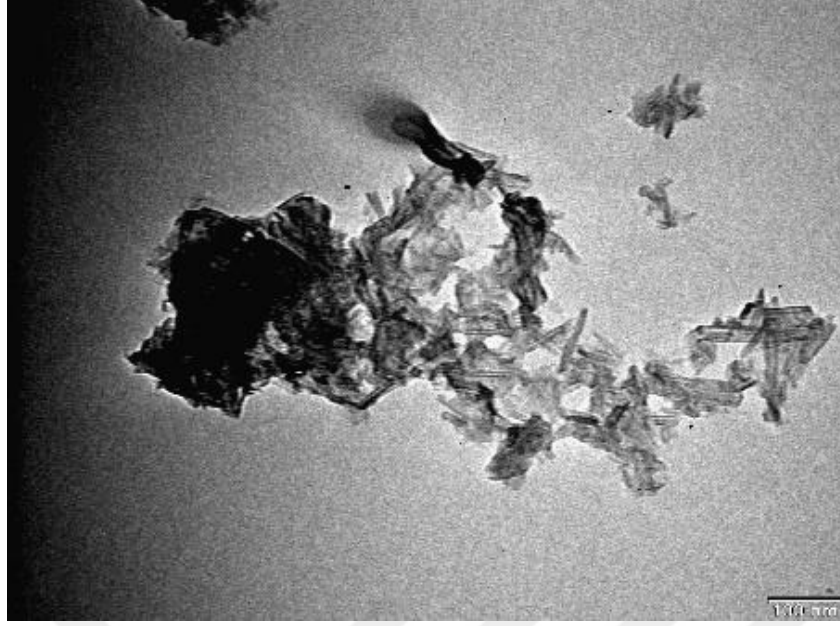
4.3. Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Yıkama Koşullarının Etkisi

TNT oluşumuna hidrotermal işlem sonrası yapılan asit yıkama işleminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 150°C’de 24 saat süre ile yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen ürüne iki farklı yıkama yöntemi uygulanmıştır. Birinci yöntemde ürün önce 500 mL 0.1 M HCl ile önce 60 dakika, sonra 120 dakika boyunca yıkanmıştır. Ardından pH 7 oluncaya kadar damıtık su ile yıkanmıştır. İkinci yöntemde ise HCl yerine damıtık su kullanılmıştır.

Farklı yıkama işlemleri sonrası sentezlenen ürünlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TEM ve BET analizleri yapılmıştır. Şekil 4.10’de verilen TEM görüntüleri incelendiğinde her iki yıkama koşulunda da nanotüp yapıları elde edilmesine karşın sadece damıtık su kullanılan yıkama işlemi ile elde edilen ürünlerde levha benzeri yapılar çoğunlukta olduğu ve çok az miktarda nanotüp olduğu görülmektedir. Buna karşın asit kullanılan yıkama işlemi ile elde edilen üründe levha benzeri yapılar daha az görülmektedir. Bu yapısal farklılıklar asit yıkama işleminin nanotüp oluşumundaki etkisini göstermektedir. Her iki koşulda elde edilen nanotüplerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Asit ile ve sadece damıtık su ile yıkanan nanotüplerin ölçülen ortalama çapları birbirine çok yakındır. Fakat damıtık su ile yıkanan nanotüplerin ortalama duvar kalınlıkları daha fazladır.



(a)



(b)

Şekil 4.8. 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası, önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile (a) ve sadece damıtık su ile (b) yıkanarak elde edilen ürünlerin TEM görüntüleri

Çizelge 4.5. 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemlerin ardından 0.1 M HCl ve damıtık su ile yıkanan TNT’lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları

Yıkama Koşulu	Ortalama nanotüp çapı (nm)	Ortalama duvar kalınlığı (nm)
0.1 M HCl	9.51	4.10
Damıtık su	9.46	5.42

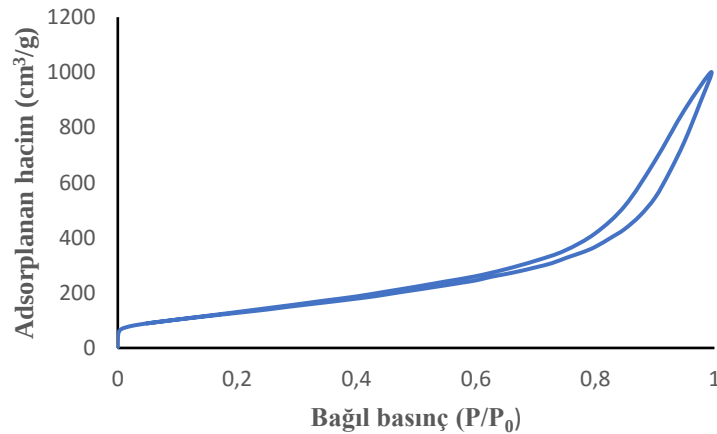
150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası asit ve damıtık su ile yıkanan ürünlerin Şekil 4.11’de gösterilen BET adsorpsiyon izotermi mezogözenekli katılarda görülen Tip IV (a) izoterme uymaktadır. BET izotermiğinde görülen histerezis halkaları H3 tip histerezis halkaları ile benzeşmektedir. Histerezis halkaları dar bir ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan boşalması durumunda meydana gelmektedir. H3 tip halkalar yarık şeklinde gözenekler veya levha benzeri yapılar içeren katılarda görülmektedir. Sadece damıtık su ile yıkanan TNT’lerde görülen histerezis halkaları asitle yıkanan TNT’lerde görülen histerezis halkalarından daha geniştir. Bu durum asit yıkama ile elde edilen üründe düzgün silindirik biçimdeki nanotüplerin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca TNT’lerin Çizelge 4.6’da verilen BET yüzey alanı ölçüm sonuçları incelendiğinde asit yıkama işlemi uygulanan ürünlerin yüzey alanlarının sadece saf su ile yıkanan ürünlerin yüzey alanlarının yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Yüzey alanları arasındaki farkın büyüklüğü damıtık su ile yıkanan ürünlerde nanotüp oluşumunun çok daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.6. 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile ve sadece damıtık su ile yıkanarak elde edilen ürünlerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

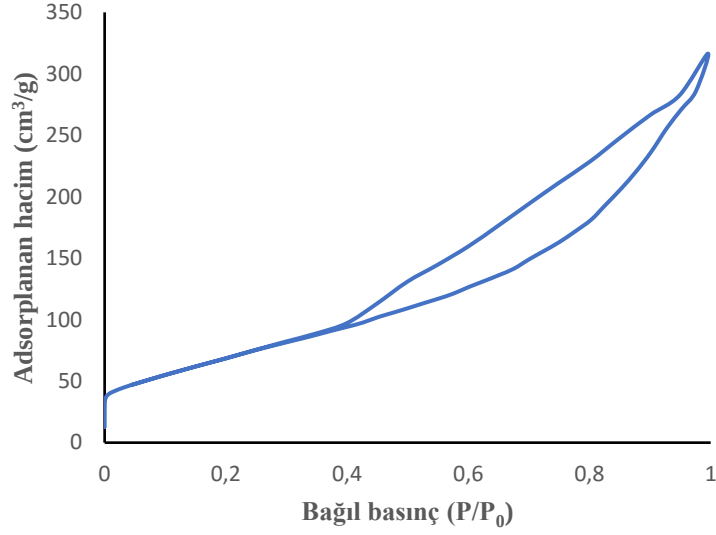
Yıkama Koşulu	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
0.1 M HCl	490.7	1.606
Damıtık su	263.2	0.520

Her iki koşulda sentezlenen ürünlerin Şekil 4.12’de verilen diferansiyel gözenek boyutu dağılımı grafiklerinde görülen 0.1-1 nm arasındaki keskin pikler nanotüp ve nanolevhaların arasındaki gözenekleri işaret etmektedir. 1-10 nm aralığında görülen daha kısa ve yayvan pikler ise nanotüplerin iç boşlukları belirtmektedir. Damıtık su ile yıkama sonucu elde edilen üründe 1-10 nm arasında görülen pikin daha kısa olması bu üründe daha az nanotüpün olmasından ileri gelmektedir. Her iki koşulda sentezlenen ürünlerde 10-100 nanometre arasında görülen pikler ise nanotüp ve nanolevhaların biraraya gelerek oluşturdukları yığınların arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır.

İlk defa hidrotermal yöntemle TNT sentezi yapan Kasuga vd. [12], asit yıkama işleminin nanotüp yapısının oluşması sürecinde en önemli basamak olduğunu belirtmişlerdir. Hidrotermal işlem sırasında oluşan tabakalı yapıların asit yıkama sırasında meydana gelen iyon değişimi sonrası tabakalar arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin ortadan kalkması ile beraber borsal yapılara dönüştüğünü ifade etmişlerdir. Ayrıca Yang vd. [107] de benzer şekilde asit yıkama sırasında Na₂Ti₂O₄(OH)₂’deki Na⁺ iyonlarının H⁺ iyonları ile yer değiştirdiğini bildirmişlerdir.

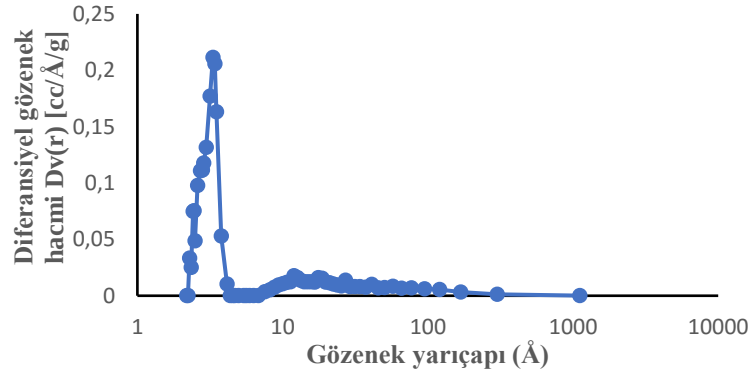


(a)

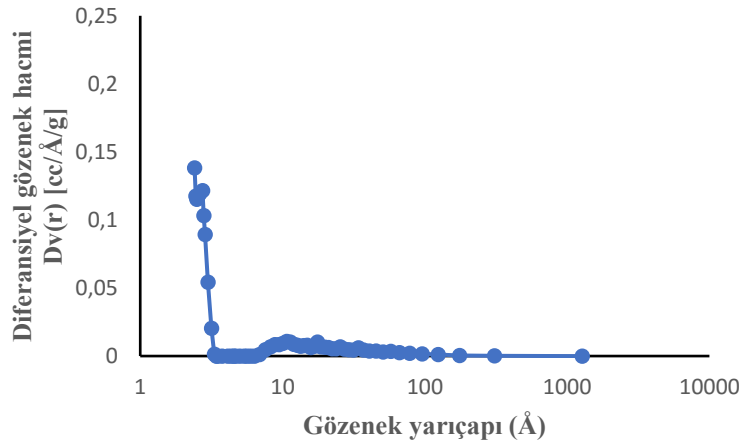


(b)

Şekil 4.9. 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası, (a) önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile ve (b) sadece damıtık su ile yıkanarak elde edilen ürünlerin BET adsorpsiyon izotermi görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 4.10. 150°C’de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlemler sonrası, önce 0.1 M HCl, ardından damıtık su ile (a) ve sadece damıtık su ile (b) yıkanarak elde edilen ürünlerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımları

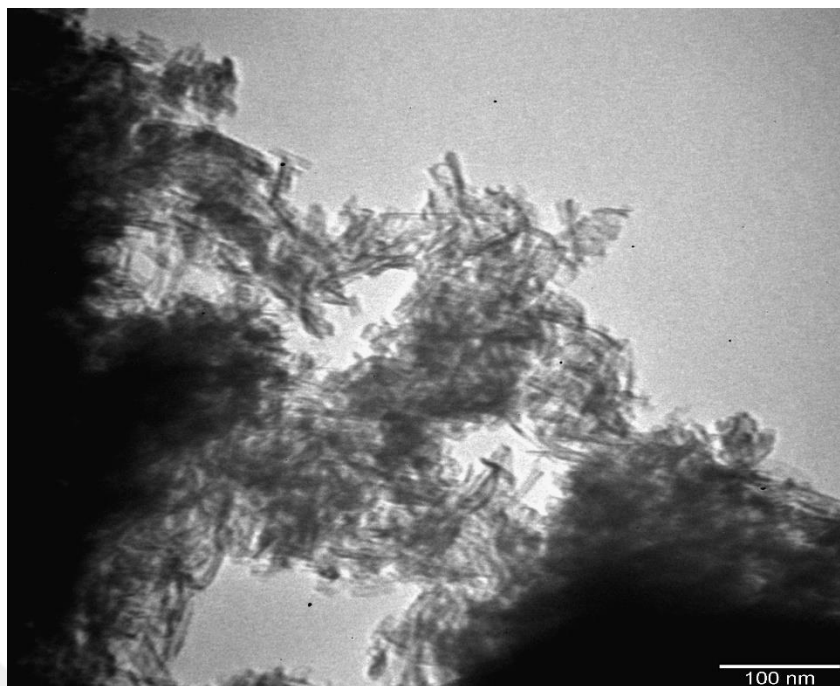
4.4. Kalsinasyon Sıcaklığının TNT'lere Etkisi

TNT'lerin fotokatalitik etkinlik göstermesi için kristal yapıda olması gerekmektedir. TiO_2 'nin en yüksek fotokatalitik etkinlik gösteren yapısı anatazdır. Kalsinasyon işlemi istenilen kristal yapının elde edilmesi açısından büyük önem taşır. Ayrıca kalsinasyon işlemi sırasında nanotüplerin yapısında bulunan hidrojen titanatlar (H-titanatlar) TiO_2 'ye dönüşür ve hidrat suları uzaklaşır [74].

