T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ NEODMİYUM BİRİKMESİYLE TiO_2 FOTOKATALİZÖRÜN SENTEZİ VE METİLEN MAVİSİ BOZUNMA MEKANİZMA İNCELENMESİ

Ravan ALLABABIDI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Şubat, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ NEODMİYUM BİRİKMESİYLE TiO_2 FOTOKATALİZÖRÜN SENTEZİ VE METİLEN MAVİSİ BOZUNMA MEKANİZMA İNCELENMESİ

Ravan ALLABABIDI tarafından hazırlanan tez çalışması 26.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Kontrollü Neodmiyum Birikmesiyle TiO_2 Fotokatalizörün Sentezi Ve Metilen Mavisi Bozunma Mekanizma İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ravan ALLABABIDI

İmza

Aileme...

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yürütürken bana destek olan ve katkı sağlayan herkese teşekkürlerimi sunmak isterim. Öncelikle, değerli bilgi ve yönlendirmeleriyle çalışmamı şekillendirmemde büyük rol oynayan kıymetli danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca her zaman yanımda olan rehberliğiniz benim için çok kıymetliydi.

Bu çalışmada kullanılan kimyasalların temininde desteklerini esirgemeyen ve çalıştığım NOOR Teknoloji Ltd. Şti.'nin müdürü olan Sayın Giuliano REGONESİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneylerimi gerçekleştirmemde ve gerekli cihazları kullanmamda bana destek olan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Nanoteknoloji ve Biyoteknoloji Enstitüsü'ne şükranlarımı sunarım. Burada bana rehberlik eden ve değerli katkılarda bulunan Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT, Prof. Dr. Sadullah ÖZTÜRK, Öğr. Gör. Dr. Deniz SAKARYA ve Arş. Gör. Eray TABAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam boyunca akademik desteği ve yol göstericiliğiyle bana yardımcı olan sevgili arkadaşım, doktora öğrencisi Elaf Abdelillah ALİ ELHUSSEİN'a minnettarım.

Bu süreçte manevi desteğini her zaman hissettiğim aileme de en içten teşekkürlerimi sunmak isterim. Annem Nahed DABBOURA ve babam Muhammed Fayez DABBOURA, her daim yanımda olduğunuz ve bana güç verdiğiniz için size minnettarım. Sevgili eşim Taha ALLABABIDI, sabrın, sevgin ve anlayışın bu yolculuğu benim için daha kolay kıldı. Her zaman yanımda olduğun için teşekkür ederim. Canım kardeşlerim Osama, Reham ve Obada DABBOURA, her zaman sevginiz ve motivasyonunuzla beni desteklediğiniz için sizlere de çok teşekkür ederim. Hepinizin desteği, bu çalışmayı gerçekleştirmemde en büyük ilham kaynağı oldu. Bu tez, sizlerin katkılarıyla şekillendi ve sizlere ithaf edilmiştir..

Ravan ALLABABIDI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
2 METİLEN MAVİSİ 4
2.1 Metilen Mavisinin Kimyasal Yapısı ve Çevresel Etkileri 4
2.2 Metilen Mavisinin Özellikleri 6
2.3 Metilen Mavisinin Kullanım Alanları ve Uygulamaları 7
2.4 Metilen Mavisi Salınımının İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerindeki Olumsuz Etkileri 7
2.5 Metilen Mavisi Giderme Yöntemleri 7
2.6 Metilen Mavisinin Fotodegradasyonunu Etkileyen Parametreler 9
2.6.1 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi 9
2.6.2 Işık Kaynağının ve Işık Altında Kalma Süresinin Etkisi 9
2.6.3 pH'ın Etkisi 10
3 FOTOKATALİZÖRLER 11
3.1 Katalizlörler 11
3.2 Fotokatalizörler 11
3.2.1 Fotokatalizin Temel Prensipleri 13
3.2.2 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Parametreler ve Katalizör Yüzey Özelliklerinin Rolü 14

3.2.3 Yarıiletken Fotokatalizörler 15

4 TİTANYUM DİOKSİT 17

4.1 Kristal Yapı ve Özellikleri 18

4.2 TiO_2'in Nanoyapılarının Sentez Yöntemleri 20

4.2.1 Biriktirme Yöntemleri 21

4.2.2 Oksidasyon Yöntemleri 23

4.2.3. Sonokimyasal ve mikrodalga destekli yöntemleri 24

4.2.4. Hidro/Solvotermal Yöntemleri 25

4.2.5. Sol-Jel Yöntemi 27

4.2.6. Elektrokimyasal Anodizasyon 32

5 TiO_2'NİN FOTOKATALİTİK VERİMLİLİĞİNİN Nd KATKILANMASI İLE İYİLEŞTİRİLMESİ 34

6 KİNETİK 36

6.1 Fotodegradasyon kinetiği 36

6.2 Langmuir-Hinshelwood Modeli 36

6.2.1 Birinci Dereceden Langmuir-Hinshelwood Kinetiği 37

6.2.2. İkinci Dereceden Langmuir-Hinshelwood Kinetiği 37

6.3 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Modeli 38

6.3.1 Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği: 39

6.3.2 İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği: 40

7 MATERYAL VE YÖNTEM 41

7.1 Kullanılan Kimyasallar 41

7.2 Saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 Nanopartiküllerin Sentezlenmesi 41

7.3 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar 42

7.3.1 pH Ölçüm Cihazı 42

7.3.2 Santrifüj Cihazı 42

7.3.3 Etüv (Kurutma Fırını) 43

7.3.4 Kalsinasyon Fırını 44

7.3.5 Fotoreaktör Cihazı 44

7.4 Karakterizasyon Yöntemleri 45

7.4.1 XRD (X-Işını Kırınımı) 46

7.4.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) 46

7.4.3. BET Analizi 47

7.4.4. UV-Vis Spektroskopisi 49

7.4.5. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) 51

8 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 53

8.1 TiO_2 ve Nd-TiO_2 Nanopartiküllerinin Karakterizasyonları 53

8.1.1 XRD (X-ışını kırınım) Analizi 53

8.1.2 FTIR Spektrum Analizi 56

8.1.3 SEM Analizi 57

8.1.4 BET Analizi 58

8.1.5 DRS Analizi 61

8.2 Metilen Mavisinin Spektrofotometrik Tayini 63

8.2.1. Metilen Mavisinin Absorpsiyon Spektrumu 63

8.2.2 Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi 64

8.2.3 Metilen Mavisinin Fotostabilitesinin UV-Vis Spektroskopisi ile Değerlendirilmesi 65

8.3 pH'ın fotokatalitik verim üzerindeki etkisi ve denge zamanı bulması 66

8.4 Farklı Katalizör miktar uygulanarak Fotokatalitik Verimliliğe Etkisi 68

8.5 Metilen Mavisi Konsantrasyon Değişiminin Fotokatalitik Performans Verimliliğine Etkisinin İncelenmesi 69

8.6 Saf TiO_2 ile Bozunma Reaksiyonlarının Kinetiği 71

8.6.1 (0,125 g/L) Fotokatalizör İçin Kinetik Deneyleri 71

8.6.2 (0,5 g/L) Fotokatalizör İçin Kinetik Deneyleri 75

8.7 Nd Katkılı TiO_2 Nanopartiküllerin Aktivite Çalışmaları 81

8.7.1 Nd Katkılı TiO_2'nin Adsorpsiyon Performansı: pH ve Katkı Oranlarının Etkisi 81

8.7.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Ait FTIR Spektrumu: %1,4 Nd-TiO_2 ve Adsorbe Edilmiş Metilen Mavisi Karşılaştırması 86

8.7.3 %1,4 Nd-TiO_2'nin Karanlık Ve UV Işığı Altında Aktiviteleri Karşılaşması 88

8.7.4 %1,4 Nd-TiO_2'nin Farklı Adsorpsiyon Sürelerinde Metilen Mavisi Üzerindeki Absorbans Değişimi 92

8.7.5 Farklı Katalizör Miktar Uygulanarak Adsorpsiyon Verimliliğe Etkisi 93

8.7.6 Farklı Metilen Mavisi Konsantrasyonlarının Uygulanmasıyla Adsorpsiyon Performans Verimliliğinin Etkisi 95

8.7.9 Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun %1,4 Nd-TiO_2 Kristal Yapısına Etkisi: XRD Analiz Sonuçları 97

9 SONUÇ **99**

KAYNAKÇA **100**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **120**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans (ışığın madde tarafından emilimi)
C_0	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)
C_t	Belirli bir zamanda kalan konsantrasyon (ppm)
BET	Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi
pH	Çözeltinin asidik veya bazik özellik derecesi
λ	Dalga boyu (nm)
E	Enerji (eV)
hν	Fotokimyasal enerji (eV)
g/L	Katalizör miktarı birimi
UV	Morötesi ışık
k	Reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})
$t^{1/2}$	Reaksiyonun yarılanma süresi
R^2	Regresyon katsayısı (uygunluk ölçütü)
t	Zaman (dakika)

KISALTMA LİSTESİ

FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
LH	Langmuir-Hinshelwood (Kinetik Model)
MM	Metilen mavisi
UV	Morötesi Işık (Ultraviolet)
Nd-TiO_2	Neodimyum katkılı Titanyum dioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO_2	Titanyum dioksit
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 MM Boya Molekülünün Modeli Ve Yapısı **5**

Şekil 3. 1 Fotokatalizin Uygulama Alanları. **12**

Şekil 3. 2 Yarı İletken Aracılı Fotokatalitik Sürecin Temel Şeması. **13**

Şekil 3. 3 Ana Yarı İletkenlerin Bant Aralığı. **16**

Şekil 4. 1 Anataz, Rutil Ve Brokit'in Kristal Yapısı (Mavi Ve Kırmızı Toplar Sırasıyla Ti Ve O Atomlarını Temsil Etmektedir) ……..……..……..**19**

Şekil 4.2 TiO_2 Nanopartiküllerinin XRD Desenleri: Farklı Sıcaklıklarda Hazırlanmış Ve Kalsine Edilmiş Halleri..... **20**

Şekil 4. 3 TiO_2'nin Farklı Formları. **21**

Şekil 4. 4 Elektroforetik Biriktirme Hücresinin Şematik Kurulumu. **22**

Şekil 4. 5 Hidrotermal Yöntemle TiO_2 Tozunun Sentez Sürecinin Şeması **26**

Şekil 4. 6 Ürünün Nihai Morfolojisini Kontrol Etmek İçin Çeşitli Sol-Jel İşlem Adımları **28**

Şekil 7. 1 pH Ölçüm Cihazı …….. ……**42**

Şekil 7. 2 Santrifüj Cihazı..... **43**

Şekil 7. 3 Etüv Cihazı **43**

Şekil 7. 4 Kalsinasyon Fırını **44**

Şekil 7. 5 Fotoreaktör Cihazı **45**

Şekil 7. 6 BET Yöntem Ile Adsorpsiyonu Ve Desorpsiyonu Izotermleri **48**

Şekil 8.1 Saf TiO_2, %1 Nd-TiO_2, 1,2 Nd-TiO_2, %1,4 Nd-TiO_2 ve %1,6 Nd-TiO_2 XRDDesenleri……..……**53**

Şekil 8.2 Saf TiO_2 Ve Farklı Nd-TiO_2'nin FTIR Spektrumları. **56**

Şekil 8.3 (a) Saf TiO_2 Ve (b) %1,4 Nd-TiO_2 Partiküllere Ait SEM Görüntüleri. . **57**

Şekil 8.4 Saf TiO_2 Ve Nd-TiO_2 Partiküllerinin N_2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri. **59**

Şekil 8.5 TiO2 Ve Nd-TiO2 Nanopartiküllerinin Gözenek Boyutu Dağılım Eğrileri. **60**

Şekil 8.6 Saf TiO2 ve Nd Katkılı TiO2 Numunelerinin DRS Spektrumları. **61**

Şekil 8.7 Saf TiO_2 Ve Nd-TiO_2'nin Tauc Formülüne Göre Enerji Band Gap'ları. **62**

Şekil 8.8 Farklı Konsantrasyonlardaki Metilen Mavisi Çözeltilerinin Spektrumu**64**

Şekil 8.9 Metilen Mavisi Kalibrasyon Grafiği**. 65**

Şekil 8.10 Metilen mavisinin 60 Dakika Boyunca UV Işığına Maruz Bırakılmadan Önce (a) Ve Sonra (b) Elde Edilen UV-Vis Absorbans Spektrumları**. 65**

Şekil 8.11 Farklı pH Altındaki Degradasyonunun Verimleri**.....66**

Şekil 8.12 Zamana Göre Saf TiO_2 ile Yapılan Deneyin Absorbans Spektrometre Sonuçları **.....67**

Şekil 8.13 Denge Zamanı Değerleri **.....68**

Şekil 8.14 Farklı Katalizör Miktarlarının Fotokatalitik Verimliliğe Etkisi **.....69**

Şekil 8.15 Metilen Mavisi Konsantrasyon Değişiminin Fotokatalitik Performans Verimliliğine Etkisi**.....70**

Şekil 8.16 0.125 g/L Saf TiO_2 ile MM'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği **.....72**

Şekil 8.17 Farklı MM Konsantrasyonları İçin Bozunma Hızının UV-A Işıma Süresine Bağlı Değişimi**. 72**

Şekil 8.18 0,125 g/L Adsorbent İçin 1. Dereceden Kinetik Modelinin Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu**.....73**

Şekil 8.19 0,125 g/L Adsorbent İçin 2. Dereceden Kinetik Modelin Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu**.....73**

Şekil 8.20 0,5 g/L Saf TiO_2 ile MM'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği **.....75**

Şekil 8.21 MM Konsantrasyonları İçin Bozunma Hızının UV-A Işıma Süresine Bağlı Değişimi**. 76**

Şekil 8.22 0,5 g/L Adsorbent İçin 1. Dereceden Kinetik Modelinin Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu**.....77**

Şekil 8.23 0,5 g/L Adsorbent İçin 2. Dereceden Kinetik Modelinin Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu **.....77**

Şekil 8.24 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 5,8'de Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması **.....82**

Şekil 8.25 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 7'de Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması **.....82**

Şekil 8.26 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 8'de Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması **.....83**

Şekil 8.27 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 9'da Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması. **.....83**

Şekil 8.28 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 10'da Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması. **.....84**

Şekil 8.29 Nd- TiO_2 Katkı Oranlarına Ve pH Değerlerine Göre konsantrasyon Verim Yüzdeleri. **85**

Şekil 8.30 Metilen Mavisi, %1,4 Nd-TiO_2 Ve %1,4 Nd- TiO_2' ye Adsorbe Edilen Metilen Mavisinin FTIR Spektrumları. **86**

Şekil 8.31 %1,4 Nd-TiO_2'nin Absorpsiyon Spektrumları. **89**

Şekil 8.32 %1,4 Nd-TiO_2'nin Adsorpsiyon ve Oksidasyon konsantrasyonun Verimliliği. **89**

Şekil 8.33 %1.4 Nd-TiO_2'ye Adsorpsiyon Ve Oksidasyon Sonrasından FTIR Spektrumları **91**

Şekil 8.34 %1,4 Nd-TiO_2'nin Absorpsiyon Spektrumları. **93**

Şekil 8.35 Farklı Katalizör Miktar Uygulanarak Adsorpsiyon Verimliliğe Etkisi. **94**

Şekil 8.36 %1,4 Nd-TiO_2 (2,5 g/L), Üzerindeki Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun UV-Vis Absorbans Spektrumları **95**

Şekil8.37 Farklı Metilen Mavisi Konsantrasyonlarının Uygulanmasıyla Adsorpsiyon Performans Verimliliğinin Etkisi. **96**

Şekil 8.38 %1,4 Nd- TiO_2 Katalizörün Metilen Mavisini Adsorpsiyon Öncesi Ve Sonrası XRD Spektrumu **97**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Metilen Mavisinin Çeşitli Fiziksel, Kimyasal Ve Yapısal Özelliklerini **6**

Tablo 4.1 TiO_2'nın Fiziksel Özellikleri **. 18**

Tablo 7.1 Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazların Markaları**…….45**

Tablo 8.1 550 °C'de kalsine edilmiş saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 fotokatalizörü Gözenek Boyutu, d(Å), Gözenek Hacmi, Kristalit Boyutu ve BET Yüzey Alanı (S_{BET})**…55**

Tablo 8.2 Metilen Mavisi'nin Farklı Konsantrasyondaki Çözeltilerinin 665 nm de A Değerleri**. 64**

Tablo 8.3 Farklı ppmler İçin Hesaplanan $K_{gözlemlenen}$ Ve Yarılanma Süreleri**. 75**

Tablo 8.4 Farklı ppmler İçin Hesaplanan $K_{gözlemlenen}$ Ve Yarılanma Süreleri**. 78**

Tablo 8.5 Katalizör Konsantrasyonunun Reaksiyon Hızı Ve Yarılanma Süresi Üzerine Etkisi**. 79**

Tablo 8.6 Çeşitli Çalışmalarla Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması**. 80**

Tablo 8.7 %1,4 Nd-TiO_2 Katalizörünün Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Öncesi ve Sonrası (101) Piki için FWHM, Kristalit Boyutu ve d(Å) Değerleri**. . 97**

ÖZET

Kontrollü Neodmiyum Birikmesiyle TiO_2 Fotokatalizörün Sentezi Ve Metilen Mavisi Bozunma Mekanizma İncelenmesi

Ravan ALLABABIDI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Titanyum dioksit (TiO_2), morötesi (UV) ışık ile uyarıldığında yüksek oksidasyon potansiyeline ve yüksek verimliliğe sahip olması nedeniyle fotokatalitik uygulamalar için en uygun yarı iletkenlerden biri olarak tercih edilmektedir. Metilen mavisi ise $C_{16}H_{18}ClN_3S$ formülüne sahip bir organik klorür tuzu olup, tekstil endüstrisinin yanı sıra deri, kâğıt ve plastik gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılan katyonik bir boyar maddedir. Fotokatalitik bozunma verimliliği; katalizör tipi, katalizör konsantrasyonu, pH, sıcaklık, ışığın yoğunluğu ve dalga boyu gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Bu çalışmada, metilen mavisinin farklı pH koşullarında bozunma davranışı incelenmiş ve optimum sonuç pH 8'de TiO_2 katalizörlüğünde elde edilmiştir. Çalışmada katalizör konsantrasyonu (0,125-0,75 g/L) değiştirilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve optimum bozunma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. TiO_2 numunelerinin fotokatalitik aktiviteleri, metilen mavisinin bozunma reaksiyonu üzerindeki etkisi açısından test edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, kesikli bir reaktör içerisinde yürütülmüş ve metilen mavisi çözeltisi stok çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyonlarda (3,2-20

ppm) UV ışık altında ışınlanarak incelenmiştir. 3,2 ppm metilen mavisi çözeltisi kullanıldığında, optimum katalizör miktarı 0,5 g/L olarak belirlenmiş; bu koşullarda adsorpsiyon verimi minimum, oksidasyon verimi ise maksimum seçilip optimum sonucu elde edilmiştir. Bu konsantrasyon için bozunma verimi %69,48 olarak kaydedilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonların kinetiğini incelemek amacıyla Langmuir-Hinshelwood modeli kullanılmış ve optimum sonuçlar için 0,5 g/L katalizör miktarında reaksiyon hız sabiti 0,0204 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Saf TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla, nadir toprak elementlerinden biri olan neodimyum (Nd) dopant maddesi olarak seçilmiş ve TiO_2 yapısına %1 ila %1,6 oranında katkılandırılmıştır. Sentezlenen saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 partikülleri XRD, FTIR, SEM, BET ve DRS analizleri ile yapısal, optik ve yüzey özellikleri açısından detaylı olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda, neodimyum katkılı TiO_2 fotokatalizörlerinin yalnızca adsorpsiyon aktivitesi sergilediği gözlemlenmiştir. Saf TiO_2 için uygulanan çalışma parametreleri, %1,4 oranında neodimyum katkılı TiO_2'ye uygulanmış ve 20 ppm metilen mavisi için 2,5 g/L katalizör miktarında, 10 dakika içinde metilen mavisi çözeltisinde yaklaşık %89,89'luk bir giderim verimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, titanyum dioksit (TiO_2), neodimyum, metilen mavisi, adsorpsiyon.

ABSTRACT

Synthesis Of TiO_2 Photocatalyst By Controlled Neodymium Deposition And Investigation Of The Methylene Blue Degradation Mechanism

Ravan ALLABABIDI

Department of Chemical Engineering
Master of Science Thesis

Assoc. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

Titanium dioxide (TiO_2) is considered one of the most suitable semiconductors for photocatalytic applications due to its high oxidation potential and efficiency when activated by ultraviolet (UV) light. Methylene blue (MB), with the chemical formula $C_{16}H_{18}ClN_3S$, is an organic chloride salt widely used as a cationic dye in various industries, including textiles, leather, paper, and plastics. The efficiency of photocatalytic degradation is influenced by several parameters, such as catalyst type, catalyst concentration, pH, temperature, light intensity, and wavelength. In this study, the degradation behavior of methylene blue under different pH conditions was investigated, and the optimal result was achieved at pH 8 using TiO_2 as the catalyst. Experiments were conducted by varying the catalyst concentration (0.125–0.75 g/L), and the optimal degradation time was determined to be 60 minutes. The photocatalytic activity of TiO_2 samples was evaluated based on their performance in methylene blue degradation. The experiments were carried out at room temperature in a batch reactor, and methylene blue solutions with varying concentrations (3.2–20 ppm) were prepared from stock solutions and irradiated

under UV light. For a 3.2 ppm methylene blue solution, the optimal catalyst concentration was found to be 0.5 g/L. Under these conditions, adsorption efficiency was minimized while oxidation efficiency was maximized. The degradation efficiency was recorded as 69.48%. To examine the kinetics of the reactions, the Langmuir-Hinshelwood model was applied, and the reaction rate constant for the optimal result was calculated as 0.0204 min^{-1} at a catalyst concentration of 0.5 g/L.

To enhance the photocatalytic activity of pure TiO_2, neodymium (Nd), one of the rare earth elements, was selected as a dopant. TiO_2 was doped with neodymium in varying ratios (1%–1.6%), and the synthesized TiO_2 and Nd-TiO_2 particles were characterized in detail using XRD, FTIR, SEM, BET and DRS analyses to evaluate their structural, optical, and surface properties. The results indicated that Nd-TiO_2 photocatalysts exhibited adsorption activity only. When the experimental parameters applied to pure TiO_2 were also applied to 1.4% Nd-doped TiO_2, an approximately 89.89% removal efficiency of methylene blue solution was achieved within 10 minutes at a catalyst concentration of 2.5 g/L and an initial concentration of 20 ppm.

Keywords: Photocatalysis, titanium dioxide (TiO_2), neodymium, methylene blue, adsorption.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Sentetik boyaların üretimi, endüstrilerdeki yüksek talep nedeniyle artmaktadır ve bu boyaların büyük kısmı suya, ışığa ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklı olup, tekstil, gıda, plastik gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Ancak, metilen mavisi (MM) gibi kanserojen ve toksik boyalar, büyük miktarda atık suya yol açmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Metilen mavisi, 1800 yılında Heinrich Caro tarafından sentezlenen, 319.85 g/mol molekül ağırlığına sahip bir katyonik boyadır. Yüksek su çözünürlüğü ile tanınır ve 665 nm'de maksimum emilim gösterir. Fotodegradasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir yer tutar, çünkü UV-Görünür spektrumlarda, emilim tepe noktaları fotodegradasyon süreciyle azalır. MM, çevresel kirleticilerin giderilmesi için önemli bir araştırma konusudur [1], [2], [3].

Tekstil endüstrileri, yüksek miktarda metilen mavisi (MM) boyası salarak, hem insan sağlığını hem de çevreyi ciddi şekilde tehdit etmektedir. MM boyası, belirli bir konsantrasyonun üzerinde toksik, kanserojen ve biyolojik olarak parçalanamazdır. İnsanlarda solunum güçlüğü, sindirim sorunları, cilt ve göz tahrişi gibi sağlık problemlerine yol açabilir. Ayrıca çevrede ışık geçirgenliğini ve oksijen çözünürlüğünü azaltarak su ekosistemlerinin fotosentetik aktivitesini olumsuz etkiler, bu da biyolojik çeşitliliği ve estetik görünümü tehdit eder [4]. Endüstriyel atık sudan MM ve diğer tekstil boyalarını gidermek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında fotokataliz ve adsorpsiyon gibi yönetmler bulunmaktadır [5] Fotodegradasyon teknolojisi, kolay uygulanabilirlik, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve zararlı yan ürünlerin olmaması gibi avantajlar sunmaktadır. Bu nedenle, fotokatalizle MM'nin farklı katalizörler üzerinde parçalanmasını etkileyen çeşitli koşullar ve parametreler araştırılmaktadır. Bu

nedenlerle, düşük maliyetli, çevre dostu ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi gereklidir. Fotokatalitik yöntemler, bu ihtiyaçları karşılayabilecek potansiyele sahip olup, özellikle TiO_2 gibi yarı iletken fotokatalizörler, güçlü oksidasyon kabiliyeti ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle yoğun şekilde araştırılmaktadır [6].

TiO_2'nin fotokatalitik performansı, band aralığının genişliği ve elektron-delik çiftlerinin hızlı rekombinasyonu gibi sınırlamalar nedeniyle geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır[7]. Bu amaçla, çeşitli metal ve metal olmayan elementlerle modifikasyonlar yapılmış, özellikle nadir toprak elementlerinden biri olan neodimyumun (Nd) TiO_2'nin optik ve elektriksel özelliklerini iyileştirdiği ve fotokatalitik etkinliği artırdığı literatürde rapor edilmiştir. Nd ile katkılanmış TiO_2, organik kirleticilerin fotodegradasyonunda umut verici sonuçlar sunarak çevresel uygulamalar için önemli bir seçenek haline gelmiştir [8], [9].

Bu çalışma, Nd katkılanmış TiO_2'nin MM giderimi üzerindeki fotokatalitik performansını araştırarak, literatürdeki bu boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. Literatür incelemesi ışığında, pek çok avantajlı yönü olduğu belirlenen sol-jel sentez yöntemi kullanılarak TiO_2 sentezlenmiş ve deneysel parametrelerin fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkisi kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Böylece, hem bilimsel katkı sağlanması hem de çevresel sorunlara çözüm önerilmesi hedeflenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez, saf TiO_2 ve Nd katkılı TiO_2 (Nd-TiO_2) fotokatalizörlerinin metilen mavisi giderimi üzerindeki etkilerini araştırmayı amaçlamaktadır. Öncelikle saf TiO_2 foto katalizörüne ait çözelti pH değeri, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizör miktarının etkileri ayrıntılı olarak değerlendirilerek, saf TiO_2'nin fotokatalitik etkinliği Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli çerçevesinde incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, Nd katkısının TiO_2'nin fotokatalitik performansı nasıl etkilediği incelenmiştir. Elde edilen bulgular, beklenmeyen bir şekilde Nd-TiO_2'nin yalnızca adsorpsiyon aktivitesi sergilediğini ortaya koymuştur. Bu sonuçların nedenlerinin anlaşılması amacıyla, adsorpsiyon mekanizması ve çalışma koşulları detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

1.3 Hipotez

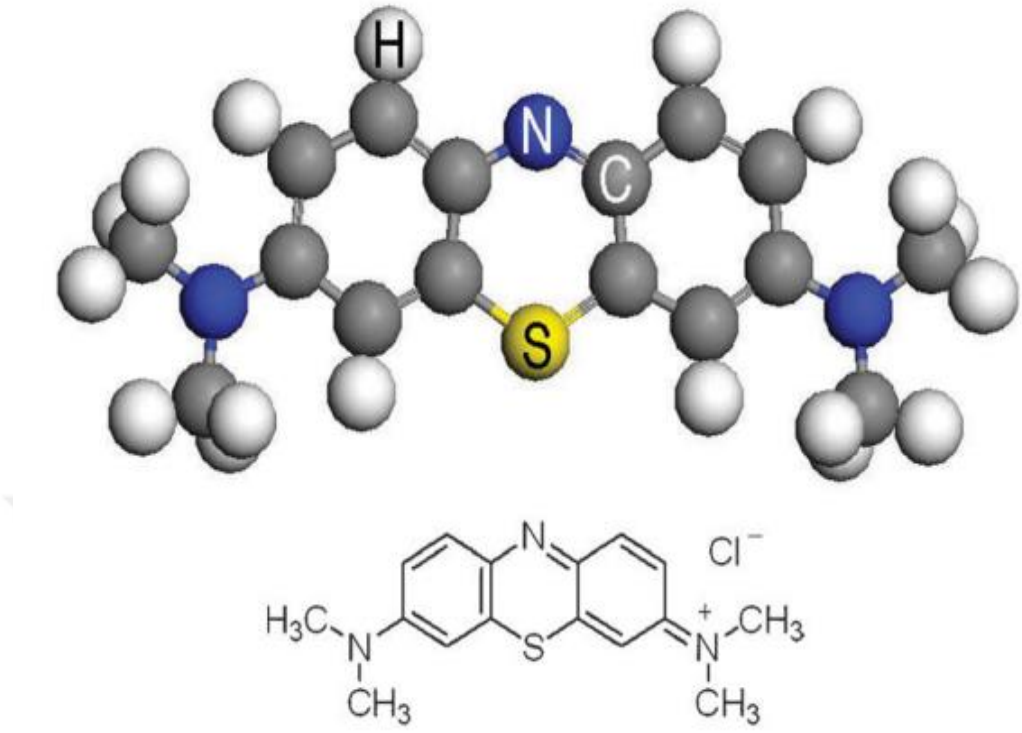
Bu çalışma kapsamında, saf TiO_2 ve Nd katkılı TiO_2 (Nd-TiO_2) fotokatalizörlerinin metilen mavisi (MM) gibi organik kirleticilerin giderimindeki etkinliği karşılaştırılacaktır. Hipotez, Nd katkılı TiO_2'nin, saf TiO_2'ye kıyasla fotokatalitik aktiviteyi artırması ve MM'nin daha etkin bir şekilde fotokatalitik degradasyonunu sağlamasıdır. Ancak, Nd-TiO_2'nin yalnızca adsorpsiyon kapasitesini göstermesi durumunda, Nd'nin fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkisinin, adsorpsiyon ve fotokataliz süreçleri arasındaki etkileşimi değiştiren bir modifikasyon mekanizması ile açıklanabileceği öngörülmektedir.

2
METİLEN MAVİSİ

2.1 Metilen Mavisinin Kimyasal Yapısı ve Çevresel Etkileri

Sentetik boyaların üretimi, endüstrilerde yüksek talep nedeniyle istikrarlı bir şekilde artmaktadır [1]. Bu boyalar, yıllık olarak binlerce ton üretilmekte olup, küresel üretim miktarı yaklaşık 7×10^5 tona ulaşmaktadır [10]. Boyalar, suya, ışığa, oksitleyici maddelere, tere ve mikrobiyal etkilere karşı dayanıklı, kalıcı bir renk sağlamak amacıyla çeşitli yüzeylere uygulanır [11]. Bu özellikleri sayesinde, boyalar tekstil, gıda, kauçuk, baskı, kozmetik, ilaç, plastik, beton ve kağıt gibi birçok endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir [12]. Ancak bu endüstriler, insan tüketimi için uygun olmayan, kanserojen ve toksik boyalar içeren büyük miktarda atık su üretir ve bu durum su kirliliğine yol açar [2]. Özellikle tekstil endüstrisi, farklı yapısal gruplara sahip karmaşık bileşiklerden oluşan boyaları en çok tüketen sektör olarak öne çıkmaktadır [13]. Boya endüstrisinde en yaygın kullanılan malzemelerden biri olan metilen mavisi (MM) ise genellikle ipek, yün, pamuk ve kağıdın renklendirilmesinde tercih edilmektedir [3].

Metilen mavisi (MM), ilk kez 1800 yılında Heinrich Caro tarafından sentezlenmiştir [14]. 319.85 $g.mol^{-1}$ molekül ağırlığına sahip. $C_{16}H_{18}N_3ClS$ kimyasal formülü ile tanımlanan bu katyonik ve birincil tiazini boyası, 665 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon (λ_{max}) göstermektedir [15]. Yüksek su çözünürlüğü sayesinde, oda sıcaklığında su ile kararlı bir çözelti oluşturur [16]. Polimetin sınıfında yer alan MM, pozitif yüklü olup amino otokrom birime sahiptir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre kimyasal adı [3,7-bis(dimethylamino) fenotiyazin klorür tetra metiltiyonin klorür] olarak geçmekte olup renk endeksi (CI) 52015'tir [17]. Fotoaktif özellikleri sayesinde, ışık enerjisini absorbe ederek çeşitli fotokimyasal reaksiyonları başlatabilen bir boyadır. Bu özellik, metilen mavisinin çevresel uygulamalar ve fotokatalitik süreçlerde önemli bir rol oynamasını sağlar [18], [19].



Şekil 2. 1 MM Boya Molekülünün Modeli Ve Yapısı [20]**.**

2.2 Metilen Mavisinin Özellikleri

Tablo 2. 1 Metilen Mavisinin Çeşitli Fiziksel, Kimyasal Ve Yapısal Özelliklerini [21], [22], [23]

Özellik	Değer
Fiziksel Durum	**Oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil toz**
Çözeltideki Renk	**Suya çözüldüğünde mavi bir çözelti oluşturur**
Moleküler Difüzyon Hızı (Dmol)	**$4{,}7 \times 10^6$ cm^2/s (25 °C'de)**
Molekül Uzunluğu	**13,82 Å veya 14,47 Å**
Molekül Genişliği	**Yaklaşık 9,5 Å**
pKa Değeri	**3,8**
Çözünürlük	**Metanol, 2-propanol, su, etanol, aseton, etil asetat**
Suda Çözünürlük	**43,6 g/L (25 °C'de)**
Erime Noktası (Tm)	**100-110 °C**
Oksitlenmiş Form Rengi	**Derin mavi**
İndirgenmiş Form Rengi	**Renksiz (leukoMB)**

Fotodegradasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında MM'nin UV analizinin önemi büyüktür, çünkü hesaplamaların çoğu UV-Görünür spektrumlar üzerinden yapılır. MM'nin emilim spektrumu, yaklaşık 664 nm'de MM monomerine ait yoğun bir emilim tepe noktası ve 612 nm'de MM dimerine atfedilen bir omuz tepe noktası gösterir. Ultraviyole bölgesinde ise, ikame edilmiş benzen halkalarıyla ilişkili olarak yaklaşık 292 ve 245 nm civarında iki ek bant görülür. Bu emilim tepe noktaları, fotodegradasyon reaksiyonu ilerledikçe kademeli olarak azalır [24].

2.3 Metilen Mavisinin Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Metilen mavisi; tekstil, ilaç, kâğıt, boyama, baskı, boya, tıp ve gıda endüstrilerinde geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Tekstil endüstrisinde en yaygın boya olup, en popüler giyim renklendiricilerinden biridir [25], [26]. MM, pamuk liflerinin boşluklarına sıkı bir şekilde tutunarak tekstil sektöründe kumaşa sağlam bir şekilde sabitlenir [27]. MM boyası, analitik kimyada bir oksidasyon-redüksiyon göstergesi, optik redoks göstergesi ve anyonik yüzey aktif maddelerin iz analizi için de kullanılır. Aynı zamanda boya duyarlı güneş hücrelerinde [28], kapasitörlerde [29], sensörlerde [30] ve mikrobiyal yakıt hücrelerinde potansiyel bir malzeme olarak değerlendirilmektedir [31].