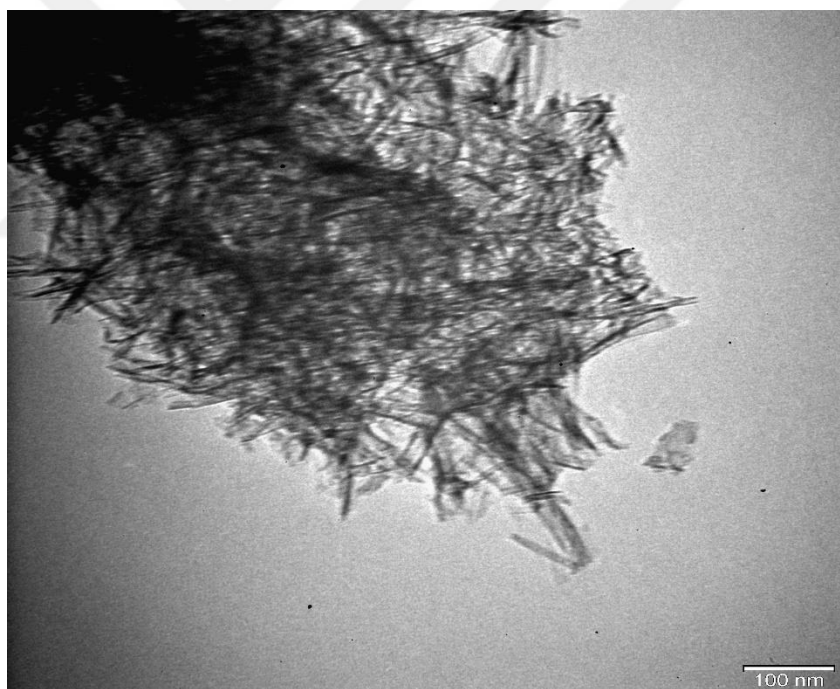
Farklı hidrotermal işlem koşullarında sentezlenen TNT'ler arasında en geniş yüzey alanı 150°C 'de 24 saat süresince yapılan hidrotermal işlem sonucu elde edilen TNT'lerde görülmüştür. Bu nedenle kalsinasyon işlemlerinde bu koşulda sentezlenen TNT'ler kullanılmıştır. TNT'ler 300°C - 600°C arasında değişen sıcaklıklarda 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsine edilen TNT'lerin borusal yapılarında meydana gelen değişiklikler TEM ile gözlenmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi 300°C , 350°C ve 400°C 'de görülen uzun TNT'lerin kalsinasyon sıcaklığı 450°C 'ye çıkarıldığında kısa parçalara ayrıldığı gözlenmektedir. 500°C 'de nanotüp yapısının kısmen bozulduğu, 600°C 'de ise tamamen kaybolduğu görülmektedir. 500°C 'de ve 600°C 'de bozulan nanotüpler yuvarlak nanoparçacıklara ve kısa nanoçubuklara dönüşmektedir. Çizelge 4.7'de 300°C , 350°C , 400°C ve 450°C 'de yapılan kalsinasyon işlemi sonucu elde edilen TNT'lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla nanotüp çaplarında azalma meydana gelmiştir. H-titanatların TiO_2 'ye dönüşümü ve hidrat suları uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarında 3 saat boyunca yapılan kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen TNT'lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları

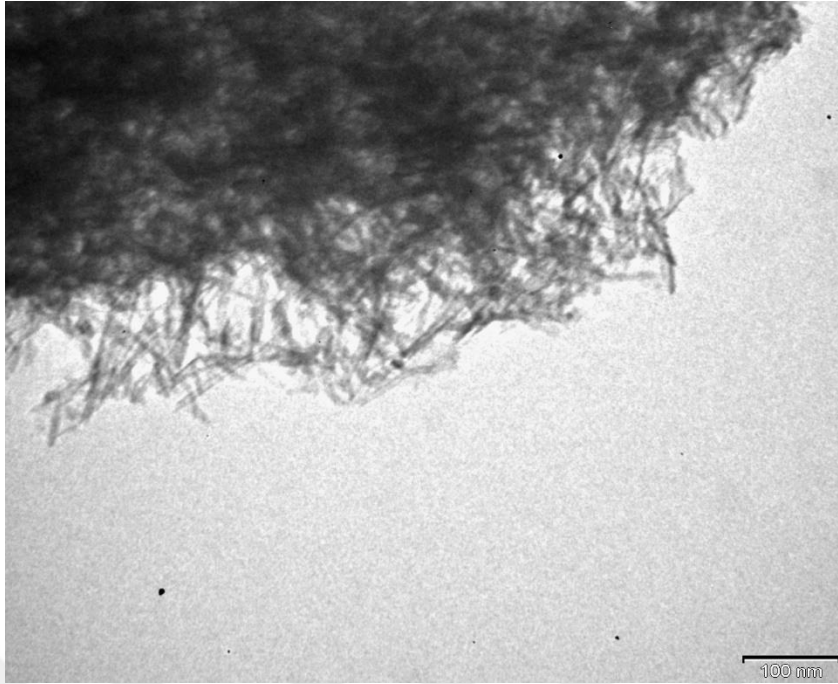
Kalsinasyon sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Ortalama nanotüp çapı (nm)	Ortalama duvar kalınlığı (nm)
300	10.12	4.32
350	8.61	3.05
400	8.27	3.91
450	7.90	3.47
500	-	-
600	-	-



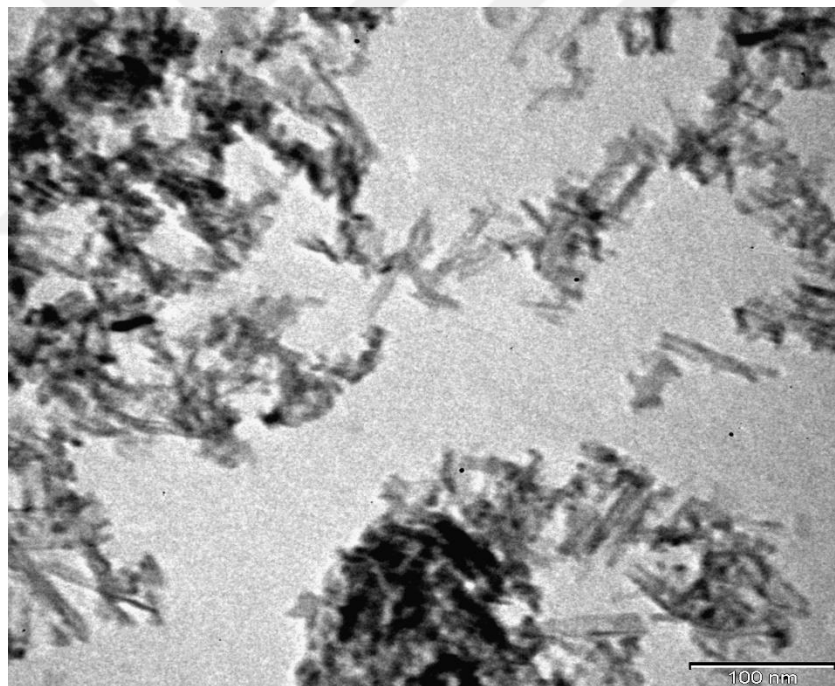
(a)



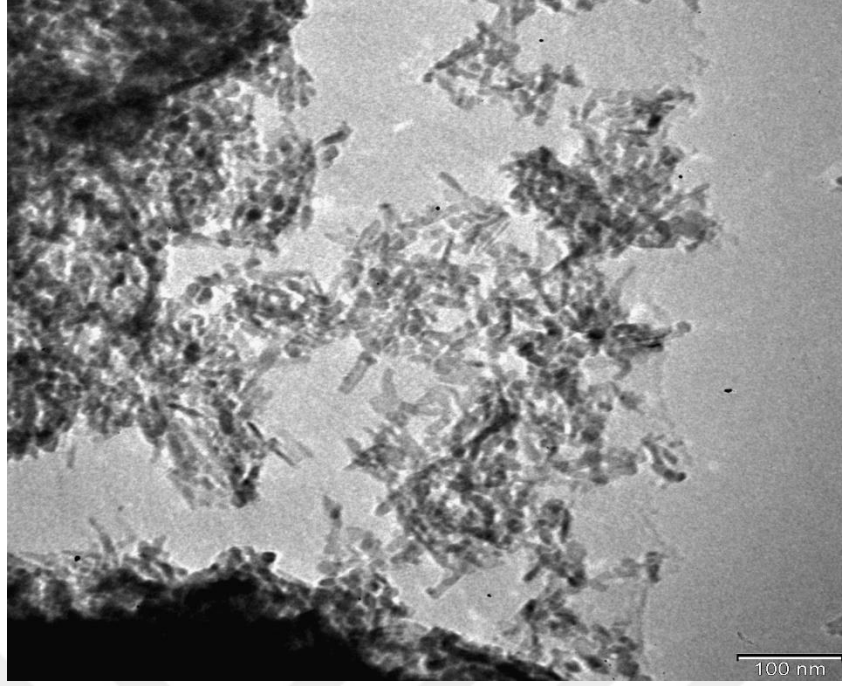
(b)



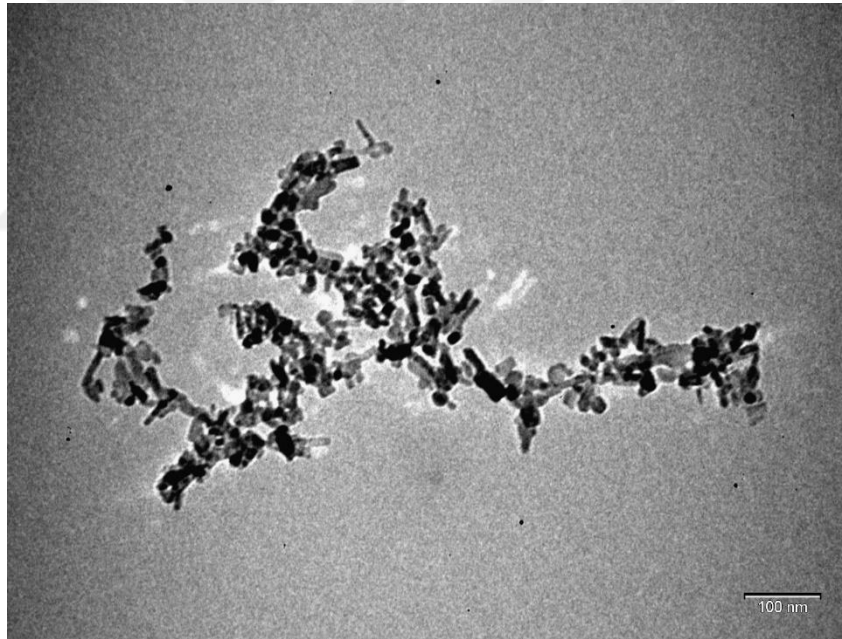
(c)



(d)



(e)

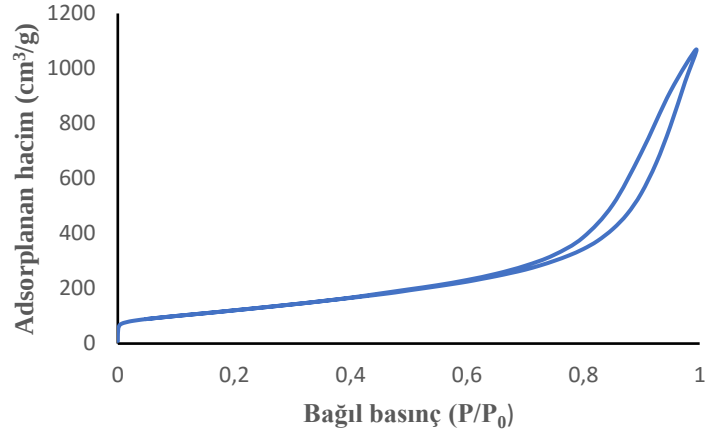


(f)

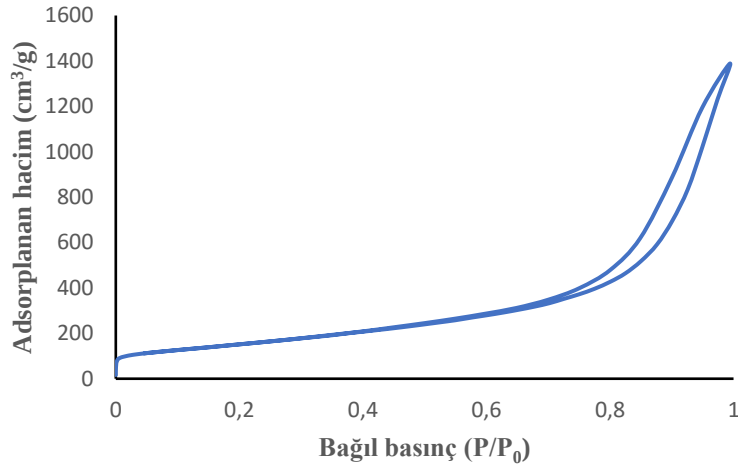
Şekil 4.11. 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin 300°C (a), 350°C (b), 400°C (c), 450°C (d), 500°C (e) ve 600°C’de (f) yapılan kalsinasyon işlemleri sonrasındaki TEM görüntüleri

Kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen TNT’lerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve diferansiyel gözenek boyutu dağılımları BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. TNT’lerin Şekil 4.12’de verilen BET adsorpsiyon izotermi Tip IV (a) izoterme uymaktadır. Bu izoterm tipi mezogözenekli katılarda görülmektedir. Bütün izotermelerde görülen histerezis

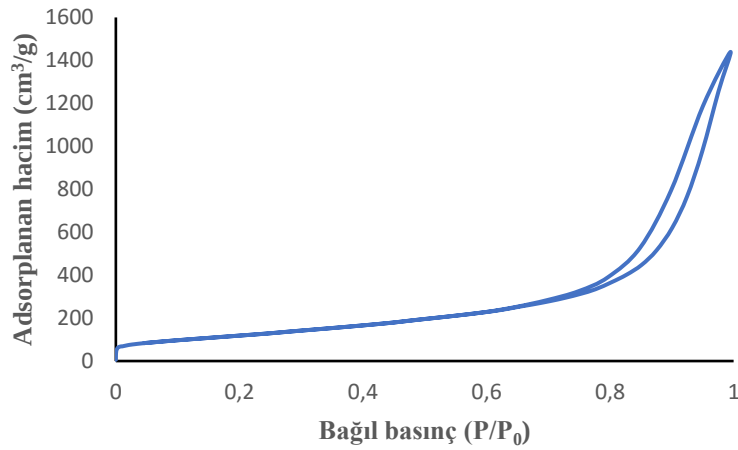
halkaları H3 tip histerezis halkaları ile benzeşmektedir. Bu halkalar yarık şeklinde gözenekler içeren veya levha benzeri yapılardan oluşan katılarda görülmektedir.