2.4 Metilen Mavisi Salınımının İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerindeki Olumsuz Etkileri

Tekstil endüstrileri, doğal su kaynaklarına yüksek miktarda metilen mavisi (MM) boyası salarak hem insan sağlığına hem de çevreye ciddi riskler oluşturmaktadır. MM boyası belirli bir konsantrasyonun üzerinde toksik, kanserojen ve biyolojik olarak parçalanamaz özellik gösterir. İnsanlarda solunum güçlüğü, sindirim sorunları, cilt ve göz tahrişi gibi etkiler yaratabilir; ayrıca çevrede ışık geçirgenliğini ve oksijen çözünürlüğünü azaltarak su yaşamının fotosentetik aktivitesini olumsuz etkiler. Bu durum, su ekosistemlerinin biyolojik çeşitliliğini ve estetik görünümünü tehdit etmektedir [4], [32], [33]

2.5 Metilen Mavisi Giderme Yöntemleri

Metilen mavisi (MM) içeren atık suyun çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması, su kalitesi ve çevre üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle büyük önem taşımaktadır

[34]. Endüstriyel atık sudan MM ve diğer tekstil boyalarını gidermek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon/biyosorpsiyon [35], fitoremediasyon [36], koagülasyon [37], vakum membran distilasyonu [38], sıvı-sıvı ekstraksiyonu (çözücü ekstrasiyonu) [39], ultrafiltrasyon [40] ve biyolojik bozunma [41] gibi teknikler yer almaktadır.

MM boyasının termal ve ışık kararlılığı ile biyolojik olarak parçalanamaması, onu geleneksel yöntemlerle daha küçük inorganik moleküllere ayırmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, her bir arıtma yöntemi, maliyet, uygulanabilirlik, etkinlik ve çevresel etkiler bakımından kendi avantajları ve sınırlamaları ile öne çıkmaktadır [42].

Bu zorlukları aşmak için, ileri oksidasyon prosesleri (AOP'ler) geliştirilmiştir. AOP'ler, MM gibi toksik organik kirleticileri, süreçte üretilen güçlü radikaller aracılığıyla güçlü redoks reaksiyonları kullanarak, ilave zararlı maddeler oluşturmadan ayrıştırmayı amaçlamaktadır [43]. MM'nin fotodegradasyonu için kullanılan AOP teknikleri arasında ozonlama [44], UV/H_2O_2 oksidasyonu [45], elektrokimyasal oksidasyon/degradasyon [46] ve fotokatalitik bozunma [5], [47] gibi yöntemler bulunmaktadır.

Ancak, her yöntemin kendine has dezavantajları vardır. Örneğin, ozonlamanın en büyük dezavantajları ozonun suda düşük çözünürlüğü, yüksek enerji maliyetleri ve tehlikeli yan ürünlerin oluşumudur [44]. H_2O_2, zayıf UV ışığı emme özelliklerine sahip olduğundan, ışık girişinin çoğu boşa harcanabilir. Fenton sürecinde ise yan ürün olarak demir hidroksit içeren çamur oluşumu büyük bir sorundur [45]. Elektrokimyasal süreçlerin en büyük dezavantajı ise yüksek enerji tüketimi nedeniyle yüksek işletme maliyetleridir [46].

Bu AOP yöntemleri arasında, MM gideriminde en yaygın kullanılan yöntem fotokatalitik bozunmadır. Son dönemde, fotokatalitik bozunma teknikleri sonokataliz [48], nanofiltrasyon [49], adsorpsiyon [26] ve biyolojik bozunma [50] gibi yöntemlerle hibrit veya entegre şekilde uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalar, bu entegre yöntemlerin tek başına kullanılan yöntemlere göre daha yüksek verimlilik sunduğunu göstermektedir.

2.6 Metilen Mavisinin Fotodegradasyonunu Etkileyen Parametreler

Fotodegradasyon teknolojisinin birçok açıdan avantajlı olduğu bulunmuştur. kolay uygulanabilirliği, verimlilik, ucuzluk ve zararlı yan ürünlerin olmaması gibi [5]. Bu nedenle, fotokataliz yöntemiyle MM'nin farklı katalizörler üzerinde parçalanmasını etkileyen çeşitli çalışma koşulları ve parametreler incelenmektedir.

2.6.1 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Bir boyanın fotodegradasyon hızı, konsantrasyonuna, doğasına ve çözeltideki diğer mevcut bileşiklerin varlığına bağlıdır. MM boyasının adsorpsiyon kapasitesi, fotokatalizörün yüzeyinde daha aktif bölgelerin bulunması nedeniyle düşük konsantrasyonlarda yüksektir [51]. Boyaların fotodegradasyon hızı, katalizör yüzeyindeki •OH radikalleriyle boya moleküllerinin reaksiyonuna bağlıdır. Başlangıçta boya konsantrasyonunun artması, bu reaksiyon olasılığını artırarak bozunma hızını yükseltir. Ancak konsantrasyon daha da arttığında, katalizör yüzeyine fazla boya molekülü adsorbe olur, daha düşük ışık emilimine sahip olur ve •OH radikali oluşumu azalarak katalizör aktivitesini düşürmektedir [52], [53].

2.6.2 Işık Kaynağının ve Işık Altında Kalma Süresinin Etkisi

Işık kaynağı ve radyasyon dalga boyu, boyaların fotokatalitik bozunma hızını önemli ölçüde etkiler. Fotokatalitik bozunma süreçlerinde güneş ışığı ve yapay ışıklar (görünür ve UV ışıkları) kullanılmıştır. Ancak en yaygın ve etkili ışık kaynak olarak UV ışıklarıdır; çünkü bu ışıklar, sabit bir yoğunluk sağlayarak bulutlanma ve diğer çevresel sorunları engeller. Yapılan çalışmalarda, aynı süre boyunca ışık altında bırakılan numuneler arasında, UV ışığına maruz kalanların MM bozunmasında diğer ışık kaynağına göre daha yüksek arıtma yüzdesi elde ettiği görülmüştür [54], [55].

Işıklandırma süresi ve MM ile fotokatalizör arasındaki adsorpsiyon dengesi, fotodegradasyonu kontrol eden en mühim parametrelerden biridir. MM'nin bozunma yüzdesi, doğrudan ışıklandırma süresiyle ilişkilidir, yani ışıklandırma süresi arttıkça bozunma da artar. MM spektrumundaki belirgin emilim zirvesi, reaksiyon süresinin artmasıyla kademeli olarak azalır. Bu durum, mavi renkten renksiz hale geçişi gösterir ve MM'nin kromofor grubunun azalması, emilim spektrumundaki düşüşün muhtemel sebebidir. MM'nin fotodegradasyonu,

ışıklandırma süresi arttıkça başlangıçta kademeli olarak artar ve belirli bir süre sonra sabit bir seviyeye ulaşır (denge zamanı) [23].

2.6.3 pH'ın Etkisi

Mavi metilen (MM) adsorpsiyonuna pH'nin etkisi, adsorbentin sıfır yük noktası(the point of zero charge) pHpzc ve MM'nin pKa değeri göz önüne alınarak yorumlanabilir. Khnifira ve ekibi [56], TiO_2'nin pH_{pzc} değeri 7,2 olarak bulmuştur; bu da TiO_2 yüzeyinin pH 7,2'nin altında pozitif, pH 7,2'nin üstünde ise negatif yüklü olduğunu gösterir. Yüzey yükü, pH'ye bağlı olarak değiştiğinden, bazik ortamda (pH > 7,2), negatif yüklü TiO_2 yüzeyinin pozitif yüklü MM boyasıyla elektrostatik çekim nedeniyle güçlü bir adsorpsiyon sergilediği gözlemlenmiştir.

3
FOTOKATALİZÖRLER

3.1 Katalizlörler

Katalizler, kimya, fizik ve biyoloji bilimlerinin temel ünsürlerinden biridir ve zamanla kimyanın en önemli alanlarından biri haline gelmiştir. Günümüzde endüstriyel süreçlerin yaklaşık %90'ı en az bir katalitik adım içermekte olup, bu da katalizin özellikle çevre kimyası açısından önemini vurgulamaktadır. Katalizörlerin temel görevi, bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmektir. Çok ürünlü reaksiyonlarda ise istenen ürünü öne çıkararak ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu minimize ederek seçiciliği artırır, bu da reaksiyon aktivitesinden ödün verilmesi anlamına gelebilmektedir. Kataliz, petrol rafinasyonu, sentetik elyaf ve plastik üretimi, özel kimyasalların imalatı, gıda işleme ve ilaç geliştirme gibi birçok endüstride önemli bir rol oynar. Ayrıca atmosferik kirliliğin azaltılmasına, çevre dostu katalitik teknolojilerin tasarlanmasına ve yeni enerji üretim süreçlerinin geliştirilmesine yardımcı olarak çevrenin korunması için yeşil kimyanın temel taşı haline gelir. Akademik olarak kataliz, organometalik kimya, kimya mühendisliği, yüzey bilimi, katı hal kimyası ve teorik/hesaplamalı kimyayı içeren disiplinlerarası bir alan olarak görülmektedir [57].

3.2 Fotokatalizörler

1930'larda fotokataliz, kataliz biliminde yeni bir alt disiplin olarak ortaya çıkmıştır. Fotokataliz, ışığa maruz kaldığında, ışık kuantalarını emen ve reaksiyona giren maddelerin kimyasal dönüşümünde rol oynayan fotokatalizörlerin etkisiyle bir kimyasal reaksiyon hızındaki değişimi ifade eder. Fotokatalizör ise, moleküller ve yarı iletkenler arasındaki arayüzlerde, fotoindüklenmiş elektron transferi yoluyla işlev gören bir katı malzeme olarak tanımlanır [58]. Fotokataliz yakıt hücreleri, güneş enerjisi dönüşümü, sağlık tedavileri ve çevresel radyasyonun yönetimi (Şekil

3.1'de görüldüğü gibi) dahil olmak üzere bir dizi uygulamada önemli bir role sahip oldukça umut verici bir teknoloji olarak kabul edilir [59]. Su parçalanması, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmek için potansiyel bir yöntem olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmış olsa da, fotokataliz aynı zamanda havadaki, sudaki ve topraktaki organik kirleticilerin konsantrasyonunu azaltmak için de kullanılır; bunların çoğu önemli sağlık ve çevre tehlikeleri oluşturmaktadır[60].

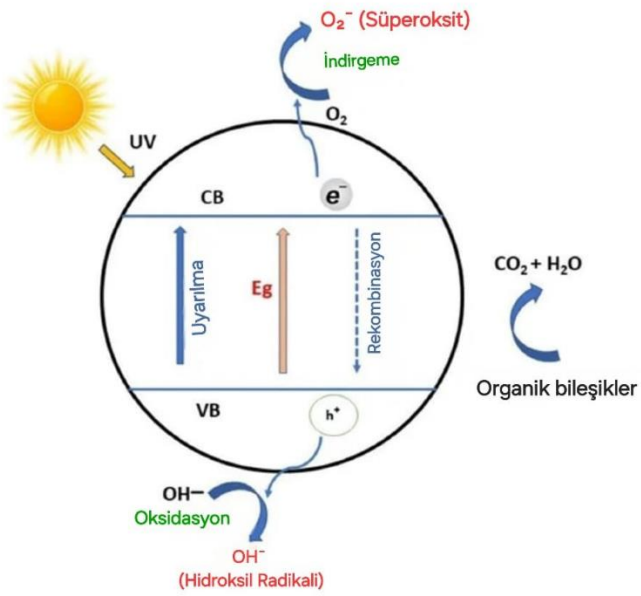


Şekil 3. 1 Fotokatalizin Uygulama Alanları.

Fotokataliz, boyalar, fenolik bileşikler, organohalidler ve petrol hidrokarbonları dahil olmak üzere çeşitli organik atık türlerini parçalamak için kullanılmıştır [61], [62],[63]. Ayrıca Krom, Kurşun ve Civa gibi ağır metallerin giderilmesinde de uygulanmıştır [63]. Ek olarak, su ve topraklarda yeni bir kirletici sınıfı olarak ortaya çıkan farmasötik bileşiklerin (PC) bozunması için fotokatalitik yöntemler araştırılmıştır [64]. Antibiyotikler ve yan ürünleri, yüksek toksisiteleri, kararlılıkları ve ekolojik sistemleri bozma yetenekleri nedeniyle özellikle endişe vericidir. Büyük miktarlarda antibiyotik, kanalizasyon ve hayvan atıkları yoluyla su kaynaklarına girerek hem suda hem de toprakta önemli çevresel sorunlar yaratır. Benzer şekilde, yüksek polarite ve hidrofilik özelliklere sahip anti-inflamatuar ilaçlar, toprakta düşük emilim katsayısına sahiptir ve bu da yer altı, yüzey ve hatta içme suyu kaynaklarında kalmalarına izin vererek ciddi su kirliliğine yol açmaktadır[65].

3.2.1 Fotokatalizin Temel Prensipleri

Fotokatalitik bir süreç, ışığın yarı iletken malzemelerin yüzeyi olan fotokatalizörlerle etkileşime girmesiyle başlar ve foto-indüklenmiş redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesine olanak tanımaktaadır. Şekil 3.2'deki göründüğü gibi sürecin gerçekleşebilmesi için, en az iki eşzamanlı reaksiyonun meydana gelmesi gerekir: fotoyaratılmış deliklerin neden olduğu oksidasyon ve fotoyaratılmış elektronların sebep olduğu redüksiyon [66].



Şekil 3. 2 Yarı İletken Aracılı Fotokatalitik Sürecin Temel Şeması.

Fotokatalitik süreç dört ana aşamada gerçekleşir: (I) elektron-delik çiftlerinin oluşmasını sağlayan ışığın emilimi; (II) uyarılmış yüklerin ayrılması; (III) elektron ve deliklerin fotokatalizör yüzeyine iletilmesi; ve (IV) bu yüklerin yüzeyde redoks reaksiyonları için kullanılması [67]. Valans bandında oluşan delikler, güçlü oksidasyon yeteneklerine sahiptir ve suyla etkileşime girerek kirleticilerin parçalanmasında etkili olan hidroksil radikallerini üretir. Aynı zamanda, iletim bandındaki elektronlar çözünmüş oksijen türleriyle reaksiyona girerek indirgeme sürecini tetikleyen süperoksit iyonlarını meydana getirmektedir [68].

Oksidasyon sürecinde, valans bandındaki pozitif delikler, katalizör yüzeyinde suyun oksidasyonunu sağlayarak, yüksek oksidatif ayrışma gücüne sahip hidroksil radikalleri (OH·) oluşturur. Bu radikaller, organik kirleticilerle reaksiyona girerek

onları sonunda karbondioksit ve suya dönüştürür. Ayrıca, organik bileşikler doğrudan valans bandındaki pozitif deliklerle etkileşime geçerek oksidatif ayrışma sürecini başlatabilir.

Havada bulunan oksijenin indirgenmesi, oksijenin kolayca indirgenebilmesi nedeniyle hidrojen üretimine alternatif bir yol sunar. İletim bandındaki elektronlar, çözünmüş oksijen türleriyle etkileşerek süperoksit anyonlarının oluşumunu sağlar. Bu anyonlar, oksidasyon reaksiyonundan elde edilen ara ürünlerle birleşir ve peroksit ya da hidrojen peroksit oluşturarak sonunda suya dönüşür.

3.2.2 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Parametreler ve Katalizör Yüzey Özelliklerinin Rolü

Bir malzemenin fotokatalitik aktivitesi, morfoloji, parçacık boyutu, yüzey alanı, reaksiyon sıcaklığı, pH, ışık yoğunluğu, katalizör miktarı ve atık su konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Katalizörün yapısı, özellikle kararlılık, iletim bandı konumu, hidroksilasyon seviyesi, emilim kapasitesi ve parçacık boyutu, fotokatalitik performansta kritik bir rol oynar. Genellikle, daha küçük nanoparçacıklar daha yüksek fotokatalitik aktivite sağlar. Cerruto ve ekibi, fotokatalitik aktiviteyi TiO_2 nanokristallerinin ortalama boyutları ve dağılımlarıyla sistematik olarak ilişkilendirmiştir[69]. Daha sonraki çalışmalarda ise bu ilişki, Al katkılı $SrTiO_3$ fotokatalizörleri ile hidrojen üretimi, β-Bi_2O_3'te görünür fotokatalitik aktivite [70], [71] ve Cu/Cu_2O nanokristallerinde CO_2 indirgemesi ile genişletilmiştir [72].

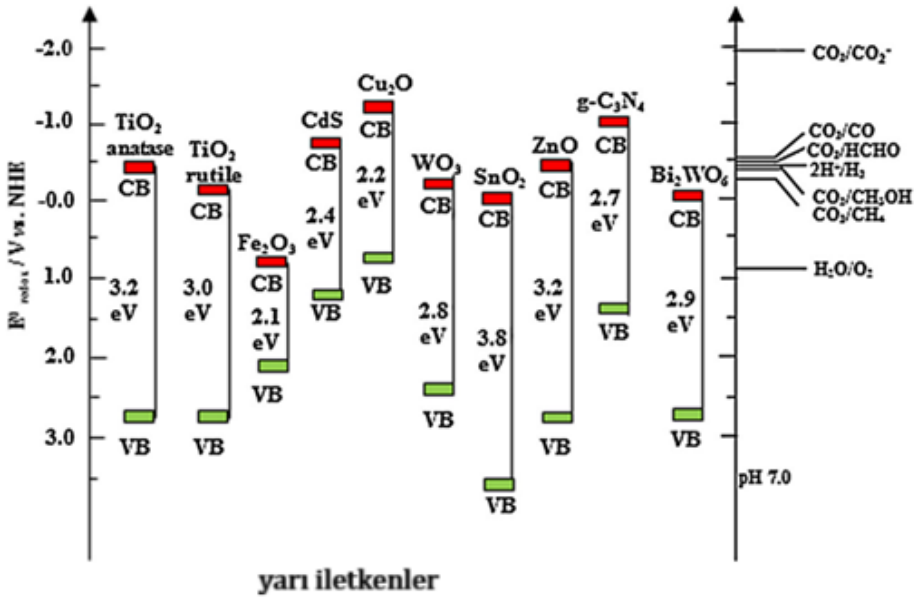
Yüzey özellikleri de fotokatalitik verimlilikte önemli bir rol oynar, çünkü oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları katalizörün yüzeyinde gerçekleşir [73]. He ve ekibi, ZnO'nun farklı şekillerdeki numunelerinin fotokatalitik aktivitelerindeki farkların yüzey alanı, oksijen kusurları veya parçacık boyutundan değil, organik kirleticilerin ve çözünmüş oksijenin adsorpsiyon verimliliğini etkileyen gözenek boyutundan kaynaklandığını bulmuşlardır. Etkili adsorpsiyon, başarılı katalitik bozunma için kritik öneme sahiptir [74].

Ayrıca, fotokatalitik işlem sırasında sıcaklığın artması, yalnızca fotonik etkileşimle çalışan bu sistemlerde fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olur, bu yüzden fotokatalitik sistemler oda sıcaklığında çalışabilir [75], [76]. pH da, fotokatalizörün yüzey yük özelliklerini değiştirerek fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde önemli bir

etkiye sahiptir. Bu etkiyi TiO_2'nin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) üzerinden değerlendirebilmektedir. TiO_2'nin pH_{pzc} değeri belirlendikten sonra, bu değerin altında TiO_2 yüzeyi pozitif, üstünde ise negatif yüklü hale gelir. Fotokatalizör yüzeyi ile kirleticiler arasındaki elektrostatik etkileşimler, özellikle TiO_2 yüzeyi negatif yüklü olduğunda ve arıtılmak istenen madde katyonik (metilen mavisi gibi) olduğunda önem kazanır. Bu elektrostatik etkileşimler, yüzey özelliklerini doğrudan etkileyerek reaksiyon verimliliğini artırabilir [56], [77], [78]. Birçok çalışma, bozunma oranının katalizör konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Katalizör miktarındaki artış, yarı iletken yüzeyinde daha fazla aktif bölge oluşmasına ve daha yüksek miktarda $OH^{\cdot}$ ve O_2^{-} radikallerinin üretilmesine neden olmaktadır [79]. Bozunma oranlarını tahmin etmede bir diğer önemli faktör ise kirleticilerin türü ve konsantrasyonudur. Farklı kirleticiler ve tam mineralizasyon için gereken ışınlama süreleri değişiklik gösterebilmektedir [47], [80].

3.2.3 Yarıiletken Fotokatalizörler

Fotokatalizörler, ışığı soğurarak elektrik yükleri oluşturan bir malzeme grubudur; bu da katalizör yüzeyindeki bileşenlerin indirgenmesini veya oksidasyonunu mümkün kılar. Şekil 3.3'te yarı iletken metal oksitler, selenitler ve sülfitler, bant aralığı enerjileri 1,1 ile 3,8 eV arasında değişen değerleri ve redoks potansiyelleri nedeniyle fotokatalizör olarak büyük ilgi görmüştür [81]. Daha yüksek indirgeme potansiyeline sahip bileşenler elektron kazanma eğilimi gösterirken, daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olanlar elektron kaybedip oksitlenmeye daha yatkındır.



Şekil 3. 3 Ana Yarı İletkenlerin Bant Aralığı (pH 7'de Ölçülen Çeşitli Kimyasal Türlerin Redoks Potansiyeline Göre) [82].

Genel olarak, yarı iletkenlerdeki fotokatalitik mekanizma aşağıdaki Denklemler (1.1)–(1.10) ile özetlenebilir;

$$Yarı\ iletken + Işık\ enerjisi \rightarrow Yarı\ iletken\ (e_{cb}^{-} + h_{vb}^{+}) \quad (1.1)$$

$$Boyar\ madde + Yarı\ iletken\ (h_{vb}^{+}) \rightarrow Oksidasyon\ süreci \quad (1.2)$$

$$Yarı\ iletken\ (h_{vb}^{+}) + H_2O \rightarrow Yarı\ iletken + H^{+} + OH\bullet \quad (1.3)$$

$$Yarı\ iletken\ (h_{vb}^{+}) + OH^{-} \rightarrow Yarı\ iletken + OH\bullet \quad (1.4)$$

$$Boyar\ madde + Yarı\ iletken\ (e_{cb}^{-}) \rightarrow İndirgeme\ süreci \quad (1.5)$$

$$Yarı\ iletken\ (e_{cb}^{-}) + O_2 \rightarrow Yarı\ iletken + O_2^{-}\bullet \quad (1.6)$$

$$O_2^{-}\bullet + H^{+} \rightarrow HO_2\bullet \quad (1.7)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.8)$$

$$H_2O_2 + O_2^{-}\bullet \rightarrow OH\bullet + OH^{-} + O_2 \quad (1.9)$$

$$Boyar\ madde + OH\bullet \rightarrow Bozunma\ ürünleri \quad (1.10)$$

4
TİTANYUM DİOKSİT

En ilgi çekici fotokatalitik malzemeler, yüksek kimyasal kararlılıkları ve ek elektriksel önyargı gerektirmeden proton indirgemesine olanak tanıyacak kadar negatif bir iletim bandı kenarına sahip olmaları nedeniyle TiO_2, WO_3, ZnO ve Fe_2O_3 gibi n tipi yarı iletkenlerdir [74], [80], [83], [84], [85], [86], [87]. 1972'de TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinin keşfiyle birlikte çevresel fotokataliz büyük ilgi görmüştür [88]. TiO_2'nin suyu ayrıştırmadaki ilk başarısından sonra, Fujishima ve arkadaşları 1979'da çeşitli inorganik fotokatalizörlerle CO_2'nin fotokatalitik indirgenmesini rapor etmiştir [89]. TiO_2 ve ZnO yarı iletken nanopartiküller, organik kirleticilerin fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasında geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Genel olarak TiO_2 ve ZnO ışınlandıklarında elektron alıcı/verici olarak işlev görebilir [90]. ZnO saydamlığı, çevre dostu yapısı ve uygun bant aralığı nedeniyle fotokatalitik aktivitelerde birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir [91]. ZnO wurtzite, kaya tuzu ve çinko blend olmak üzere üç ana kristal yapısına sahiptir; bunlardan wurtzite, ortam sıcaklığı ve basıncında en kararlı polimorftur [92]. ZnO, TiO_2'den daha yüksek foto-soğurma yeteneği göstermesine rağmen, UV ışınlarına maruz kaldığında fotokorozyona uğramaktadır [93]. Genel olarak, TiO_2 benzersiz özellikleri sayesinde (yüksek fizikokimyasal stabilite, düşük maliyet, toksik olmaması, elektronik ve optik özellikler ile bol bulunabilirlik) pigmentler, katalizörler, mineral membranlar, dielektrik malzemeler ve kirleticilerin uzaklaştırılması gibi birçok alanda araştırmacıların ilgisini çekmiştir [94]. TiO_2 nanopartikülleri, daha büyük yüzey alanına sahip olduklarından, kütlesel TiO_2'ye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. TiO_2 nanopartiküllerinin morfolojisi, kristal yapısı, faz bileşimi, kristallik derecesi, spesifik yüzey alanı ve bant aralığı gibi özellikleri, sentez yöntemine bağlı olarak değişmektedir [69], [77], [84], [95], [96]. Titanyum dioksit, fotokatalitik aktiviteye sahip olmanın ötesinde, su ayrıştırma, oksidasyon yeteneği [97] ve organik maddelerin bozunmasındaki

yüksek performansı nedeniyle fotokatalizör olarak tercih edilmektedir [6]. Ayrıca, yüksek kırılma indisi, biyouyumluluk ve yüksek dielektrik sabiti sayesinde umut vadeden bir malzemedir [98], [99]. Redoks reaksiyonları sergiler ve görünür ile yakın kızılötesi ışınım bölgelerinde mükemmel optik geçirgenlik sunar. Tablo 4.1'de titanyum dioksitin bazı özelliklerini öne çıkarmaktadır.

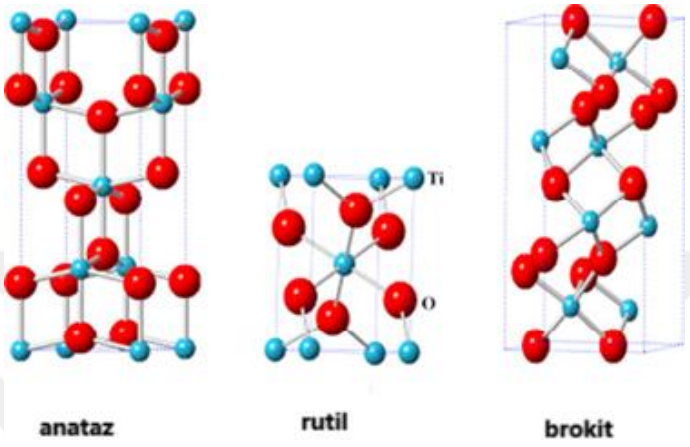
Tablo 4. 1 TiO_2'nın Fiziksel Özellikleri [100].

Doğal formlar	**anataz, rutil ve brokit**
Kristal yapı	
Anatase	**Tetragonal**
Rutile	**Tetragonal**
Brookite	**Ortorombik**
Erime noktası	**1667,85°C**
Kaynama noktası	**3272,85°C**
Isı iletkenliği	**$22 Wm^{-1} K^{-1}$**
Suda çözünürlük	**Çözünmez**
Renk	**Beyaz-sarı**
Molar kütle	**79,8 g/mol**
Yoğunluk	**4,23 g/cm^3 (rutil)** **3,78 g/cm^3 (anataz)**

4.1 Kristal Yapı ve Özellikleri

TiO_2 nanopartikülleri, anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç ana kristal yapısına sahiptir ve sırasıyla 3,2, 3,0 ve 3,1 eV'lik benzersiz bant aralığı enerjilerine sahiptir. Özellikle, geniş bant aralığı nedeniyle anataz fazı, diğer titanyum dioksit polimorflarına kıyasla fotokatalitik aktivitelerde daha fazla dikkat çekmiştir [101] .

Titanyum dioksitin ana fazlarının kristal yapıları, TiO_6 oktahedra düzenlemeleri (Ti^{4+}'nin altı O^{2-} ile çevrilmesi) ile açıklanabilir. Bu kristal yapıları arasındaki farklar, TiO_6 oktahedra'nın 3 boyutlu düzenlenmesi ve farklı derecelerdeki bozulmalarla ilgilidir. Anataz, rutil ve brokit TiO_2'nin kristal yapıları Şekil 4.1'te gösterilmektedir [102].

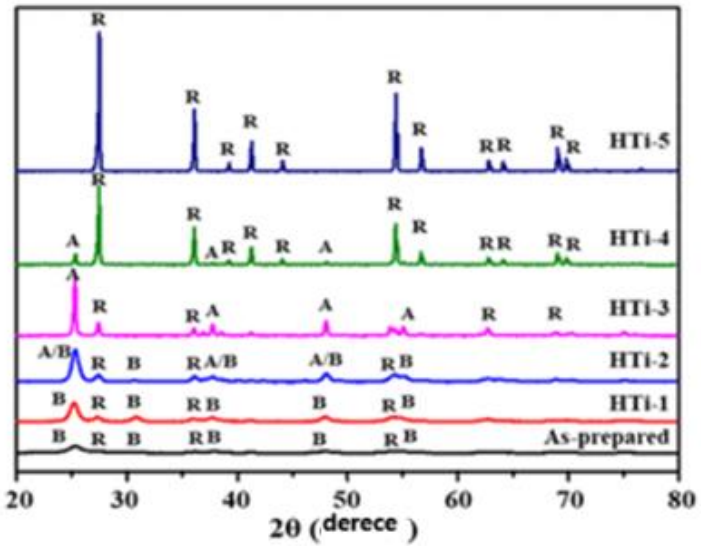


Şekil 4. 1 Anataz, Rutil Ve Brokit'in Kristal Yapısı (Mavi Ve Kırmızı Toplar Sırasıyla Ti Ve O Atomlarını Temsil Etmektedir) [102].

Anataz TiO_2'nin, diğer titanyum dioksit formlarına kıyasla fotokatalitik reaksiyonlarda daha verimli olduğu bulunmuştur [103]. Rutil, titanyum dioksitin termodinamik açıdan en kararlı kristal yapısıdır; ancak bilindiği gibi anataz, yüksek fotokatalitik aktivitesi ve daha kolay sentezlenebilmesi nedeniyle fotokatalizde tercih edilir. Brookite ise en az kararlı faz olduğu için genellikle fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaz [104]. Bu üstünlük, 3,0 eV bant aralığına sahip rutil formuna karşılık, anataz'ın 3,2 eV'lik daha geniş bant aralığından kaynaklanmaktadır. Bu durum, anataz tipinin iletim bandının 0,2 eV daha yüksek olduğu ve böylece elektronları içeren konjugat reaksiyonları yönlendirmede daha uygun hale geldiği anlamına gelir. Ayrıca, fotooksidasyon sırasında anataz tipi oksit, oldukça kararlı yüzey peroksit grupları oluşturabilir [105], [106]. Bunun yanı sıra, anataz (%70-75) ve rutil (%30-25) karışımının, saf anataz'den daha aktif olduğunu ileri süren çalışmalar da mevcuttur [107], [108]. Benzer şekilde, ticari olarak mevcut TiO_2 P-25'in içinde yer alan anataz ve rutil kristal oranlarının sırasıyla %80 ve %20 olduğu belirlenmiştir. Çalışmalara göre, bu oranlar

fotokatalitik aktivitenin en optimum düzeyde elde edilmesini sağlamaktadır [108], [109].

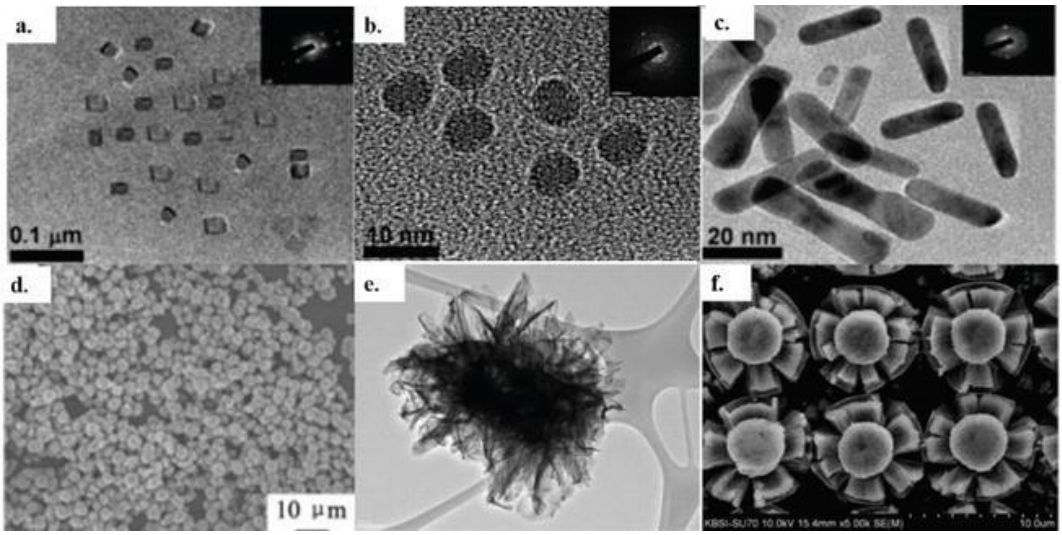
Yapılan kalsinasyon işlemleri, TiO_2 nanopartiküllerinin kristal yapılarını önemli ölçüde etkilemektedir. Min ve ekibinin çalışmasında yapılan XRD analizi, kalsine edilmiş TiO_2 nanopartiküllerinin 300°C'de brokit ve rutil fazlarından, 500°C'de anataz, brokit ve rutil fazlarından, 700°C ve 900°C'de anataz ve rutil fazlarından, 1100°C'de ise yalnızca rutil fazından oluştuğunu ortaya koymuştur. Ayrıca araştırmaya göre kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanı 101,24 m^2/g'dan 3,25 m^2/g'a düşmüştür. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, örnekler kalsinasyon koşullarına göre (sırasıyla işlem görmemiş, 300°C, 500°C, 700°C, 900°C ve 1100°C) HTi-1, HTi-2, HTi-3, HTi-4 ve HTi-5 olarak adlandırılmıştır. Her bir örnek, Toz Kırınımı Standartları Ortak Komitesi'ne (JCPDS kart numaraları: anataz 21-1272, brokit 29-1360, rutil 21-1276) göre sırasıyla 25,3°, 30,8° ve 27,5°'de anataz, brokit ve rutil fazlarına ait karakteristik pikler sergilemiştir.



Şekil 4. 2 TiO_2 Nanopartiküllerinin XRD Desenleri: Farklı Sıcaklıklarda Hazırlanmış Ve Kalsine Edilmiş Halleri [110].

4.2 TiO_2'in Nanoyapılarının Sentez Yöntemleri

Şekil 4.3'te gösterildiği gibi nano titanyum dioksit, nanopartiküller, nanoçubuklar, nanoteller, nanotüpler, nanoküreler, nanoçiçekler ve nanoormanlar gibi çeşitli formlarda mevcuttur [111], [112], [112], [113], [114], [115], [117].



Şekil 4. 3 TiO_2'nin Farklı Formları: (a) Nanoküpler, (b) Nanoküreler, (c) Nanoçubuklar, (d) Nanopartiküller, (e) Nanoçiçekler, (f) Nanoorman [100].

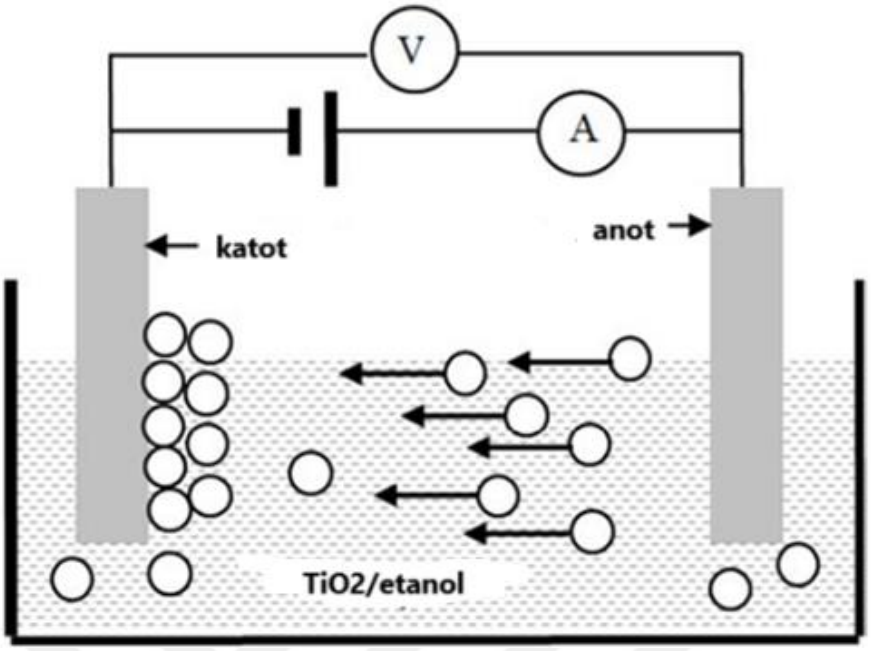
Titanyum dioksit nanopartikülleri farklı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Bunlar arasında biriktirme yöntemi, oksidasyon yöntemi, sonokimyasal ve mikrdalga destekli yöntemi ve hidrotermal yöntemi, sol-jel yöntemi ve elektrokimyasal yöntemler vardır.

4.2.1 Biriktirme Yöntemleri

Biriktirme yöntemleri, genellikle bir vakum odasında malzemelerin buhar halinden katı bir faza yoğunlaştırılarak ince filmler veya kaplamalar oluşturulmasını içerir. Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bu süreçlere kimyasal buhar biriktirme (CVD) denirken, fiziksel buhar biriktirme (PVD) reaksiyon olmadan gerçekleşir. CVD yöntemleri arasında piroliz ve hidroliz gibi teknikler yer alır; bu teknikler, TiO_2 filmleri ve nanopartikülleri sentezlemek için kullanılabilir. Ancak, bu yöntemler genellikle karmaşık ve kaynak açısından yoğundur [117].

Elektroforetik Biriktirme

Elektroforetik biriktirme (EPD), düşük maliyetli olması, film kalınlığını hassas bir şekilde kontrol edebilme yeteneği ve düzensiz yüzeylerle uyumluluğu nedeniyle kaplamalar ve filmler üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir. EPD sürecinde, bir süspansiyondaki yüklü parçacıklar, uygulanan bir DC voltajı altında hareket ederek elektroda doğru ilerler ve homojen bir tabaka oluşturur. Bu işlem, Şekil 4.4'de gösterildiği gibi, yüklü parçacıkların bir süspansiyon ortamında hareket ettirilmesini ve ardından bir alt tabaka üzerine biriktirilmesini içerir [118], [119].



Şekil 4. 4 Elektroforetik Biriktirme Hücresinin Şematik Kurulumu [118].

Biriktirme süreci; voltaj, işlem süresi, çözücü tipi, zeta potansiyeli ve süspansiyondaki yük miktarı gibi parametrelerin ayarlanmasıyla farklı kalınlıklarda filmler elde edilmesini sağlar. Araştırmacılar, titanyum dioksit ince film biriktirme için farklı kombinasyonlar kullanmışlardır; bu filmler biyomedikal uygulamalar, seramik kaplamalar ve boya duyarlı güneş hücreleri gibi alanlarda kullanılmıştır [120], [122], [122]. Nyongesa ve ekibi, su arıtımı uygulamaları için iletken cam alt tabakalara titanyum dioksit ince filmler biriktirmek amacıyla elektroforetik biriktirme yöntemini kullanmışlardır. Çalışmalarında, etanolün yüksek dielektrik sabiti sayesinde daha etkili bir çözücü olduğunu belirlemişlerdir. Ancak suyun, elektroliz etkisi nedeniyle bu süreçte verimli bir çözücü olmadığı belirlenmiştir. Optimal parametreler pH 3, %4 katı yükleme ve 20 V voltaj olarak belirlenmiştir [118].

Sprey Piroliz

Bu biriktirme tekniği, ince dağılımlı gözenekli veya yoğun tozlar ve filmler şeklinde çeşitli ürünlerin üretimini mümkün kılmıştır. Alev sentezi (FS) yoluyla nanopartikül üretimi için ilk reaktörler, 1940'larda füme silika üretimiyle kullanılmaya başlandı. 1971'de G.D. Ulrich, FS yönteminin temel prensiplerini ortaya koydu [123]. Silika ve titanyum dioksit, alev senteziyle üretilen ve patenti

alınan ilk malzemelerdi; zamanla TiO_2, alev aerosol reaktörlerinde en fazla üretilen malzeme haline geldi [124]. Son yıllarda FS tekniğini kullanan araştırmacı sayısında belirgin bir artış gözlemlenmiştir.

Genellikle, Bu yöntem genel olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır: toz sentezi için kullanılan sprey piroliz yöntemi (SPS) ve ince film kaplamalar elde etmek amacıyla uygulanan sprey piroliz biriktirme yöntemi (SPD). İşlem, bir öncül akısının doğrudan bir alevden geçirilmesini içerir ve sprey nozulunun yakınında ek brülörler kullanılarak veya nozula yanıcı maddelerle birlikte hava veya saf oksijen gibi bir oksidan sağlanarak gerçekleştirilebilir. Hem bir nozul hem de bir nebülizatör kullanılabilir, ancak bir nozul kullanılması, sprey damlacık boyutunun nozul ucu çapı, öncül çözeltinin yüzey gerilimi ve viskozitesi ve püskürtmeden önce ve sonra basınç farkı gibi faktörlere bağlı olduğu anlamına gelir [125]. Kozhukharov ve Tchaoushev, haznenin içindeki sıcaklığın hızla artırılmasıyla ultra ince dağıtıcı tozların üretilebileceğini öne sürmüşlerdir. Bu işlem sırasında oluşan katı parçacıklar mekanik stres veya faz geçişleri nedeniyle daha fazla parçalanmaya uğrayabilir [126].

Bu tekniğin temel avantajları arasında, birden fazla püskürtme ve tavlama döngüsü ile istenen kristalliğe sahip tekdüze ve yoğun filmler üretme olanağı ve aynı haznede farklı işlevsel katmanları ardışık olarak biriktirerek eksiksiz çok katmanlı aygıtlar üretme olanağı yer alır [127]. Sprey piroliz yöntemlerinde, nanopartiküller ve ince filmler tek adımlı bir işlemde oluşturulur ve titanyum dioksit nanopartikülleri için genel termal bütçeyi ve üretim maliyetlerini artırabilecek daha fazla saflaştırma veya kapsamlı kurutma ihtiyacını ortadan kaldırır [128]. Ancak, bu yöntemin hassas sıcaklık kontrolüne duyulan ihtiyaç ve ürünlerin düşük sıcaklıktaki allotropik formlarına ulaşmadaki zorluklar gibi bazı sınırlamaları vardır. Büyük ölçekli üretimde, bu sorunların üstesinden gelmek için soğutma sistemleri ve doğru sıcaklık yönetimi esastır.

4.2.2 Oksidasyon Yöntemleri

Bu yöntemler, titanyum metalinin oksitleyiciler kullanılarak oksitlenmesini içerir. Titanyum levhasının %0,5 hidrojen florür çözeltisinde 10 ila 20 V arasında bir voltajla anodize edilmesi, uygulanan voltajın değiştirilmesiyle çapı kontrol edilebilen hizalanmış TiO_2 nanotüplerinin oluşumuna yol açar [129]. Yapılan bir

başka çalışmada, anodize edilen titanyum levhasına oksijen atmosferinde 500 °C sıcaklıkta 6 saat süresince ısıl işlem uygulanarak kristal TiO_2 nanotüplerinin oluşumu sağlanmıştır [130]. Bunun yanı sıra, titanyum metalinin hidrojen peroksit ile doğrudan oksidasyonu sonucunda TiO_2 nanorodlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu yöntemle TiO_2, temizlenmiş bir titanyum metal plakasının 353 K sıcaklıkta 72 saat boyunca %30'luk hidrojen peroksit çözeltisine yerleştirilmesiyle elde edilebilir [131]. Kristal TiO_2 oluşumu, çözünme-çökelme mekanizmasıyla gerçekleşir ve bu faz, NaX ($X = F^-, Cl^-, SO_4^{2-}$) inorganik tuzlarının eklenmesiyle kontrol edilebilir. Na_2SO_4 ve NaF eklenmesi anataz fazının oluşumuna neden olurken, rutil faza ihtiyaç duyulduğunda çökelme sırasında NaCl eklenebilir [132].

Aseton, saf oksijen ve oksijen-argon karışımı, titanyum metalinin oksidasyonu için oksijen kaynakları olarak kullanılabilir. Aseton, iyi bir oksijen kaynağıdır ve yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında, iyi hizalanmış ve oldukça yoğun nanorodların oluşumunu sağlar. Saf oksijen veya oksijen-argon karışımı kullanıldığında ise kristal tanecikli filmler elde edilir ve nanopartiküllerin morfolojisi, oksijen ve titanyumun difüzyon rekabetiyle kontrol edilebilir [133]

4.2.3. Sonokimyasal ve mikrodalga destekli yöntemleri

Sonokimyasal yöntem, titanyum tetraisopropoksitin (TTIP) etanol-su karışımında veya sadece saf su ultrasonik radyasyona maruz bırakılmasıyla hidroliz edilerek yüksek fotoaktiviteye sahip TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi için kullanılmıştır [134]. Sonokimya, sıvı ortamda kabarcıkların meydana gelmesi, çökmesi ve büyümesi olayı olarak bilinen akustik kavitasyondan türetilir. Kavitasyonel çökme sonucunda yaklaşık 5000 K sıcaklık ve 1000 atm basınç oluşur [129].

Mikrodalga destekli yöntemlerde, frekansları 0.3 ile 300 GHz arasında değişen ve dalga boyları 1 mm ile 1 m arasında olan elektromanyetik dalgalar kullanılır. Zhu ve Chen'e göre [132], mikrodalga ısınması, iki ana mekanizma ile sağlanır: dipolar polarizasyon ve iyonik iletim. Mikrodalgalar, özellikle polar moleküller veya iletken iyonlar gibi hareketli elektrik yüklerine sahip malzemeleri ısıtma kapasitesine sahiptir. Mikrodalgada, polar moleküller hızla değişen alternatif elektrik alanına uyum sağlamaya çalışırken moleküllerin dönmesi, sürtünmesi ve çarpışması sonucu ısı oluşur. Çözelti içinde iyonlar varsa, elektrik alanının yönüne

göre sürekli hareket ederler ve sürtünme ile çarpışmalar nedeniyle yerel sıcaklık artışına yol açarlar [134].

Mikrodalga radyasyonları, farklı TiO_2 nanomalzemelerin üretilmesinde kullanılabilir [135]. Endüstriyel uygulamalarda, bu yöntemin hızlı ısı transferi ve seçici ısınma gibi avantajları bulunmaktadır. Mikrodalga yöntemi, numune içinde enerjinin homojen dağılımını sağlayarak, deneysel parametrelerin daha etkin bir şekilde kontrol edilmesine ve yüksek tekrarlanabilirlik elde edilmesine olanak tanır. Kolloidal TiO2 nanopartikülleri, geleneksel yüksek sıcaklıklarda (~195°C) yapılan uzun süreli hidroliz yöntemlerine kıyasla (birkaç saat süren) daha kısa sürelerde (5-60 dakika arasında) hazırlanabilir [136]. Bu yöntemle, çapları 8-12 nm ve uzunlukları 200-1000 nm arasında değişen açık uçlu ve çok duvarlı TiO_2 nanotüpleri üretilmiştir [132]. Baldassari ve arkadaşları , seyreltilmiş asidik su ortamında titanyum tetrahlorür ($TiCl_4$) kullanarak mikrodalga destekli hidrolizle anatase fazında TiO_2 nanopartikülleri üretmiştir. 30 dakikada neredeyse tamamen kristalleşmiş bir ürün elde etmişlerdir ve H_2SO_4 kullanarak sadece anatase fazını elde etmişlerdir, çünkü sülfat brookite kristalleşmesini engellemiştir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda (100-160°C) ve sürelerde (5-120 dk) $TiCl_4$ ile rutile fazında TiO_2 nanopartikülleri de üretmişlerdir. Nanopartiküllerin morfolojisi ve boyutu, mikrodalga gücü, reaksiyon süresi, reaktör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ile değiştirilebilir [137].

4.2.4. Hidro/Solvotermal Yöntemleri

Solvotermal ve hidrotermal olmak üzere iki benzer süreç vardır. Hidrotermal yöntem, bir maddenin sulu çözeltisi aracılığıyla yüksek buhar basıncı ve yüksek sıcaklık altında kristalleştirilmesi işlemidir [138]. Genellikle, normal sıcaklık (100°C) ve basınç (<1 atm) altında çözünmeyen maddelerin kristal sentezi veya kristal büyümesi olarak tanımlanır. Bu işlem, kontrollü basınç ve sıcaklık altında otoklavlarda yapılır ve organik veya suyun çözeltilerin kaynama noktasının üzerinde sıcaklıkların kullanılmasına imkan tanır. Hidrotermal sentez, çözücünün kaynama noktasının üzerinde ve bar basıncının üstündeki bir çözeltide gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında, solvotermal yöntem, sulu olmayan çözücüler kullanarak TiO2'nin özellikleri üzerinde daha etkili bir kontrol sağlar. Ayrıca, daha yüksek

kaynama noktası olan çözücüler kullanılarak sıcaklık daha yüksek seviyelere çıkarılabilir [139], [140].

Hidrotermal yöntem, sıcaklık ve basıncı artırarak suyun temel özelliklerinin ve dolayısıyla çözücü olarak kapasitesinin değişmesini avantaj haline getirir. İyon ürünü yoğunluğu, ısıl iletkenlik, viskozite, ısı kapasitesi ve dielektrik sabiti gibi önemli özellikler, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak büyük ölçüde değişir ve sentez parametreleri ayarlanarak istenen çözücü özellikleri elde edilebilir. Feng ve arkadaşları, 160°C'de 2 saat boyunca sodyum klorürle doymuş titanyum tetrachlorür çözeltisini işleyerek TiO_2 nanorodları üretmiştir [141]. Kim ve ekibi, Solvotermal yöntemiyle yüzey aktif maddeler kullanılmadan yüksek kaliteli TiO_2 üretmişlerdir [142].



Şekil 4. 5 Hidrotermal Yöntemle TiO_2 Tozunun Sentez Sürecinin Şeması [143]

Hidrotermal yöntemin avantajları, TiO_2 nanotüplerin morfolojisini elde etmenin kolay olması, sentez yönteminde yapılacak değişikliklerle nanotüplerin özelliklerinin iyileştirilebilmesi ve çeşitli uygulamalar için uygun bir yöntem olmasıdır. Ancak, dezavantajları arasında uzun sentez süresi, yüksek konsantrasyonda NaOH çözeltisine ihtiyaç duyulması (bu da TiO_2 nanotüplerinin NaOH ile kontamine olmasına yol açar) ve nanotüplerin çapını hassas bir şekilde kontrol etmenin zorluğu yer alır [51]. Ayrıca, hidrotermal yöntem, ekipman maliyetinin yüksek olması ve kristallerin büyüme süreci sırasında izlenememesi gibi dezavantajlara sahiptir. Hidrotermal sentez, sadece sıvı ve buhar arasındaki farkların ortadan kalktığı kritik noktaların üzerinde, yani süperkritik koşullarda gerçekleştirilebilir. Hidrotermal yöntem, alkali konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişir. Sıcaklık, nanopartiküllerin çekirdeklenmesini ve kristal büyümesini teşvik etmek için kritik bir rol oynar. Genel olarak, sıcaklık arttıkça nanotüplerin, uzunluğu, kristallik derecesi ve verimi

de yükselir; bu optimal sıcaklık aralığı ise genellikle 100-200°C arasında bulunur.. Hidrotermal süre uzadıkça verim de artar, ancak çok uzun süreler nanotüplerin nanofiberlere dönüşmesi gibi morfolojik değişikliklere neden olabilir [144], [145].

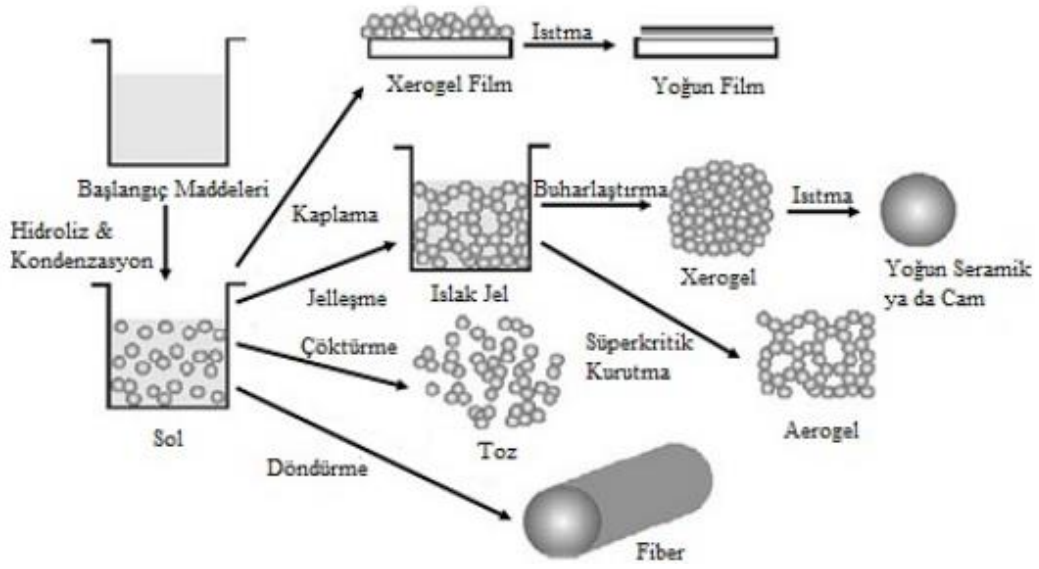
Solvotermal yöntem, TiO_2 nanopartiküllerinin kristallik, şekil, boyut ve dağılım özelliklerini hidrotermal yönteme göre daha iyi kontrol edebilir. Bu özellikler, titanyum öncü maddeleri, aktif maddelerin eklenmesi, kullanılan çözücü, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin düzenlenmesiyle elde edilebilir [146].

Solvotermal yöntemde organik çözücülerin kullanılması, düşük dielektrik katsayısına sahip olmaları ve iyonik türlerden arınmış olmaları nedeniyle yabancı anyon içermeyen bir ürün elde edilmesine olarak tanır [147].

4.2.5. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel işlemi, farklı mühendisliği alanında yaygın olarak kullanılan bir ıslak kimyasal tekniktir. Bu yöntem, öncü bir çözeltinin, su ile tetiklenen polimerizasyon reaksiyonları ile inorganik bir katıya dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Hidroliz, bir sıvı içinde koloidal parçacıkların dağılımı olan sol oluşumuna yol açarken, kondensasyon ise bir jel oluşumunu sağlar. Yukarıda bahsedilen yöntemlerle karşılaştırıldığında, sol-jel işlemi, düşük işlem sıcaklıkları (<100°C) ve moleküler düzeyde kompozisyon homojenliği sağlaması nedeniyle inorganik ve organik-inorganik hibrit nanomalzemelerin sentezi ve hazırlanması için mümkündür. Ayrıca, sol-jel yöntemiyle parçacık boyutu ve şekli kolayca kontrol edilebilir [148], [149].

Sol-jel yöntemi, ince ve küresel, homojen boyutlu tozlar üretir ve TiO_2 malzemelerinin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Genellikle titanyum (IV) alkoksitlerin asit katalizli bir adımıyla İlerleyiş gösterir [150]. Sol-jel yönteminin en çekici özelliklerinden biri, elde edilen malzemenin lif, film veya tek dağılımlı toz gibi istenilen formda şekillendirilebilmesidir. Nihai morfolojinin kontrolü için sol-jel işleminde farklı adımlar ve koşullar uygulanır ve bu süreç bir dizi aşamadan geçer [151].



Şekil 4. 6 Ürünün Nihai Morfolojisini Kontrol Etmek İçin Çeşitli Sol-Jel İşlem Adımları [152]

Tipik öncüller, metal oksitleri ve metal klorürleri içerir. Bir metal alkoksit, M─O─R bağından meydana gelir; burada M metali, O oksijeni ve R alkil grubunu simgeler. M─O bağındaki kutuplanma, bu bağın nükleofilik saldırılara karşı hassas hale gelmesine yol açar. Su varlığında, alkoksit, alkoksi gruplarının (OR) suyun sağladığı hidroksil gruplarıyla yer değiştirdiği nükleofilik bir ikame reaksiyonuna girer ve bu işlem hidroliz olarak bilinir. [153].

Kimya, hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları, hem polimerik hem de partikül bazlı titanyum solüsyonlarını elde etmek için aşağdaki reaksiyonlarda belirlenmektedir:

$$TiOR+mH_2O \rightarrow Ti(OR)_{4-n}(OH)_n+nROH \quad (3.1)$$

$$Ti–OH+OR–Ti \rightarrow Ti–O–Ti+ROH \quad (3.2)$$

$$Ti–OH+OH–Ti \rightarrow Ti–O–Ti+H_2O \quad (3.3)$$

Sol-jel sürecinde kullanılan metal alkoksitler genellikle oldukça reaktiftir, bu nedenle istenen özelliklere sahip sol ve jeller elde edebilmek için reaktivitenin kontrol altına alınması gerekir. Bu, karboksilik asitler veya diğer kompleks ligandlar gibi şelatlayıcı modifiye edici maddelerin eklenmesiyle sağlanabilir [154]. Bu modifiye ediciler, alkoksitlerle reaksiyona girerek, hidroliz-kondensasyon sürecini daha iyi kontrol etmeye olanak tanıyan yeni moleküler

öncüller oluşturur. Bu yeni yöntemler, reaktiviteyi ve fonksiyonelliği düşürür, kondensasyonu engeller ve daha küçük bileşiklerin oluşmasına neden olur [155].

Sol-jel yönteminin birçok avantajı bulunmaktadır :

- hazırlık sırasında düşük sıcaklıkların kullanılması,
- parçacık boyutu, şekli ve özelliklerinin kolay ve etkili bir şekilde kontrol edilmesi,
- hammaddelerden elde edilen daha iyi homojenlik,
- başlangıç materyallerinden daha yüksek saflık ve uygun prosedür seçimiyle (titanyum alkoksitler Titanyum izopropoksit gibi; TTIP, titanyum(IV) n-bütoksit; TNBT, vb.) malzemenin yapısının ve özelliklerinin tasarlanabilmesi [155], [156]

4.2.5.1 TiO_2'nin Özelliklerini Etkileyen Sol-Jel Proses Parametreleri

Sol-jel işlemiyle üretilen TiO_2 parçacıklarının boyutunu ve özelliklerini etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. İstenilen özelliklere sahip TiO_2 parçacıkları elde etmek için, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını etkileyen bu parametrelerin dikkatlice kontrol edilmesi gereklidir. Bazı parametrelerin diğerlerine göre daha fazla öneme sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu parametreler arasında pH, katalizörün doğası ve konsantrasyonu, su/prosedür mol oranı, reaksiyon sıcaklığı, prosedür tipi, çözücü türü ve prosedürün türü yer almaktadır [157], [158].

- **prosedür tipi**

Sol-jel yönteminde TiO_2 üretimi için kullanılan prosedür madde seçimi, parçacık boyutu, morfoloji, kristallik, yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi özellikleri doğrudan etkiler. Titanyum izopropoksit (TTIP) ve titanyum bütoksit (TNBT) gibi titanyum alkoksitler, yaygın olarak tercih edilen prosedürlerdir. Bu alkoksitlerdeki alkil grupları, elektron çeken grupların reaktiviteyi artırmasıyla hidroliz tepkimesini etkiler. Yapılan çalışmalar, prosedür madde tipi, konsantrasyonu ve reaksiyon koşullarının TiO_2'nin nihai özelliklerini kontrol etmekte önemli bir rol oynadığını göstermektedir [159], [160]. Secundino-Sánchez ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada TNBT ve TTIP öncülleri kullanılarak titanyum dioksit nanofiberler elde edilmiştir; TTIP kullanılan örneklerde çap %46, TNBT kullanılan örneklerde ise %56 oranında azalmıştır. TTIP prosedür ile hazırlanan fiberler daha küçük kristal boyutu ve daha büyük yüzey alanına sahipken, TNBT ile hazırlanan örnekler daha küçük bant aralığı enerjisi göstermiştir. Her iki prosedür de homojen

fiberler, daha küçük çap ve daha iyi boyut dağılımı sağlamıştır [161]. Jeanina Pandele-Cusu ve arkadaşlarının çalışmasında, farklı alkoksitlerden (Titanyum (IV) etoksit, titanyum (IV) izopropoksit ve titanyum (IV) bütoksit) başlanan sol-jel, mikrodalga destekli sol-jel ve hidrotermal yöntemlerle nanoyapılı TiO2 tozları elde edilmiştir. TiO_2 örneklerinin metil oranjın fotokatalitik bozunması üzerindeki aktivitesi incelenmiş ve en yüksek bozunma verimi (%99) sol-jel yöntemi kullanılarak TNBT ile elde edilen örnek olan ortaya çıkmıştır [162]. Genel olarak, uygun prosedür madde ve konsantrasyonunun seçilmesi, sol-jel sürecinin daha iyi kontrol edilmesine olanak tanır ve TiO_2'nin istenen özelliklere sahip olacak şekilde üretilmesini sağlar.

- **Eklenen solvent (çözücü) tipi**

Sol-jel yönteminde solventin temel işlevi, titanyum alkoksiti etkili bir şekilde çözmek ve çözeltideki aktif bileşenleri homojen bir şekilde dağıtmaktır [163]. Bu, daha dengeli bir hidroliz sağlarken, ürünün aglomerasyonunu da önlemeye yardımcı olur. Seçilen solventin türü, hidroliz hızını, kristal yapıyı ve morfolojiyi etkileyerek TiO_2'nin nihai özelliklerini belirler. Genellikle metanol, etanol, propanol ve butanol gibi çeşitli solventler kullanılır. Solventin buharlaşması, özellikle ısı uygulandığında, kristalizasyon sürecinde önemli bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak, uygun solvent seçimi, istenilen kristal faz ve şekil özelliklerine sahip TiO_2 malzemelerinin üretimi için kritik bir unsurdur [164], [165], [167],[167], [169].

- **Hidroliz reaksiyonu**

Hidroliz reaksiyonu, genellikle ayarlanmış pH'li suyun öncül ve solvent karışımına damla damla eklenmesiyle gerçekleşir. Su, hidroliz için gereklidir ve asit düzenleyicileri sol-jel sürecinde katalizör görevi görerek hem hidroliz hem de polimerizasyon reaksiyonlarını etkiler [169]. yaygın olarak kullanılan asitlik düzenleyiciler hidroklorik, nitrik, sülfürik, Sodyum klorür ve sodyum hidroksit de hidroliz-yoğunlaşma oranını karşılıklı olarak düzenleyebilir. Ek olarak aşırı su veya prosedür kullanımı, daha büyük parçacık boyutlarına ve aglomerasyona yol açarak fotokatalitik etkinliği azaltabilir [170], [172], [173], [174], [175], [176].

Hidroliz reaksiyonunun hızı ve kapsamı, asit türünün seçimi ve su miktarının kontrolü ile etkili bir şekilde düzenlenebilir [173]. Araştırmalarda, düşük pH

değerlerinin ve orta düzeyde su kullanımının, kristalleşmiş TiO_2 elde etmek için önemli olduğu vurgulanmaktadır. Düşük pH seviyelerinde (1-3) iyi kristalize olmuş TiO_2 elde edilebilir ve kullanılan asit türü TiO_2'nin özelliklerini etkileyebilir. Ayrıca, aşırı asidik koşullar altında hidroliz daha hızlı gerçekleşir ve daha yoğun TiO_2 jelleri üretilir [174], [175]. kullanılan asit düzenleyicisinin türü, dozu, su miktarı ve enjeksiyon hızı, hidroliz-kondensasyon reaksiyonunun hızını ve tamamlanma derecesini etkileyerek TiO_2 jellerinin çeşitli özelliklerine yol açar [176]. Bu nedenle, aynı süreçle hazırlanan TiO_2 tozları veya ince filmler, morfolojileri ve optik özellikleri açısından farklılık gösterebilir. Genel olarak, düşük pH (yaklaşık 1–3), orta düzeyde su- prosedür oranı (mol oranı 2 ila 4 arasında değişir) ve yavaş enjeksiyon hızı (damla damla), hidroliz-kondensasyon sürecini yavaşlatarak istenilen jelin oluşumuna, nano TiO_2 parçacık boyutlarına ve fotokatalitik etkinliğe katkı sağlar. Ancak, uygun deneysel protokolün seçimi genelleştirilemez ve pratik ihtiyaçlar doğrultusunda analiz edilmelidir [181], [182], [179].

- **Sol-Jelde Sıcaklığı**

Sol-jel yönteminde sıcaklık, TiO_2 nanopartiküllerinin özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynar. Vorkapic ve Matsoukas, hidroliz sıcaklığının parçacık boyutuna etkisini incelemiş ve 0-50°C arasında sıcaklık değişimlerinin, düşük sıcaklıklarda daha büyük parçacık oluşumuna neden olduğunu bulmuşlardır. Sıcaklık arttıkça, parçacık boyutları küçülmüş ve 25-50°C aralığında en düşük boyuta ulaşmıştır. Yüksek sıcaklık, kolloidin termal enerjisini artırarak çözücünün viskozitesini ve dielektrik sabitini düşürmüş, bu da daha büyük parçacıkların oluşmasına neden olmuştur [180].

- **Kimyasallar eklenme sırası**

TiO_2 sol-jel hazırlığında, kimyasalların eklenme sırası, elde edilen malzemenin özelliklerini ve performansını büyük ölçüde etkiler. Bu sıralama, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızı ve dengesi, sol-jelin stabilitesi, kolloidal davranışı ve oluşan TiO_2'nin yüzey alanı gibi faktörleri şekillendirir [181]. Örneğin, suyun asitten önce eklenmesi daha büyük parçacıkların oluşumuna yol açarken, asidin önce eklenmesi daha küçük parçacıklar üretir. Çünkü asit, öncül maddenin

hidrolizini yavaşlatarak aşırı hidrolizi önler ve daha küçük jel parçacıkları oluşturrmaktadır [182].

- **Yaşlanma süreci**

Yaşlanma süreci, diğer adıyla olgunlaşma, TiO_2 sol-jel hazırlığının son adımıdır ve son ürünü çeşitli açılardan etkileyebilir. İlk olarak, yaşlanma, TiO_2 parçacıkları arasında daha fazla çapraz bağlanma sağlayarak sol-jelin stabilitesini ve mekanik dayanıklılığını artıran öncül moleküllerin hidrolizi ve yoğunlaşmasını teşvik eder [183]. Daha sonra, yaşlanma Ostwald olgunlaşması yoluyla TiO_2 parçacıklarının boyutunu ve morfolojisini etkileyebilir, bu da daha küçük parçacıkların çözülmesine, büyük parçacıkların büyümesine neden olarak ortalama parçacık boyutunu artırır. Ek olarak yaşlanma TiO_2 parçacıklarının yüzey kimyasını değiştirerek onları daha hidrofobik hale getirir ve hidrofobik yüzeylere yapışmayı iyileştirir [184], [185]. Yaşlanma süresi ve sıcaklığının kontrolü, elde edilen sol-jelin istenen uygulama için optimize edilmesini sağlamaktadır.

Yaşlanma süreci, TiO_2 sol-jelinin termal kararlılığını, yüzey alanını ve fotokatalitik aktivitesini etkileyebilir. Uzun yaşlanma süreleri, parçacık agregasyonuna ve yüzey alanında azalmaya neden olabilir [5]. Uzun süreli yaşlanma, daha küçük TiO_2 nanoparçacıkları oluştururken, yüzey hidroksil gruplarını artırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirir [158]. Yaşlanma süresi, kullanılan kimyasallara ve sıcaklığa bağlı olarak değişir; ısı işlemi bu süreyi kısaltabilir, ancak ürün özelliklerini etkileyebilir [186]. Düşük sıcaklıkta saklama, aşırı yaşlanmayı önlemek için etkili bir yöntemdir [187].

4.2.6. Elektrokimyasal Anodizasyon

Elektro-anodizasyon, metal yüzeylerinde oksit tabakası yapmak için kullanılan bir elektrolitik işlemdir. Bu işlem sırasında metal, anot olarak işlev görerek bir elektrik devresinin parçası haline gelir ve yüzeyin mikroskobik dokusu ile metalin yüzeye yakın kristal yapısını değiştirir. Anodizasyon, metal yüzeylerini oksidasyon, aşınma ve korozyona karşı koruma sağlamak amacıyla endüstride yaygın bir şekilde kullanılır. 1990'ların başında yapılan araştırmalar, anodizasyon koşullarının değiştirilmesiyle nanoporlu yapılar elde edilebileceğini ortaya koymuştur. Alüminyum ve titanyum, nanoporlu yapılar oluşturmak için anodize edilebilen metaller arasında yer alır [188]. Anodizasyon sürecinde kullanılan elektrolit, oksit

tabakasının büyüme hızının çözünme hızından daha yüksek olduğu durumlarda seçilir [189]. İşlem sırasında metal, pozitif terminalde elektron kaybeder ve yüzeydeki iyonlar, su ile reaksiyona girerek yoğun bir oksit tabakası oluşturur. Anodizasyon sırasında üç temel reaksiyon meydana gelebilir: metal iyonları çözünerek metalin korozyona uğraması, kompakt bir oksit tabakası oluşması veya nanoporlu yapının meydana gelmesidir.

Titanyum dioksit nanotüpleri (TNT) oluşturmak için florür içeren elektrolit çözeltileri kullanılır. Bu süreçte, hem oksit tabakası oluşumu hem de çözünme aynı anda gerçekleşir. Florür iyonları, titanyum iyonlarıyla birleşerek suda çözünebilen kompleksler oluşturur ve bu durum, nanotüp oluşumunu teşvik eder [189], [190].