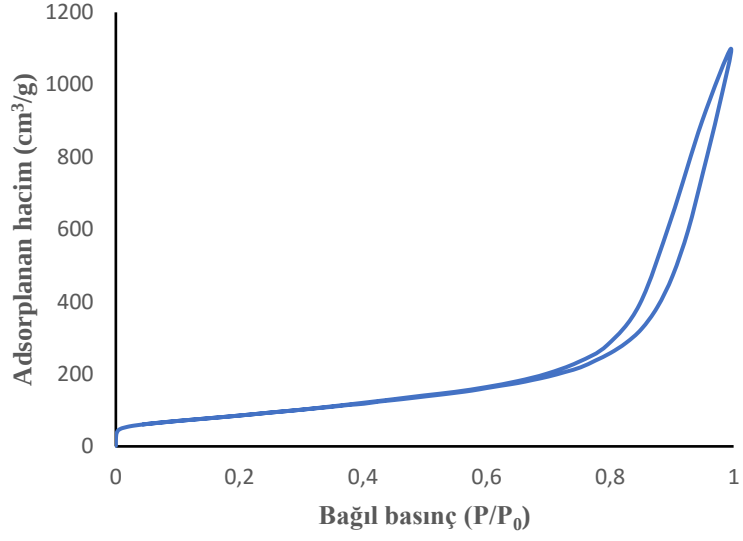
(a)



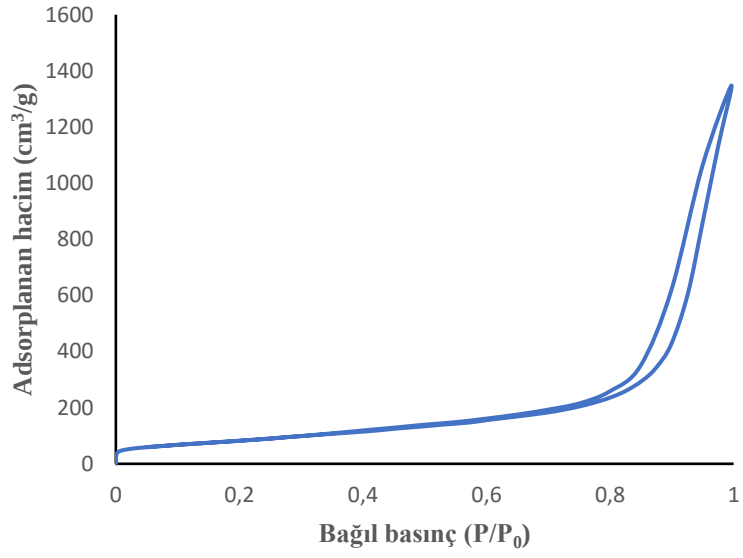
(b)



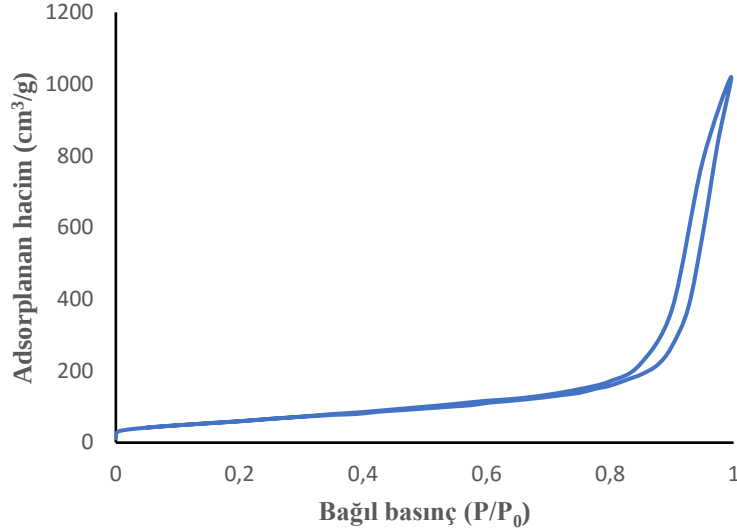
(c)



(d)



(e)



(f)

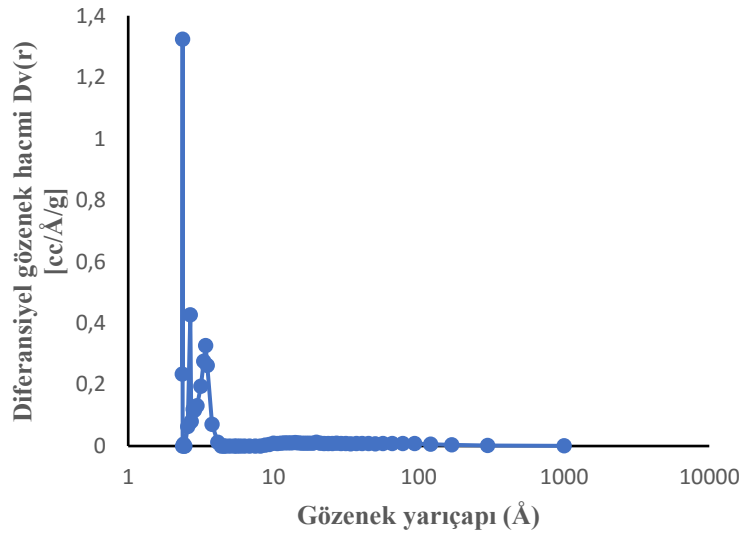
Şekil 4.12. 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C ve (f) 600°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki BET adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.8’de verilen yüzey alanı verileri incelendiğinde 300°C, 350°C ve 400°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonucu elde edilen TNT’lerin yüzey alanlarının hemen hemen birbirine eşit olduğu görülmektedir. Buna karşın 450°C’de uzun nanotüplerin parçalanması ile yüzey alanı 447 m²/g’dan 322 m²/g’a inmiştir. 500°C’de nanotüplerin nanoparçacıklara dönüşmesi ile yüzey alanı 309 m²/g’a düşmüştür. Nanotüp yapısının tamamen ortadan kalktığı 600°C’de yüzey alanı 214 m²/g’dır. Yüzey alanındaki düşüşte nanotüplerin bozulmasının yanı sıra nanotüp ve nanoparçacıkların birbiriyle kaynaşması da etkili olmaktadır. 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin kalsinasyon işleminden önceki yüzey alanı 490.7 m²/g iken, uygulanan tüm kalsinasyon sıcaklık değerlerinde yüzey alanında azalma görülmüştür.

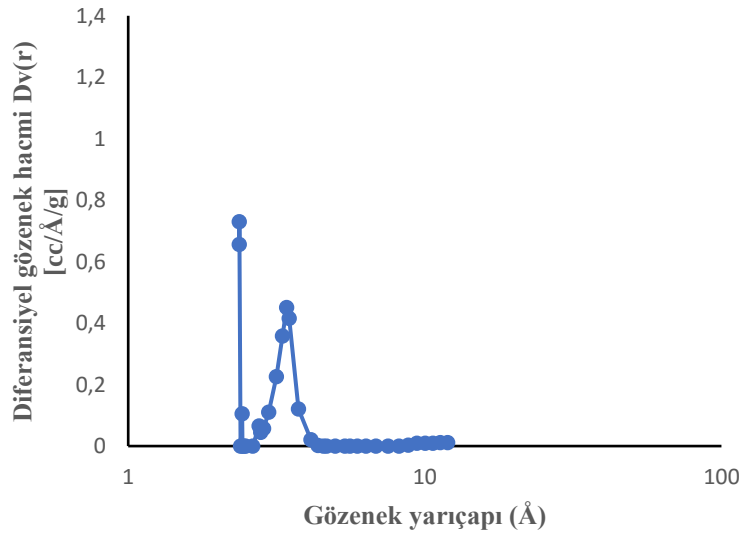
Çizelge 4.8. 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemi sonrası yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
-	490.7	1.606
300	447.8	1.648
350	447.7	2.183
400	447.3	2.275
450	322.7	1.746
500	309.0	2.131
600	214.8	1.608

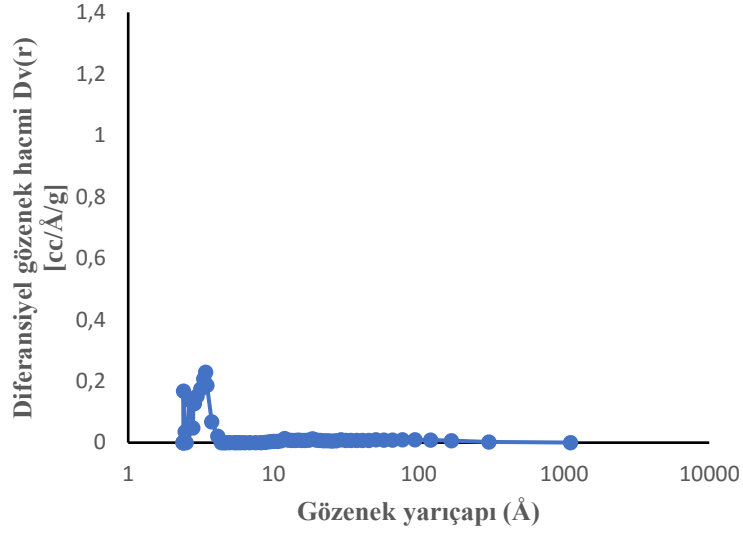
Şekil 4.13’de verilen diferansiyel gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde 0.1-1 nm arasında iki pik görülmektedir. Bu pikler düşük kalsinasyon sıcaklıklarda görülen nanotüpler ve yüksek kalsinasyon sıcaklıklarda görülen nanoparçacık ve nanoçubuklar arasındaki küçük gözenekleri göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artışıyla nanotüpler arasındaki uzaklıklar azalmaya ve nanotüpler bozularak birbiriyle kaynaşmaya başlamıştır. TEM görüntüleri de bu bulguyu desteklemektedir. Kalsine edilmemiş TNT’lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımı grafiklerinde 1-10 nm arasında görülen ve nanotüplerin iç boşluğundan kaynaklanan pikler kalsine edilmiş TNT’lerde görülmemektedir. Bunun nedeni kalsinasyon sonrası nanotüplerin oranının azalmasıdır. 10-100 nm arasında çok az gözenek görülmesi veya hiç gözenek görülmemesi nanotüp ve nanoparçacıklardan oluşan yığınların kaynaşmasından ileri gelmektedir.



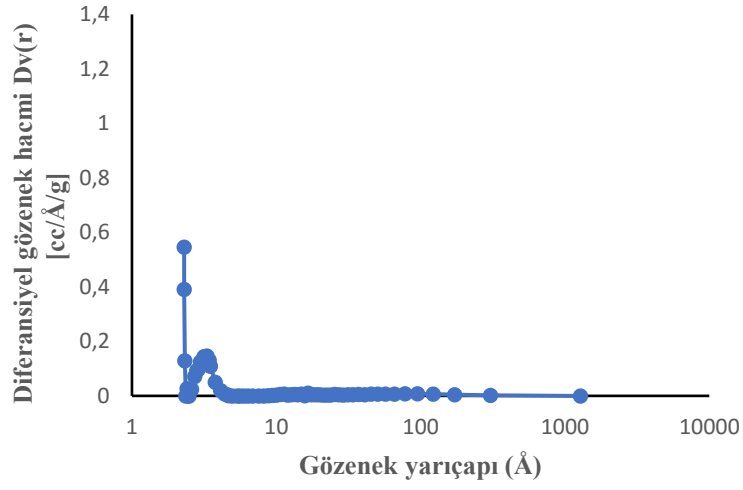
(a)



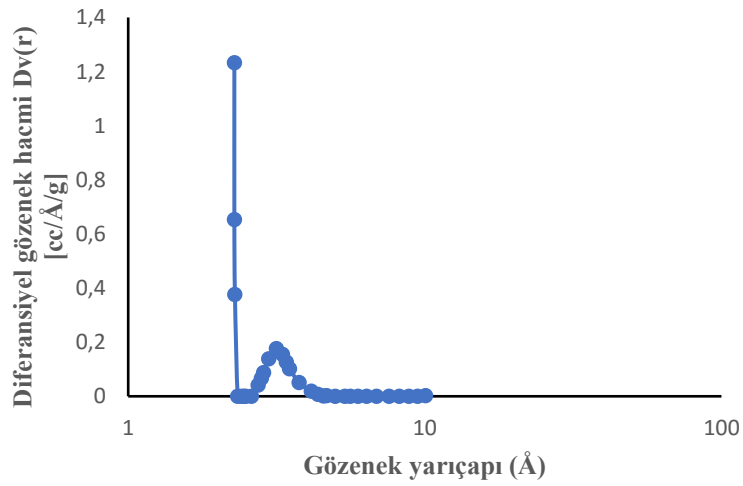
(b)



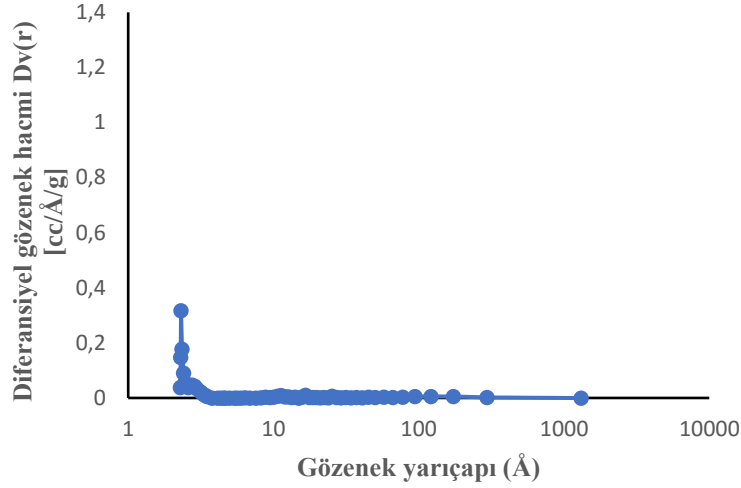
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.13. 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C ve (f) 600°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki diferansiyel gözenek boyutu dağılımları

Kalsinasyon işlemi sonrası TNT’lerin kristal yapısındaki değişimler, XRD analizi ile belirlenmiştir. XRD analizi sonucu elde edilen verilerden, % anataz miktarı Eşitlik 4.1’den TiO_2 kristal boyutu ise Eşitlik 4.2’de verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [111].

$$\%X = 100 / (1 + 1.265 I_R / I_A) \quad (4.1)$$

X: % anataz miktarı

I_A : Anataz pik şiddeti

I_R : Rutil pik şiddeti

$$L = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (4.2)$$

L: kristal boyutu (nm)

K: Scherrer sabiti (0.9)

λ : X ışını dalga boyu (0.15405 nm)