5
TiO_2'NİN FOTOKATALİTİK VERİMLİLİĞİNİN Nd KATKILANMASI İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

TiO_2 fotokatalizörü, yalnızca 385 nm ve altındaki dalga boylarına sahip UV ışığı altında etkinlik göstermektedir. Görünür ışığın dalga boylarının 380-780 nm aralığında olduğu genel olarak bilinmektedir. Bir TiO_2 nano fotokatalizörü, UV ışığın yalnızca çok küçük bir kısmını, özellikle 380-420 nm arasındaki spektral bölgede, kullanabilmektedir. Ayrıca, TiO_2 nanopartiküllerinde yüzeydeki (e^-) elektronlar ile (h^+) deliklerinin kolayca yeniden birleşmesi, fotokatalitik yeteneğin azalmasına ve reaksiyon hızının yavaşlamasına yol açmaktadır. Bu durum, TiO_2 nano fotokatalizörünün atık su arıtma kapasitesini olumsuz etkileyebilmektedir [88].

Son yıllarda, TiO_2'nin spektral duyarlılığını görünür ışık aralığına genişletmek ve fotokatalitik etkinliğini artırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Doping ve katkılama yöntemi bu yöntemlerden biridir. Örneğin, TiO_2 nano fotokatalizörünün yüzeyine metal parçacıklarının birikmesi, fotojenerasyon taşıyıcılarının ayrışma etkinliğini artırarak spektrum tepki aralığını genişletmiş[54]. Bunun yanı sıra, TiO_2'nin özgül yüzey alanının artırılması da fotokatalitik reaksiyon hızını önemli ölçüde iyileştirebilmektedir [191]. Özellikle organik kirleticilerin görünür ışık altında bozunma potansiyelini artırmak için yapılan modifikasyonlar, bu alandaki en başarılı tekniklerden biri olarak öne çıkmaktadır.

Nadir toprak elementleriyle, özellikle La, Er, Y, Eu gibi lantanit ailesiyle yapılan doping çalışmaları yeni bir ilgi alanı haline gelmiştir. Bu nadir toprak metallerinden, lantanitler grubunda yer alan Neodimyum (Nd) elementi, çeşitli organik kirleticilerle adsorpsiyon kompleksleri oluşturur ve boyaların renkli kısımlarını parçalama yeteneğine sahiptir.

TiO_2'nin fotokatalitik etkinliğini artırmada büyük ilgi görmüş ve bu elementler etkili katkı maddeleri olarak değerlendirilmiştir. Özellikle neodimyum (Nd),

lantanitler grubunun f-blok elementlerinden biri olup, atom numarası 60, atom ağırlığı 144.24'tür. Genellikle 2^+ ve 3^+ oksidasyon durumlarına sahiptir. 1020°C'de eriyen, 3074°C'de kaynayan ve 7.00 g/cm³ yoğunluğunda olan nadir toprak geçiş elementlerinden biridir ve Nd^{3+} sembolüyle gösterilir [192]. bu çalışmada, kirleticilerin giderimi amacıyla Nd katkılı TiO_2 kullanılmıştır. Ayrıca, Nd'nin iyonik yarıçapı 0,111 nm, diğer nadir toprak elementlerine göre daha büyükken, TiO_2'nin Ti^{4+} iyonik yarıçapı ise 0,074 nm'dir. Bu fark nedeniyle, Nd^{3+} iyonlarının TiO_2 kafesine girmesi oldukça zordur. Bunun yerine, Nd yüzeye yapışarak yüzey alanını artırır ve aynı zamanda TiO_2'nin elektronik yapısında değişikliklere yol açar.

Yapılan bazı çalışmalarda, Nd ile TiO_2'nin katkılanması sırasında Nd_2O_3 oluşumu gözlemlenmiştir. bu durumda Nd^{3+} iyonlarının f-f elektron geçişleri üzerindeki etkisine katılımı, TiO_2'nin iletim bandı (CB) altında Nd 4f elektronları tarafından yeni bir en düşük işgal edilmemiş moleküler orbitalin oluştuğunu kanıtlamıştır. Bu olay, TiO_2'nin çıplak halindeki Ti 3d yerine, O 2p'den Nd 4f'ye absorpsiyon geçişlerinin gerçekleşmesine olanak sağlayarak görünür bölgede absorpsiyonu önemli ölçüde güçlendirebilir. Bu modifikasyon, yük ayrışmasını artırarak elektron-delik rekombinasyon oranını azaltır ve böylece fotokatalizörün hem görünür hem de UV ışık altındaki etkinliğini önemli ölçüde iyileştirir [8], [193]. Ayrıca, gözenekli yapısı önemli bir yüzey alanına katkıda bulunarak, büyük adsorpsiyon kapasitesinin ve kirletici moleküllerin hızlı hareketliliğinin artmasını sağlar [194].

6
KİNETİK

6.1 Fotodegradasyon kinetiği

Reaksiyon kinetiği, reaksiyonda yer alan maddelerin ve oluşan ürünlerin konsantrasyon değişimlerini açıklar. Işık altında gerçekleşen reaksiyonlar için ise fotodegradasyon kinetiği kullanılır. Reaksiyon hızını ölçerken, en kolay şekilde konsantrasyon farkı tespit edilebilen maddeler seçilir. Kimyasal reaksiyonlarda hız, reaksiyona giren maddelerin ya da ürünlerin molar değişimi ile doğru orantılı olarak gerçekleşir. Bu süreçte, atomlar birbirleriyle çarpışarak bir veya birden fazla ürün oluşturur.

Bir reaksiyonun hızı, giren maddelerin özelliklerine, sıcaklığa ve konsantrasyonlarına bağlı olarak değişir. Heterojen reaksiyonlarda, reaksiyonun gerçekleşeceği yüzey önemli bir rol oynar. Bu nedenle, reaksiyon hızının, reaktanların basıncına, derişimine, yüzey alanına ve yüzeyin durumuna bağlı olduğu söylenebilir [195].

Kimyasal reaksiyonların hızını ve adsorpsiyon süreçlerini anlamak, heterojen kataliz ve fotokataliz gibi alanlarda önemli bir yer tutar. Bu süreçlerin modellenmesi için geliştirilen çeşitli teorilerden ikisi, Langmuir-Hinshelwood ve Langmuir-Isotherm modelleridir. Her iki model, yüzey reaksiyonlarını ve adsorpsiyon dinamiklerini anlamada önemli araçlar sunar ve bu nedenle fotokataliz ve yüzey kimyası gibi alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir.

6.2 Langmuir-Hinshelwood Modeli

Langmuir-Hinshelwood modeli (L-H), heterojen kataliz süreçlerinde, reaktanların yüzeyde adsorbe olduktan sonra reaksiyona girdiği varsayımı üzerine kuruludur. Bu model, reaksiyon hızının adsorbe olmuş reaktanların konsantrasyonlarının etkileşimiyle orantılı olduğunu öne sürer. Model, adsorpsiyon ve reaksiyon süreçlerinin aynı anda nasıl gerçekleştiğini açıklamaya yönelik güçlü bir yaklaşımdır ve özellikle fotokatalitik reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılır [195].

Langmuir-Hinshelwood modelinin birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hızları, bu etkileşimlerin hızını nasıl etkilediğine dair farklı yaklaşımlar sunar;

6.2.1 Birinci Dereceden Langmuir-Hinshelwood Kinetiği

Birinci dereceden Langmuir-Hinshelwood kinetiği, reaksiyon hızının yalnızca tek bir reaktanın konsantrasyonuna bağlı olduğu ve reaksiyonun ilk dereceden gerçekleştiği durumları açıklar. Yani, reaksiyon hızının reaktanların yüzeydeki adsorbe olmuş konsantrasyonunun birinci dereceden bir fonksiyonu olduğu kabul edilir. Langmuir-Hinshelwood modelinde birinci dereceden kinetik, genellikle şu şekilde ifade edilir:

$$\mathrm{r} = \frac{k.Ka.[A]}{1+\ ka.[A]} \tag{6.1}$$

Burada:

- r reaksiyon hızı,
- k reaksiyon sabiti,
- Ka adsorpsiyon sabiti,
- [A] reaksiyona giren madde (A)'nın konsantrasyonu.

Bu modelde, reaksiyon hızı, [A] konsantrasyonu arttıkça lineer olarak artar ancak bir noktadan sonra doygunluğa ulaşır ve hız daha fazla artmaz. Bu, adsorpsiyonun sınırlı bir kapasiteye sahip olduğunu gösterir [196].

6.2.2. İkinci Dereceden Langmuir-Hinshelwood Kinetiği

İkinci dereceden Langmuir-Hinshelwood kinetiği, reaksiyon hızının iki reaktanın konsantrasyonlarına veya bir reaktanın konsantrasyonunun karesine bağlı olduğu durumları açıklar. Bu, iki farklı reaktan arasındaki etkileşimlerin hız üzerinde daha güçlü bir etkisi olduğu ve reaksiyonun ikinci dereceden gerçekleştiği anlamına gelir. ikinci dereceden Langmuir-Hinshelwood kinetiği şu şekilde ifade edilebilir:

$$r = \frac{k.Ka.[A].[B]}{(1+Ka.[A]).(1+Kb.[B])} \tag{6.2}$$

Burada:

- [A] ve [B], reaksiyona giren iki farklı madde (A ve B)'nin konsantrasyonları,

- Kb, B maddesinin adsorpsiyon sabiti.

Bu modelde, hem A hem de B reaktanlarının konsantrasyonları, reaksiyon hızını artırmak için birlikte etkileşir. Reaksiyonun hızının, her iki reaktanın konsantrasyonlarının ürününe bağlı olduğu ve her iki adsorpsiyonun da sınırlandığı belirtilir [197].

6.3 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, moleküllerin bir yüzeye adsorpsiyon sürecini açıklayan temel bir modeldir. Yüzeydeki her aktif bölgenin yalnızca bir moleküle bağlanabileceği ve adsorpsiyonun bir monokatman oluşturduğu belirli varsayımlara dayanır. Bu model genellikle birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiğiyle ilişkilendirilir. Langmuir izoterminde q_m, belirli sıcaklık ve basınç koşulları altında bir yüzeye adsorbe edilebilen en yüksek madde miktarını temsil eden maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirtir. Genellikle mg/g veya mmol/g gibi birimlerle ölçülen q_m, bir adsorpsiyon sürecinin etkinliğini değerlendirmek için önemli bir parametredir [198], [199].

Langmuir İzotermi Denkleminde qm:

Langmuir adsorpsiyon izotermi şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot c_e}{1 + k_L c_e} \tag{6.3}$$

Burada:

- q_e: Adsorplanan maddenin denge miktarı (mg/g),
- q_m: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
- k_L: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg veya L/mmol, yüzey ile adsorbatın afinitesini ifade eder),
- c_e: Çözelti fazındaki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L veya mmol/L).

qm'nin Anlamı:

1. Yüzeyin Kapasitesi: qm, adsorpsiyon yüzeyinin tamamen dolduğu durumda adsorplanabilecek maksimum madde miktarını temsil eder. Bu değer, yüzey alanı, gözenek yapısı ve yüzeydeki aktif bölgelerin sayısı gibi fiziksel özelliklere bağlıdır.

2. Adsorpsiyon Performansı: Daha yüksek qm değerleri, bir adsorbentin daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir ve bu, adsorpsiyon uygulamaları için önemli bir özelliktir.
3. Kapasitenin Belirlenmesi: qm, adsorpsiyon sistemlerinin değerlendirilmesinde temel bir ölçüt olarak kullanılır, özellikle farklı adsorbanların karşılaştırılması için.

qm ve Reaksiyon Kinetiği:

- qm, yalnızca adsorpsiyon kapasitesini belirler ve kinetik hızla doğrudan ilişkili değildir. Ancak, adsorpsiyon kinetiği deneylerinde qm değerine ulaşılması zaman alabilir ve kinetik modeller (örneğin, birinci veya ikinci dereceden kinetikler) qm'ye ulaşma hızını açıklar.
- Reaktant konsantrasyonu arttıkça, qe değeri qm'ye yaklaşır ve yüzey doygunluğuna ulaşır.

qm, adsorpsiyon performansını belirlemek için önemli bir parametredir ve adsorbanın kapasitesini anlamaya yardımcı olur. Farklı adsorbanlar ve adsorbatlar için bu değerin belirlenmesi, uygulamalarda (örneğin, su arıtımı, boya giderimi) en uygun malzemenin seçilmesine katkıda bulunur.
qm, Langmuir izoterminde bir sabit olduğundan, birinci ya da ikinci dereceden kinetik kavramlarına doğrudan bağlı değildir. Ancak, adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmalarını açıklayan birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller, qm'yi dolaylı olarak etkileyebilir. Kinetik modeller, adsorpsiyon sürecinin hızını ve mekanizmasını tanımlar. qm, bu modellerin sonunda sistemin yüzey doygunluğuna ulaştığı noktadaki maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil eder. Aşağıda, birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin qm ile ilişkisini açıklanıyor.

6.3.1 Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği:

Birinci dereceden kinetik, adsorpsiyonun hızıyla yüzeyde hâlâ boş olan bölgelerin doluluk oranı (qm- qt) arasında doğrusal bir ilişki olduğunu varsayar. Bu model genellikle düşük konsantrasyonlarda uygulanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_m - q_t) \quad (6.4)$$

Burada:

- q_t: Belirli bir zamanda adsorplanan miktar (mg/g),
- q_m: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
- k_1: Birinci dereceden hız sabiti (1/dk).

6.3.2 İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği:

İkinci dereceden kinetik, adsorpsiyon hızının, adsorbatın yüzeye bağlanma afinitesine daha bağlı olduğu ve yüzeydeki aktif bölgelerle rekabetin önemli olduğu durumları açıklar. Bu model genellikle daha yüksek konsantrasyonlarda uygulanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_m - q_t)^2 \quad (6.5)$$

Burada:

- q_t: Belirli bir zamanda adsorplanan miktar (mg/g),
- q_m: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
- k_2: İkinci dereceden hız sabiti (g/mg·dk).

Birinci ve ikinci dereceden modeller arasındaki qm farkı:

- Birinci Dereceden Model: Adsorpsiyonun hızı daha düşük olduğundan, qm 'ye ulaşmak daha uzun sürebilir.
- İkinci Dereceden Model: Daha yüksek hızlarda ve daha belirgin yüzey etkileşimlerinde qm'ye ulaşılabilir.

qm, kinetik modellerle doğrudan bir hız parametresi olarak değil, adsorpsiyonun maksimum kapasitesini belirlemek için kullanılır. Ancak, birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller, qm'nin deneysel olarak elde edilmesine yardımcı olur ve adsorpsiyonun mekanizmasını anlamayı sağlar. Her iki modelde de qm, yüzeyin maksimum kapasitesini ifade eder ve kinetik süreçlerin bir sonucu olarak hesaplanır [200].

7
MATERYAL VE YÖNTEM

7.1 Kullanılan Kimyasallar

Titanyum dioksitin prosedür olarak titanyum (IV) butoksit ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) seçilmiştir, bu madde %97 saflıkta olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Neodimyum (III) nitrat hekzahidrat ($Nd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) ise katkı malzemesi olarak kullanılmıştır ve Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Çözücü olarak etanol (CH_3CH_2OH) %99.9 saflıkta, katalizör olarak asetik asit (CH_3COOH) %100 saflıkta olup İsoLab firmasından alınmıştır, çözelti pH'ını ayarlamak için iki kimyasal kullanılmıştır birisi nitrik asit (HNO_3) olup İsoLab firmasından diğer kimyasal ise sodyum hidroksit (NaOH), Merck firmasından alınmıştır. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında laboratuvar tipi su arıtma cihazından elde edilen ultra saf su kullanılmıştır. Fotoaktivite ve absorbans çalışmalarında kullanılan boyar madde olarak metilen mavisi (MM) ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir.

7.2 Saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 nanopartikülleri Sol-Jel yöntemiyle sentezlenmiştir: 2 ml $C_{16}H_{36}O_4Ti$, 9.8 ml CH_3CH_2OH içerisinde çözüldü ve buna karıştırma sırasında 2 ml 1 M olarak CH3COOH ilave edildi. Karışımın pH'ı 3 [178] olana kadar 1 M HNO_3 eklendi ve karışım 1 saat kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. O da A çözeltisi olarak sayıldı, B çözeltisi için ise ayrı bir beherde 4,76 ml ultra saf su içine neodimyum nitrat çözeltisi hazırlandı. neodimyum(III) nitrat hekzahidrat, TiO_2'ye hacimsel olarak (%0, %1, %1,2, %1,4 ve %1,6 Nd) oranlarda eklenmiş ve belirli bir süre karıştırılmıştır. Ardından, elde edilen B çözeltisi, A çözeltisine damla damla ve çok yavaş bir şekilde eklenmiştir. Bu işlem, yavaş hidroliz yoluyla daha yüksek anataz içeriğine sahip bir ürün oluşumunu desteklemek amacıyla gerçekleştirilmiştir [203], sonra oluşan çözeltiyi 40 °C'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonra yaşlanma sürece tamamlanmak için 48 saat beklendi daha

sonra 50 °C'de 14 saat kurutuldu ve birkaç kez santrifüj cihaz kullanılarak saf su ile yıkandı. Elde edilen saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 nanopartikülleri, 550 °C'de 2 saat boyunca 5 °C.dk^{-1} ısıtma hızında bir kalsinasyon fırına atılmıştır [194].

7.3 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

7.3.1 pH Ölçüm Cihazı

Çözeltilerin pH değerleri, pH metre kullanılarak hassas şekilde ölçülmüş ve HNO_3 veya NaOH eklenerek istenen pH değerine ayarlanmıştır. Thermo Scientific model pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 1 pH Ölçüm Cihazı

7.3.2 Santrifüj Cihazı

Çökeltileri ayırmak için yüksek hızda santrifüj cihazı kullanılmıştır. Bu işlem, alkol veya saf su ile yıkandıktan sonra homojen ve saf bir ürün elde edilmesi için kritik öneme sahiptir. Thermo Scientific model santrifüj cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 2 Santrifüj Cihazı

7.3.3 Etüv (Kurutma Fırını)

Cihazın markası Binder olup, bu alanda güvenilir ve yaygın kullanılan bir marka olarak bilinmektedir. Binder etüvler, genellikle hassas sıcaklık kontrolü ve homojen ısı dağılımı ile ön plana çıkar. Bu özellikler, laboratuvar örneklerinin kurutulması, sterilizasyonu veya sabit sıcaklıkta tutulması gereken testlerde yüksek performans sağlar.Kurutma işlemleri 80–100°C'de etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 3 Etüv Cihazı

7.3.4 Kalsinasyon Fırını

Ürünler, kristal yapı oluşumunu optimize etmek ve istenmeyen organik maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla 400–600°C sıcaklık aralığında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem, kristal yapının düzenlenmesi ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesi açısından kritik bir adımdır. Kalsinasyon işlemi sırasında, numunelerin homojen bir şekilde ısıtılması ve sıcaklık kontrolünün hassas bir şekilde sağlanması büyük önem taşır. Bu amaçla, yüksek performans ve güvenilirlik sunan Carbolite marka tüp fırını kullanılmıştır.



Şekil 7. 4 Kalsinasyon Fırını

7.3.5 Fotoreaktör Cihazı

Bu cihaz, fotokatalizörlerin aktivitesini değerlendirmek için yüksek homojenlikte ve kontrollü bir ışık kaynağı sunar. Çalışmalarda CAMAG UV Cabinet marka fotoreaktör kullanılmıştır. Bu cihaz, 366 nm dalga boyunda UVA ışık kaynağı, ışık şiddeti 55 Watt sağlamaktadır ve hem homojen ışık dağılımı hem de güvenli çalışma koşulları sunmasıyla öne çıkmaktadır.



Şekil 7. 5 Fotoreaktör Cihazı

7.4 Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 nanopartiküllerin karakterizasyonu; XRD (X-Işını Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), BET (özgül yüzey alanı) Analizi, UV-Vis Spektroskopisi ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) kullanılarak değerlendirilip yorumlanmıştır. Kullanılmış analiz cihazları tablo de gösterilmektedir.

Tablo 7. 1 Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazların Markaları

Analiz cihazları	**Marka ve modeli**
XRD (X-Işını Kırınımı)	SmartLab (Rigaku)
SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	JCM-5000 NeoScope
BET (özgül yüzey alanı)	Micromeritics ASAP
UV-Vis Spektroskopisi	Multi Scan GO
FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)	Thermo Fisher Scientific (Nicolet FT-IR Spectrometer 6700)

7.4.1 XRD (X-Işını Kırınımı)

X-ışını Kırınımı (XRD), malzemelerin kristalografik yapısını, faz bileşimini ve diğer yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. X-ışınlarını bir numuneye yönlendirerek ve kırınan ışınların yoğunluğunu ve açılarını ölçerek çalışır. Bu kırınım desenleri her malzeme için benzersizdir ve kristalin fazların, kafes parametrelerinin ve kristalit boyutlarının kesin olarak tanımlanmasını sağlar.

XRD, özellikle fotokataliz araştırmalarında, katalizörlerin kristalin doğasını ve faz saflığını belirlemek için malzeme biliminde yaygın olarak kullanılır. Bu teknik ayrıca, malzemenin performansını etkileyebilecek herhangi bir ikincil fazın veya safsızlığın varlığını da tespit edebilir. Araştırmacılar, tepe konumlarını, genişliklerini ve yoğunluklarını analiz ederek, malzemenin işlevselliğini doğrudan etkileyen yapısal özellikleri hakkında kritik bilgiler toplayabilirler [204].

Saf TiO_2 ve katkılanması için, XRD analizi sentezlenen malzemenin baskın olarak anataz fazında bulunduğunu, anataz yansımalarına (örneğin, (101) düzlemi) karşılık gelen keskin ve iyi tanımlanmış tepe noktalarına sahip olduğunu ortaya koydu. Anataz fazı, yüksek yüzey enerjisi, üstün elektron-delik ayrımı ve güçlü ışık emme kabiliyetleri nedeniyle fotokataliz için özellikle önemlidir. Ortalama kristalit boyutu aşağıda belirtildiği gibi **Debye-Schereer** denklemi ile hesaplandı:

$$D = \frac{\mathrm{k}\,.\lambda}{\beta \mathrm{Cos}\theta} \qquad (7.1)$$

Burada, D ortalama kristalit boyutu, λ X-ışını dalga boyu, B maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği (FWHM) ve θ maksimum şiddetli pikin XRD kırınım açısıdır [109].

7.4.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

malzemelerin yüzey morfolojisini ve mikro yapısını görselleştirmek için yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Optik mikroskopinin aksine, SEM numune yüzeyini taramak için odaklanmış bir elektron demeti kullanır ve yüksek çözünürlüklü ve büyütülmüş görüntüler üretir. Elektron demetinin numuneyle

etkileşimi, yüzey topografyası, bileşimi ve diğer özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlayan ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar ve X ışınları gibi sinyaller üretir. SEM'in başlıca avantajlarından biri, 500.000x'e kadar büyütme ve nanometre aralığında çözünürlük elde etme yeteneğidir ve bu da yüzey özelliklerinin ayrıntılı olarak gözlemlenmesine olanak tanır. Ayrıca, ikincil elektronlar kullanarak üç boyutlu benzeri görüntüleme sağlar ve yüzey dokularını, çatlakları ve kusurları olağanüstü netlikle ortaya çıkarır. SEM genellikle element analizi için Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ile birleştirilir ve bu da onu çok çeşitli uygulamalar için çok yönlü bir araç haline getirir. Bu uygulamalar arasında malzeme bilimi (örneğin, yüzey morfolojisi ve kusur analizi), biyoloji (örneğin, doku ve hücrelerin görüntülenmesi), nanoteknoloji (örneğin, nanomalzemelerin incelenmesi) ve arıza analizi yer almaktadır [201].

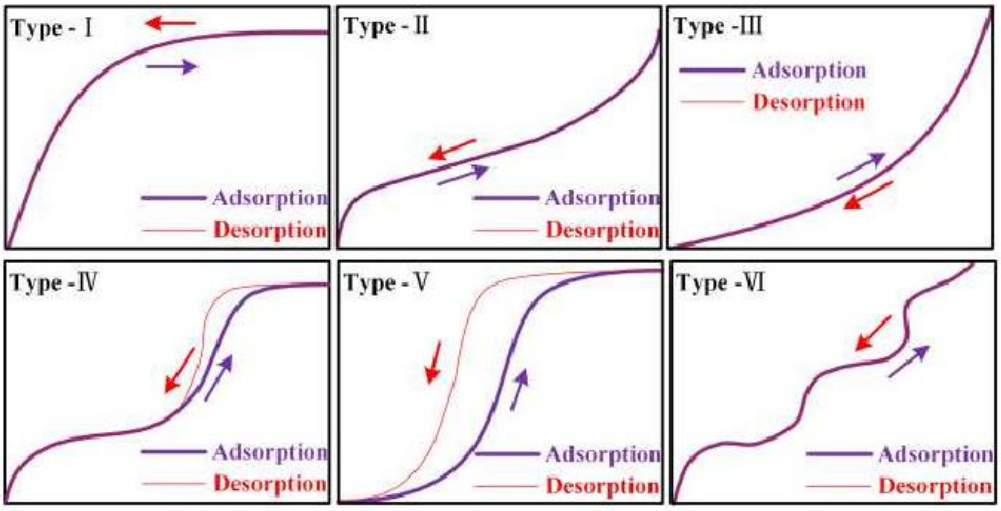
TiO_2 fotokataliz araştırmasında, SEM, TiO_2 parçacıklarının yüzey morfolojisini analiz etmek, aglomerasyon ve dispersiyonu incelemek ve dopingin (Nd-TiO_2 gibi) parçacık boyutu ve yüzey özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için çok önemlidir. Bu teknik, TiO_2'nin yapısal özelliklerinin fotokatalitik performansıyla ilişkilendirilmesi konusunda önemli bir rol oynar [8].

7.4.3. BET Analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi, malzemelerin özgül yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938'de tanıtılan BET teorisi, Langmuir adsorpsiyon modelini çok katmanlı adsorpsiyona genişletir. Sabit bir sıcaklıkta gaz moleküllerinin bir malzemenin yüzeyine fiziksel adsorpsiyonuna ve adsorpsiyon izotermlerinin ölçülmesine dayanır. BET yöntemi, bir malzemeye adsorbe edilen gaz miktarını bağıl basınca bağlı olarak analiz ederek özgül yüzey alanını hesaplar. Azot gazı en yaygın kullanılan adsorbattır, ancak argon ve kripton gibi diğer gazlar da malzemenin özelliklerine bağlı olarak kullanılabilir. BET denklemi genellikle yüzey alanını hesaplamak için kullanılan tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 0,05 ila 0,3 bağıl basınç aralığında uygulanır. BET analizi, katalizörler, adsorbanlar ve nanopartikül bazlı malzemeler gibi gözenekli malzemeleri karakterize etmek için çok önemlidir. Adsorpsiyon, kataliz ve gaz depolama gibi uygulamalar için kritik olan malzemenin

yüzey özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlar. Ek olarak, gözenek boyutu dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) veya Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi tamamlayıcı yöntemler kullanılarak türetilebilir.

Azot (N_2) gazı adsorpsiyonu ve desorpsiyonu teknikleri, malzemelerin yüzey özelliklerini ve gözenekliliğini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler, gözenekli malzemelerin yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek için özellikle önemlidir. Adsorpsiyon sırasında, azot molekülleri fiziksel olarak malzemenin yüzeyine ve gözenek duvarlarına adsorbe edilir. Bu işlem tipik olarak, azot gazının değişen kısmi basınçları altında sabit bir sıcaklıkta (genellikle 77 K, sıvı azotun kaynama noktası) gerçekleşir. Öte yandan desorpsiyon, azot moleküllerinin yüzeyden salınmasını içerir. Her iki işlem de gaz molekülleri ile malzemenin yüzeyi arasındaki etkileşime bağlıdır. Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyon izotermleri, malzemelerin gözenek yapısı hakkında değerli bilgiler sağlar. Adsorpsiyon izotermi, bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen gaz miktarını gösterirken, desorpsiyon izotermi salınan gaz miktarını gösterir. Bu izotermler, gözeneklerin boyutunu ve şeklini belirlemeye yardımcı olur [202].



Şekil 7. 6 BET Yöntem Ile Adsorpsiyonu Ve Desorpsiyonu Izotermleri

Resimdeki gösterildiği gibi Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından sınıflandırılan adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri,

malzemelerin yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek yapısı hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu izotermler altı türe ayrılır. Tip I izotermler, düşük bağıl basınçlarda hızlı adsorpsiyonun meydana geldiği ve hızla doygunluğa ulaştığı mikro gözenekli malzemelerle (gözenek çapı < 2 nm) ilişkilidir. Bunlar genellikle zeolitlerde ve aktif karbonlarda gözlenir. Tip II izotermler, düşük basınçlarda tek tabakalı adsorpsiyon ve ardından çok tabakalı adsorpsiyon gösteren gözeneksiz veya makro gözenekli malzemeleri temsil eder. Bunlar geniş yüzey alanlı tozlar için tipiktir. Tip III izotermler, belirgin bir tek tabakalı oluşum olmadan zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerini gösterir ve gözeneksiz malzemelerde nadiren gözlenir. Tip IV izotermleri, mezogözenekli malzemelerin (gözenek çapı 2–50 nm) karakteristiğidir ve başlangıçta tek tabakalı adsorpsiyon, ardından çok tabakalı adsorpsiyon ve daha yüksek basınçlarda kılcal yoğunlaşma nedeniyle bir histerezis döngüsü sergiler, tıpkı mezogözenekli silika veya titanyada görüldüğü gibi. Tip V izotermleri, Tip III'e benzer ancak kılcal yoğunlaşma nedeniyle bir histerezis döngüsü içerir ve bu da belirli mezogözenekli malzemelerle zayıf etkileşimleri gösterir. Tip VI izotermleri, grafitlenmiş karbonda gözlemlendiği gibi, genellikle oldukça düzenli yüzey katmanları nedeniyle düzgün gözeneksiz bir yüzeyde kademeli çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlar. Tip IV ve V izotermlerindeki histerezis döngüleri, silindirik, yarık biçimli veya mürekkep şişesi biçimli gözenekler gibi gözenek geometrisi hakkında değerli bilgiler sunar. Bu izotermler, malzemelerin yapısal ve dokusal özelliklerinin anlaşılmasında hayati bir rol oynar ve kataliz, adsorpsiyon ve gaz depolama gibi uygulamalarda kullanımlarını kolaylaştır [203].

TiO_2 fotokataliz araştırmasında, BET analizi genellikle TiO_2 parçacıklarının yüzey alanını ve gözenek özelliklerini ölçmek için kullanılır ve bu özellikler doğrudan fotokatalitik aktivitelerini etkiler. Yüksek bir yüzey alanı, reaktanların daha fazla adsorpsiyonunu kolaylaştırır ve malzemenin katalitik performansını artırır. Ayrıca, BET analizi, bu özellikleri gözlemlenen fotokatalitik verimliliğe bağlayarak katkısız ve katkılı TiO_2'nin (Nd-TiO_2 gibi) yüzey özelliklerini karşılaştırmaya yardımcı olur [8].

7.4.4. UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis Spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür (Vis) bölgelerindeki absorbanslarını veya yansımalarını ölçerek malzemelerin optik

özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir. Teknik, ışığın maddeyle etkileşimine dayanır; burada belirli dalga boylarındaki fotonlar numune tarafından emilir ve temel durumdan uyarılmış duruma elektronik geçişler meydana gelir. Bu yöntem, bir malzemenin elektronik yapısı hakkında bant aralığı enerjisi, optik özellikleri ve kromoforik özellikleri gibi temel bilgiler sağlar. UV-Vis spektroskopisi, moleküler yapıları, reaksiyon kinetiğini ve bozunma süreçlerini değerlendirmek için malzeme bilimi, kimya ve çevre çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Yaygın yansıma ölçümleriyle birleştirildiğinde, UV-Vis spektroskopisinin kapsamı toz veya katı malzemelerin incelenmesine doğru daha da genişler. Yaygın Yansıma Spektroskopisi (DRS) ise, opak veya toz halindeki numuneleri analiz etmek için UV-Vis spektroskopisi altında özel bir tekniktir. Bir malzemenin yüzeyinden yayılan ışığı, iletilen ışıktan daha fazla ölçer ve bu da onu yarı iletkenler, katalizörler ve toz halindeki katıları incelemek için özellikle uygun hale getirir [204]. fotokatalitik bozunma çalışmalarında yaygın olarak kullanılan olan metilen mavisi. 664 nm'de karakteristik bir absorbans zirvesine sahiptir ve bu da onu UV-Vis spektroskopisi kullanılarak bozunma deneyleri sırasında konsantrasyonunun gerçek zamanlı izlenmesi için uygun hale getirir. 664 nm'deki absorbanstaki azalmayı izleyerek fotokatalitik malzemelerin verimliliğini değerlendirebilirler [205]. Bu bağlamda, rezonans sanal denge hipotezi ışığında, n monomerin c klorür iyonları ile birleşerek oluşturduğu yüksek dereceli agregaların [$nMB^+ + cCl^- \leftrightarrow (MB^+)_n(Cl^-)_c$] çözeltide monomerik ve dimerik MB formlarıyla birlikte varlık gösterdiği kabul edilebilir. Beer–Lambert yasasının belirli bir dalga boyunda uygulanması ise, bu sistemdeki konsantrasyon değişimlerinin izlenmesinde etkili bir yöntem sunar. Bu yasa ile bir çözeltinin ışıkla etkileşimi sonucu ışığın şiddetinin nasıl değiştiğini açıklar. optik yoğunluk ve çözeltinin konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlar. Lambert Yasası'nın formülü şu şekildedir:

$$A_\lambda = I_F L_{\varepsilon\lambda} C_{MM} \qquad (7.2)$$

Buarda, A_λ belirli bir dalga boyunda (λ) çözeltinin, Optik yol uzunluğu, L, santimetre (cm) cinsinden ifade edilir. ελ çözeltinin molar zayıflatma katsayılarıdır ($L .mol^{-1} .cm^{-1}$). C_{MM} MM molar konsantrasyonunu (monomerik birimler cinsinden

ifade edilir (mol.L^{-1}) temsil eder. Deneysel Bölümde açıklandığı gibi, I_F ise enstrümantal faktördür.

Difüz reflektans spektroskopisi (DRS) veya UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile elde edilen spektrum verileri, bant aralığının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. DRS spektrumları, malzemenin optik absorpsiyon kenarını ve ışık haslatma kapasitesini değerlendirirken, bant aralığının nicel olarak hesaplanabilmesi için ek analizlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla, absorpsiyon verileri aşağıdaki formüle göre Tauc yöntemi ile analiz edilerek malzemenin optik bant aralığı belirlenmektedir.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - Eg) \qquad (7.3)$$

Burada α absorpsiyon katsayısını, Eg nanoparçacıkların bant aralığı değerini, hν foton enerjisini ve A ise bağların efektif kütleleriyle ilişkili sabiti ifade etmektedir. n geçişin doğasını belirtir; n=1/2 doğrudan bant aralığı (direct band gap) yarı iletkenler için, n= 2 ise dolaylı bant aralığı (indirect band gap) yarı iletkenler için göstermektedir [206].