β : Yarı şiddet genişliği

θ : Bragg açısı

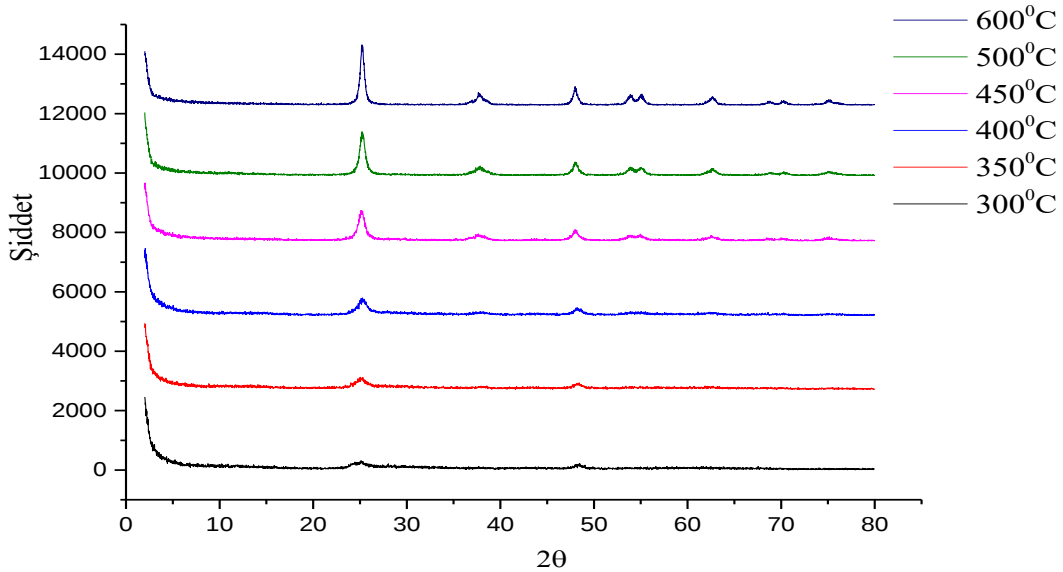
Farklı sıcaklıklarda 3 saat boyunca kalsine edilen TNT’lere ait XRD spektrumları Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 4.17’de 150°C’de 24 saat süre ile yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT’lerin kalsinasyon işlemi öncesi ve 450°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen XRD spektrumları karşılaştırılmıştır. Eşitlik 4.1-4.2 kullanılarak yapılan hesaplamalar ise Çizelge 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.14’den görüldüğü gibi, TNT’ler için 300°C kalsinasyon sıcaklığında $2\theta=25.140^\circ$, 350°C kalsinasyon sıcaklığında $2\theta=25.240^\circ$, 400°C

kalsinasyon sıcaklığında $2\theta=25.260^\circ$, 450°C kalsinasyon sıcaklığında $2\theta=25.280^\circ$, 500°C kalsinasyon sıcaklığında $2\theta=25.221^\circ$ ve 600°C kalsinasyon sıcaklığında $2\theta=25.220^\circ$ değerleri anataz fazını göstermektedir. Rutil fazına ise hiçbir kalsinasyon sıcaklığında rastlanmamıştır. TiO_2 'nin anataz fazının (101) düzlemine karşılık gelen ana pik 25.28° 'de görülür. Şekil 4.15'den de görüldüğü gibi kalsine edilmemiş TNT'lerin XRD spektrumunda belirgin bir pik görünmemektedir. Bu durum kalsine edilmemiş TNT'lerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Daha küçük ikincil pikler ise 37.80° , 48.05° , 53.89° ve 55.06° 'de görülür. Rutil fazın (110) düzleminin ana piki 27.50° 'de görülür. Bu yapıya ait ikincil pikler 36.15° , 41.33° , 54.44° , 56.76° , 62.89° and 69.17° 'de gözlenir [112].

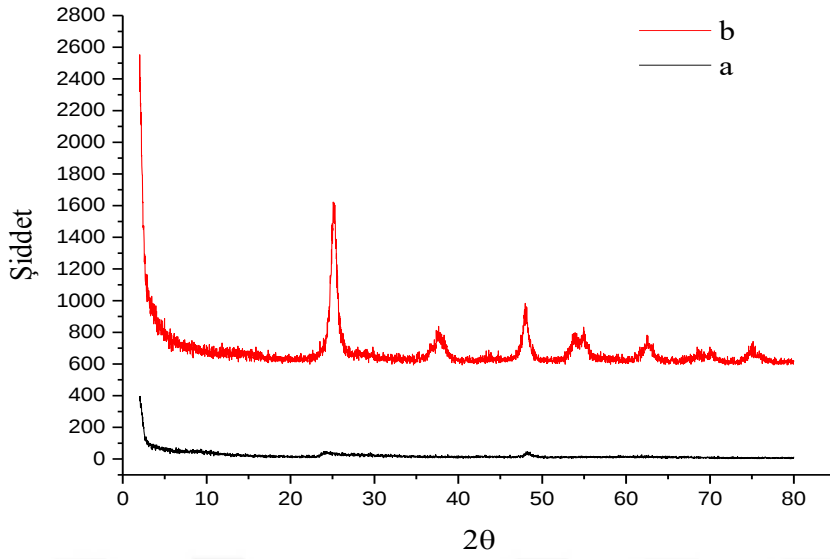
300°C kalsinasyon sıcaklığından 600°C kalsinasyon sıcaklığına doğru TNT'lerin XRD kırınım spektrumlarındaki pikler giderek belirginleşmektedir. Bu durum kalsinasyon sıcaklığıyla kristalinitenin arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon yapılan TNT'lere ait anataz oranları ve kristal boyutu verileri

Kalsinasyon sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Faz	%X	L(nm)
300	Anataz	100	18.416
350	Anataz	100	11.360
400	Anataz	100	10.825
450	Anataz	100	12.059
500	Anataz	100	13.066
600	Anataz	100	16.312



Şekil 4.14. 150°C 'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT'lerin 300°C , 350°C , 400°C , 450°C , 500°C ve 600°C 'de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki XRD kırınım spektrumları



Şekil 4.15. 150°C’de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT’lerin (a) kalsinasyon işlemi öncesi (b) 450°C’de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasındaki XRD kırınım spektrumları

Liu vd. [74], titanat tabakaları arasındaki suyun giderimi 180°C civarında olduğu, 200°C’deki kalsinasyon işlemlerinden sonra ortorombik titanatlar oluştuğunu ve kalsinasyon sıcaklığı 200°C’den 400°C’ye çıktığında nanotüp yapısının giderek artan bir şekilde bozulmaya başladığını ifade etmişlerdir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığı 300-400°C arasındayken nanotüplerin kısmen nanoparçacıklara dönüştüğünü ve sıcaklık 500-600°C aralığına çıkarıldığında bütün nanotüplerin parçalandığını bildirmişlerdir. Huang vd., [80] XRD ve TGA verilerine göre ortorombik $H_2Ti_2O_5$ ’in saf anataz yapıya dönüşümünün 500°C’nin altında olduğunu ve rutil yapının 600°C’de görülmeye başladığını bildirmişlerdir. Kiakittipong vd. [108] ise nanotüplerin anataz yapıya 400°C’de döndüğünü fakat rutil yapının 800°C’ye kadar görülemeyeceğini savunmuşlardır. Bavykin vd. [85] kalsinasyon işlemi sırasında H-titanat geçirdiği değişimleri açıklamak için MAS NMR, TGA, XRD ve TEM gibi teknikleri birlikte kullanarak yaptıkları çalışmada, 140°C’den 500°C’ye artan kalsinasyon sıcaklıkları ile H-titanatlarda meydana gelen moleküler değişiklikleri Eşitlik 2.20’deki gibi göstermişlerdir. Buin vd. tarafından Molecular Dynamics (MD) ve Replica Exchange Molecular Dynamics (REMD) yazılımları ile yapılan yapı dönüşümü benzetimlerinde kalsinasyon boyunca amorf nanotüp ve amorf nanoçubukların rutil nanoçubuklara, anataz nanotüplerin ise brukit nanotüplere dönüştüğü bulunmuştur [109]. Gajovic vd. [110] değişik Na içeriğine sahip nanotüplerin termal stabilitesi ile ilgili yaptıkları araştırmada daha yüksek sodyum içeriğine sahip nanotüplerin 550°C’nin altında anataz yapıya dönüşebileceğini ve 800°C’de yapılan kalsinasyon ile bu

yapının tekrar $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ve $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'ye dönüşebileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca sodyum titanat nanotüplerde en yüksek termal dayanımın en yüksek sodyum içeriğine sahip nanotüplerde olduğu görülmüştür.

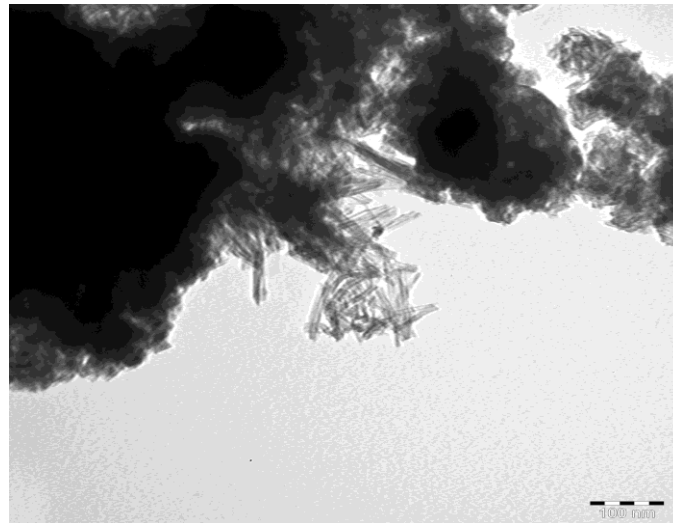
4.5. Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Başlangıç Maddesinin Etkisi

Hidrotermal yöntemle TNT sentezlenirken başlangıç maddesi olarak anataz ve rutil yapıdaki TiO_2 , P25 gibi ticari TiO_2 nanoparçacıkları, lepidokrosit yapıdaki sodyum titanatlar, Ti (IV) alkoksitler, TiO_2 kolloidleri ve metalik Ti folyo kullanılabilmektedir. Termal ve yapısal dayanıklılık gibi özelliklerin yanısıra sentezlenen TNT'lerin kristal yapısı da kullanılan başlangıç maddesinin türüne bağlıdır [74].

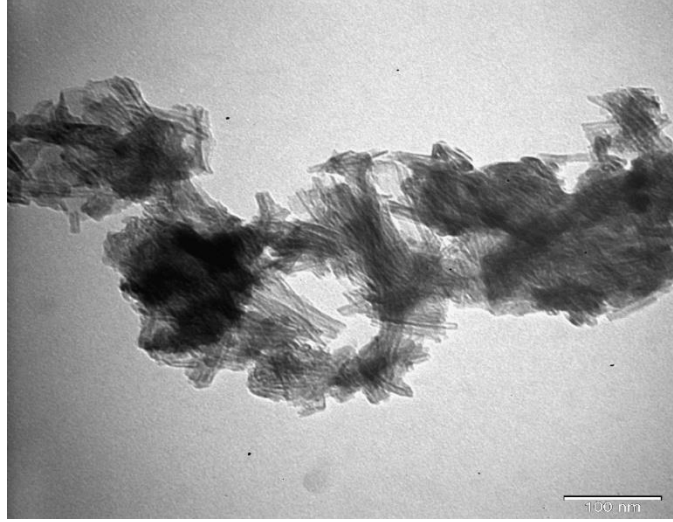
Hidrotermal yöntemle TNT sentezine başlangıç maddesinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç maddesi olarak %80 anataz ve %20 rutil yapıdaki P25 TiO_2 ve %100 anataz yapıda TiO_2 kullanılmıştır. Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi her iki başlangıç maddesiyle 150°C 'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal sentez sonucu nanotüp yapısı oluşmuştur. Sentezlenen TNT'lerin TEM görüntülerinden ölçülen nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü iki farklı başlangıç maddesi ile yapılan sentez sonucu elde edilen TNT'lerin ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları birbirine çok yakındır.

Çizelge 4.10. Farklı başlangıç maddeleri kullanarak 150°C 'de 24 saat yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT'lerin TEM görüntülerinden ölçülen ortalama nanotüp çapları ve duvar kalınlıkları

Başlangıç maddesi	Ortalama nanotüp çapı (nm)	Ortalama duvar kalınlığı (nm)
P25 TiO_2	9.51	4.10
Anataz TiO_2	9.57	4.21



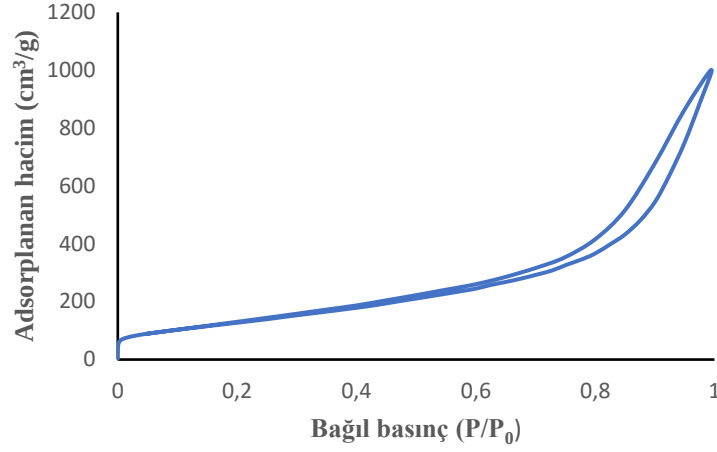
(a)



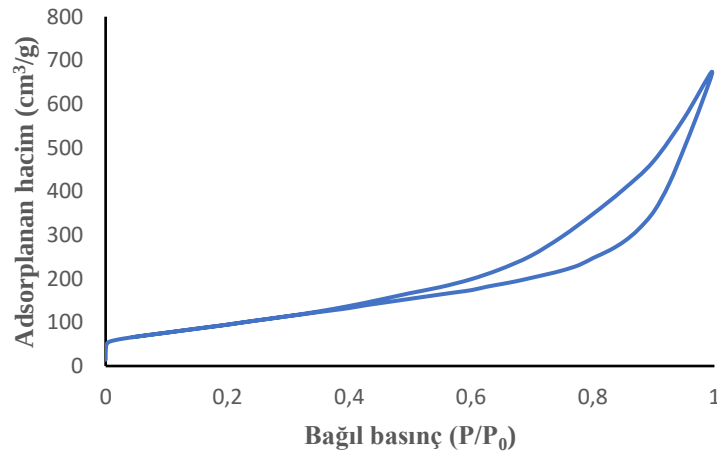
(b)

Şekil 4.16. Başlangıç maddesi olarak P25 TiO₂ (a) ile anataz TiO₂'nin (b) kullanıldığı, 150°C'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlen TNT'lerin TEM görüntüleri

TNT'lerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve diferansiyel gözenek boyutu dağılımları BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Şekil 4.17'de verilem BET adsorpsiyon izotermlerinden görüldüğü her iki başlangıç maddesi ile yapılan sentezler sonucu elde edilen TNT'lerde görülen izotermier Tip IV (a) izoterm ile benzeşmektedir. Bu tip izotermier mezogözenekli katılarda görölmektedir. İzotermierde görölen histerezis halkaları H3 tip halka grubundadır. H3 tip halkalar yarık şeklinde gözeneklere veya levha benzeri yapılara sahip katılarda görölmektedir. Anataz TiO₂ ile sentezlenen TNT'lerde görölen histerezis halkası P25 TiO₂ ile sentezlenen TNT'lerde görölen histerezis halkalarından daha geniştir. Bu durum Anataz TiO₂ ile sentezlenen üründe düzgün silindirik yapıdaki nanotüplerin oranının daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Nanolevha ve nanoparçacıkların daha fazla olması gözenek kısıtlamalarına yol açmaktadır. Gözenek kısıtlamaları ise histerezis eğrisinin daha büyük olmasına neden olur.