7.4.5. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir numunenin kimyasal yapısını incelemek için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Bu yöntem, bir maddenin moleküler bağlarının kızılötesi (IR) ışığı nasıl emdiğini ölçerek moleküler düzeyde bilgi sağlar. FTIR, özellikle bir maddenin "moleküler parmak izini" oluşturan fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır. Bir Fourier dönüşümü kullanarak, cihaz ölçülen verileri dalga sayısına (cm^{-1}) karşılık gelen bir sinyal yoğunluğu gösteren bir IR spektrumuna dönüştürür. Fourier dönüşümü kızılötesi teknolojisinin temel prensibi, numuneden geçen kızılötesi ışığın bir kısmının numune tarafından emilmesi ve bir kısmının iletilmesidir. Her kimyasal bağın (C-H, O-H, vb.) belirli bir frekansta titreşim hareketi vardır ve bu titreşimler kızılötesi ışıkla etkileşime girer. Fourier dönüşümü kızılötesi teknolojisi, bir spektrum oluşturmak için bu etkileşimleri kaydeder. Bu spektrum her bağın titreşim konumunu yansıtır ve kimyasal yapı hakkında bilgi sağlar [207].

FTIR, TiO_2'nin kimyasal bileşimini ve yüzey modifikasyonlarını incelemek için kullanılır. TiO_2'nin FTIR spektrumundaki karakteristik bantlar şunlardır:

- Ti-O-Ti titreşim modları (gerilme ve bükülme): Genellikle 400-800 cm^{-1} arasında görünürler. Bu, TiO_2'nin kristal yapısındaki Ti-O bağlarını temsil eder.

- OH grupları: TiO_2'nin yüzeyine adsorbe edilen su veya hidroksil grupları, 3000-3600 cm^{-1} arasında geniş bir bant olarak gözlenir.

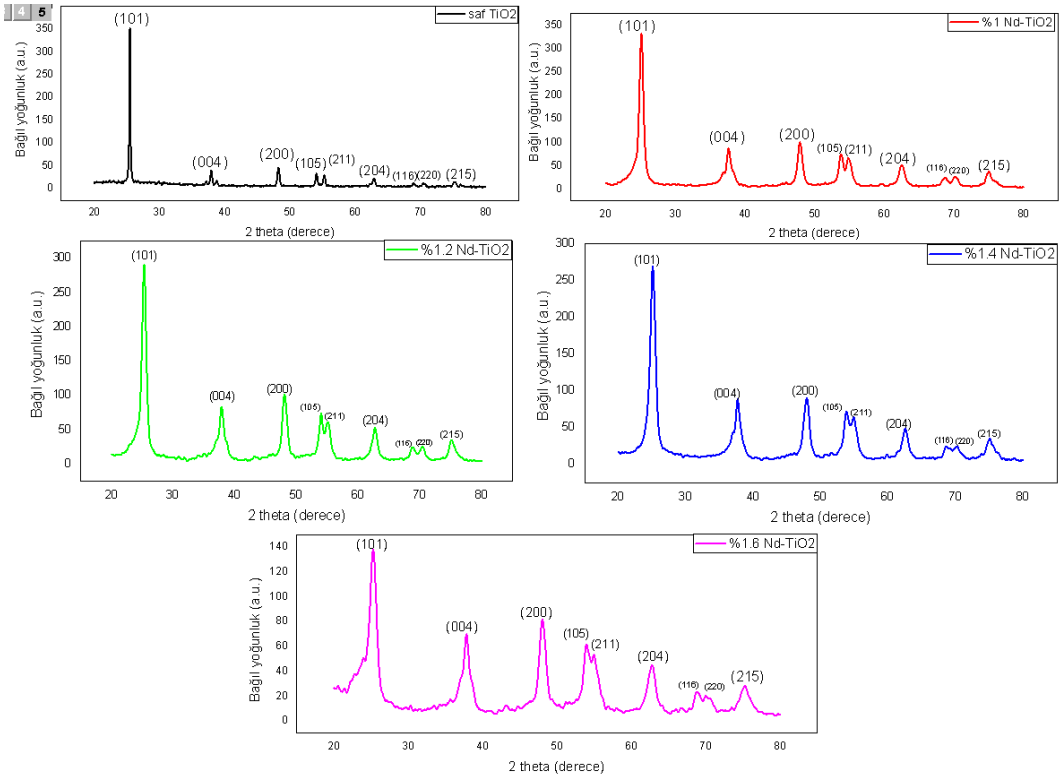
- Hidroksil (OH) ve karboksil (C=O) grupları: Yüzeyde organik maddelerin varlığında, karbonil grupları 1600-1750 cm^{-1} arasında tespit edilebilir.

FTIR analizi sırasında, özellikle yüzey modifikasyonlarında, TiO_2'nin çevresel etkileşimlerini gözlemlemek mümkündür. TiO_2 üzerinde adsorbe olan organik moleküller veya iyonlar spektrumda ek sinyaller olarak görünebilmektedir [208].

8
ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

8.1 TiO_2 ve Nd-TiO_2 Nanopartiküllerinin Karakterizasyonları

8.1.1 XRD (X-ışını kırınım) Analizi



Şekil 8. 1 Saf TiO_2, %1 Nd-TiO_2, 1,2 Nd-TiO_2, %1,4 Nd-TiO_2 Ve %1,6 Nd-TiO_2 XRD Desenleri.

Nd-TiO_2 katalizörünün XRD analizini, saf TiO_2 katalizörünün analiziyle karşılaştırmalı olarak göstermektedir. 550 °C'de oksidasyon atmosferinde 2,5 saat sinterlenen saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 örneklerinin XRD analizleri, yalnızca anataz fazına sahip olduğunu göstermektedir. TiO_2 ve Nd-TiO_2 nanoparçacıklarının yapısını yansıtan kırınım pikleri 20-80 derece (2Θ) arasında gözlenmiştir. Nd-TiO_2 nanoparçacıkları, TiO_2'nin XRD profiline benzer profiller sergilemiş olup, 2θ açısında 25,52°, 37,96°, 48,06°, 54,14°, 55,14°, 62,7°, 68,8°, 70,5° ve 75,2°'de kırınım zirveleri göstermektedir. Bu zirveler sırasıyla anataz (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) ve (215) kafes düzlemlerine karşılık gelir (JCPDS kart numarası 21–1272) [209]. Bu, Nd-TiO_2 nanoparçacıkları hazırlanırken başka

TiO_2 kristal kristallerinin oluşmadığını göstermektedir. Nd^{3+} iyonunun (0,104 nm) iyon yarıçapı Ti^{4+}'ten (0,088 nm) daha büyük olduğundan ,Nd^{3+} iyonu Ti^{4+}'ü kafeste yer değiştiremez, ancak Nd_2O_3 formunda TiO_2 yüzeyine adsorbe olabilir [210]. Şekilden de görülebileceği üzere, Nd katkısının arttıkça, mevcut XRD piklerinin genişliği artmakta ve aynı zamanda zirveler daha kısa hale gelmektedir. Bu durum, Nd miktarının artmasının nanoparçacıkların yapısal özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Yani katalizörlerin yarı maksimum genişliği (FWHM), Nd katkısından sonra artmıştır [211]. Ve özellikle Nd katkı miktarı artıkça bu yarı maksimum genişliği (FWHM) doğru orantılı bir ilişki vardır. (101) XRD zirvesinin FWHM'sine dayalı olarak aşağıda belirtildiği gibi Debye-Schereer denklemi ile hesaplanan Nd-TiO_2 nanoparçacıklarının ortalama kristalit boyutu (D) Tablo 8.1'de gösterildiği gibi azaldığını göstermektedir ek olarak Nd-TiO_2 nanopartiküllerinin yüzey alanının Nd dopingi ile artırılabileceğini göstermektedir.

TiO_2'nin kristal yapısında Nd katkısının etkisi d-değerindeki değişimlerle gözlemlenebilir. TiO_2 genellikle anatase fazında bulunur ve bu faz, X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinde d = 3,47 Å aralığında bir katmanlar arası mesafeye sahiptir. Nd katkısı ile d-değerinde bir artış gözlenir ve bu artış birkaç temel faktöre bağlıdır. İlk olarak, Nd^{3+} iyonlarının iyonik yarıçapı (~0.99 Å), Ti^{4+} iyonlarının yarıçapına (~0.53 Å) göre daha büyüktür. Nd^{3+} iyonlarının TiO_2 kristal yapısında Ti^{4+} iyonlarının yerini alması, kristal kafeste gerilim oluşturarak atomlar arası mesafenin artmasına neden olur [217]. Bu durum, XRD analizlerinde d-değerinin artışı olarak ortaya çıkar. %1 Nd katkısında d-değeri 3,52 Å, %1,2 katkısında ise 3,54 Å'ye ulaşır.

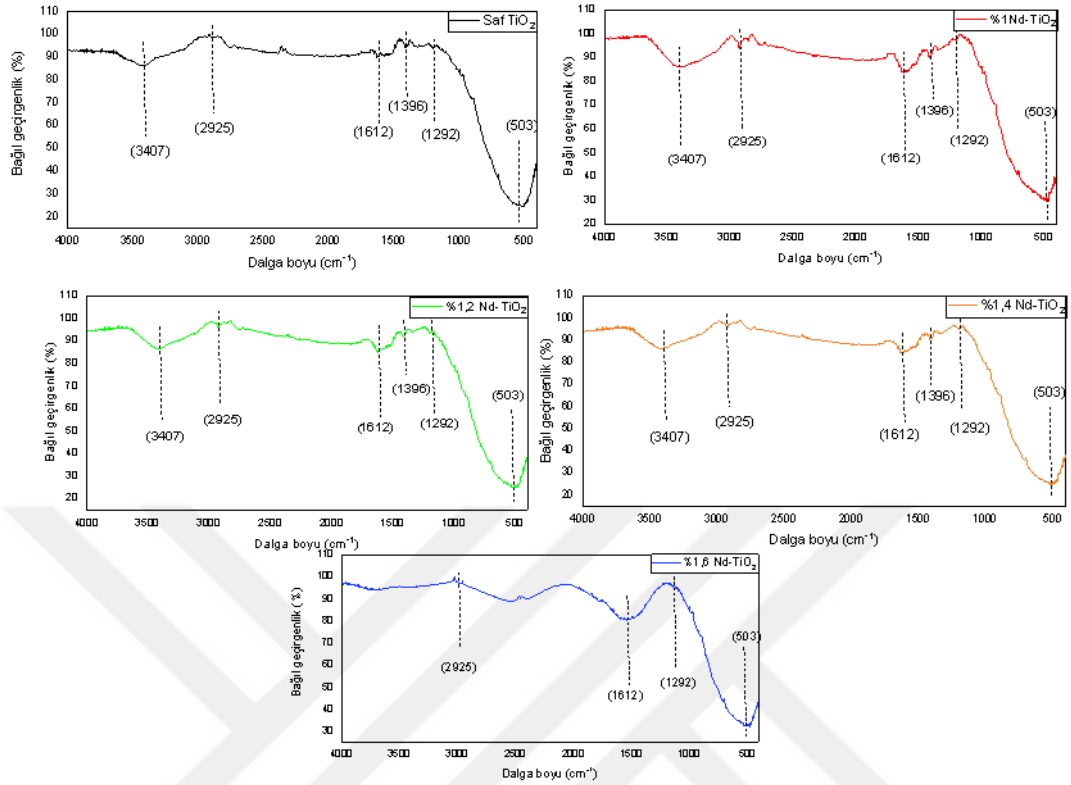
Yüksek konsantrasyonlarda (%1,4 ve %1,6 Nd-TiO_2) d-değeri sabitlenir (d = 3,54 Å). Bu, kristal kafesin daha fazla Nd'yi kabul edemeyecek bir noktaya ulaştığını gösterir. Fazladan eklenen Nd, kafes dışında faz dışı bir bileşik (Nd_2O_3 gibi) olarak ayrışabilir veya kristal yapının kararlılığı bu noktada korunur. Nd katkısının kristal yapıya etkileri, yalnızca d-değerinde artış ile sınırlı değildir. Nd^{3+} ve Ti^{4+} arasındaki yük farkı, kafes içinde boşlukların oluşmasına neden olabilir. Bu boşluklar, malzemenin elektronik ve yüzey özelliklerini değiştirerek fotokatalitik veya adsorpsiyon performansı artırabilir. Nd katkısı ayrıca TiO_2'nin bant aralığını genişletebilir ve görünür ışık altında veya adsorpsiyon aktivitesini artırabilir. Sonuç olarak, Nd katkısının TiO_2 kristal yapısındaki etkileri, d-değerindeki artış ve buna

bağlı kafes genişlemesiyle açıkça görülmektedir. Bu değişimler, malzemenin elektronik özelliklerini geliştirme potansiyeline sahiptir [8].

Tablo 8. 1 550 °C'de Kalsine Edilmiş Saf TiO_2 Ve Nd-TiO_2 Fotokatalizörü Gözenek Boyutu, d(Å), Gözenek Hacmi, Kristalit Boyutu Ve BET Yüzey Alanı (S_{BET}).

	Kristalit Boyutu D (nm)	**d(Å)**	**Yüzey Alanı (S_{BET}) ($m^2.g^{-1}$)**	**Ortalama Gözenek Boyutu (nm)**	**Gözenek hacmi (cm^3/g)**
Saf TiO2	16,83	3,47	20,59	5,59	0,033
%1 Nd-TiO2	9,86	3,52	66,45	4,96	0,103
%1,2 Nd-TiO2	8,77	3,54	71,67	5,58	0,129
%1,4 Nd-TiO2	8,76	3,54	75,19	5,01	0,119
%1,6 Nd-TiO2	6,71	3,54	78,87	5,15	0,128

8.1.2 FTIR Spektrum Analizi



Şekil 8. 2 Saf TiO_2 Ve Farklı Nd-TiO_2'nin FTIR Spektrumları.

503 ve 471 cm^{-1} aralığında geniş ve güçlü absorpsiyon bantları göstermektedir. Bu bölgeler, titanyum dioksit için tipik olan Ti-O ve Ti-O-Ti kafes titreşimlerine karşılık gelmektedir [209]. Ayrıca, 503 cm^{-1} civarındaki sinyal, TiO_2'nin varlığını doğrulamaktadır ve bu bileşiğe özgü karakteristik bir pik olarak kabul edilmektedir. Benzer pikler, farklı TiO_2 yapılarında gözlemlenmiş olup, bu oksitlere özgü kafes titreşimlerini göstermektedir [213], [214].

Spektrumda 3407 cm^{-1} civarında belirgin bir bant bulunmakta olup, bu bant, katalizör yüzeyine adsorbe olmuş su veya yüzeydeki hidroksil (-OH) gruplarına bağlı gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3500 ile 3200 cm^{-1} aralığında yer alan bu hidroksil grupları, su moleküllerinin varlığına işaret etmekte ve fotokatalitik aktivitede önemli olan hidroksil radikallerinin (·OH) oluşumuna yol açabilmektedir [210], [215].

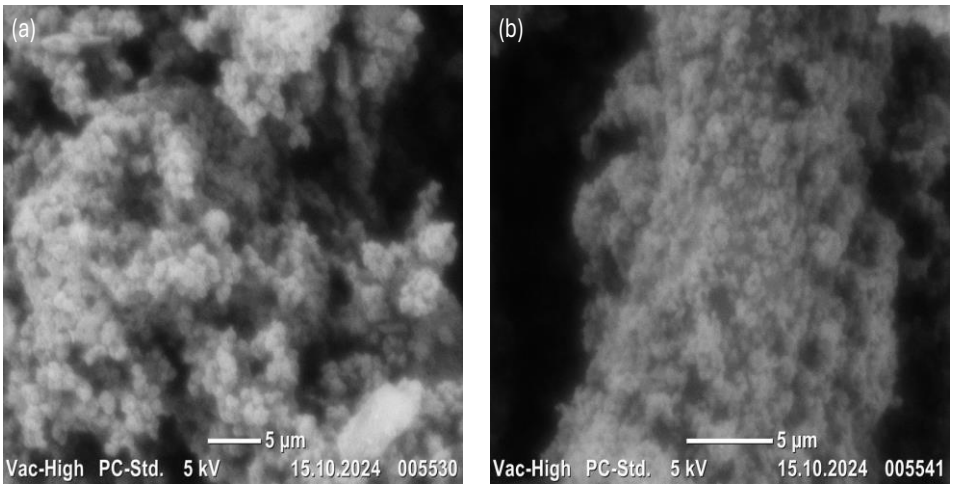
Ti-O-Nd bağları herhangi bir pike görülmemesi, Nd'nin TiO_2 kafesine Nd^{3+} formunda eşit şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayırca Sadece Nd-TiO_2'de gözlemlenen 2925 cm^{-1}'deki yeni pik, C-H gerilme titreşimlerine karşılık

gelmektedir [216]. ek olarak bu pikin hidroksil ve karboksilat grupları gibi organik sınıfa ait titreşim mekanizması, hazırlanan tüm örneklerde, tespit edilen zayıf absorpsiyon bantları ile temsil edilmektedir [54]. Ayrıca Bu pikin yüksek sıcaklık işlemi sırasında oluşan kafes kusurlarına bağlı olarak ortaya çıkmış olması mümkündür. Kafes kusurları, organik moleküllerin yüzeye adsorpsiyonunu artırabilir ve bu da 2925 cm^{-1} bölgesinde daha belirgin bir sinyal oluşmasına neden olabilir. Ayrıca, kusurların uygun miktarda bulunması, elektron-delik çiftlerinin rekombinasyon oranını azaltarak fotokatalitik aktivitenin artmasına katkıda bulunabilir [217].

1612 cm^{-1} civarındaki pik ise fiziksel olarak adsorbe olmuş suya, genellikle O-H bükülme titreşimleriyle ilişkilendirilen bir yapıya işaret etmektedir [218]. 1396, 1292 ve 1162 cm^{-1}'deki pikler, yüzeydeki adsorbatlardan kaynaklanan C-H bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelebilir [219].

Saf TiO_2 ile farklı Nd-TiO_2'nin numunelerini karşılaştırdığımızda, özellikle 1300 ve 1700 cm^{-1} aralığında absorpsiyon yoğunluğunda özellikle %1,6 Nd-TiO2' de belirgin bir fark görülmektedir. Nd'nin eklenmesi, yüzey özelliklerini değiştirerek, yeni pik oluşması olarak ek absorpsiyon özelliklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca, piklerin genişlemesi, Nd-TiO_2'nin küçük parçacık boyutundan kaynaklanabilir.

8.1.3 SEM Analizi

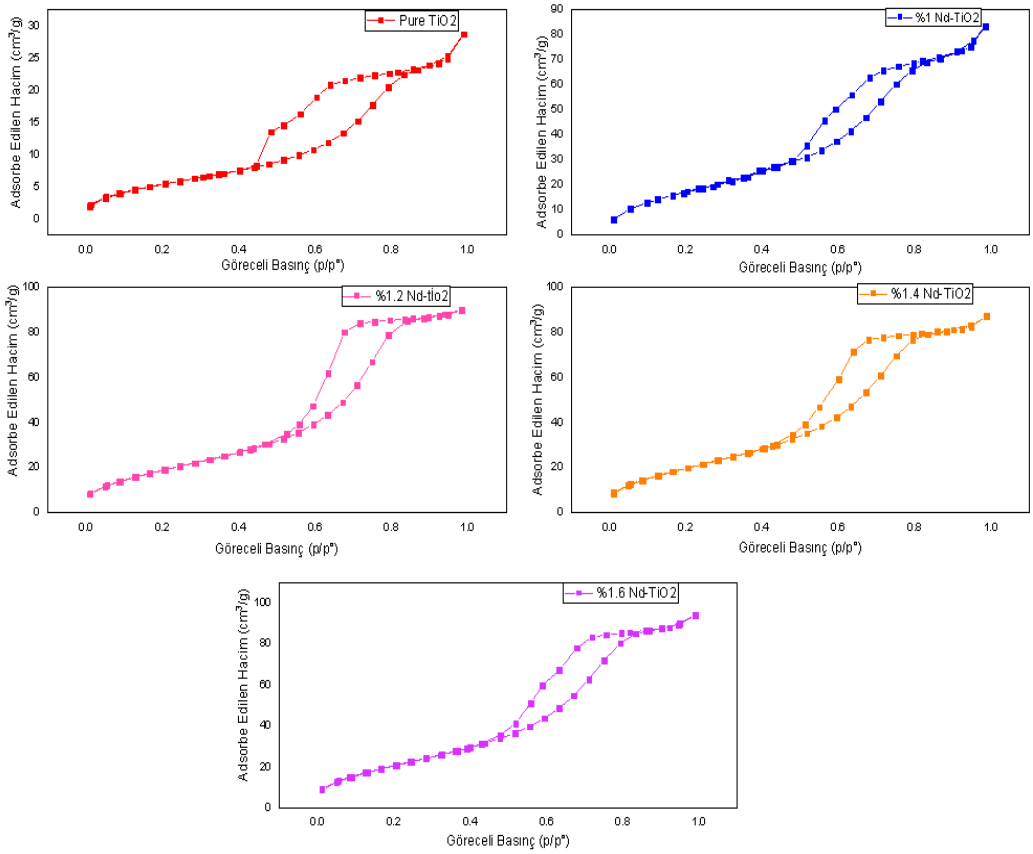


Şekil 8. 3 (a) saf TiO_2 Ve (b) %1,4 Nd-TiO_2 Partiküllere Ait SEM Görüntüleri.

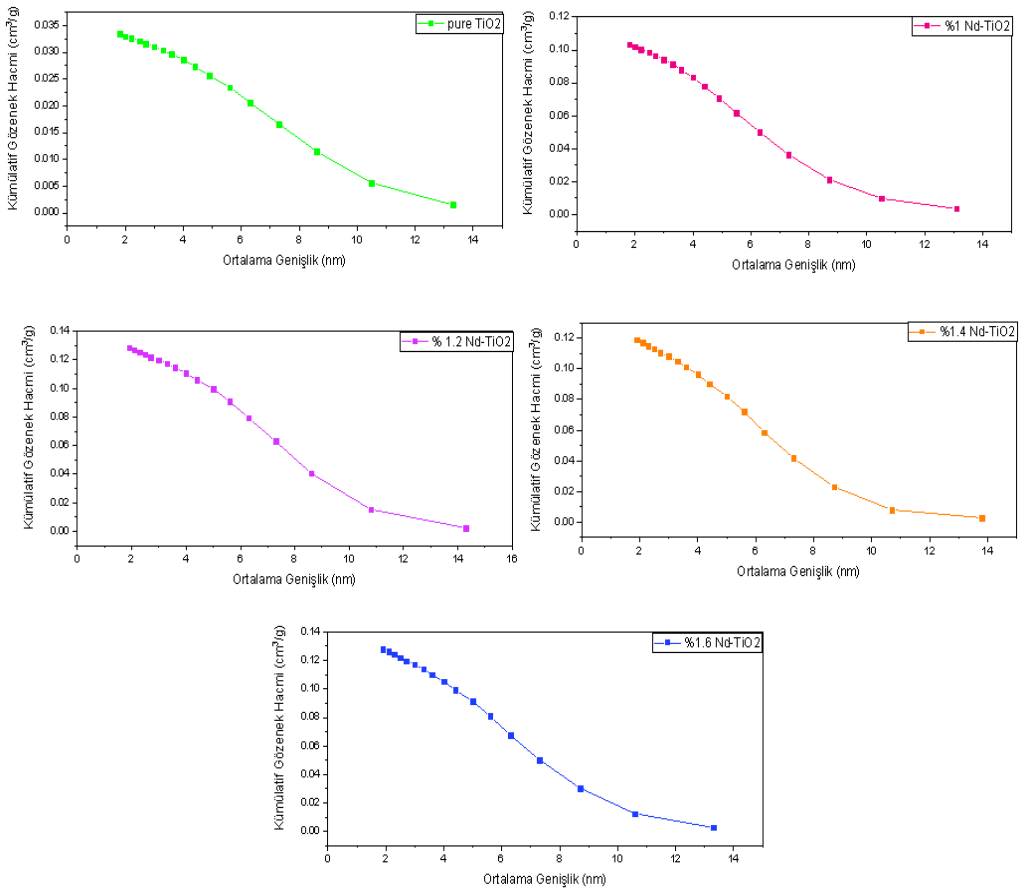
Saf TiO_2 ve %1,4 Nd-TiO_2 nanoparçacıklarının SEM görüntülerine göre, tüm katalizörler küresel veya yuvarlak şekilli partiküller ve hafif bir aglomerasyon sergilemiştir. Saf TiO_2'nin ortalama partikül boyutu yaklaşık 400 nm iken, Nd katkılı TiO_2 nanoparçacıklarında bu boyut 200 nm'ye düşmüştür. Bu durum, Nd katkısının TiO_2 kristalit büyümesini etkili bir şekilde baskıladığını göstermektedir. Partikül boyutundaki bu küçülme, Nd-TiO_2 nanoparçacıklarının yüzey alanını artırarak fotokatalitik aktivitenin artmasına katkıda bulunabilir. Ayrıca, Nd katkısı ile partiküller daha küçük, yoğun ve homojen bir şekilde kümelenmiş olarak gözlemlenmiştir. Nd'nin, partikül boyutlarını küçültmede ve homojen dağılım sağlamada etkili olduğu sonucuna varılabilir. Lal ve ekibinin yaptığı çalışmada [54], sol-gel yöntemiyle elde edilen saf TiO_2 ve Nd-TiO_2'nin SEM görüntüleri ile bu çalışmada elde edilen görüntüler arasında benzerlikler olduğu fark edilmiştir. Onların çalışmasında saf TiO_2, büyük ve dağınık küresel yapılar sergilerken, Nd-TiO_2 daha küçük ve daha toplu küresel yapılar göstermiştir. Bu durum, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla da örtüşmektedir.

8.1.4 BET Analizi

N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve saf TiO_2 ve Nd-TiO_2 nanopartiküllerinin karşılık gelen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 8.4'te gösterilmiştir. Tablo 8.1’de, çeşitli bileşen katalizörlerin gözenek boyutu ve özgül yüzey alanı parametrelerini göstermektedir.



Şekil 8. 4 Saf TiO_2 Ve Nd-TiO_2 Partiküllerinin N_2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri.



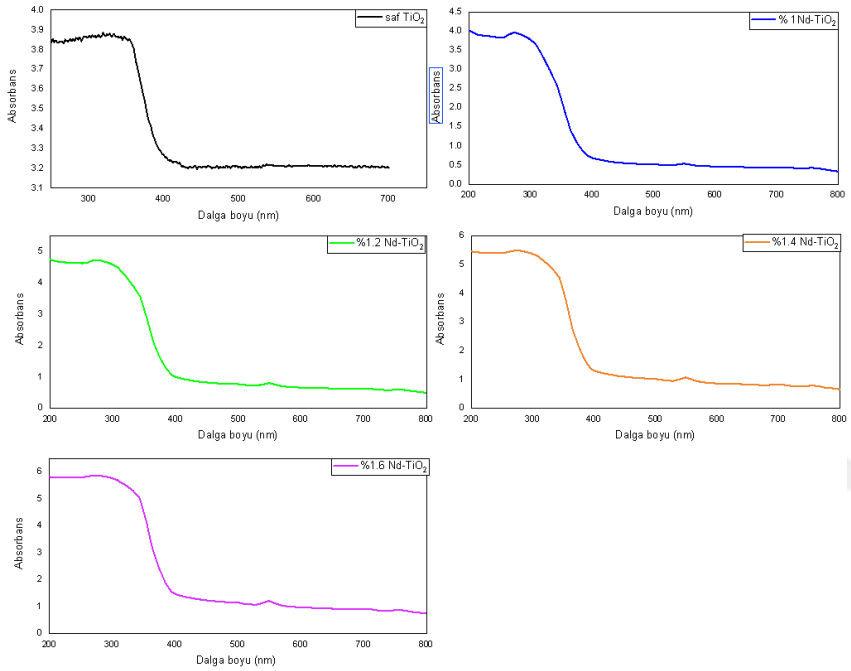
Şekil 8. 5 TiO_2 Ve Nd-TiO_2 Nanopartiküllerinin Gözenek Boyutu Dağılım Eğrileri.

Şekil 8.4'te farklı Nd oranlarında doplanmış TiO_2 numuneleri ile saf TiO_2'nin hacim adsorpsiyonuna karşı göreceli basınçlarını (P/P_0) göstermektedir. Saf TiO_2 grafiği, daha düşük bir hacim adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu durum, gözenek yapısının daha küçük olduğu veya spesifik yüzey alanının nispeten daha düşük olduğunu gösterebilir. Nd katkı oranı arttıkça hacim adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. %1 Nd-TiO_2, %1,6 Nd-TiO_2'ye göre daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak %1,6 Nd-TiO_2, adsorpsiyon kapasitesinde doyuma ulaşmış gibi görünüyor. Bu yüzey alanı ve gözenek hacminin maksimum seviyeye ulaştığını ve daha fazla katkının ek bir fayda sağlamadığını gösterebilir. İzotermler genelde Tip IV izotermlerine benzemektedir [220].

Farklı Nd oranlarında katkılanmış TiO_2 ve saf TiO_2'nin kümülatif gözenek hacimlerini ortalama gözenek genişliği ile ilişkilendirmektedir. Analiz, malzemelerin gözenek yapısını ve katkının gözenek hacmi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Saf TiO_2'nin kümülatif gözenek hacmi genel

olarak daha düşüktür, özellikle daha küçük gözenek genişliklerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, saf TiO_2'nin yüzey alanının ve gözenek yapısının sınırlı olduğunu göstermektedir. Nd katkı oranı arttıkça kümülatif gözenek hacminin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, Nd katkısının malzemenin gözenek yapısını genişlettiğini ve daha fazla gözenek hacmi sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar mezogözenekli (2-50 nm arasında gözenek boyutuna sahip) malzemelerin varlığını işaret etmektedir [8].

8.1.5 DRS Analizi

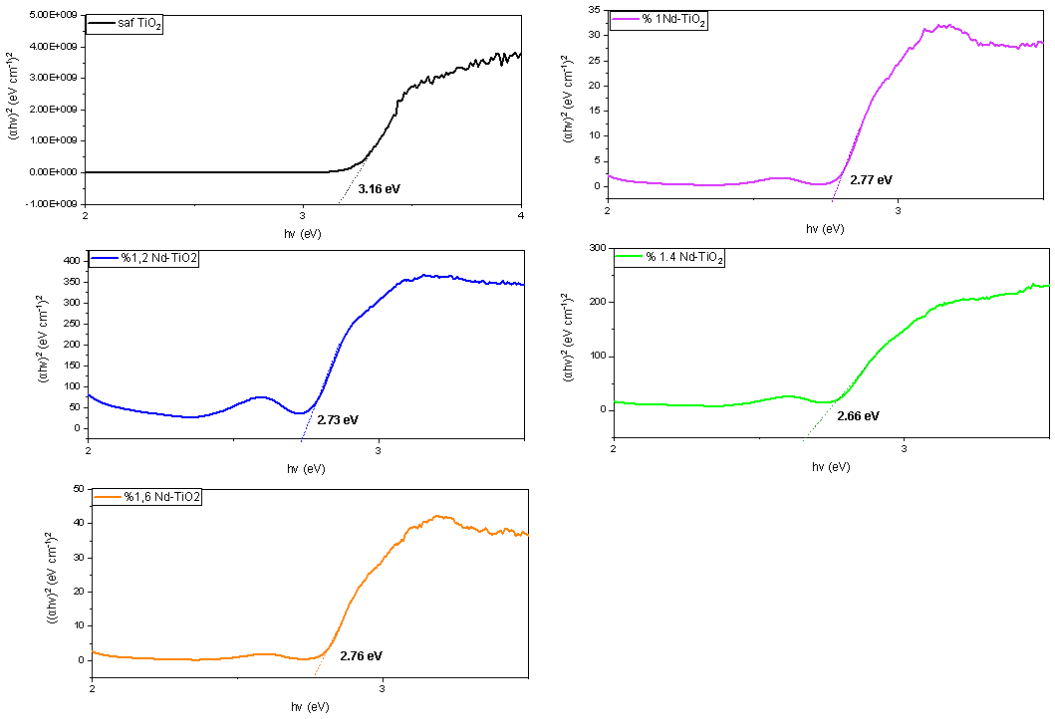


Şekil 8. 6 Saf TiO_2 Ve Nd Katkılı TiO_2 Numunelerinin DRS Spektrumları.

Şekil 8.6'da saf TiO_2 ve farklı oranlarda Nd katkılı TiO_2 numunelerinin difüz reflektans spektroskopisi (DRS) spektrumları gösterilmektedir. Saf TiO_2'nin absorpsiyon kenarı yaklaşık 392 nm dalga boyunda bulunurken, Nd katkılı TiO_2 numunelerinde bu değer daha uzun dalga boylarına kaymıştır. Özellikle, %1, %1,2, %1,4 ve %1,6 Nd katkılı TiO_2 numunelerinde absorpsiyon kenarının sırasıyla 401 nm, 405 nm, 410 nm ve 401 nm'ye kaydığı gözlemlenmiştir.

Bu kırmızıya kayma, Nd katkısının TiO_2'nin elektronik yapısını değiştirdiğini ve görünür ışık bölgesinde absorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermektedir. Nd katkısının varlığı, TiO_2'nin bant aralığını daraltarak görünür ışık absorpsiyonunu iyileştirmekte ve böylece fotokatalitik performansını artırma potansiyeline işaret

etmektedir. Bu, Nd katkı atomlarının elektronları ile TiO_2 iletken bandı arasındaki yük transfer geçişinden kaynaklanmıştır ve katalizörün ışık absorpsiyon kapasitesinin büyük ölçüde arttığını göstermektedir [221], [222]. Ancak %1,6 Nd-TiO_2'de absorpsiyon kenarının tekrar 401 nm'ye düştüğü görülmektedir. Bu durum, aşırı Nd katkısının fazladan absorpsiyon avantajı sağlamadığını veya katkının belirli bir eşik değerinin üzerinde farklı etkiler oluşturduğunu düşündürebilir [223]. Genel olarak, Nd katkısının TiO_2'nin optik özelliklerini değiştirerek görünür ışık absorpsiyonunu artırdığı söylenebilir. Özellikle %1,4 Nd-TiO_2, en güçlü kırmızı kaymayı sergileyerek görünür ışık absorpsiyonunda en iyi performansı göstermiştir.



Şekil 8. 7 Saf TiO_2 Ve Nd-TiO_2'nin Tauc Formülüne Göre Enerji Band Gap'ları.