(a)



(b)

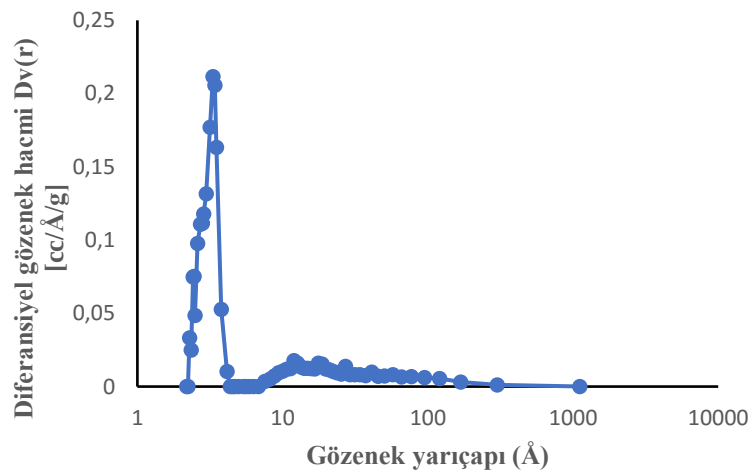
Şekil 4.17. Başlangıç maddesi olarak P25 TiO₂ (a) ile anataz TiO₂'nin (b) kullanıldığı, 150°C'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin BET adsorpsiyon izotermi

BET yöntemi ile yapılan yüzey alanı ve gözenek hacmi ölçüm sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Anataz yapıdaki TiO₂'nin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı hidrotermal işlem ile elde edilen üründe daha az nanotüp yapısı bulunmasından dolayı yüzey alanı daha düşük ölçülmüştür.

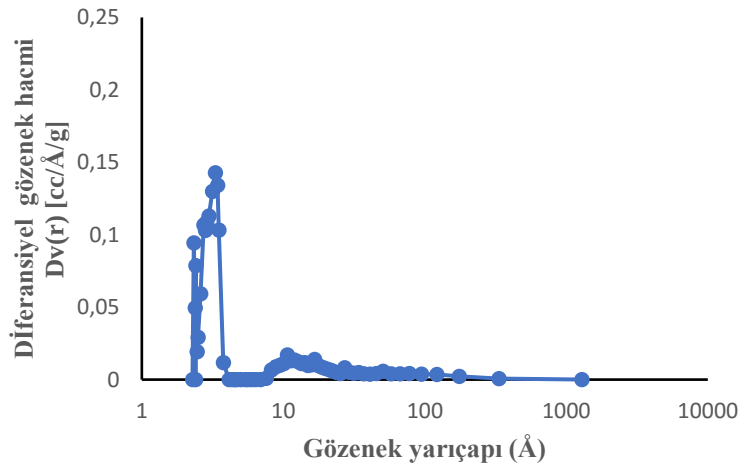
Çizelge 4.11. Farklı başlangıç maddeleri kullanarak 150°C'de 24 saat yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT'lerin yüzey alanı ve gözenek hacmi verileri

Başlangıç maddesi	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
P25 TiO ₂	490.7	1.606
Anataz TiO ₂	363.8	1.084

TNT'lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımı grafikleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Bu grafiklerde 0.1-1 nm arasında görülen keskin pikler nanotüpler ve nanolevhalar arasındaki küçük boşlukları göstermektedir. 1-10 nm arasında görülen kısa ve yayvan pikler nanotüplerin iç boşluklarından oluşmaktadır. Anataz TiO₂'nin kullanıldığı sentez sonucu elde edilen TNT'lerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımı grafiğinde görülen pik daha kısadır. Bu durum Anataz TiO₂ ile daha düşük oranda nanotüp elde edilmesi sonucu ortaya çıkmıştır. 10-100 nm arasındaki gözenekler ise nanotüp ve nanolevhalarından oluşan yığınların arasındaki boşluklardır.



(a)



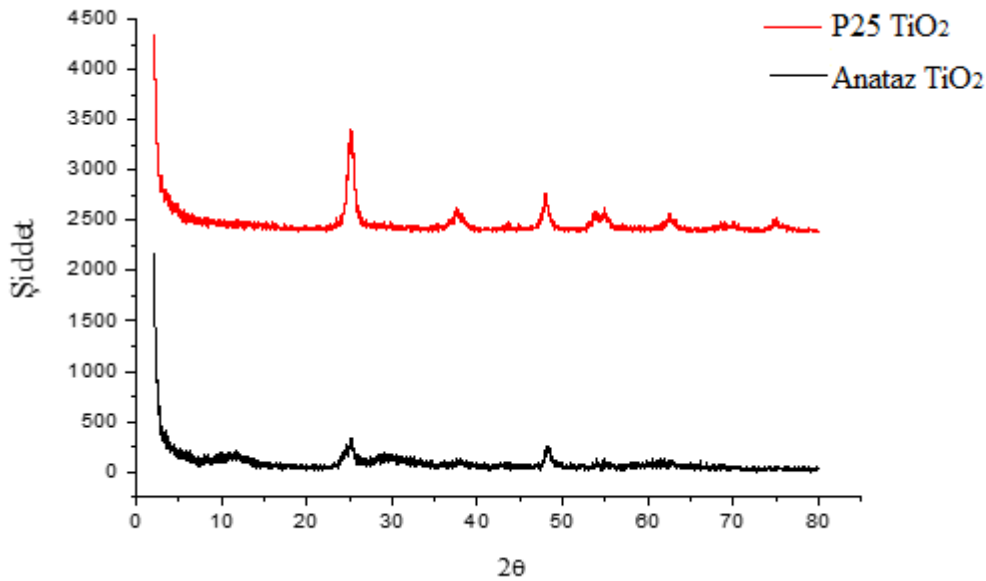
(b)

Şekil 4.18. Başlangıç maddesi olarak P25 TiO₂ (a) ile anataz TiO₂'nin (b) kullanıldığı, 150°C'de 24 saat boyunca yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'lerin BET adsorpsiyon izotermi

P25 TiO₂ ve anataz TiO₂ kullanılarak yapılan hidrotermal işlemlerle sentezlenen TNT'lerde kristal yapının oluşması için 450°C'de 3 saat boyunca kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. TNT'lerin kalsinasyon işlemi sonrası XRD kırınım spektrumları Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Eşitlik 4.1-4.2 kullanılarak yapılan hesaplamalar ile bulunan faz yapıları ve kristal boyutu verileri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Her iki başlangıç maddesi ile yapılan sentez ve kalsinasyon işlemleri sonrası %100 anataz yapıda TNT'ler elde edilmesine karşın P25 TiO₂'nin kullanıldığı sentez ile elde edilen TNT'lerin daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu Şekil 4.19'da gösterilen XRD kırınım spektrumlarındaki anataz yapısını temsil eden piklerin yüksekliklerinden anlaşılabilmektedir.

Çizelge 4.12. Farklı başlangıç maddeleri kullanarak 150°C'de 24 saat yapılan hidrotermal işlem ile elde edilen TNT'lerin 450°C'de 3 saat kalsine edildikten sonraki anataz oranları ve kristal boyutu verileri

Başlangıç maddesi	Faz	%X	L(nm)
P25 TiO ₂	Anataz	100	12.059
Anataz TiO ₂	Anataz	100	16.957



Şekil 4.19. P25 TiO₂ ve anataz TiO₂'nin başlangıç maddeleri olarak kullanıldığı hidrotermal işlemlerle sentezlenen ve 450°C 3 saat süresince kalsine edilen TNT'lerin XRD kırınım spektrumları

Yao vd., [113] nanotüp oluşması için başlangıç maddesinin kristal yapıda olmasının gerekli olduğunu savunmuştur. TNT yapısının, başlangıç maddesinin parçacık boyutuna ve kristal faz yapısına önemli ölçüde bağlı olmasından dolayı, başlangıç maddesi olarak yüksek kristaliniteye sahip P25'in kullanımı nanotüp özelliklerinin kontrol edilmesi bakımından çok önemlidir. Örneğin başlangıç maddesi olarak amorf TiO₂ kullanılması durumunda borusal olmayan iğne

şeklindeki nanoyapılar görülürken ticari TiOSO_4 kullanılması durumunda nanoteller oluşur [74]. Lan vd. [114] rutil yapıdaki TiO_2 parçacıkları başlangıç maddesi olarak kullanarak tabakalı sodyum titanat polikristalin nanotüpleri ve tek kristalli nano çubuklar üretmiştir. Endüstriyel TiO_2 hammaddelerin çoğu rutil yapıda olduğundan, doğrudan endüstriyel hammaddelerden nanotüp üretilebileceğini göstermesi açısından bu çalışma önem taşımaktadır. Saponjic vd. [115] Ti (IV) alkoksit, P25 TiO_2 nano parçacıkları ve TiO_2 kolloidlerinden üretilen nano tüpleri karşılaştırmışlardır. Bu üç başlangıç maddesi ile üretilen TNT'lerin uzunlukları benzerdir. Fakat başlangıç maddesinin derişiminin değışimi ile bu uzunluklar birbirinden farklılaşmaktadır. Tian vd. [116] hidrotermal işlem ile kompozit titanat nanotüp ince film üretmek için Ti kaynağı olarak metalik Ti folyo kullanmıştır. Üretilen filmlerin Ti folyoya güçlü bir şekilde yapıştığı görülmüştür. Hidrotermal işlem uzatıldığında ince filmler Ti folyonun yüzeyinden ayrılabilir. Morgan vd. [117] anataz ve rutil TiO_2 'nin çözünme kinetiğı ve bunun nanotüp oluşumu üzerindeki etkisini inceleyen bir araştırmada anataz kristallerinin sıfırıncı mertebe kinetiğı göre harcandığını ve TNT'lere dönüşüm hızının yüksek olduğunu göstermiştir. Aynı çalışmada rutilin yavaş bir dönüşüm hızının olduğu ve ikinci mertebeden kinetiğı göre harcandığı gözlenmiştir. Başlangıç maddesinin, parçacık boyutu ve spesifik yüzey alanı da hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünün yapısını etkilemektedir. Zhang vd. [118] daha küçük parçacık boyutuna sahip malzemelerin yüzey enerjilerinin daha yüksek olduğu ve bu durumun nanotüp oluşumu için daha elverişli olduğunu savunurken Chen vd. [88] nanotüp oluşumunun parçacık boyutundan ve yapısından bağımsız olduğunu bildirmiştir.

4.6. RR239 boyarmaddesinin fotokatalitik oksidasyon ile giderimine etki eden parametreler

4.6.1. RR239 boyarmaddesinin giderimine pH etkisi

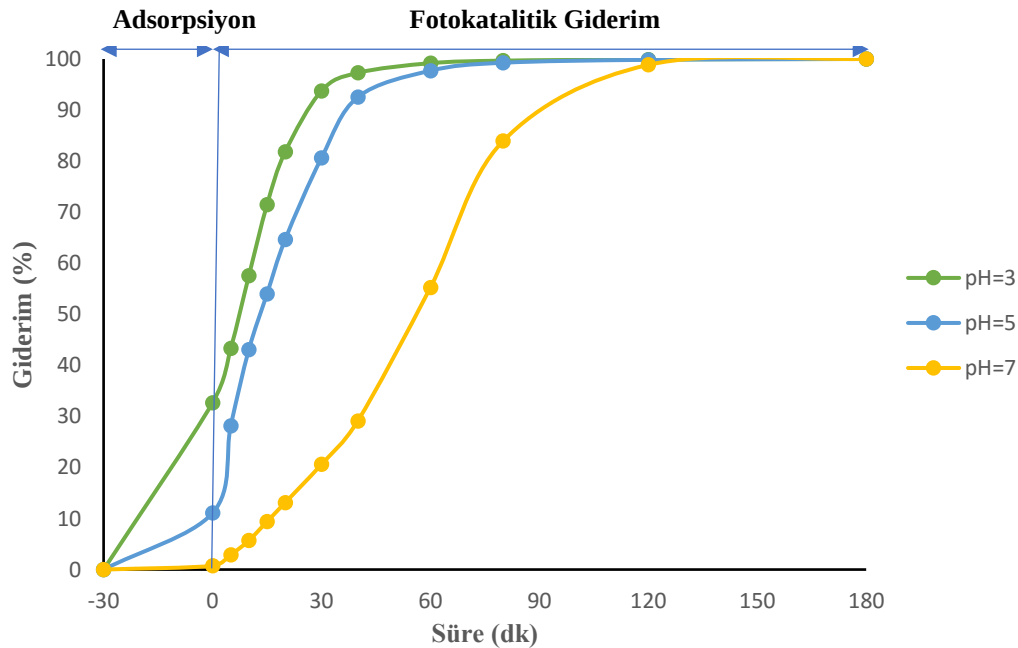
Yapılan deneysel çalışmalarda RR239'un giderimi üzerine boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'mın önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Bu durum TiO_2 'nin yüzey özelliklerinden kaynaklanmaktadır. TiO_2 'nin izoelektrik noktası 6.8'dir. Yani pH=6.8'de TiO_2 'nin pozitif ve negatif yüklerinin toplamı sıfırdır. pH<6.8 olduğu durumlarda, yani asidik ortamlarda TiO_2 yüzeyi pozitif, pH>6.8 olduğu durumlarda, yani bazik ortamlarda ise TiO_2 yüzeyi negatif yükle yüklenir [119]. TiO_2 yüzeyinin asidik ve bazik ortamlarda farklı yükler ile yüklenmesine aşağıdaki reaksiyonlar yol açmaktadır.





RR239 eksi yüklü sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) grupları taşıdığından asidik ortamda pozitif yüklü TiO_2 yüzeyi tarafından çekilir. Bu durum RR239'un TiO_2 yüzeyine adsorpsiyonunu artırır ve fotokatalitik aktivite yükselir. Ortamın bazik olması durumunda ise RR239 molekülleri negatif yüklü TiO_2 yüzeyi tarafından itilir, RR239 adsorpsiyonu ve buna bağlı olarak fotokatalitik giderim azalır [120].

RR239 giderimine boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla pH 3, 5 ve 7'de yapılan fotokatalitik oksidasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Deneylerde, fotokatalizör olarak 0.25 g/L TNT, boyarmadde çözeltisi olarak 50 ppm RR239 kullanılmıştır. RR239'un adsorpsiyonla gideriminin belirlenmesi için boyarmadde çözeltisine TNT eklenip lambalar açılmadan 30 dakika karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda alınan örneklerin derişimlerinden RR239'un adsorpsiyonla giderimi hesaplanmıştır. Bu değerler pH 3, 5 ve 7'de sırasıyla %33, %11 ve %0.8 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.20'den görüldüğü gibi, pH değeri arttıkça fotokatalitik giderim hızı azalmaktadır. Lambalar açıldıktan sonra ilk 30 dakika içerisinde pH 3, 5 ve 7'de RR239 renk giderimi sırasıyla %81, %64 ve %13 olarak ölçülmüştür. 60 dakika sonra ise RR239 giderim değerleri pH 3, 5 ve 7 için sırasıyla %99, %97 ve %55 olarak belirlenmiştir. 180 dakika sonunda her üç pH değerinde de %100 renk giderimi gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre pH 3 değerinde adsorpsiyon ile renk giderimi fazla olduğundan ve pH 7 değerinde fotokatalitik giderim hızı az olduğundan dolayı diğer parametrelerin incelenmesinde pH 5 değeri kullanılmıştır.

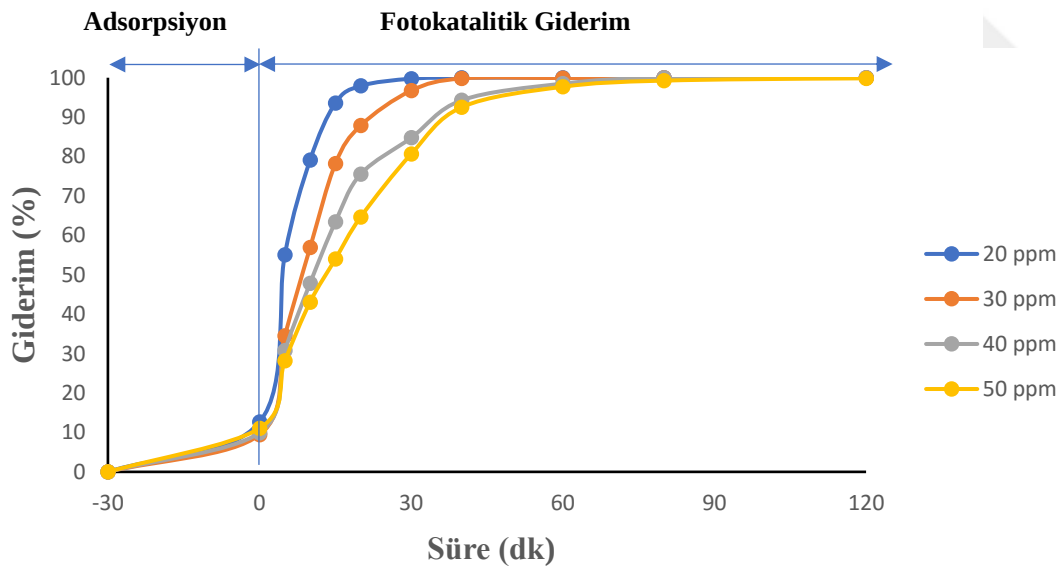


Şekil 4.20. RR239 boyarmaddeinin renk giderimine pH etkisi

4.6.2. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi

Başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça fotokatalizör yüzeyinde daha fazla boyarmadde adsorplandığından OH^- iyonlarının adsorplanacağı kısımlar kısıtlanmakta ve OH^- üretimi azalmaktadır. Bunun sonucunda fotokatalitik aktivite azalarak boyarmaddenin renk giderimi düşmektedir [121].

RR239 renk giderimine başlangıç boyarmadde derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla pH=5 koşulunda yapılan deneysel çalışmalarda fotokatalizör olarak 0.25 g/L TNT, boyarmadde çözeltisi olarak 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm derişimlerindeki RR239 kullanılmıştır. Şekil 4.21’de görüldüğü ilk 30 dakika sonunda her dört başlangıç boyarmadde derişiminde de yaklaşık %10 civarında adsorpsiyonla renk giderimi elde edilmiştir. Lambalar açıldıktan sonraki ilk 15 dakika içerisindeki renk giderim 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm başlangıç derişimleri için sırasıyla %94, %78, %63 ve %54, ilk 30 dakika içerisindeki renk giderim ise %100, %97, %85 ve %81 olarak ölçülmüştür. 120 dakika sonunda 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm başlangıç boyarmadde derişiminin kullanıldığı deneylerde de %100 renk giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça RR239 renk giderim hızı azalmaktadır.



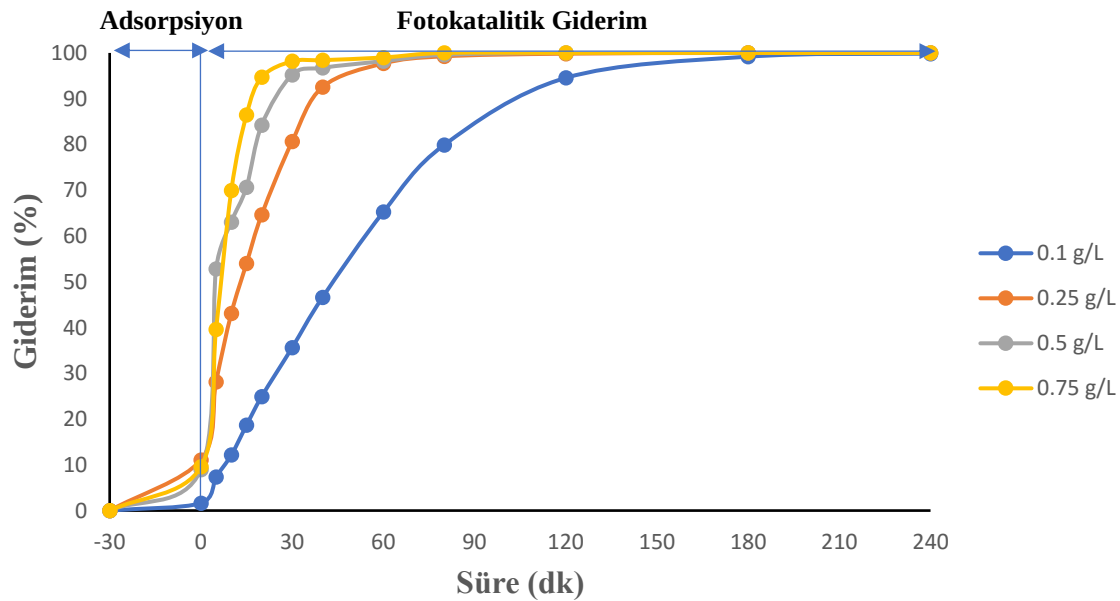
Şekil 4.21. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi

4.6.3. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine fotokatalizör miktarının etkisi

Boyarmadde çözeltilerinden fotokatalitik oksidasyon ile renk giderimi fotokatalizör miktarının artışı ile artmaktadır. Bunun nedeni katalizör miktarı arttıkça fotokataliz reaksiyonlarının meydana geldiği aktif merkez sayısının artmasıdır [120].

Kullanılan fotokatalizör miktarının RR239'un renk giderimine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda 0.1 g/L, 0.25 g/L, 0.5 g/L ve 0.75 g/L derişimlerindeki TNT kullanılmıştır. pH=5 ortamında yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan RR239 derişimi ise 50 ppm'dir. Şekil 4.22'den görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça RR239 renk giderimi de artmaktadır. İlk 30 dakika sonunda ölçülen adsorpsiyon ile renk giderim oranları 0.1 g/L derişiminde TNT kullanılan deneyde %1.6 iken 0.25 g/L, 0.5 g/L ve 0.75 g/L derişimlerindeki TNT kullanılan deneylerde %10 civarındadır.

Lambalar açıldıktan sonraki ilk 30 dakika içerisinde renk giderim oranları 0.1 g/L, 0.25 g/L, 0.5 g/L ve 0.75 g/L derişimlerindeki TNT'lerin kullanıldığı deneyler için sırasıyla %36, %81, %95 ve %98'e yükselmiştir. 60. dakika sonunda ise 0.25 g/L, 0.5 g/L ve 0.75 g/L derişimlerindeki TNT'lerin kullanıldığı deneylerde renk giderim değerleri sırasıyla %97, %98 ve %99 olarak ölçülürken 0.1 g/L TNT kullanılan deneyde bu değer %65'de kalmıştır. 120. dakika sonunda 0.25 g/L, 0.5 g/L ve 0.75 g/L derişimlerindeki TNT'lerin kullanıldığı deneylerde %100 renk giderimi elde edilirken 0.1 g/L TNT kullanılan deneyde 240. dakikada %100 renk giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan fotokatalizör miktarının artması ile renk giderim hızının arttığı anlaşılmaktadır.



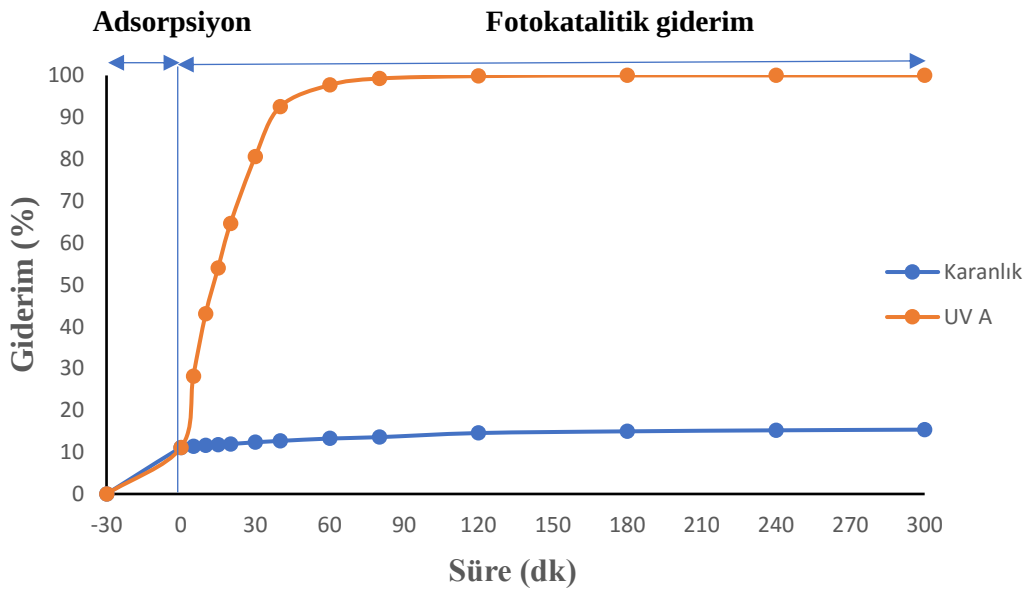
Şekil 4.22. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine fotokatalizör miktarının etkisi

4.6.4. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine UV A ışınlarının etkisi

Yarı iletken bir madde olan TiO_2 'nin fotokatalitik etki gösterebilmesi için eşik enerjisine eşit veya daha büyük bir enerji ile uyarılması gerekmektedir. Böylece değerlik bandındaki bir

elektron iletkenlik bandına geçer ve değerlik bandında bir boşluk oluşur. Bölüm 2.2.3’de de değinildiği gibi değerlik bandında oluşan bu boşluk, fotokatalizörün yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girer ve $\text{OH}^\cdot$ meydana gelir. Elektronlar ise fotokatalizör yüzeyindeki O_2 ile reaksiyona girer ve $\text{O}_2^\cdot$ oluşur. $\text{OH}^\cdot$ ve $\text{O}_2^\cdot$ katalizör yüzeyine adsorbe olan organik moleküllerle tepkimeye girer ve meydana gelen bir dizi tepkime sonucu organik moleküller CO_2 , H_2O ve inorganik tuzlara parçalanır [43].

UV A ışınlarının RR239 renk giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, UV A lambalar kullanılmaksızın yapılan bir deney ile aynı koşullarda UV A lambaların kullanıldığı deneyin sonuçları karşılaştırılmıştır. Her iki deney de pH=5 koşulunda 0.25 g/L TNT ve 50 ppm RR239 çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.23’den görüldüğü gibi ilk 30 dakika sonunda iki deneyde de %11 RR239 renk giderimi elde edilmiştir. UV A lamba kullanılarak yapılan deneyde 120. dakikada %100 renk giderimi elde edilirken ,lamba kullanılmadan karanlıkta yapılan deney sonunda ise %15 renk giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan ışısız ortamda TNT’lerin katalitik aktivitelerinin çok düşük olduğu ve RR239 renk gideriminin büyük oranda adsorpsiyonla gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

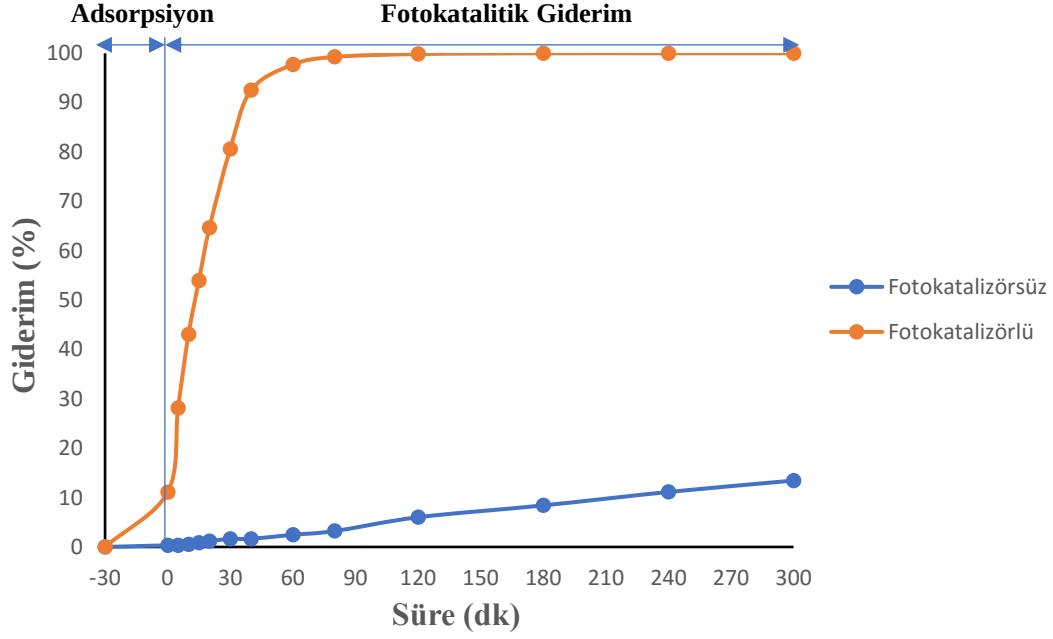


Şekil 4.23. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine UV A ışınlarının etkisi

4.6.5. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine fotokatalizör varlığının etkisi