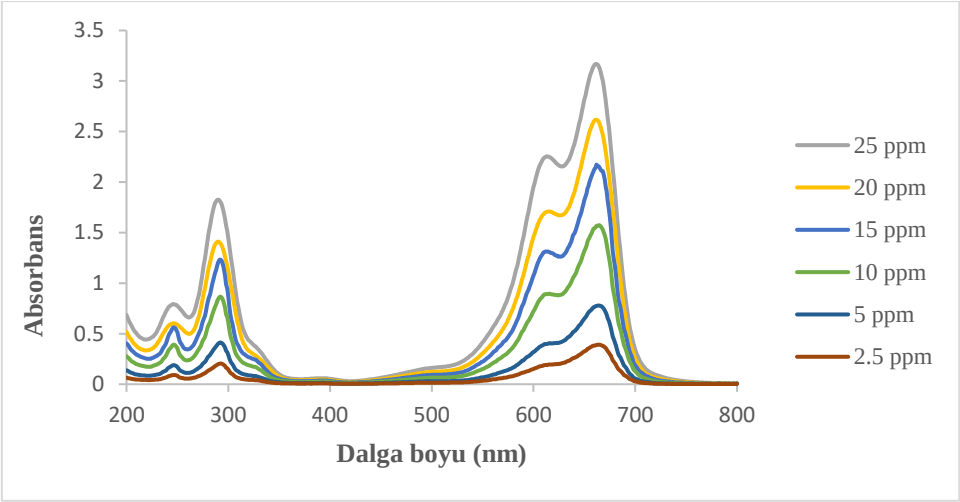
Bu çalışmada, Nd ile doplanmış TiO_2 numunelerinin optik bant aralığı değişimleri incelenmiş ve Tauc yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde belirtilen Nd iyonlarının TiO_2'deki elektronik yapıyı değiştirme mekanizmasıyla uyumludur. Saf TiO_2'nin bant aralığı 3,16 eV olarak belirlenmiştir, bu da literatüre göre anataz formunun bant aralığına karşılık gelir (~ 3,2 eV) [101], Nd katkısıyla ise bant aralığında belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. %1, %1,2, %1,4 ve %1,6 Nd-TiO_2 için sırasıyla 2,77, 2,73, 2,66 ve 2,76 eV olarak hesaplanan bant aralığı değerleri, Nd katkısının TiO_2'de kırmızı kaymaya neden olarak bant

aralığını küçülttüğünü göstermektedir. En belirgin azalma %1,4 Nd-TiO_2 numunesinde görülmüştür. Bu, TiO_2'nin (VB) valans bandı ile Nd iyonunun 4f seviyeleri arasındaki yük iletimiyle ilişkilendirilir. Ln^{n+} iyonları, pozitif yüklü lanthanid iyon bölgeleri $(Lnp)^{q+}$ (q > 3p) üretmek için kendi kendine duyarlı hale gelebilir. Bu lanthanid bölgeleri, TiO_2 iletken bandının altında boş çoklu enerji fazları oluşturur. TiO_2 valans iletken bandı geçişinin aksine, bu bölgelerin varlığı, TiO_2 valans bandından (VB) boş lanthanid iyon bandı fazlarına doğru yeni bir elektronik kaymaya olanak tanır. Nd-doplu bir nanomalzeme, doplanmamış TiO_2'ye kıyasla kırmızı kayma gösterir. Görünür ışık emilim pikleri, Nd f–f elektron geçişlerine karşılık gelir. Böylece, Nd doplaması TiO_2'nin band aralığını küçültürken, fotokatalizörün görünür ışığı emme kapasitesini artırır [54], [230], [229].

8.2 Metilen Mavisinin Spektrofotometrik Tayini

8.2.1. Metilen Mavisinin Absorpsiyon Spektrumu

Metilen Mavisi sulu çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu saptamak amacıyla, 35 ppm stok çözeltisinden uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları 200-800 nm dalga boyu aralığında çizildi. Bu amaçla farklı konsantrasyonlar sırasıyla 25, 20, 15, 10, 5 ve 2.5 ppm Hazırlanan çözeltilerin spektrumu referans suya karşı alındı. Bu spektrumlarda, 665 nm de bir pik görüldü. Şekil 8.8'de görüldüğü gibi farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin maksimum dalga boyu kaymamaktadır.



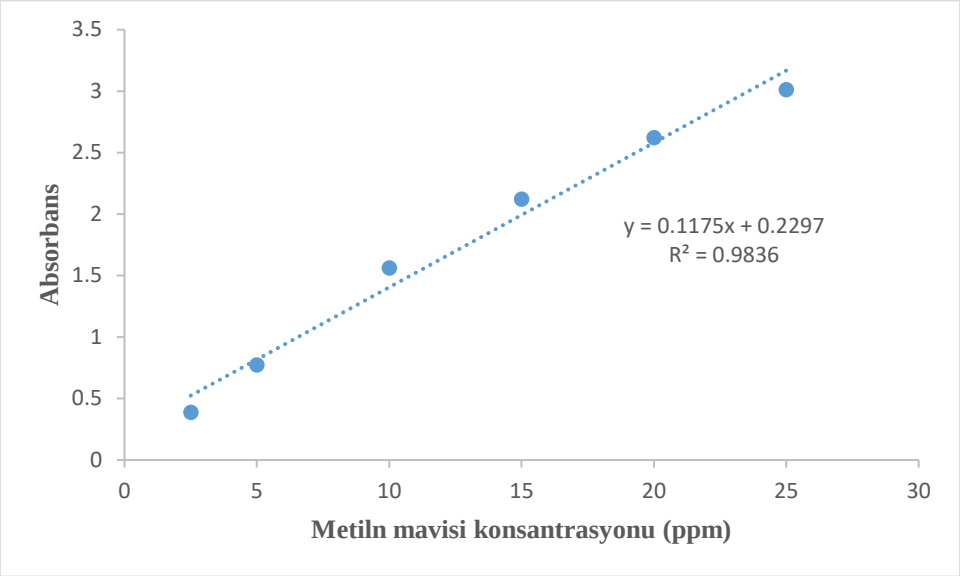
Şekil 8. 8 Farklı Konsantrasyonlardaki Metilen Mavisi Çözeltilerinin Spektrumu.

8.2.2 Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

Metilen mavisi çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyu olarak belirlenen 665 nm sabit dalgaboyunda hazırlanan çözeltilerin absorbansları okundu. (Tablo 8.2) Boya konsantrasyonları ve absorbans değerleri arasında kalibrasyon grafiği çizildi. Şekil 8.9'da görüldüğü gibi lineer bir doğru elde edilmiş olup, denklemi şekilde verilmiştir.

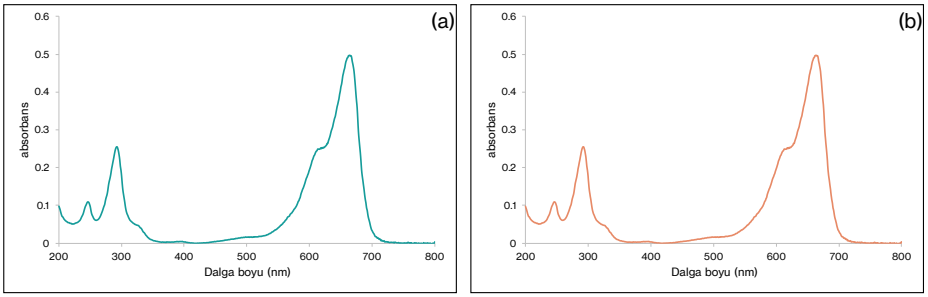
Tablo 8. 2 Metilen Mavisi'nin Farklı Konsantrasyondaki Çözeltilerinin 665 nm'de A Değerleri.

Metilen Mavisi konsantrasyonu (ppm)	**Absorbans (λ=665 nm)**
25	3.0139
20	2.6234
15	2.1224
10	1.5638
5	0.7747
2,5	0.3882



Şekil 8. 9 Metilen Mavisi Kalibrasyon Grafiği.

8.2.3 Metilen Mavisinin Fotostabilitesinin UV-Vis Spektroskopisi ile Değerlendirilmesi



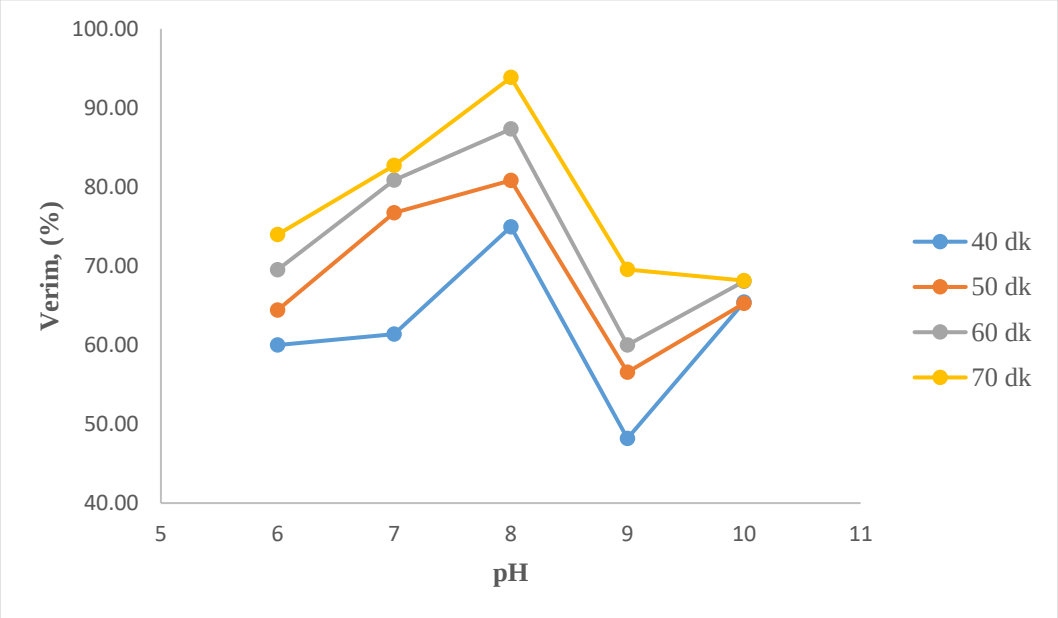
Şekil 8. 10 Metilen Mavisinin 60 Dakika Boyunca UV Işığına Maruz Bırakılmadan Önce (a) Ve Sonra (b) Elde Edilen UV-Vis Absorbans Spektrumları.

Şekil 8.10'da (a) 3,2 ppm metilen mavisinin UV ışığına maruz bırakılmadan önceki absorbans spektrumu, (b) 3,2 ppm metilen mavisinin 60 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakıldıktan sonraki absorbans spektrumu. Her iki spektrum karşılaştırıldığında, 664 nm dalga boyundaki karakteristik absorbans pikinde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemektedir. Bu durum, metilen mavisinin UV ışığına maruz bırakıldığında önemli bir bozunmaya uğramadığını göstermektedir.

Böylece, uygulanan ışık altında metilen mavisinin fotostabil olduğu sonucuna varılabilir [225].

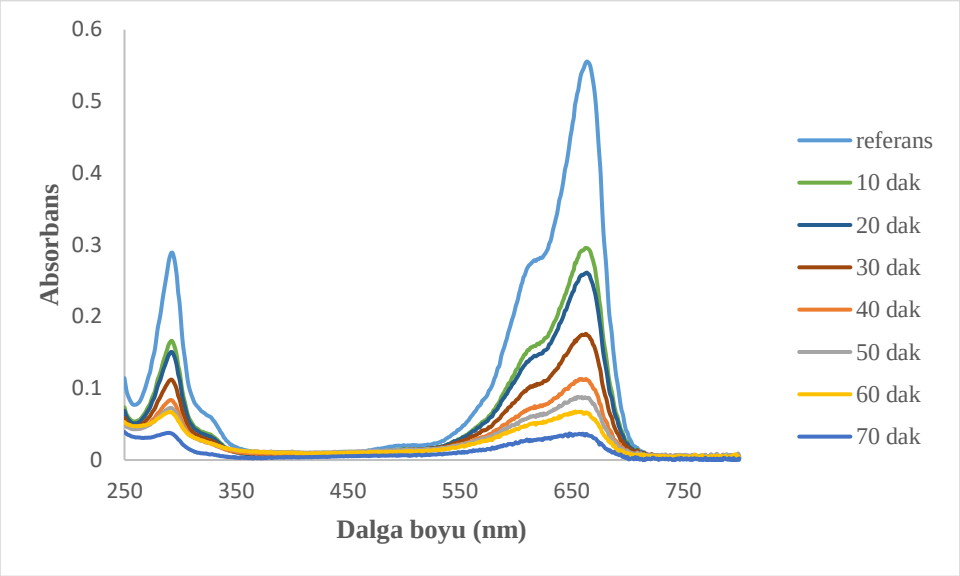
8.3 pH'ın fotokatalitik verim üzerindeki etkisi ve denge zamanı bulması

Bu çalışmada, katalizör miktarı 0,125 g/L, metilen mavisi (MM) konsantrasyonu 3,2 ppm, karanlıkta tutulan süre 60 dakika ve UV altındaki 70 dakika sürecinde sabit tutularak farklı pH değerlerinde fotokatalitik bozunma verimi incelenmiştir. Şekil 8.8'de, pH'ın fotokatalitik verim üzerindeki etkisini göstermektedir.



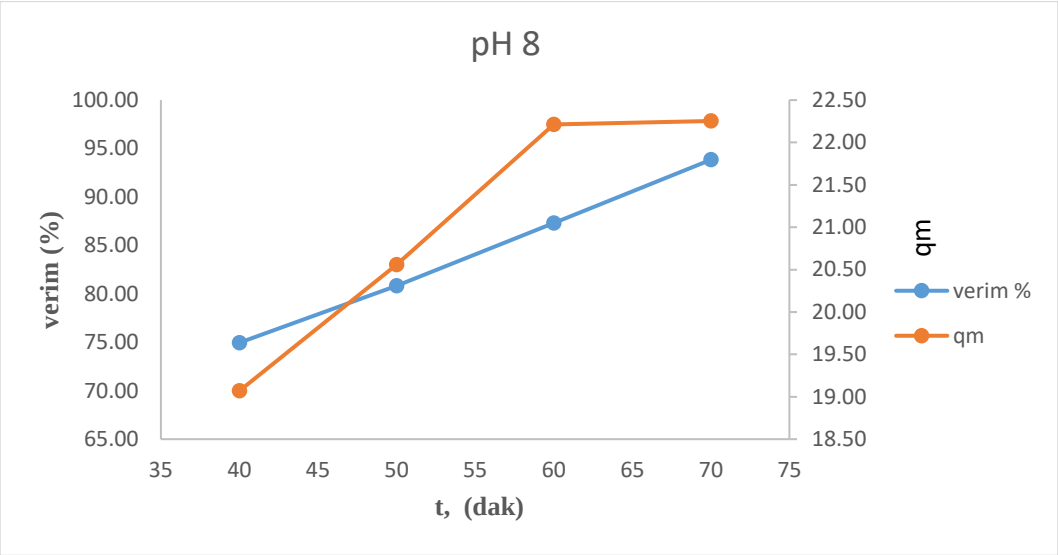
Şekil 8. 11 Farklı pH Altındaki Degradasyonunun Verimleri.

Şekil 8.11'den de görüldüğü gibi, metilen mavisinin farklı pH değerlerindeki performansı incelenmiştir. Boyanın doğal pH değeri 5.8 olup, deneyler pH 7, 8, 9 ve 10'da gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre, en yüksek verim pH 8'de elde edilmiştir. Bu bulgu literatüre göre, metilen mavisinin degradasyonu için en optimum pH değeri 6 ile 8 arasında değişmektedir [226]. Ayrıca, TiO_2'nin yüzey yükü sıfır olan pH değeri (point of zero charge) yaklaşık olarak 7,2 olarak belirlenmiştir [56] . Deneysel çalışmalarla karşılaştırıldığında, pH 8'deki koşulların metilen mavisi bozunması için en uygun ortamı sağladığı ve bu pH seviyesinin fotokatalitik aktivite açısından en iyi performansı sunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8. 12 Zamana Göre Saf TiO_2 ile Yapılan Deneyin Absorbans Spektrometre Sonuçları.

Şekil 8.12 da, pH 8'de 3,2 ppm metilen mavisi çözeltisi ve 0,125 g/L saf TiO_2 fotokatalizör miktarı ile yapılan deneyde absorbans değerlerinin zamana göre değişimi gözlenmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonu deney boyunca UV ışığı altında azalmıştır, bu da çözeltinin renk kaybını ve fotokatalitik bozunma etkinliğini göstermektedir. Başlangıç absorbans değerleri başlangıç boya konsantrasyonunu gösterirken, zaman ilerledikçe absorbans değerlerinin azaldığı ve TiO_2'nin fotokatalitik performansının etkili olduğu anlaşılmaktadır.

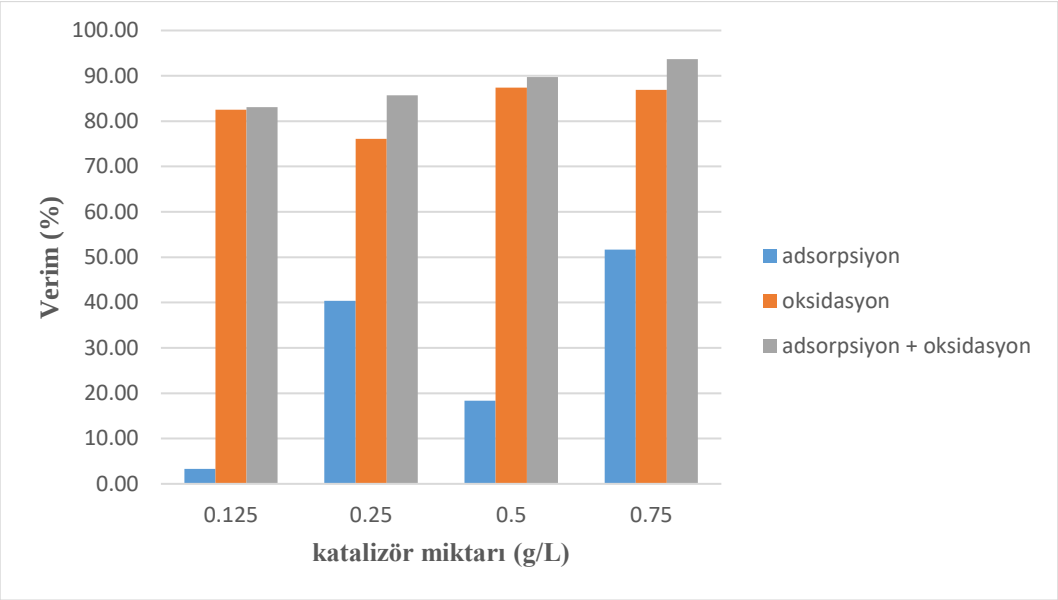


Şekil 8. 13 Denge Zamanı Değerlei.

Grafiğe bakarak, denge zamanı belirlemek amacıyla elde edilen qm değerlerinin incelenmesi sonucunda, 60. dakikada sistemin dengeye ulaştığı görülmektedir. 60 dakika sonrasında, arıtma eğilimi sabit bir çizgide ilerlemiş ve belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Bu da, katalizörün etkinliğinin bu süre sonrasında azaldığını ve reaksiyonun dengeye ulaştığını göstermektedir. Verim yüzdesi ve qm değerleri arasında gözlemlenen bu paralel seyir, optimum çalışma süresinin 60 dakika olduğunu destekler niteliktedir [23].

8.4 Farklı Katalizör miktar uygulanarak Fotokatalitik Verimliliğe Etkisi

Bu çalışmada, metilen mavisi konsantrasyonu 3,2 ppm, pH 8, karanlıkta (adsorpsiyon) 60 dakika boyunca tutarak ve UV altında bekletme süresi (oksidasyon) 60 dakika sabit tutulmuştur. Farklı TiO_2 miktarları (0,125, 0,25, 0,5 ve 0,75 g/L) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.14' te sunulmuştur.

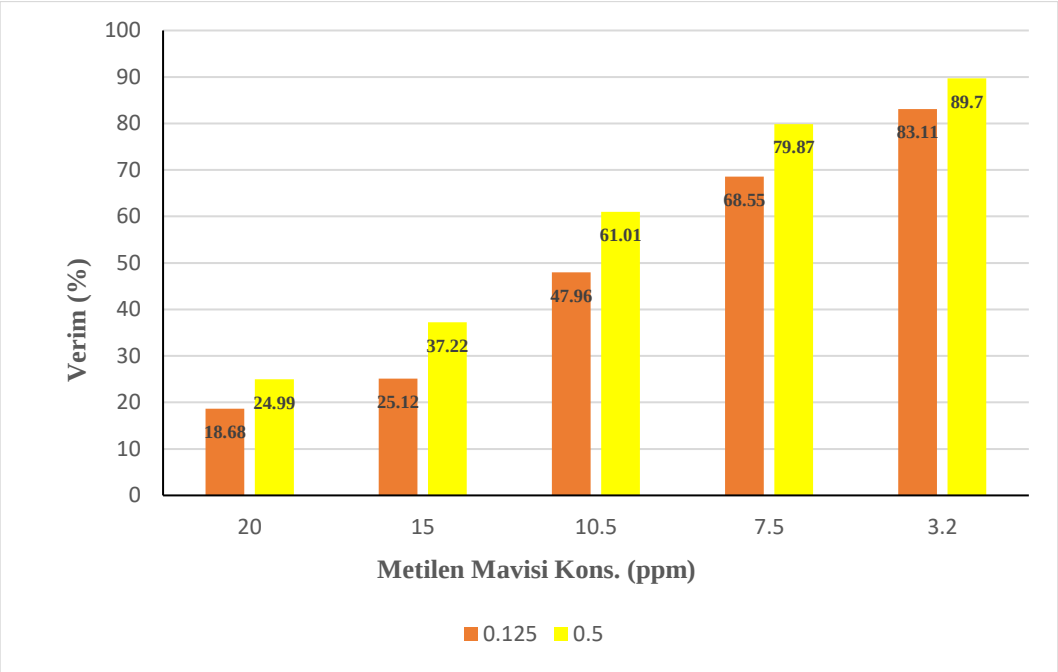


Şekil 8. 14 Farklı Katalizör Miktarlarının Fotokatalitik Verimliliğe Etkisi.

Fotokatalitik süreçlerde en iyi aktiviteyi elde etmek için, adsorpsiyon ve oksidasyon verimlerini dikkate almak gerekir. adsorpsiyonun minimum seviyede tutulmasının ve oksidasyonun maksimum düzeyde gerçekleşmesinin en yüksek performansı sağladığını göstermektedir [235]. Bu doğrultuda, deney sonuçlarına göre en ideal katalizör miktarları 0,125 g/L ve 0,5 g/L olarak belirlenmiştir.

8.5 Metilen Mavisi Konsantrasyon Değişiminin Fotokatalitik Performans Verimliliğine Etkisinin İncelenmesi

Metilen mavisi (MM) boyasının farklı konsantrasyonlarının fotokatalitik bozunma verimi üzerindeki etkisi iki farklı katalizör miktarı kullanılarak incelenmiştir. Fotokataliz işlemi pH 8'de gerçekleştirilmiş ve her deneyde adsorpsiyon aşaması karanlık ortamda 60 dakika, oksidasyon aşaması ise UV ışık altında 60 dakika boyunca sabit tutulmuştur. Kullanılan katalizör miktarları sırasıyla 0,125 g ve 0,5 g olarak belirlenmiş ve MB konsantrasyonları 3,2, 7,5, 10,5, 15 ve 20 ppm olacak şekilde test edilmiştir.



Şekil 8. 15 Metilen Mavisi Konsantrasyon Değişiminin Fotokatalitik Performans Verimliliğine Etkisi.

Elde edilen sonuçlar, MM konsantrasyonu azaldıkça fotokatalitik bozunma veriminin arttığını göstermektedir [226]. Özellikle en düşük MM konsantrasyonu olan 3,2 ppm'de, 0,5 g/L katalizör miktarı kullanılarak %89,7'lik maksimum verim elde edilmiştir [53]. Bu durum, düşük MM konsantrasyonlarında katalizörün daha etkin olduğunu ve UV ışık altında MM'nin daha hızlı bozunduğunu göstermektedir. MM konsantrasyonu arttıkça, özellikle düşük katalizör miktarında (0,125 g/L) verimin azaldığı gözlemlenmiştir. 20 ppm MM konsantrasyonunda 0,125 g/L katalizör ile sadece %18,68 verim elde edilirken, 0,5 g/L katalizör kullanıldığında verim %24,99'a yükselmiştir. Bu sonuçlar, daha yüksek katalizör miktarının, MM'nin bozunma hızını ve verimini artırdığını göstermektedir. Orta düzey MM konsantrasyonlarında (7,5 ppm ve 10,5 ppm), katalizör miktarının verim üzerindeki etkisi daha belirgin hale gelmiştir. 7,5 ppm MM'de 0,125 g katalizör ile %68,55 verim elde edilirken, 0,5 g katalizör kullanıldığında bu değer %79,87'ye yükselmiştir. Benzer bir artış 10,5 ppm'de de görülmüş, 0,125 g/L katalizörde %47,96 olan verim, 0,5 g/L katalizörde %61,01 olarak kaydedilmiştir. Sonuç olarak, daha yüksek katalizör miktarının kullanılması, her MM konsantrasyonunda daha yüksek verim sağlamış ve özellikle düşük MM konsantrasyonlarında (3,2 ppm) maksimum verim elde edilmiştir. MM konsantrasyonu arttıkça, katalizör

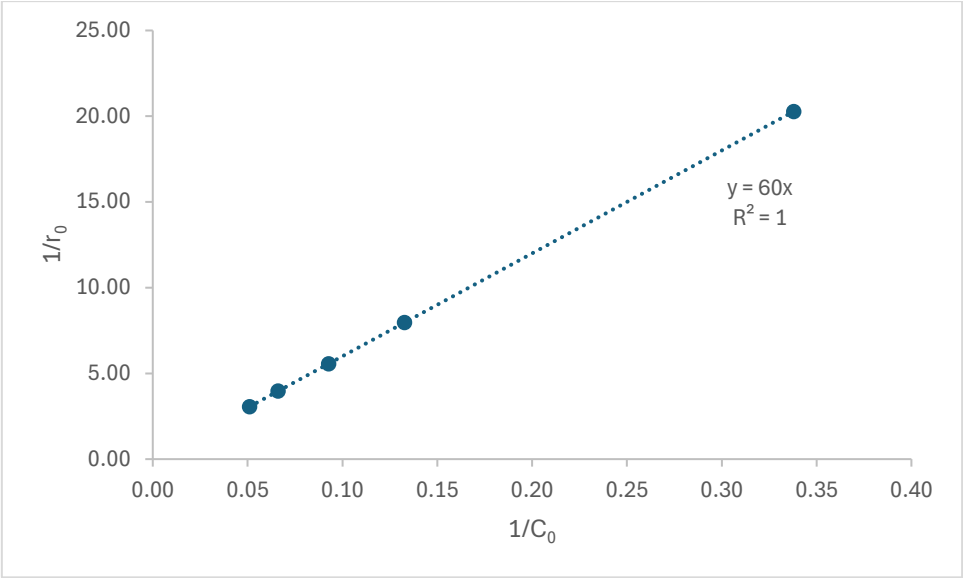
yüzeyine aşırı boya molekülü adsorbe olması nedeniyle ışık emilimi azalmış ve •OH radikali üretiminin düşmesi nedeniyle katalizörün etkinliği azalmıştır. Bu durumda, fotokatalitik işlemin etkinliğini artırmak için optimal katalizör miktarının belirlenmesinin önemini vurgulamaktadır [52].

8.6 Saf TiO_2 ile Bozunma Reaksiyonlarının Kinetiği

Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunu kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta 20, 15, 10,5, 7,5 ve 3,2 ppm giriş konsantrasyonlarında ve 0,125 ve 0,5 g/L katalizör miktarları kullanılarak pH=8'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, Langmuir–Hinshelwood bozunma kinetiği modelinin uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir-Hinshelwood modeline uygunluk, reaksiyonun adsorbe olmuş maddeler arasında ve yüzeye bağlı radikaller ile çözeltideki substrat molekülleri arasında gerçekleştiği durumlar gözlemlenmiştir. Elde edilen lineerleştirilmiş denklemler üzerinden hız sabitleri ve yarılanma ömürleri hesaplanarak, bu modelin kinetik bozunma sürecine uygunluğu kanıtlanmıştır.

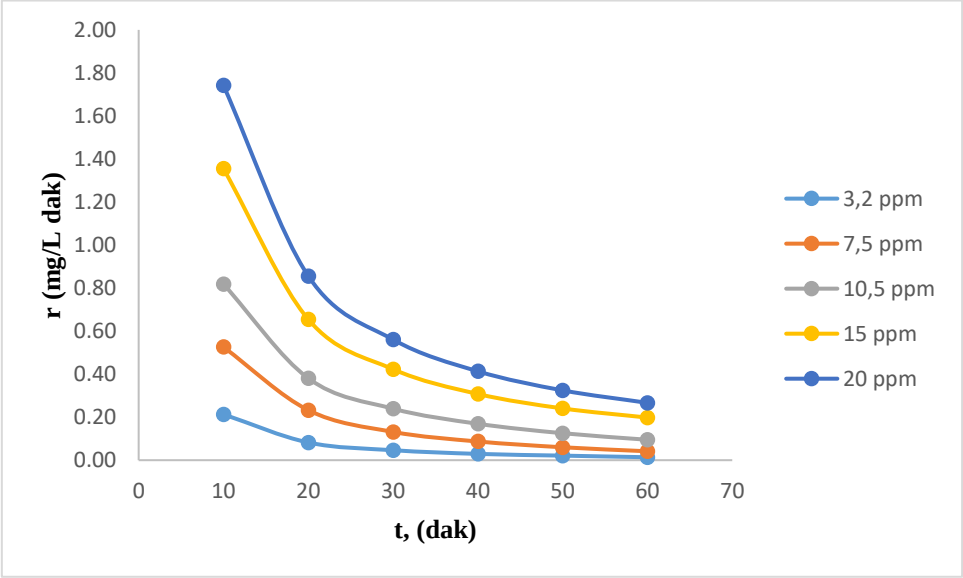
8.6.1 (0,125 g/L) Fotokatalizör İçin Kinetik Deneyleri:

Şekil 8.13'de katalizör 0,125 g/L olarak 60 dakika karanlıkta karıştırma ve 60 dakika UV-A ışımasına maruz kalan 20, 15, 10,5, 7,5 ve 3,2 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik uygunluk karşılaştırması yapılmıştır.



Şekil 8. 16 0,125 g/L Saf TiO_2 ile MM'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği.

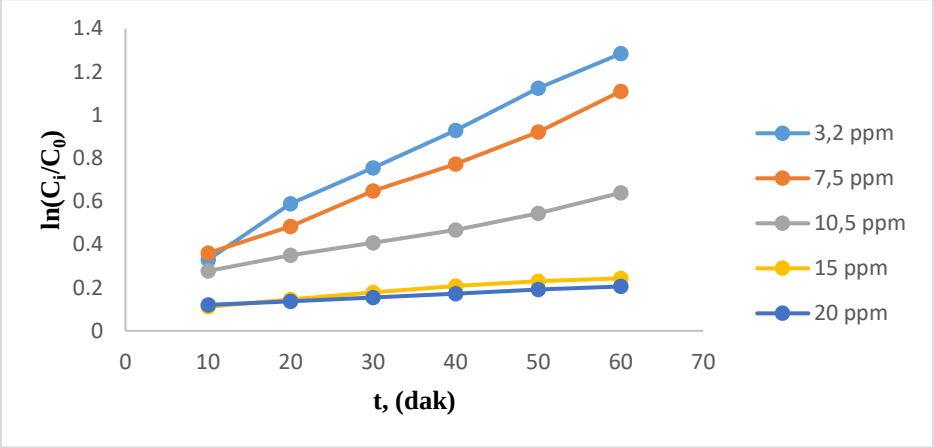
Şekil 8.16'da çizilen grafiğin lineer bir doğru olması ve R^2 değerinin 1 olması dolayısıyla fotokatalitik kinetiğinin incelenmesi için uygun olduğu belirlenmiştir. Mevcut farklı konsantrasyonlar için başlangıç kirlilik konsantrasyonlarının bozunma hızının zamana bağlı değişimi Şekil 8.17 verilmektedir.



Şekil 8. 17 Farklı MM Konsantrasyonları İçin Bozunma Hızının UV-A Işıma Süresine Bağlı Değişimi.

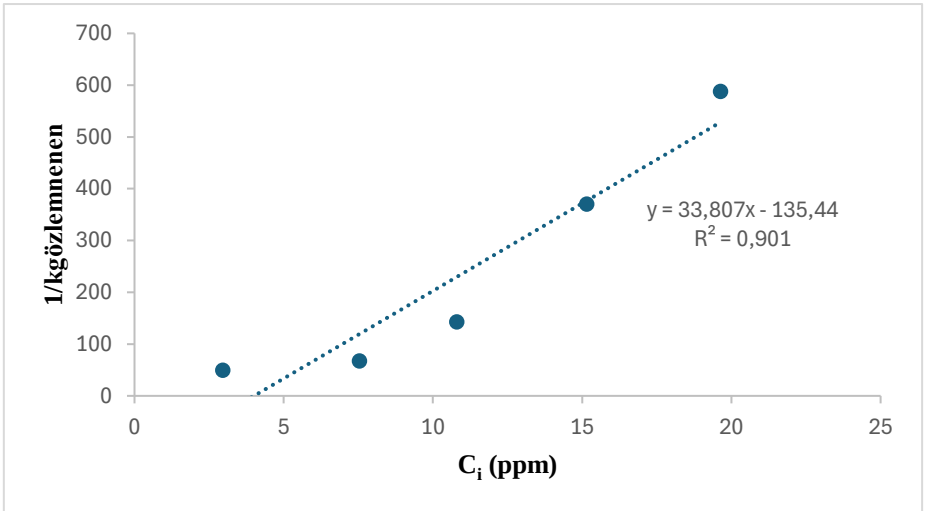
Yapılan hesaplamalar sonucunda saf TiO_2 fotokatalizörün 20, 15, 10,5, 7,5 ve 3,2 ppm konsantrasyonları için regrasyon sabiti değerleri sırasıyla 0,7713, 0,7663, 0,769, 0,7619 ve 0,7222 olarak hesaplanmıştır. Yapılan reaksiyon sisteminin

dinamik dengesi, reaksiyonun yüzeyde gerçekleşmesi, aktif yüzeylerin yan ürünler ve diğer reaktif oksijen türleri tarafından sınırlanmadığı varsayımında bulunularak MM'ni fotokatalitik bozunma reaksiyonunun Langmuir-Hinshelwood 1. dereceden reaksiyon kinetiği mekanizmasına uyum sağladığı söylenebilir (Şekil 8.18).



Şekil 8. 18 0,125 g/L Adsorbent İçin 1. Dereceden Kinetik Modelinin Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu.

Şekil 8.19'de ise Langmuir-Hinshelwood kinetiğinin 2. dereceden kinetik model uyarlaması çizilmiştir. Grafikte regresyon katsayısı 0,901 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu grafikten hesaplanan ikinci dereceden hız sabiti (kc) ve boyar madde moleküllerinin saf TiO_2 fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon sabiti (K) değerleri ise sırasıyla 0,0074 dak^{-1} ve 3,92 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8. 19 0,125 g/L Adsorbent İçin 2. Dereceden Kinetik Modelin Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu.

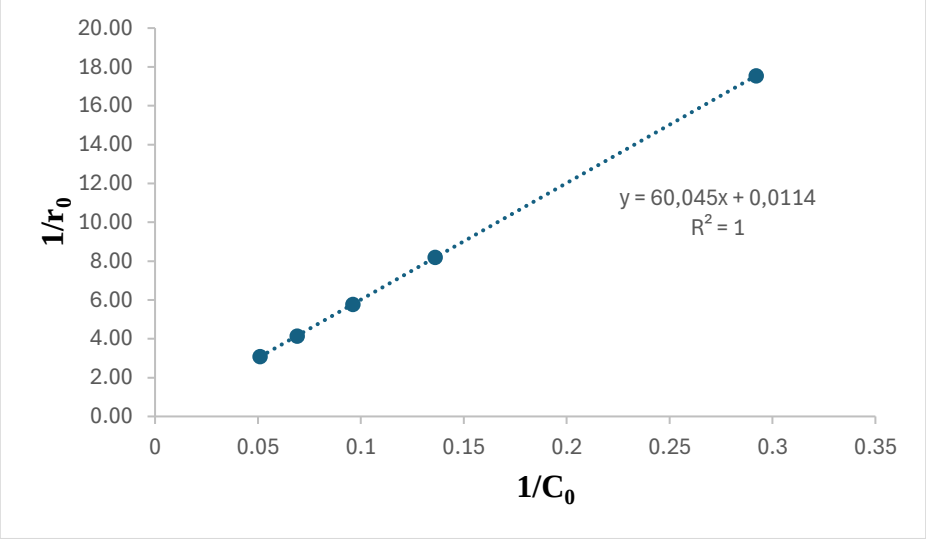
Şekil 8.18'de elde edilen grafikten yararlanılarak gözlemlenen sabit değerleri ve yarılanma sürelerini hesaplanmıştır. Buna göre yarılanma süresinde bağlı olarak en hızlı gerçekleşen reaksiyon 3,2 ppm kullanılarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Kirlilik miktarındaki artışla doğru orantılı olacak şekilde hesaplamalar sonucunda $k_{gözlemlenen}$ değerleri gittikçe azalırken yarılanma süreleri de gittikçe artmıştır (Tablo 8.3). Bunun nedeni aktif alanların boya molekülleri ile kaplanmasından ve devamında yüzeyde oluşan ·OH radikallerinin ışık şiddeti ve katalizör miktarı sabit tutulduğu için azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında bir diğer sebep de UV ışık geçirgenliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [52].

Tablo 8. 3 Farklı ppmler İçin Hesaplanan $K_{gözlemlenen}$ Ve Yarılanma Süreleri.

Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu (ppm)	**$k_{gözlemlenen}$ (dak^{-1})**	**$t_{1/2}$ (dak)**
20	0,0017	407,73
15	0,0027	256,72
10,5	0,007	99,02
7,5	0,015	46,83
3,2	0,020	34,66

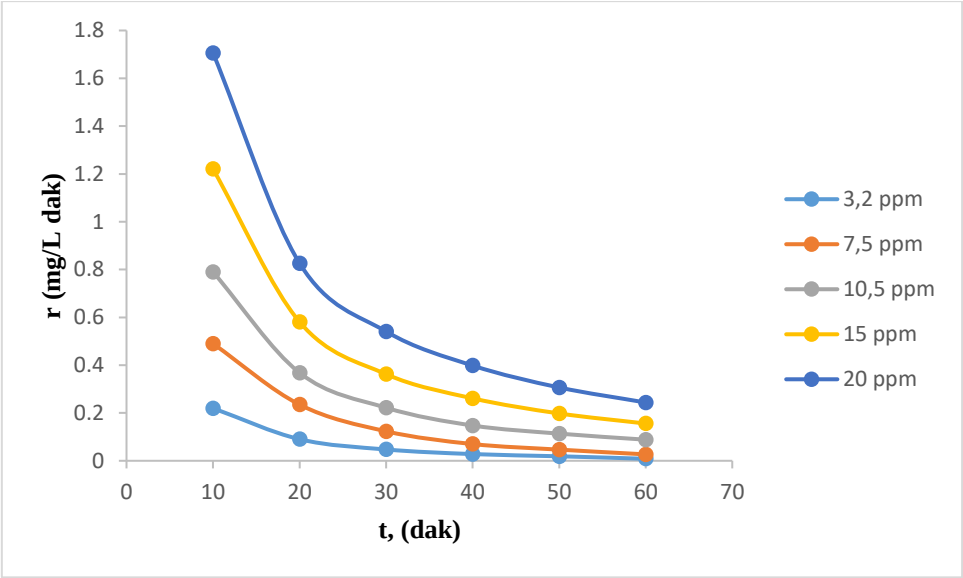
8.6.2 (0,5 g/L) Fotokatalizör İçin Kinetik Deneyleri:

Şekil 8.17'de katalizör 0,5 g/L olarak 60 dakika karanlıkta karıştırma ve 60 dakika UV-A ışımasına maruz kalan 20, 15, 10,5, 7,5 ve 3,2 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik uygunluk karşılaştırması yapılmıştır.



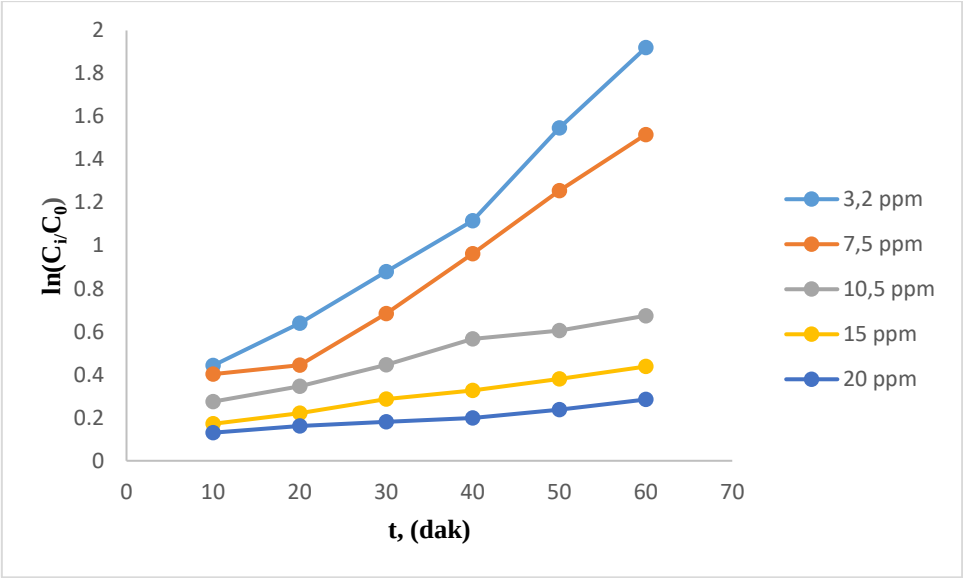
Şekil 8. 20 0,5 g/L Saf TiO_2 ile MM'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği

Şekil 8.20'de çizilen grafiğin lineer bir doğru olması ve R^2 değerinin 1 olması dolayısıyla fotokatalitik kinetiğinin incelenmesi için uygun olduğu belirlenmiştir. Mevcut farklı konsantrasyonlara göre başlangıç kirlilik konsantrasyonlarının degradasyon hızının zamana bağlı değişimi Şekil 8.21'de verilmektedir.



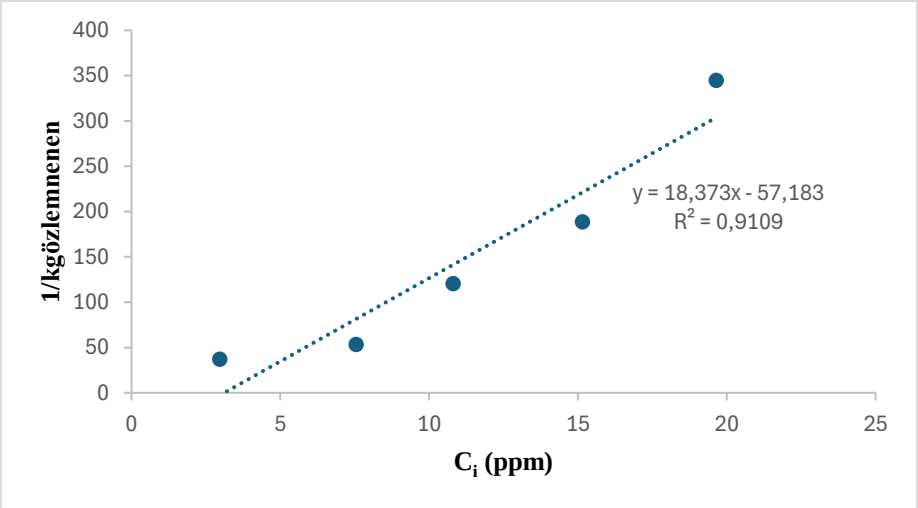
Şekil 8. 21 MM Konsantrasyonları İçin Bozunma Hızının UV-A Işıma Süresine Bağlı Değişimi.

Yapılan hesaplamalar sonucunda saf TiO_2 fotokatalizörün 20, 15, 10,5, 7,5 ve 3,2 ppm konsantrasyonları için regrasyon sabiti değerleri sırasıyla 0.7726, 0.7686, 0,7649, 0,736 ve 0,7549 olarak hesaplanmıştır. Yapılan reaksiyon sisteminin dinamik dengesi, reaksiyonun yüzeyde gerçekleşmesi, aktif yüzeylerin yan ürünler ve diğer reaktif oksijen türleri tarafından sınırlanmadığı varsayımında bulunularak fotokatalizörün kinetik modelinin Langmuir-Hinshelwood 1. dereceden kinetik degradasyonuna uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 8.22).



Şekil 8. 22 0,5 g/L Adsorbent İçin 1. Dereceden Kinetik Modelinin Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu.

Şekil 8.23'te ise Langmuir-Hinshelwood kinetiğinin 2. dereceden kinetik model uyarlaması çizilmiştir. Grafikte regresyon katsayısı 0,9019 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu grafikten hesaplanan ikinci dereceden hız sabiti (kc) ve boyar madde moleküllerinin pure TiO_2 fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon sabiti (K) değerleri ise sırasıyla 0,0204 dak^{-1} ve 2,72 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8. 23 0,5 g/L Adsorbent İçin 2. Dereceden Kinetik Modelinin Kirlilik Konsantrasyonlarıyla Uyumu.

Şekil 8.22'de elde edilen grafikten yararlanılarak gözlemlenen sabit değerleri ve yarılanma sürelerini hesaplanmıştır. Buna göre yarılanma süresinde bağlı olarak en hızlı gerçekleşen reaksiyon 3,2 ppm kullanılarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Kirlilik miktarındaki artışla doğru orantılı olacak şekilde hesaplamalar sonucunda $k_{gözlemlenen}$ değerleri gittikçe azalırken yarılanma süreleri de gittikçe artmıştır (Tablo 8.4). Bunun nedeni aktif sitelerin boya molekülleri ile kaplanmasından ve devamında yüzeyde oluşan ·OH radikallerinin ışık şiddeti ve katalizör miktarı sabit tutulduğu için azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında bir diğer sebep de UV ışık geçirgenliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [52].

Tablo 8. 4 Farklı ppm'ler İçin Hesaplanan $K_{gözlemlenen}$ Ve Yarılanma Süreleri.

Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu (ppm)	**$k_{gözlemlenen}$ (dak^{-1})**	**$t_{1/2}$ (dak)**
20	0,0029	239,02
15	0,0053	130,78
10,5	0,0083	83,51
7,5	0,0187	37,07
3,2	0,0269	25,77

İki farklı saf TiO_2 miktarı kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda, katalizör miktarının artırılmasıyla birlikte metilen mavisi (MM) çözeltisinin bozunma veriminde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, MM konsantrasyonu azaltıldığında daha yüksek bozunma verimi elde edilmiştir [52]. Ayrıca, artan katalizör miktarı ile reaksiyon hız sabitinin de artış gösterdiği belirlenmiştir, bu da daha hızlı ve etkili bir bozunma süreci sağlamaktadır [228].

Başlangıç kirlilik konsantrasyonları arttıkça, fotokatalitik reaksiyon hız sabitinin ($k_{gözlemlenen}$) azaldığı ve yarılanma sürelerinin ($t^{1/2}$) uzadığı gözlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda (3,2 ppm) daha yüksek bir reaksiyon hızı (0,0269 dak^{-1}) elde edilirken, yarılanma süresi minimum düzeydedir (25,77 dak). Buna karşın, daha yüksek konsantrasyonlarda (20 ppm), reaksiyon hızı düşmekte (0,0029 dak^{-1}) ve yarılanma süresi önemli ölçüde uzamaktadır (239,02 dak).

Bu durum, düşük konsantrasyonlarda daha etkin ışık penetrasyonu ve aktif bölgelerin daha verimli kullanımı ile ilişkilendirilebilirken, yüksek konsantrasyonlarda ışık penetrasyonunun sınırlanması ve katalizör yüzeyinde doygunluk oluşumu nedeniyle performans düşüşü yaşandığını göstermektedir [51], [52].

Tablo 8. 5 Katalizör Konsantrasyonunun Reaksiyon Hızı ve Yarılanma Süresi Üzerine Etkisi.

	0,5 g/L		**0,125 g/L**	
Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu (ppm)	**$k_{gözlemlenen}$ (dak^{-1})**	**$t^{1/2}$ (dak)**	**$k_{gözlemlenen}$ (dak^{-1})**	**$t^{1/2}$ (dak)**
20	0,0029	239,02	0,0017	407,73
15	0,0053	130,78	0,0027	256,72
10,5	0,0083	83,51	0,007	99,02
7,5	0,0187	37,07	0,015	46,83
3,2	0,0269	25,77	0,020	34,66

Tablodaki verilere göre, katalizör miktarı arttıkça reaksiyonun hızı yükselmekte, yani sistemin aktivitesi artmaktadır. Bunu, kgözlemlenen değerlerinin daha yüksek olmasından ve yarılanma süresinin ($t^{1/2}$) daha kısa hale gelmesinden anlayabiliriz. başlangıç kirlilik konsantrasyonu 20 ppm olduğunda, 0,5 g/L katalizör kullanıldığında gözlemlenen hız sabiti 0,0029 dak^{-1} ve yarılanma süresi 239,02 dakika iken, 0,125 g/L katalizör kullanıldığında hız sabiti 0,0017 dak^{-1} ve yarılanma süresi 407,73 dakika olmaktadır. Bu eğilim tüm konsantrasyon seviyelerinde benzer şekilde devam etmektedir. Yani daha fazla katalizör kullanıldığında kirliliğin giderilme süreci hızlanmakta, yarılanma süresi kısalmakta ve reaksiyonun etkinliği artmaktadır.

Langmuir-Hinshelwood yöntemi kullanılarak Fotokatalitik bozunma süreçlerinde saf titanyum dioksit (TiO_2) fotokatalizörünün performansı, kullanılan konsantrasyon ve deneysel koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Literatürde, saf TiO_2'nin UV ışığı altında metilen mavisi (MM) bozunmasındaki etkinliği pek çok çalışmada ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar, kullanılan fotokatalizör miktarı, reaksiyon süreleri ve hız sabiti gibi parametrelere dayalı olarak karşılaştırmalı değerlendirmeler sunmaktadır. Aşağıda, literatürdeki bulgular ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar bir arada özetlenmektedir.

Tablo 8. 6 Çeşitli Çalışmalarla Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması.

fotokatalizör	**TiO_2 Konsantrasyonu (g/L)**	**MM konsantrasyonu (ppm)**	**Bozunma Süresi (dk)**	**Hız Sabiti (dk^{-1})**	**Referans**
Saf TiO_2	0,03	5	240	0,0067	[229]
TiO_2 P25	0,5	20	90	0,0735	[230]
Saf TiO_2	0,54	1,23	60	0,044	[205]
Saf TiO_2	Belirtilmemiş	10	120	0,024	[231]
Saf TiO_2	Belirtilmemiş	319	120	0,00044	[232]
Saf TiO_2	0,302	2	90	0,0136	[233]
Saf TiO_2	0,125	3,2	60	0,0074	Bu çalışma
Saf TiO_2	0,5	3,2	60	0,020	Bu çalışma

Bu çalışmada, 0,125 g/L ve 0,5 g/L konsantrasyonlarındaki saf TiO_2 fotokatalizörü kullanılmış ve UV ışığı altında 60 dakika süreyle 3,2 ppm konsantrasyondaki metilen mavisinin bozunması için, kullanılan TiO_2 konsantrasyonunun artışıyla hız sabitinin de arttığını göstermektedir. 0,125 g/L konsantrasyonda hız sabiti 0,0074 dk^{-1} olarak ölçülürken, 0,5 g/L konsantrasyonda bu değer 0,0204 dk^{-1}'e yükselmiştir.

Bu sonuçlar, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, mevcut çalışmanın performansının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Örneğin, 0,03 g/L konsantrasyonundaki saf TiO_2 fotokatalizörünün 240 dakikalık bozunma süresinde 5 ppm MM olan hız sabiti 0,0067 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, daha

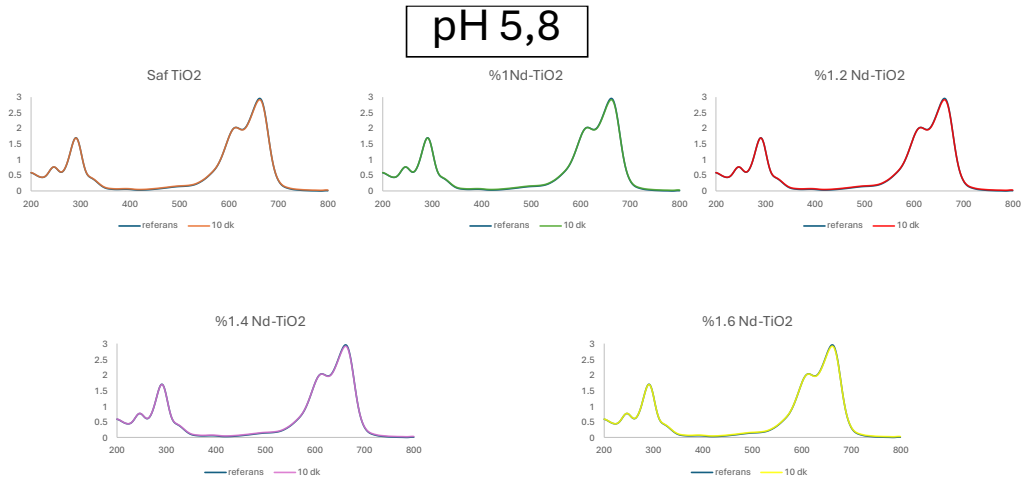
yüksek konsantrasyonlarda 0,54 g/L dahi, çok düşük MM konsantrasyonu olan 1,23 ppm olduğuna rağmen hız sabiti 0,044 dk^{-1}'yi aşmamıştır. Bu bağlamda, mevcut çalışma, daha kısa sürede daha yüksek hız sabitleri elde ederek TiO_2'yi aşmamıştır. Bu bağlamda, mevcut çalışma, daha kısa sürede daha yüksek hız sabitleri elde ederek TiO_2'in etkinliğini artırmada önemli bir ilerleme sağlamıştır.

8.7 Nd Katkılı TiO_2 Nanopartiküllerin Aktivite Çalışmaları

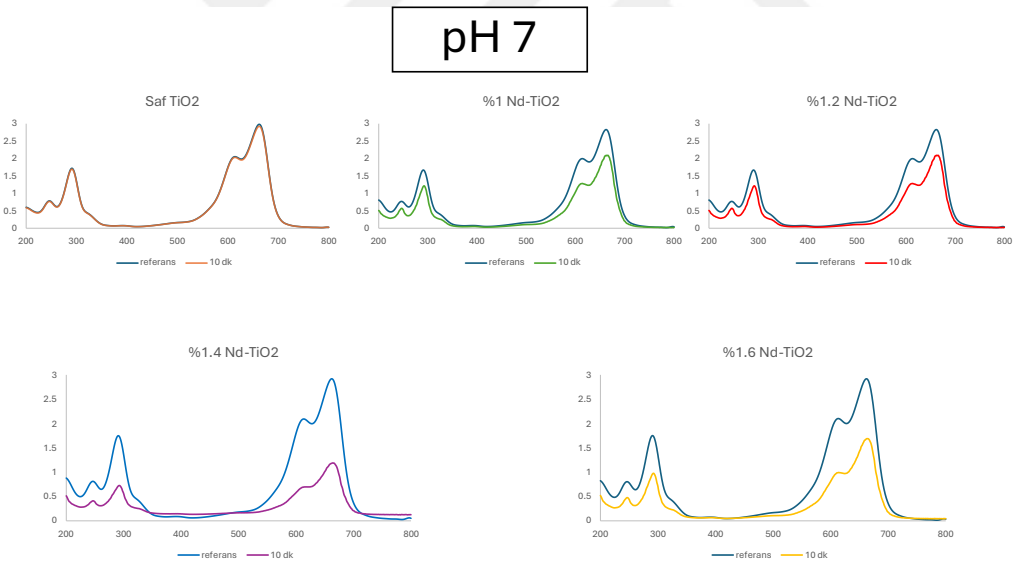
8.7.1 Nd Katkılı TiO_2'nin Adsorpsiyon Performansı: pH ve Katkı Oranlarının Etkisi

Saf TiO_2 deneylerinde belirlenen optimum olan 0,5 g/L katalizör miktarı, 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonu, Nd-TiO_2 numuneleri için de uygulanmıştır. Ancak, Nd ile katkılandırılmış TiO_2'nin performansı incelendiğinde belirgin bir fark gözlemlenmiştir. Nd-TiO_2 numuneleri yalnızca 10 dakika karanlıkta bırakıldığında bile absorbansta önemli bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, katkılandırılmış TiO_2'nin güçlü bir adsorpsiyon özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur. Buna karşın, ışık altında yapılan fotokatalitik süreçte absorbansta kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu sonuç, TiO_2'nin Nd ile katkılandırıldığında sistemin fotokatalizden adsorpsiyon mekanizmasına geçtiğini göstermektedir.

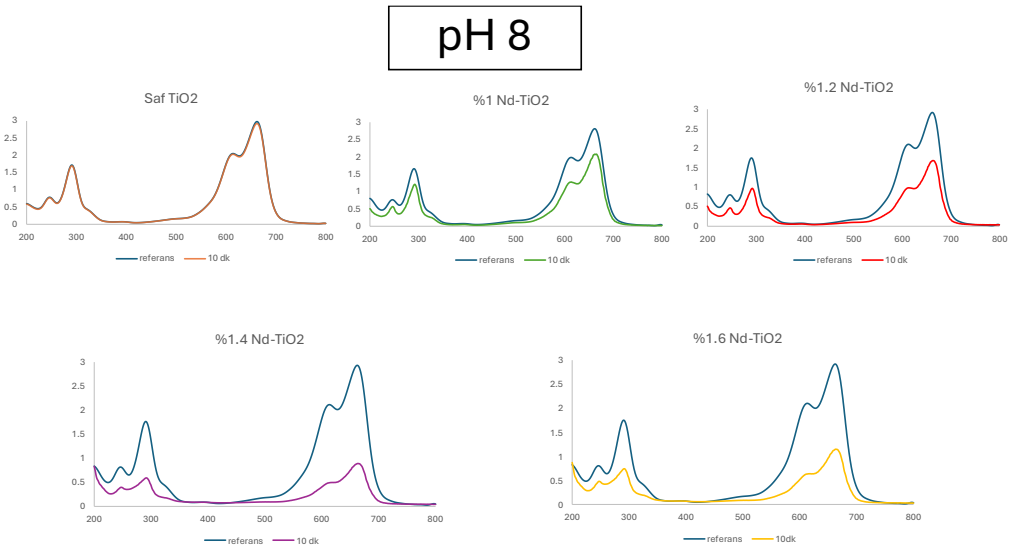
Bu çalışmada, Nd-TiO_2 fotokatalizörlerinin performansını değerlendirmek amacıyla farklı pH ve katkı oranlarının etkileri araştırılmıştır. Saf TiO_2 (%0 Nd) ile başlayarak, 1, 1,2, 1,4 ve 1,6 %Nd-TiO_2 örnekleri hazırlanmış ve her bir örnek için metilen mavisinin adsorpsiyon aktiviteleri farklı pH seviyelerinde (kendi pH değeri 5,8 ve 7, 8, 9, 10 pH değerlerinde) test edilmiştir. Aşağıdaki grafiklerde elde edilen sonuçlar yer almaktadır.



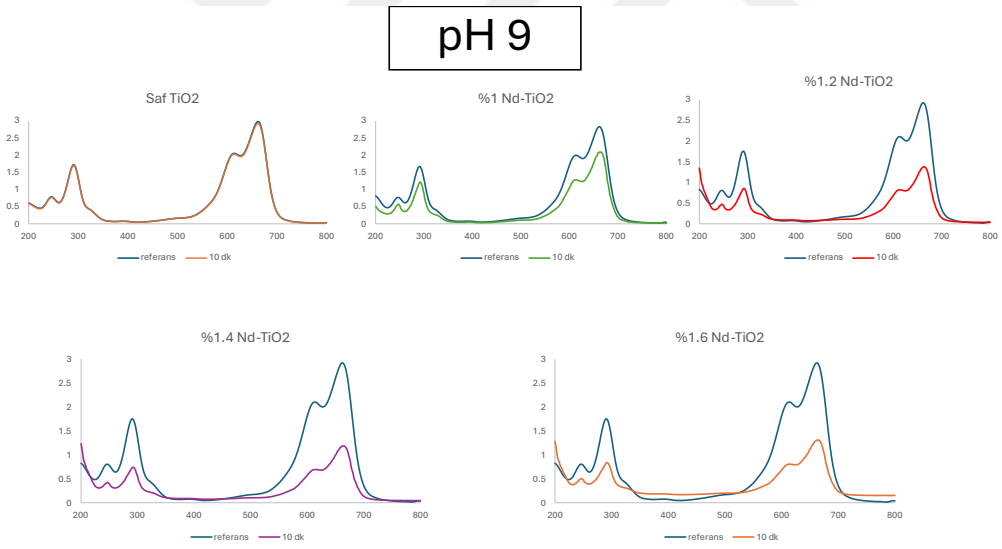
Şekil 8. 24 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 5,8'de Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması.



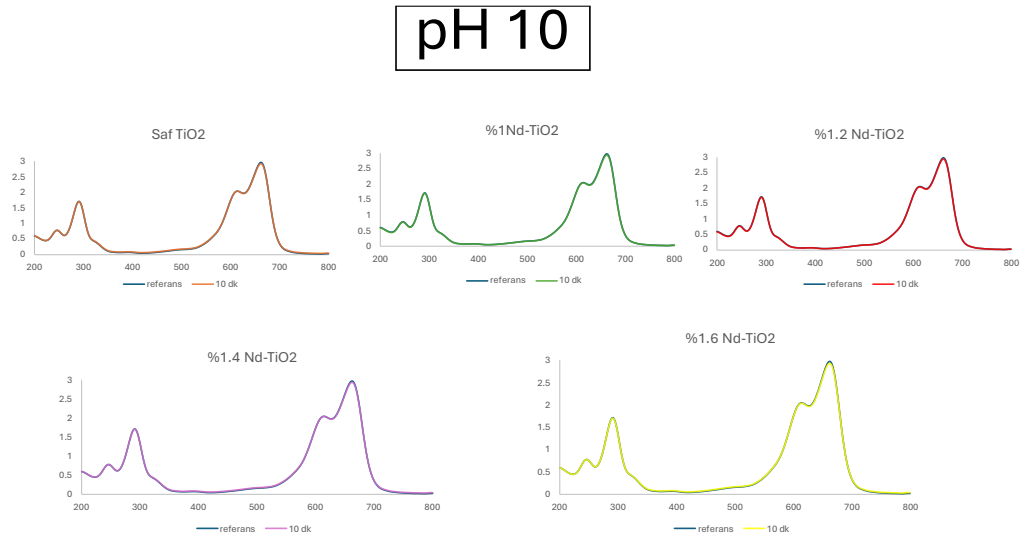
Şekil 8. 25 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 7'de Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması.



Şekil 8. 26 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 8'de Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması.



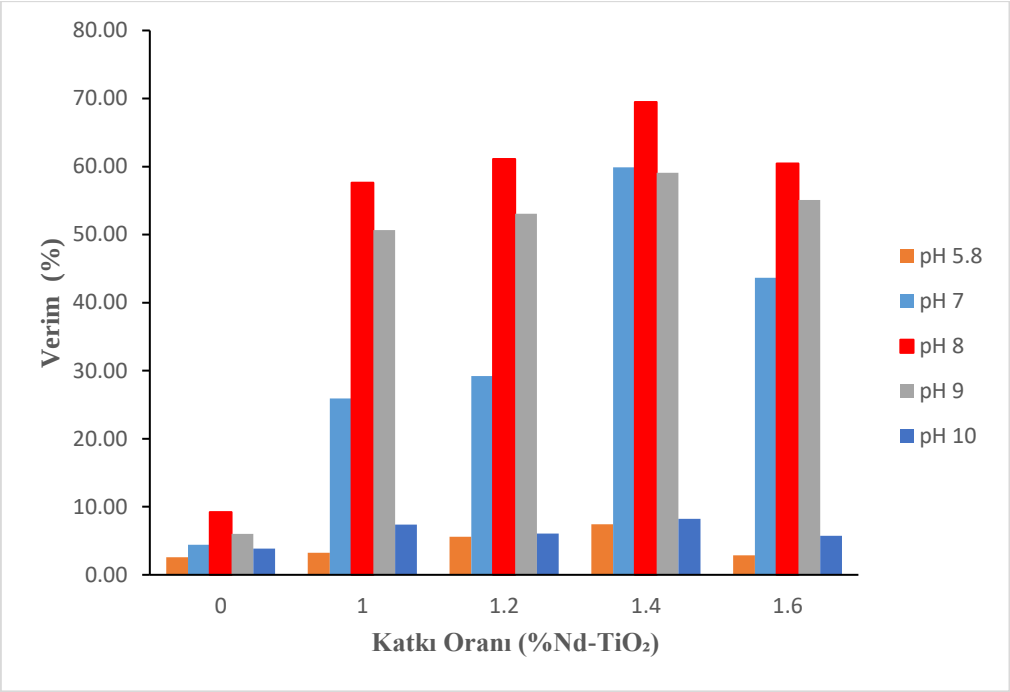
Şekil 8. 27 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 9'da Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması.



Şekil 8. 28 Nd- TiO_2 Katalizörlerinin pH 10'da Adsorpsiyon Performansı Karşılaştırması.

UV-Vis spektrofotometre kullanılarak metilen mavisinin (20 ppm) referans spektrumu kaydedildi. Ardından, farklı Nd- TiO_2 örnekleri (20 ppm) metilen mavisi çözeltilerine eklendi ve karışımlar adsorpsiyonu değerlendirmek için 10 dakika boyunca karanlıkta karıştırılmıştır. Daha sonra absorbans değerleri ölçülmüştür. İlk olarak, saf TiO_2'nin tüm pH çalışmalarında minimal bir değişim göstermiştir. Ayrıca, metilen mavisinin doğal pH'ı olan 5,8 ve pH 10'da absorbansın belirgin bir azalma göstermediği, bu koşullarda düşük adsorpsiyon aktivitesi sergilediğini belirlenmiştir.

Buna karşın, pH 7, 8 ve 9'da Nd-TiO_2 örneklerinin absorbansında önemli azalmalar gözlenmiş ve bu azalmalar Şekil 8.23-25'de gösterilmiştir. Bu pH seviyeleri arasında en belirgin azalma pH 8'de kaydedilmiştir. Ayrıca, katalizör açısından, %1,4 Nd-TiO_2'nin en etkili olduğu ve en uygun adsorpsiyon aktivitesini sergilediği belirlenmiştir. Sonuç olarak, pH 8 ve %1,4 Nd-TiO_2'nin en yüksek adsorpsiyon aktivitesini gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 8. 29 Nd- TiO_2 Katkı Oranlarına ve pH Değerlerine Göre konsantrasyon Verim Yüzdeleri.

Şekil 8.29'da, farklı pH değerleri ve Nd katkı oranlarına göre adsorpsiyon sonrası metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonundaki yüzdesel azalım gösterilmektedir. Saf TiO_2'nin (katkı oranı sıfır olan) tüm pH koşullarında oldukça düşük bir adsorpsiyon performansı sergilediği görülmektedir. Nd katkı oranının artmasıyla birlikte adsorbe edilen metilen mavisi miktarında belirgin bir artış gözlemlenmiştir.

En yüksek adsorpsiyon performansı, %1,4 Nd- TiO_2 kullanılarak pH 8'de elde edilmiştir; başlangıç konsantrasyonunun %69,48'i adsorbe edilmiştir. Bu sonuç, pH 8'in adsorpsiyon için en uygun koşulları sağladığını ve %1,4 Nd katkı oranının yüzey etkileşimlerini optimize ettiğini göstermektedir.

Diğer pH değerlerinde gözlemlenen eğilimler şunlardır:

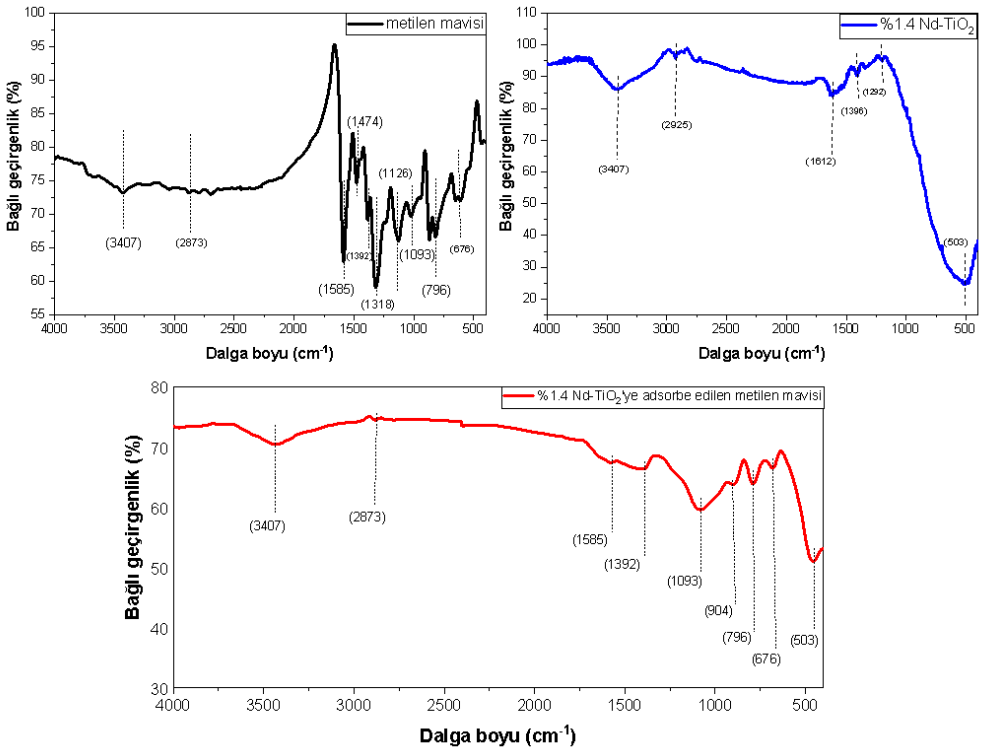
- pH 5,8 ve pH 10'daki düşük adsorpsiyon, yüzey-çözeltideki elektrostatik etkileşimlerin bu koşullarda yetersiz olduğunu düşündürmektedir.
- pH 7, 8 ve 9'da artan verim, yüzey yükünün metilen mavisi molekülleriyle uyumlu elektrostatik etkileşim sağladığını ortaya koymaktadır [234], [235].

Bu bulgular, hem pH'ın hem de katkı oranının adsorpsiyon süreçlerinde kritik bir öneme sahip olduğunu ve Nd katkısının TiO_2'nin adsorpsiyon kapasitesini önemli

ölçüde artırabildiğini göstermektedir. En uygun sonuçların %1,4 Nd-TiO_2 ve pH 8 koşullarında elde edilmesi, bu parametrelerin adsorpsiyon süreçlerinde dikkate alınması gerektiğini vurgulamaktadır.