Boyarmaddelerdeki kimyasal bağlar doğrudan UV ışınlarıyla parçalanabilmekte fakat bu süreç yavaş gerçekleşmektedir [122]. Fotokatalizör kullanımının RR239 renk giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla pH=5 koşulunda, 50 ppm RR239 çözeltisi ve 0.25

g/L TNT kullanılarak yapılan deney ile aynı pH koşulunda, aynı derişimdeki RR239'un fotokatalizörsüz renk giderimi deneyi sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.24'den görüldüğü gibi TNT kullanılan deneyde 120 dakika sonunda %100 renk giderimi elde edilirken, TNT kullanılmayan deneyde 300 dakika sonunda renk giderimi %14'de kalmıştır. Bu değer sadece UV A ışığı kullanılarak da bir miktar renk giderimi olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.24. RR239 boyarmaddesinin renk giderimine fotokatalizör varlığının etkisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,

1. 150°C sıcaklıkta 12, 24 ve 48 saat boyunca yapılan hidrotermal işlem ile sentezlenen TNT'ler arasında en yüksek yüzey alanı 490.7 m²/g ile 24 saat süresince yapılan sentez sonucu elde edilmiştir.
2. 24 saat süre ile 120°C, 150°C ve 180°C sıcaklıklarda yapılan hidrotermal işlemler ile sentezlenen TNT'ler arasında en yüksek yüzey alanı 150°C sıcaklıkla yapılan işlem sonucu sentezlenen TNT'lerde ölçülmüştür.
3. Hidrotermal işlem sonrası yapılan yıkama işleminde önce 0.1 M HCl ardından damıtık su ile yıkanan TNT'ler ile sadece damıtık su ile yıkanan TNT'lerin TEM görüntüleri karşılaştırıldığında sadece damıtık su kullanılan yöntem sonucu daha az oranda nanotüp olduğu, nanolevha yapılarının daha fazla olduğu görülmüştür.
4. 150°C'de 24 saat süre ile sentezlenip 0.1 M HCl ve damıtık su ile yıkanan TNT'lerin 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C ve 600°C'de 3 saat süre ile yapılan kalsinasyon işlemi sonrası yapılan XRD analizleri sonucunda bütün kalsinasyon sıcaklıklarında da %100 anataz yapı olduğu görülmüştür. Ayrıca TNT'lerin kristaliniteleri kalsinasyon sıcaklığıyla artmıştır.
5. TNT'lerin kalsinasyon işlemi sonrası alınan TEM görüntülerinden, 300°C, 350°C ve 400°C sıcaklıklarında yapılan kalsinasyon işlemleri sonrası nanotüp yapısında bozulmaların olmadığı, 450°C sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlemi sonrası nanotüplerin daha kısa parçalara ayrıldığı 500°C ve 600°C'de yapılan kalsinasyon işlemi sonrası ise nanotüp yapılarının bozulduğu görülmüştür.
6. P25 TiO₂ ve %100 anataz TiO₂ olmak üzere iki farklı başlangıç maddesinin kullanıldığı, 150°C'de 24 saat süren hidrotermal işlem ile sentezlenip 450°C'de 3 saat boyunca kalsine edilen TNT'lerin XRD spektrumları karşılaştırıldığında her iki başlangıç ile sentezlenen TNT'lerin de %100 anataz fazda olduğu fakat P25 ile sentezlenen TNT'ler daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu görülmüştür.
7. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri pH=3, pH=5 ve pH=7 olmak üzere 3 farklı pH koşulunda yapılmıştır. RR239 renk giderim hızının pH değerinin artmasıyla azaldığı gözlenmiştir.
8. 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm başlangıç derişiminde RR239 çözeltilerinin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon deneylerinde RR239 renk giderim hızı başlangıç derişiminin artmasıyla azalmıştır.

9. Fotokatalizör olarak 0.1 g/L, 0.25 g/L, 0.5 g/L ve 0.75 g/L derişimlerdeki TNT'lerin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon deneylerinde fotokatalizör miktarının artması ile renk giderim hızının arttığı görülmüştür.
10. RR239 renk gideriminde UV A ışınlarının etkisinin incelenmesi amacıyla pH=5 koşulunda 0.25 g/L TNT, 50 ppm RR239 ve toplam 112 W gücündeki UV A lambaların kullanıldığı deney sonuçları ile aynı koşullarda lamba kullanılmadan yapılan deneyin sonuçları karşılaştırılmıştır. UV A lamba kullanılan deneyde 120. dakikada %100 renk giderimi elde edilirken lamba kullanılmadan yapılan deneyde 300 dakika sonunda %15 renk giderimi elde edilmiştir.
11. RR239 renk gideriminde fotokatalizör varlığının etkisinin incelenmesi amacıyla pH=5 koşulunda 0.25 g/L TNT, 50 ppm RR239 ve toplam 112 W gücündeki UV A lambaların kullanıldığı deney ile aynı koşullarda TNT kullanılmadan yapılan deneyin sonuçları karşılaştırılmıştır. TNT kullanılan deneyde 120 dakika sonunda %100 renk giderimi elde edilirken, TNT kullanılmayan deneyde 300 dakika sonunda renk giderimi %14'de kalmıştır.

Bu çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenen TNT'ler kullanılarak RR239 boyarmaddesinin fotokatalitik oksidasyon yoluyla renk giderimi incelenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda hidrotermal yöntemle sentezlenen TNT'ler pestisitler, farmasötikler ve fenolik bileşikler gibi farklı organik bileşiklerin gideriminde kullanılabilirliği araştırılabilir. Bunların yanısıra TNT'ler gerçek veya benzetim tekstil atıksularından organik kirleticilerin gideriminde de kullanılabilir. Ayrıca laboratuvar koşullarında UV A ışınları kullanılarak yapılan fotokatalitik oksidasyon deneyleri güneş ışığı kullanılarak yapılabilir. Fotokatalitik oksidasyon süreci boyunca meydana gelen reaksiyonlar ve bu reaksiyonların mekanizmaları farklı analitik yöntemler kullanılarak incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] M. T. Gönüllü, *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, Cilt 1, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2004, 1-11
- [2] Anonim (2017) <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>. (online erişim tarihi 29 Ekim, 2017).
- [3] E. S. İ. Bestem, *Türk Tekstil Endüstrisi ve Gelişimi*, **J. Awareness**, 2, (2017) 643-664.
- [4] F. O. Kocaer ve U. Alkan, *Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*, **Uludağ Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi**, 7 (2002) 47-55.
- [5] N. Azbar, T. Yonar and K. Kestioğlu, *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*, **Chemosphere**, 55:1 (2004) 35-43.
- [6] M. A. Oturan and J. J. Aaron, *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review*, **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, 44:23 (2014) 2577-2641.
- [7] D. V. Bavykin and F. C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications*, RSC Publishing, Cambridge, United Kingdom, 2010, 1-7.
- [8] M. Karkare, *Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, I. K. International Pvt Ltd, New Delhi, India, 2008, 4-9.
- [9] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, *New dimensionality classifications of nanostructures*, **Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.**, 40:7 (2008) 2521-2525.
- [10] K. Nakata and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, **J. Photoch. Photobio. C.**, 13:3 (2012) 169-189.
- [11] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*. **Nature**, 354 (1991) 56-58.
- [12] T. B. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Formation of Titanium Oxide Nanotube*, **Langmuir**, 14 (1998) 3160-3163.
- [13] S. Hu and X. Wang, *Single-walled MoO₃ nanotubes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 130:26 (2008) 8126-8127.

- [14] Y. Sun, D. J. Riley and M. N. Ashfold, *Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated Si substrates*, **J. Phys. Chem. B**, 110:31 (2006) 15186-15192.
- [15] S. An, S. Park, H. Ko, and C. Lee, *Fabrication of WO₃ nanotube sensors and their gas sensing properties*, **Ceram. Int.**, 40:1 (2014) 1423-1429.
- [16] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, Z. Chen and E. C. Dickey, *Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation*, **J. Mater. Res.**, 16 (2001) 3331-3334.
- [17] P. Hoyer, *Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array*, **Langmuir**, 12 (1996) 1411–1413.
- [18] G. He, X. Wang, M. Xi, F. Zheng, Z. Zhu and H. Fong, *Fabrication and evaluation of dye-sensitized solar cells with photoanodes based on electrospun TiO₂ nanotubes*, **Mater. Lett.**, 106 (2013) 115-118.
- [19] Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, Y. R. Hachon and A. Gedanken, *Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes*, **Chem. Commun.**, 24 (2001) 2616-2617.
- [20] X. Wu, Q. Z. Jiang, Z. F. Ma, M. Fu and W. F. Shangguan, *Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation*, **Solid State Commun.**, 136:9 (2005) 513-517.
- [21] C. T. Nam, W. D. Yang and L. M. Duc, *Solvothermal synthesis of TiO₂ photocatalysts in ketone solvents with low boiling points*, **J. Nanomater.**, 2013 (2013) 36-47.
- [22] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Titania nanotubes prepared by chemical processing*, **Adv. Mater.**, 11:15 (1999) 1307-1311.
- [23] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang and Z. Zhang, *Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 217:1 (2004) 203-210.
- [24] D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Anaheim, California, U.S.A., May 8-12, (2005) Vol. 2, pp. 655-658.*

- [25] R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes*, **Mater. Chem. Phys.**, 91:2 (2005) 409-416.
- [26] Y. Yu, H. H. Wu, B. L. Zhu, S. R. Wang, W. P. Huang, S. H. Wu and S. M. Zhang, *Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of F-doped TiO₂ Nanotubes*, **Catal. Lett.**, 121:1-2 (2008) 165-171.
- [27] S. Sreekantan and L. C. Wei, *Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method*, **J. Alloy Compd.**, 490:1 (2010) 436-442.
- [28] R. Asapu, V. M. Palla, B. Wang, Z. Guo, R. Sadu and D. H. Chen, *Phosphorus-doped titania nanotubes with enhanced photocatalytic activity*, **J. Photoch. Photobio. A**, 225:1 (2011) 81-87.
- [29] X. Sun, J. Zhang, G. Zhang, X. Pan and T. Huang, *Preparation and characteristics of TiO₂ nanotube catalysts used in hybrid photocatalysis/membrane process*. **Catal. Commun.**, 18 (2012) 76-80.
- [30] H. Li, X. Zhang, X. Cui and Y. Lin, *TiO₂ nanotubes/MWCNTs nanocomposite photocatalysts: synthesis, characterization and photocatalytic hydrogen evolution under UV-vis light illumination*, **J. Nanosci. Nanotechnol.**, 12:3 (2012) 1806-1811.
- [31] T. Jiang, L. Zhang, M. Ji, Q. Wang, Q. Zhao, X. Fu and H. Yin, *Carbon nanotubes/TiO₂ nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye*, **Particuology**, 11:6 (2013) 737-742.
- [32] W. Zhao, X. Wang, H. Sang and K. Wang, *Synthesis of Bi-doped TiO₂ Nanotubes and Enhanced Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution from Glycerol Solution*, **Chinese J. Chem.**, 31:3 (2013) 415-420.
- [33] R. A. Doong, S. M. Chang and C. W. Tsai, *Enhanced photoactivity of Cu-deposited titanate nanotubes for removal of bisphenol A*, **Appl. Catal. B: Environ.**, 129 (2013) 48-55.

- [34] A. K. Verma, R. R. Dash and P. Bhunia, *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*, **J. Environ. Manage.**, 93:1 (2012) 154-168.
- [35] B. Guieysse and Z. N. Norvill, *Sequential chemical–biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment*, **J. Hazard. Mater.**, 267 (2014) 142-152.
- [36] P. C. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete, *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging Technologies*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 72:4 (1998) 289-302.
- [37] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, *Dyes and Pigments*, Springer, Switzerland, 2016, 13-29
- [38] L. Bilińska, M. Gmurek and S. Ledakowicz, *Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs–Biodegradability, toxicity and cost assessment*, **Chem. Eng. J.**, 306 (2016) 550-559.
- [39] S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak and L. Pérez-Estrada, *Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant*, **J. Hazard. Mater.**, 146:3 (2007) 440-446.
- [40] T. H. Kim, C. Park, J. Lee, E. B. Shin and S. Kim, *Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation)*, **Water Res.**, 36:16 (2002) 3979-3988.
- [41] S. Ledakowicz and M. Gonera, *Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater*, **Water Res.**, 33:11 (1999) 2511-2516.
- [42] I. A. Balcioglu and I. Arslan, *Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes*, **Environ. Technol.**, 18:10 (1997) 1053-1059.
- [43] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, [K. O'Shea](#), M. H. Entezari and D. D. Dionysiou, *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, **Appl. Catal. B: Environ.**, 125 (2012) 331-349.

- [44] O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, **Chem. Rev.**, 93:2 (1993) 671-698.
- [45] Y. Ohama and D. Van Gemert, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2011, 5-9.
- [46] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai and J. C. Juan, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review*, **Water Res.**, 88 (2016) 428-448.
- [47] M. Mishra and D. M. Chun, *α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review*, **Appl. Catal. A: Gen.**, 498 (2015) 126-141.
- [48] A. Hamdi, D. P. Ferreira, A. M. Ferraria, D. S. Conceição, L. F. Vieira Ferreira, A. P. Carapeto, S. Boufi, S. Bouattour and A. M. Botelho do Rego, *TiO₂-CdS nanocomposites: effect of CdS oxidation on the photocatalytic activity*, **J. Nanomater.**, 2016 (2016) 1-11.
- [49] H. Zhang, X. Chen, Z. Li, J. Kou, T. Yu and Z. Zou, *Preparation of sensitized ZnS and its photocatalytic activity under visible light irradiation*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 40:21 (2007) 6846-6849.
- [50] Y. Zhu and F. Yu, Y. Man, Q. Tian, Y. He and N. Wu, *Preparation and performances of nanosized Ta₂O₅ powder photocatalyst*, **J. Solid State Chem.**, 178:1 (2005) 224-229.
- [51] R. Shi, J. Lin, Y. Wang, J. Xu and Y. Zhu, *Visible-light photocatalytic degradation of BiTaO₄ photocatalyst and mechanism of photocorrosion suppression*, **J. Phys. Chem. B**, 100:114 (2010) 6472-6477.
- [52] S. P. Kim, M. Y. Choi and H. C. Choi, *Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation*, **Mater. Res. Bull.**, 74 (2016) 85-89.
- [53] S. G. Botta, J. A. Navío, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo and M. I. Litter, *Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique*. **J. Photoch. Photobio. A**, 129:1 (1999) 89-99.
- [54] Y. Sang, Z. Zhao, M. Zhao, P. Hao, Y. Leng and H. Liu, *From UV to Near-Infrared, WS₂ Nanosheet: A Novel Photocatalyst for Full Solar Light Spectrum Photodegradation*, **Adv. Mater.**, 27:2 (2015) 363-369.

- [55] R. A. Serway and J. W. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers*, Brooks/Cole, Boston, 2014, 1359-1363.
- [56] E. D. Şam, M. Ürgen ve F. Z. Tepehan, TiO₂ fotokatalistleri, **İTÜ Dergisi/d**, 6:5-6 (2011)
- [57] K. Demeestere, J. Dewulf and H. Van Langenhove, *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*, **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, 37:6 (2007) 489-528.
- [58] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂*, **J. Phys. Condens. Mat.**, 24:19 (2012) 195503 1-6.
- [59] L. E. Oi, M. Y. Choo, H. V. Lee, H. C. Ong, S. B. Abdulhamid and J. C. Juan, *Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis*, **RSC Adv.**, 6:110 (2016) 108741-108754.
- [60] X. Lu, B. Xia, C. Liu, Y. Yang and H. Tang, *TiO₂-Based Nanomaterials for Advanced Environmental and Energy-Related Applications*, **J. Nanomater.**, 2016 (2016) 1-3.
- [61] M. Gür, *Nanomaterials in the Context of Nanoarchitecture*, **Uludağ Univ. J. Fac. Eng.**, 15:2 (2010) 81-90.
- [62] S. Ortelli, A. L. Costa and M. Dondi, *TiO₂ nanosols applied directly on textiles using different purification treatments*, **Materials**, 8:11 (2015) 7988-7996.
- [63] D. P. Macwan, P. N. Dave and S. Chaturvedi, *A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications*, **J. Mater. Sci.**, 46:11 (2011) 3669-3686.
- [64] F. Köksal ve R. Köseoğlu, *Nanoteknoloji ve Nanobilim*, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 2014, 1-27.
- [65] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, *Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science*, **Mat. Sci. Eng.: C Mater.**, 27:5 (2007) 990-993.
- [66] B. C. Yadav and R. Kumar, *Structure, properties and applications of fullerenes*, **Int. J. Nanotechnol. Appl.**, 2:1 (2008) 15-24.

- [67] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari and K. S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*, **Prog. Mater. Sci.**, 57:4 (2012) 724-803.
- [68] J. H. Yun, L. Wang, R. Amal and Y. H. Ng, *One-Dimensional TiO₂ Nanostructured Photoanodes: From Dye-Sensitised Solar Cells to Perovskite Solar Cells*, **Energies**, 9:12 (2016) 1030-1043.
- [69] J. S. Hu, L. S. Zhong, W. G. Song and L. J. Wan, *Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal*, **Adv. Mater.**, 20:15 (2008) 2977-2982.
- [70] H. Han, F. Riboni, F. Karlicky, S. Kment, A. Goswami, P. Sudhagar, J. Yoo, L. Wang, O. Tomanec, M. Petr, O. Haderka, C. Terashima, A. Fujishima, P. Schmuki and R. Zboril, *α -Fe₂O₃/TiO₂ 3D hierarchical nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting*, **Nanoscale**, 9:1 (2017) 134-142.
- [71] M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, V. Kralj-Iglič, I. Milošev, P. Schmuki, A. Iglič and M. Mozetič, *Titanium nanostructures for biomedical applications*, **Nanotechnology**, 26:6 (2015) 062002 1-17.
- [72] H. H. Ou and S. L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application*, **Sep. Purif. Technol.**, 58:1 (2007) 179-191.
- [73] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew, Oxford, United Kingdom, 2013, 51-70.
- [74] N. Liu, X. Chen, J. Zhang and J. W. Schwank, *A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications*, **Catal. Today**, 225 (2014) 34-51.
- [75] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes*, **J. Mater. Chem.**, 14:22 (2004) 3370-3377.

- [76] B. Poudel, W. Z. Wang, C. Dames, J. Y. Huang, S. Kunwar, D. Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen and Z. F. Ren, *Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires*, **Nanotechnology**, 16:9 (2005) 1935-1940.
- [77] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan and L. M. Peng, *Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes*, **Appl. Phys. Lett.**, 79:22 (2001) 3702-370.
- [78] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang and L. M. Peng, *The structure of trititanate nanotubes*, **Acta. Crystallogr. B** 58:4 (2002) 587-593.
- [79] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio and H. Aritani, *Synthesis of nanotube from a layered $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ in a hydrothermal treatment using various titania sources*, **J. Mater. Sci.**, 39:13 (2004) 4239-4245.
- [80] J. Huang, Y. Cao, M. Wang, C. Huang, Z. Deng, H. Tong and Z. Liu, *Tailoring of low-dimensional titanate nanostructures*, **J. Phys. Chem. C**, 114:35 (2010) 14748-14754.
- [81] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada and Y. Bando, *Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations*, **J. Phys. Chem. B**, 109:13 (2005) 6210-6214.
- [82] C. C. Tsai and H. Teng, *Nanotube formation from a sodium titanate powder via low-temperature acid treatment*, **Langmuir**, 24:7 (2008) 3434-3438.
- [83] D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen and N. Ming, *Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts*, **Chem. Mater.**, 18:2 (2006) 547-553.
- [84] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications*, **Adv. Mater.**, 18:21 (2006) 2807-2824.
- [85] D. V. Bavykin, M. Carravetta, A. N. Kulak and F. C. Walsh, *Application of magic-angle spinning NMR to examine the nature of protons in titanate nanotubes*, **Chem. Mater.**, 22:8 (2010) 2458-2465.
- [86] C. C. Tsai and H. Teng, *Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO_2 with different post-treatments*, **Chem. Mater.**, 18:2 (2006) 367-373.

- [87] L. Q. Weng, S. H. Song, S. Hodgson, A. Baker and J. Yu, *Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 26:8 (2006) 1405-1409.
- [88] Q. Chen, W. Zhou, G. H. Du and L. M. Peng, *Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*, **Adv. Mater.**, 14:17 (2002) 1208-1211.
- [89] R. Menzel, A. M. Peiró, J. R. Durrant and M. S. Shaffer, *Impact of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures*, **Chem. Mater.**, 18:25 (2006) 6059-6068.
- [90] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun and Q. K. Xue, *Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes*, **Chem. Phys. Lett.**, 365:5 (2002) 427-431.
- [91] S. Zhang, Q. Chen and L. M. Peng, *Structure and formation of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes in an alkali environment*, **Phys. Rev. B**, 71:1 (2005) 014104 1-11
- [92] Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya and I. Kiricsi, *Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes*, **J. Phys. Chem. B**, 109:38 (2005) 17781-17783.
- [93] S. K. Parayil, J. Baltrusaitis, C. M. Wu and R. T. Koodali, *Synthesis and characterization of ligand stabilized CdS-Trititanate composite materials for visible light-induced photocatalytic water splitting*, **Int. J. Hydrogen Energ.**, 38:6 (2013) 2656-2669.
- [94] H. Dang, X. Dong, Y. Dong, Y. Zhang and S. Hampshire, *TiO₂ nanotubes coupled with nano-Cu(OH)₂ for highly efficient photocatalytic hydrogen production*, **Int. J. Hydrogen Energ.**, 38:5 (2013) 2126-2135.
- [95] X. Li, H. Liu, D. Luo, J. Li, Y. Huang, H. Li, Y. Fang, Y. Xu and L. Zhu, *Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation*, **Chem. Eng. J.**, 180 (2012) 151-158.
- [96] Z. Zhao, J. Fan, J. Wang and R. Li, *Effect of heating temperature on photocatalytic reduction of CO₂ by N-TiO₂ nanotube catalyst*, **Catal. Commun.**, 21 (2012) 32-37.

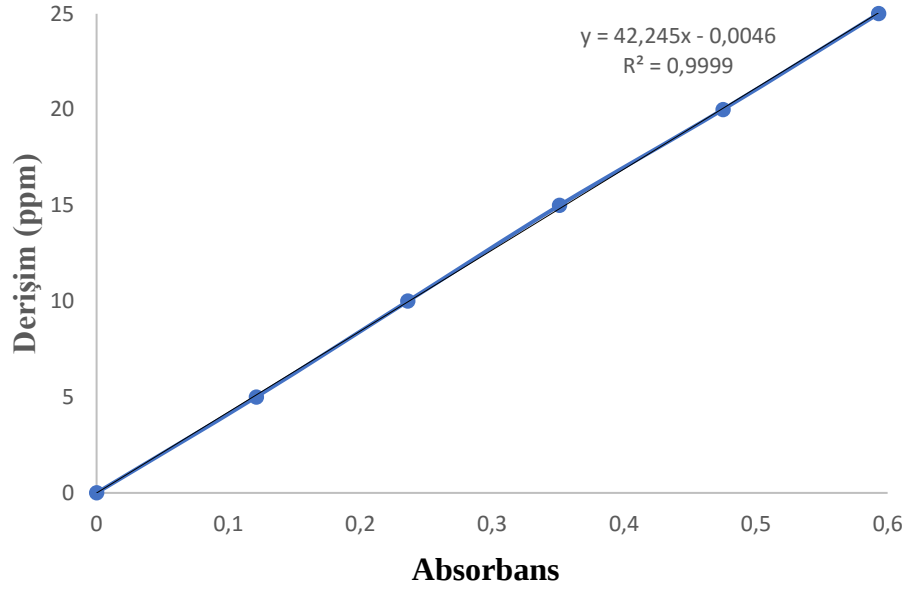
- [97] J. Yu, W. Wang, B. Cheng and B. L. Su, *Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders by hydrothermal surface fluorination treatment*, **J. Phys. Chem. C**, 113:16 (2009) 6743-6750.,
- [98] E. M. Neville, J. D. MacElroy, K. R. Thampi and J. A. Sullivan, *Visible light active C-doped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO₂: Photo-electrochemical and photocatalytic properties*, **J. Photoch. Photobio. A**, 267 (2013) 17-24.
- [99] S. Kim, M. Kim, S. H. Hwang and S. K. Lim, *Enhancement of photocatalytic activity of titania–titanate nanotubes by surface modification*, **Appl. Catal. B: Environ.**, 123 (2012) 391-397.
- [100] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, **Pure Appl. Chem.**, 87:9-10 (2015) 1051-1069.
- [101] D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole, Belmont, California, 2007, 325-328.
- [102] P. Dong, B. Liu, Y. Wang, L. Guo, Y. Huang ve S. Yin, *A study on the H₂Ti₃O₇ sheet-like products during the formation process of titanate nanotubes*, **J. Electrochem. Soc.** 158:9 (2011) 183-186.
- [103] H. K. Seo, G. S. Kim, S. G. Ansari, Y. S. Kim, H. S. Shin, K. H. Shim and E. K. Suh, *A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures*, **Sol. Energ. Mat. Sol.**, 92:11 (2008) 1533-1539.
- [104] C. C. Tsai and H. Teng, *Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment*, **Chem. Mater.**, 16:22 (2004) 4352-4358.
- [105] Z. Y. Yuan and B. L. Su, *Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*, **Colloid Surface A**, 241:1 (2004) 173-183

- [106] D. L. Morgan, H. W. Liu, R. L. Frost and E. R. Waclawik, *Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures*, **J. Phys. Chem. C**, 114:1 (2009) 101-110.
- [107] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo and Z. Zhang, *Study on composition, structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$* , **Dalton T.**, 20 (2003) 3898-3901
- [108] K. Kiatkittipong, J. Scott and R. Amal, *Hydrothermally synthesized titanate nanostructures: Impact of heat treatment on particle characteristics and photocatalytic properties*, **ACS Appl. Mater. Inter.**, 3:10 (2011) 3988-3996.
- [109] A. Buin, S. Consta and T. K. Sham, *Mechanisms of Phase Transformations of TiO_2 Nanotubes and Nanorods*, **J. Phys. Chem. C**, 115:45 (2011) 22257-22264.
- [110] A. Gajović, I. Friščić, M. Plodinec and D. Iveković, *High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes*, **J. Mol. Struct.**, 924 (2009) 183-191.
- [111] M. Saif and M. S. A. Abdel-Mottaleb, *Titanium Dioxide Nanomaterial Doped with Trivalent Lanthanide Ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, Characterization and Potential Applications*, **Inorg. Chim. Acta**, 360 (2007) 2863-2874.
- [112] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul and S. Seraphin, *Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO_2 prepared from different nitrogen dopants*, **J. Hazard. Mater.**, 168:1 (2009) 253-261.
- [113] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang and N. Wang, *Formation mechanism of TiO_2 nanotubes*, **Appl. Phys. Lett.**, 82:2 (2003) 281-283.
- [114] Y. Lan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, Z. F. Zheng, T. Y. Yan, F. Wu, S. P. Ringer and D. Y. Song, *Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder*, **Adv. Funct. Mater.**, 15:8 (2005) 1310-1318.
- [115] Z. V. Saponjic, N. M. Dimitrijevic, D. M. Tiede, A. J. Goshe, X. Zuo, L. X. Chen, A. S. Barnard, P. Zapol and T. Rajh, *Shaping Nanometer-Scale Architecture Through Surface Chemistry*, **Adv. Mater.**, 17:8 (2005) 965-971.

- [116] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie and H. Xu, *Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125:41 (2003) 12384-12385.
- [117] D. L. Morgan, G. Triani, M. G. Blackford, N. A. Raftery, R. L. Frost and E. R. Waclawik, *Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation*, **J. Mater. Sci.**, 46:2 (2011) 548-557.
- [118] Q. Zhang, L. Gao, J. Sun and S. Zheng, *Preparation of long TiO₂ nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals*, **Chem. Lett.**, 31:2 (2002) 226-227.
- [119] M. A. Hasnat, I. A. Siddiquey and A. Nuruddin, *Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye*, **Dyes Pigments**, 66:3 (2005) 185-188.
- [120] I. H. Cho and K. D. Zoh, *Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design*, **Dyes Pigments**, 75:3 (2007) 533-543.
- [121] M. Salehi, H. Hashemipour and M. Mirzaee, *Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO₂ nanopowder*, **J. Environ. Eng.**, 2:1 (2012) 1-7.
- [122] R. L. Cisneros, A. G. Espinoza and M. I. Litter, *Photodegradation of an azo dye of the textile industry*, **Chemosphere**, 48:4 (2002) 393-399.

EK 1. ABSORBANS ÖLÇÜMLERİNDE KULLANILAN KALİBRASYON DOĞRUSU

0-25 ppm derişim aralıklarında RR239 çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin absorbans ölçümleri UV-Vis spektrofotometrede yapılmıştır. RR239 derişimlerine karşı elde edilen absorbans değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu Şekil EK 1’de çizilmiştir



Şekil EK 1. RR239 absorbans ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hüseyin KARAKURT

Doğum Yeri ve Tarihi: Doğanşehir, 08.08.1983

Adres: Çığlık Mahallesi No:74

Doğanşehir/MALATYA

E-posta: hsynkkurt@hotmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
2007-2013