8.7.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Ait FTIR Spektrumu: %1,4 Nd-TiO_2 ve Adsorbe Edilmiş Metilen Mavisi Karşılaştırması

Optimum katalizör olarak belirlenen %1,4 Nd-TiO_2, 20 ppm metilen mavisi ve 0,5 g/L katalizör konsantrasyonu kullanılarak 10 dakika boyunca karanlıkta karıştırılmış ve metilen mavisinin bu katalizöre nasıl adsorbe olduğu incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası herhangi bir yıkama işlemi uygulanmadan, adsorbe edilmiş metilen mavisinin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. 30 Metilen Mavisi, %1,4 Nd-TiO_2 Ve %1,4 Nd- TiO_2' ye Adsorbe Edilen Metilen Mavisinin FTIR Spektrumları.

Şekil 8.30'da Saf MM'nin FTIR spektrumları, MM'nin emilim pikselleriyle ilişkilendirilebilecek diğer fonksiyonel gruplar ise 3407 cm^{-1}'de –NH/–OH örtüşen gerilme titreşimi, 2873 cm^{-1} alkan gruplarındaki metilen (C–H) asimetrik gerilmesini gösteren belirgin bir bant sergiler, 1585 cm^{-1} piki, genellikle benzen

halkasının C=C iskelet gerilme titreşimine aittir. Aromatik bileşiklerde bu titreşim 1450-1600 cm^{-1} aralığında görülür . 1474 cm^{-1} ve 1392 cm^{-1}'deki absorpsiyon zirveleri, aromatik aminlerdeki C–N gerilme titreşimlerine karşılık gelir.1400 cm-1 ila 1300 cm^{-1} arasında $–CH_2$ veya $–CH_3$ gerilmesi, 1318 cm^{-1} ila 1126 cm^{-1} arasında cm^{-1}'de –C–N ve N–N gerilme emilim piki. Diğer MM emilim pikselleri arasında ise 1126 cm^{-1}'de CH, 881 cm^{-1}'deki pik, C–H'nin düzlem içi bükülme titreşimine atfedilir. 676 cm^{-1} civarındaki karakteristik absorpsiyon zirvesi, C–S–C'nin iskelet titreşim moduna karşılık gelir [236] [237].

%1,4 Nd-TiO_2 'nin FTIR spektrumları, 503 ve 471 cm^{-1} aralığında geniş ve güçlü absorpsiyon bantları göstermektedir. Bu bölgeler, titanyum dioksit için tipik olan Ti-O ve Ti-O-Ti kafes titreşimlerine karşılık gelmektedir [209]. Ayrıca, 503 cm^{-1} civarındaki sinyal, TiO_2'nin varlığını doğrulamaktadır ve bu bileşiğe özgü karakteristik bir pik olarak kabul edilmektedir. Benzer pikler, farklı TiO_2 yapılarında gözlemlenmiş olup, bu oksitlere özgü kafes titreşimlerini göstermektedir [213], [214]. Spektrumda 3407 cm^{-1} civarında belirgin bir bant bulunmakta olup, bu bant, katalizör yüzeyine adsorbe olmuş su veya yüzeydeki hidroksil (-OH) gruplarına bağlı gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3500 ile 3200 cm^{-1} aralığında yer alan bu hidroksil grupları, su moleküllerinin varlığına işaret etmekte ve fotokatalitik aktivitede önemli olan hidroksil radikallerinin (·OH) oluşumuna yol açabilmektedir [210], [215]. Ti-O-Nd bağları herhangi bir pike görülmemesi, Nd'nin TiO_2 kafesine Nd^{3+} formunda eşit şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayırca %1,4 Nd-TiO_2'deki gözlemlenen 2925 cm^{-1}'deki yeni pik, C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [222]. ek olarak bu pikin hidroksil ve karboksilat grupları gibi organik sınıfa ait titreşim mekanizması, hazırlanan tüm örneklerde, tespit edilen zayıf absorpsiyon bantları ile temsil edilmektedir [54]. 1612 cm^{-1} civarındaki pik ise fiziksel olarak adsorbe olmuş suya, genellikle O-H bükülme titreşimleriyle ilişkilendirilen bir yapıya işaret etmektedir [218]. 1396, 1292 ve 1162 cm^{-1}'deki pikler, yüzeydeki adsorbatlardan kaynaklanan C-H bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelebilir [219].

Metilen Mavisi Adsorbe Edilmiş %1,4 Nd-TiO'nin FTIR spektrumları için ise, 3407 cm^{-1}: O-H titreşimleri korunmuş, ancak genişliği değişmiş (adsorpsiyon sonrası yüzey su yapısında değişiklik), 2873 cm^{-1} Organik moleküllerin (metilen

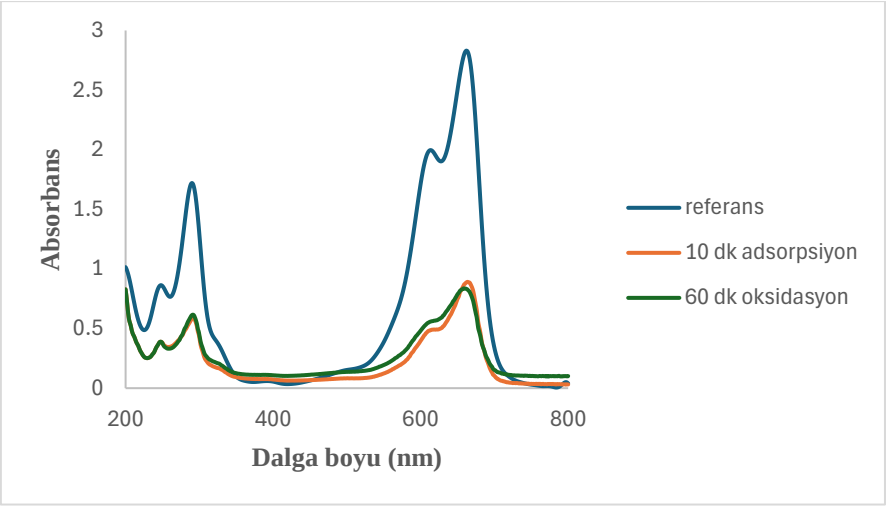
mavisi) varlığına işaret eden C-H titreşimleri, 1585 cm^{-1} ve 1392 cm^{-1}: C=N ve C=C aromatik titreşimleri, metilen mavisinden kaynaklanıyor olabilir, 1093 cm^{-1}, 904 cm^{-1}, 796 cm^{-1} ve 676 cm^{-1}: Metilen mavisinin karakteristik gruplarının bükülme ve titreşim modları [237]. 503 cm^{-1} civarındaki sinyal, TiO_2'nin varlığını doğrulamaktadır ve bu bileşiğe özgü karakteristik bir pik olarak kabul edilmektedir.

Sonuç olarak, adsorpsiyon sonrasında %1,4 Nd-TiO_2'nin kimyasal bağlarına özgü karakteristik piklerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, %1,4 Nd-TiO_2 yüzeyinde metilen mavisine ait bazı karakteristik piklerin (1585 cm^{-1} ve 1392 cm^{-1}) korunduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yeni bağların oluşmadığını ve metilen mavisinin yüzeye fiziksel adsorpsiyon yoluyla bağlandığını düşündürmektedir [238].

8.7.3 %1,4 Nd-TiO_2'nin Karanlık Ve UV Işığı Altında Aktiviteleri Karşılaşması

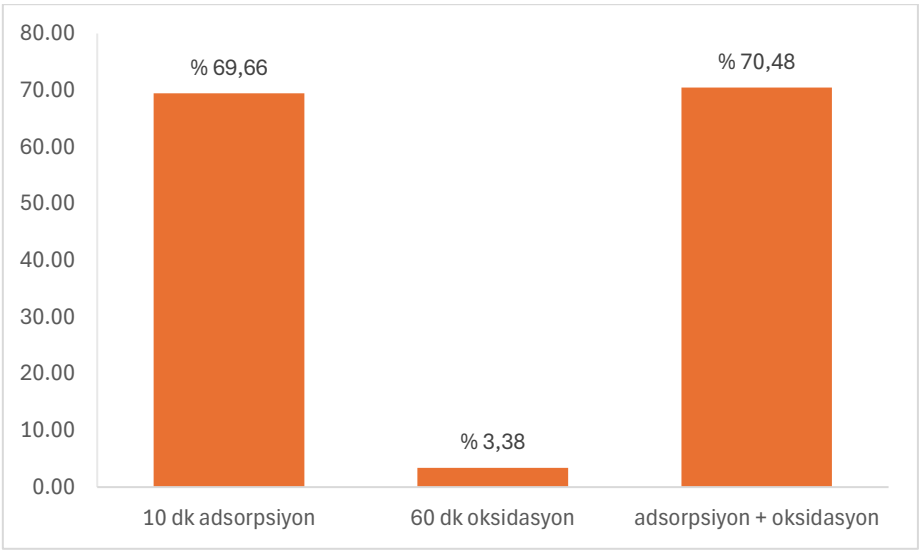
Bu çalışma kapsamında, UV ışığı altında herhangi aktivitede değişiklik olup olmadığını değerlendirmek amacıyla hem adsorpsiyon ve oksidasyon testleri, hem de FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. katalizör, başlangıçta 10 dakika karanlıkta karıştırılarak (adsorpsiyon sağlanmış), ardından 60 dakika boyunca UV ışığı altında (oksidasyon) bırakılmıştır. Bu süreçte, yüzeydeki metilen mavisinin gidermekle veya bağlanma mekanizmasında bir değişim olup olmadığı incelenmiştir.

8.7.3.1 Nd-TiO_2 Katalizörünün Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Aktivitesinin (oksidasyon) Karşılaştırılması



Şekil 8. 31 %1,4 Nd-TiO_2'nin Absorpsiyon Spektrumları.

Şekil 8.31'e göre, 10 dakikalık adsorpsiyon sonrası, absorpsiyon Spektrumunde önemli bir azalma olduğu görülüyor. Bu, metilen mavisinin katalizör yüzeyine adsorbe edildiğini göstermektedir. 60 dakikalık UV ışığı altında bırakıldıktan sonra (oksidasyon) spektrumda ciddi bir değişiklik görünmüyor, bu da oksidasyon sürecinde metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasının çok sınırlı olduğunu işaret ediyor.



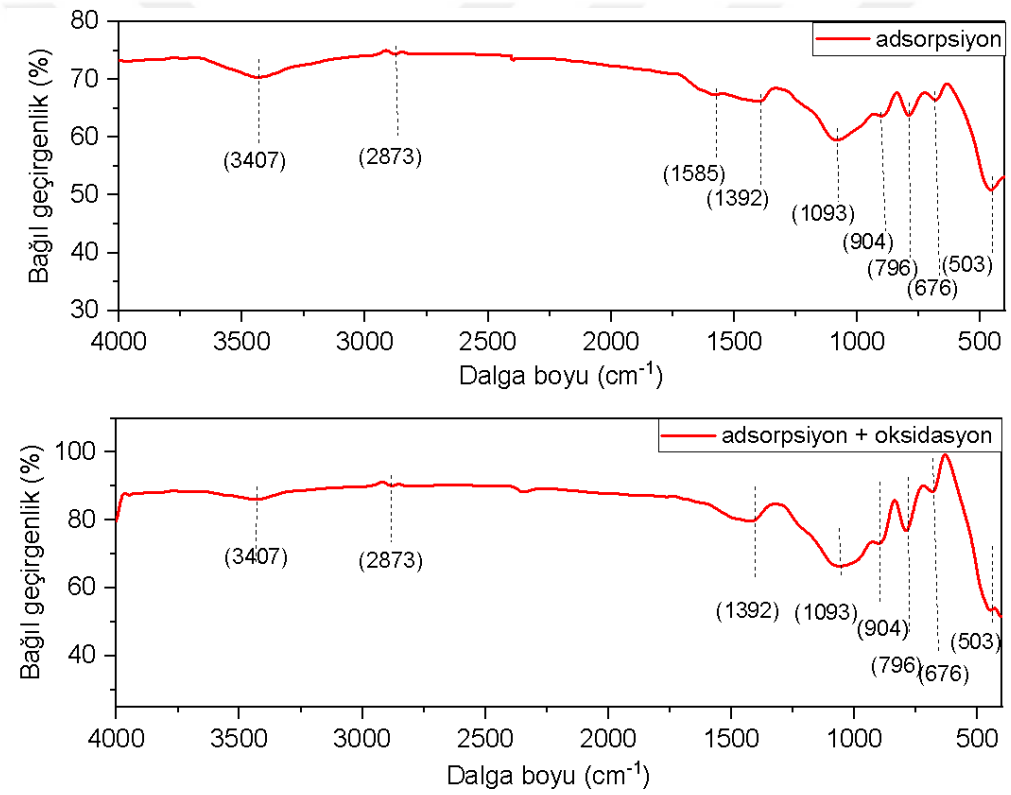
Şekil 8. 32 %1,4 Nd-TiO_2'nin Adsorpsiyon Ve Oksidasyon Konsantrasyonun Verimliliği.

Şekil 8.32’e göre 10 dakikalık adsorpsiyon verimliliği %69,44 olarak belirlenmiştir, bu da metilen mavisinin büyük bir kısmının katalizör yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Ancak, 60 dakikalık oksidasyon süreci sonunda verimlilik sadece %3,38’dir. Bu, UV ışığı altında katalizörün metilen mavisini bozma kapasitesinin çok düşük olduğunu veya sistemin fotokatalitik olarak aktif olmadığını göstermektedir. Toplamda, adsorpsiyon ve oksidasyon süreçleri birleştiğinde %70,48'lik bir etki gözlenmiştir, bu da esas etkinliğin adsorpsiyondan kaynaklandığını düşündürmektedir.

Adsorpsiyon sürecinde metilen mavisinin önemli bir kısmının (%69,44 gibi yüksek bir oran) katalizör yüzeyine fiziksel olarak bağlandığı gözlemlenmiştir. Bu durum, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin metilen mavisi molekülleriyle doygun hale geldiğini göstermektedir. Sonuç olarak, yüzeyde fotokatalitik reaksiyonlara katılabilecek yeterli sayıda aktif bölge kalmamış olabilir. Fotokatalitik reaksiyonların etkin bir şekilde gerçekleşmesi için katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin, adsorbe edilmiş molekülleri oksidasyon reaksiyonlarına dahil edebilecek şekilde erişilebilir olması gereklidir. Ancak, katalizör yüzeyinin metilen mavisi molekülleriyle tamamen kaplanması, ışıkla uyarılan elektron-delik çiftlerinin oluşan reaksiyonlara etkin bir şekilde katılımını engelleyebilir ve böylece fotokatalitik verim düşebilir [239]. Aynı zamanda neodimyum iyonları, Lewis asidi olarak elektronları tuzaklayabilir veya çeşitli Lewis bazlarıyla kompleksler oluşturabilir, bu da organik kirleticilerin adsorpsiyonunu artırarak moleküller ile radikaller arasındaki etkileşim olasılığını yükseltir. Nd^{+3} iyonlarının Ti^{+4}'ten daha büyük bir iyonik yarıçapa sahip olması nedeniyle, neodimyum iyonlarının ana kristal ızgarayı yerinden çıkarması zordur; bu nedenle, Nd iyonları ara boşlukları işgal edebilir ve Nd–O–Ti bağları oluşturabilir. Bu durum, yüzey yük dengesizliğine yol açarak oksijen boşlukları ve kusurlarının oluşmasına neden olur. Oluşan bu kusurlar ve boşluklar, elektron toplama ve fotogeneratör yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltır, bu da adsorpsiyon aktivitelerini olumlu yönde etkiler [240]. Aynı zamanda Nadir toprak elementlerinin (Nd gibi) f-orbitalleri, titanyum dioksit yüzeyinde yabancı iyonların, metilen mavisi gibi moleküllerin adsorbe olmasına yardımcı olabilir [223]. Bu adsorpsiyon, özellikle metilen mavisinin yüzeyde birikmesine yol açabilir. Ancak, bu birikim, fotokatalitik aktivitenin gerçekleşmesini

engelleyebilir, çünkü adsorbe olmuş moleküller ışık ve yüzey etkileşimini engelleyebilir, dolayısıyla fotokatalitik degradasyonu engeller. Metilen mavisinin fazla adsorpsiyonu, fotokataliz için yüzeyde yeterli aktif alan bırakmadığı gibi, fotokatalizörün etkinliğini sınırlayabilir. Yani, nadir toprak elementlerinin yüzeyle etkileşimi, yabancı iyonların adsorpsiyonunu artırabilir, ancak bu adsorpsiyon miktarı çok yüksek olduğunda, fotokatalitik reaksiyon için gereken yüzey alanı daralabilir, bu da fotokatalitik bozunma sürecinin engellenmesine yol açar.

8.7.3.2 %1,4 Nd-TiO_2'nin Karanlık ve UV Işığı Altında FTIR Spektrumu



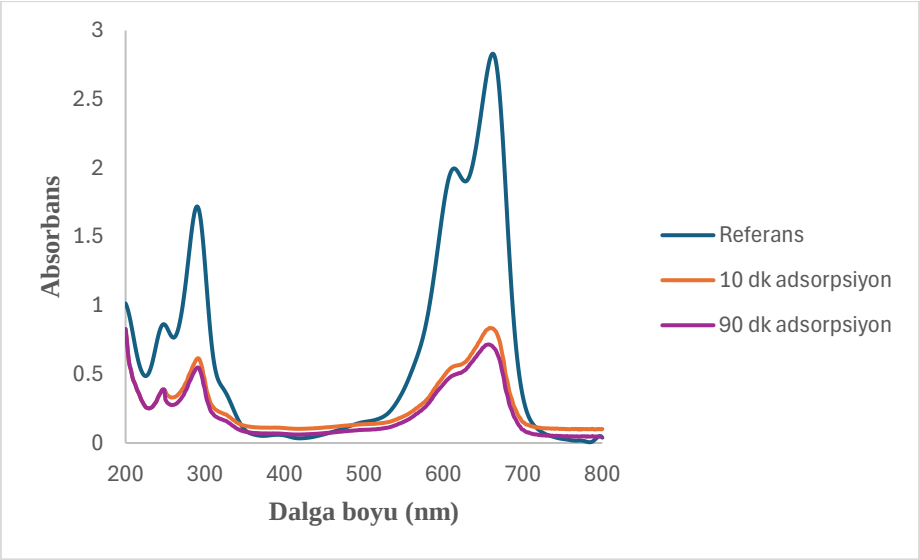
Şekil 8. 33 %1.4 Nd-TiO_2'ye Adsorpsiyon Ve Oksidasyon Sonrasından FTIR Spektrumları.

Şekil 8.33'te, %1.4 Nd-TiO_2 ile metilen mavisinin adsorpsiyon davranışını ve UV ışığına (oksidasyon) maruz kaldıktan sonra meydana gelen değişiklikleri karşılaştırıyor. Üstteki grafik, yalnızca karanlıkta karıştırılmış numuneye, alttaki grafik ise karanlıkta karıştırıldıktan sonra UV ışığına 60 dakika maruz bırakılmış (adsorpsiyon + oksidasyon) numuneye ait. Her iki grafiği incelendiğinde, FTIR

Piklerinin Konumu ve Şiddeti için
Pik pozisyonlarında veya şiddetlerinde gözle görülür bir farklılık yok gibi görünüyor. Bu, UV ışığı altında kimyasal bağların yapısında belirgin bir değişim olmadığını veya yeni bağların oluşmadığını düşündürebilir. Her iki grafikte de metilen mavisine ait karakteristik pikler korunmuş. Bu, metilen mavisinin yüzeye adsorpsiyonla bağlandığını ve UV ışığı altında bağlanma mekanizmasının değişmediğini işaret edebilir. UV ışığına maruz bırakmanın, yüzeydeki metilen mavisi moleküllerinin kimyasal yapısını veya adsorpsiyon şeklini önemli ölçüde değiştirmediği anlaşılıyor. Sonuç olarak, her iki durum arasında belirgin bir fark olmadığı görülüyor. Bu durum, UV ışığı altında ya fotokatalitik aktivitenin düşük olduğunu ya da metilen mavisinin daha kararlı bir adsorpsiyon mekanizması ile yüzeye bağlandığını düşündürebilir [239]. Bu çalışmada, oksidasyon sonrası TiO_2 yüzeyindeki yapısal değişikliklerin, metilen mavisine ait 1585 cm^{-1} karakteristik pikinin kaybolmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, oksidasyonun TiO_2 yüzeyindeki oksijen boşlukları gibi özellikleri değiştirmiş olabileceğini düşündürmektedir. Özellikle, oksidasyon sonrası %1,4 Nd- TiO_2 yüzeyinde metilen mavisine ait 1585 cm^{-1} karakteristik pikinin kaybolduğu belirlenmiştir. %1,4 Nd-TiO_2, adsorpsiyon nedeniyle doygun hale gelmiş olmasına rağmen, oksidasyon sonucu elde edilen %3,38'lik degradasyonun, 1585 cm^{-1}'deki metilen mavisine ait piki ortadan kaldırmaya çalıştığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, UV ışığı ile gerçekleştirilen oksidasyon sürecinin, TiO_2 yüzeyinde meydana getirdiği değişikliklerin, metilen mavisi adsorpsiyonunun kimyasal yapısını etkilediğini göstermektedir [54].

8.7.4 %1,4 Nd-TiO_2'nin Farklı Adsorpsiyon Sürelerinde Metilen Mavisi Üzerindeki Absorbans Değişimi

Bu çalışmada, %1,4 Nd-TiO_2'nin metilen mavisi üzerine farklı adsorpsiyon sürelerinde (10 ve 90 dakika) gösterdiği etkileri incelemek amacıyla hazırlanmıştır.

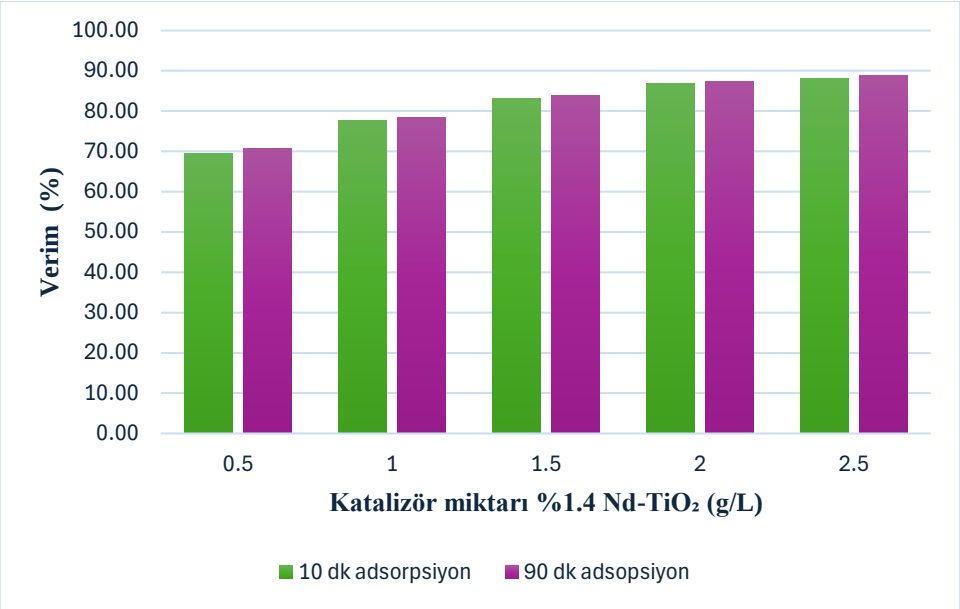


Şekil 8. 34 %1,4 Nd-TiO_2'nin Absorpsiyon Spektrumları.

Referans spektrumu, başlangıçtaki metilen mavisi çözeltisinin absorbans değerlerini temsil ederken, 10 ve 90 dakikalık adsorpsiyon sürelerinde çözeltideki konsantrasyon değişimini yansıtmaktadır. 10 dakika ve 90 dakika arasındaki adsorpsiyon verimliliği konsantrasyon değerleri sırasıyla %69,44 ve %70,81 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler arasındaki fark yalnızca %1,37 olup, pratikte ihmal edilebilir seviyededir. Dolayısıyla, 10 dakika boyunca yapılan adsorpsiyon işlemi, maksimum verimliliğe yakın bir sonuç sağladığından optimum süre olarak kabul edilebilir. Bu durum, daha kısa sürede benzer performans elde edilerek zaman ve maliyet tasarrufu yapılabileceğini göstermektedir.

8.7.5 Farklı Katalizör Miktar Uygulanarak Adsorpsiyon Verimliliğe Etkisi

Bu çalışmada, metilen mavisi konsantrasyonu 20 ppm, pH 8, karanlıkta (adsorpsiyon) 10 ve 90 dakika boyunca tutarak sabit tutulmuştur. Farklı %1.4 Nd-TiO_2 miktarları (0.5, 1, 1.5, 2 ve 2.5 g/L) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafikte sunulmuştur.



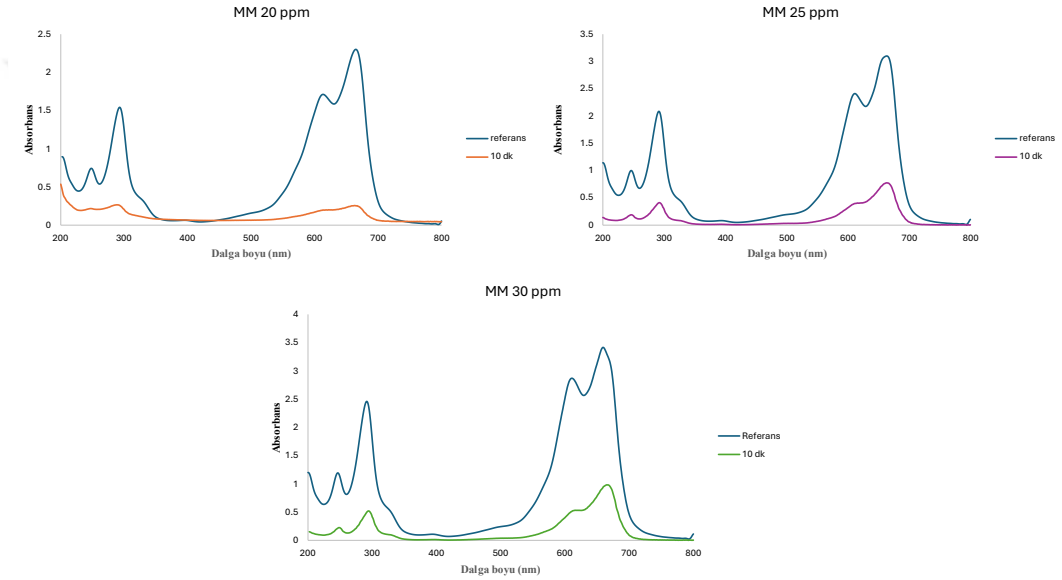
Şekil 8. 35 Farklı Katalizör miktar uygulanarak adsorpsiyon Verimliliğe Etkisi.

Sonuçlar, katalizör miktarının artışıyla adsorpsiyon veriminin de arttığını göstermiştir. MM giderme yüzdesinin artan %1,4 Nd-TiO_2 dozuyla arttığı açıktır. Bunun nedeni, artan adsorban dozunun yüzey alanını ve adsorpsiyon için aktif alan sayısını artırmasıdır [241], [242]. 10 dakika süreyle yapılan adsorpsiyonda, verimler %69,48 ile %88,04 arasında değişirken, 90 dakika süre sonunda elde edilen verim %70,81 ile %88,89 arasında ölçülmüştür. 90 dakika sonunda elde edilen verimlerin, 10 dakikaya kıyasla çok az bir artış gösterdiği dikkat çekmektedir. 2,5 g/L katalizör miktarında, 10 dakikalık verim %88,04 iken, 90 dakikalık verim yalnızca %88,89'a çıkmıştır. Benzer şekilde, 0,5 g/L katalizör miktarında 10 dakikada %69,48 verim elde edilirken, 90 dakikada bu oran %70,81'e ulaşmıştır.

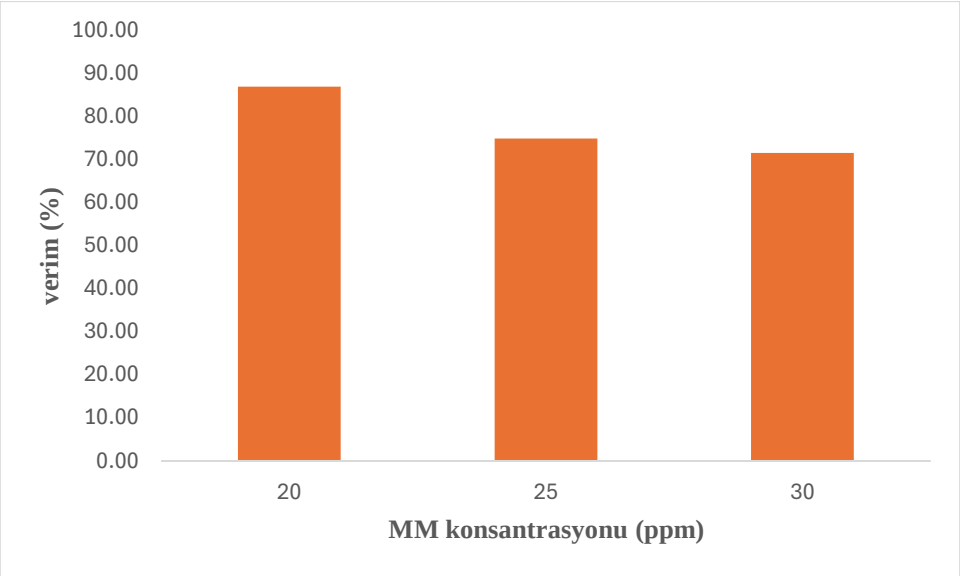
Bu sonuçlarla, 10 dakika adsorpsiyon süresinin, sistemin maksimum verime ulaşması için yeterli olduğunu göstermektedir. Daha uzun sürelerin verime kayda değer bir katkı sağlamadığı göz önüne alındığında, 10 dakika adsorpsiyon süresiyle çalışmanın hem zaman hem de enerji tasarrufu açısından daha faydalı olduğu sonucuna varılmıştır.

8.7.6 Farklı Metilen Mavisi Konsantrasyonlarının Uygulanmasıyla Adsorpsiyon Performans Verimliliğinin Etkisi

Bu çalışmada, metilen mavisi (MM) boyasının farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon verimi, önceki çalışmda optimum katalizör miktarı kullanılarak (2,5 g/L) incelenmiştir. adsorpsiyon işlemi pH 8'de gerçekleştirilmiş ve her deneyde adsorpsiyon aşaması karanlık ortamda 10 dakika sabit tutulmuştur. Kullanılan katalizör miktarı ile MM konsantrasyonları 20, 25 ve 30 ppm olacak şekilde test edilmiştir.



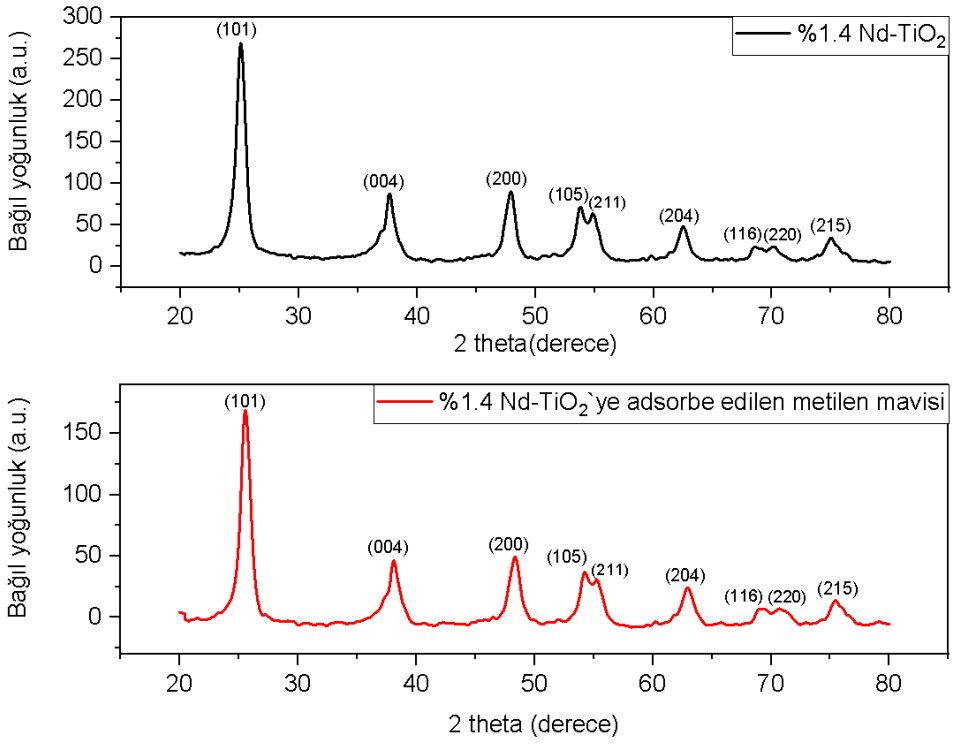
Şekil 8. 36 %1,4 Nd-TiO_2 (2,5 g/L), Üzerindeki Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun UV-Vis Absorbans Spektrumları.



Şekil 8. 37 Farklı Metilen Mavisi Konsantrasyonlarının Uygulanmasıyla Adsorpsiyon Performans Verimliliğinin Etkisi.

10 dakika sonrası ölçümler incelendiğinde, her bir başlangıç konsantrasyonu (20 ppm, 25 ppm, 30 ppm) için adsorpsiyonun 10 dakikalık bir süre içinde etkili olduğu ve absorpsiyon şiddetinin özellikle 600-700 nm aralığında azaldığı gözlemlenmektedir. Bu, metilen mavisinin Nd-TiO_2 yüzeyine bağlandığını ve adsorbe edildiğini işaret eder. Metilen mavisi (MM) konsantrasyonu 20 ppm olduğunda, adsorpsiyon verimi %86,95 olarak ölçülmüştür. Bu, çalışmada elde edilen en yüksek verimdir. Bu durum, düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyinde daha fazla aktif bölgenin erişilebilir olması ve moleküller arası etkileşimlerin minimum seviyede olmasıyla açıklanabilir. Konsantrasyon 25 ppm'e çıkarıldığında adsorpsiyon verimi %74,91'e düşmüştür. Bu azalma, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin sınırlı olması ve daha yüksek konsantrasyonda moleküller arasında adsorpsiyon için bağlanma afinitesinin azalmasıyla ilişkilendirilebilir. En yüksek konsantrasyon olan 30 ppm'de ise adsorpsiyon verimi %71,57 olarak ölçülmüştür. Yüzeydeki aktif bölgelerin doyuma ulaşması ve çözeltideki boya moleküllerinin artmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi sınırlı kalmış ve bu durum en düşük verim olarak kaydedilmiştir [243]. Daha düşük konsantrasyonlarda giderme yüzdesinin daha yüksek olması, adsorbanın yüzey alanının adsorpsiyon verimliliği üzerinde belirleyici bir faktör olduğunu göstermiştir [244]. En yüksek verim, 20 ppm konsantrasyonda elde edilmiştir. En uygun verim, 20 ppm konsantrasyonda elde edilmiştir.

8.7.9 Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun %1,4 Nd-TiO_2 Kristal Yapısına Etkisi: XRD Analiz Sonuçları



Şekil 8. 38 %1,4 Nd- TiO_2 Katalizörün Metilen Mavisini Adsorpsiyon Öncesi Ve Sonrası XRD Spektrumu.

Tablo 8. 7 %1,4 Nd-TiO_2 Katalizörünün Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Öncesi ve Sonrası (101) Piki için FWHM, Kristalit Boyutu Ve d(Å) Değerleri.

	Yarı Maksimum Genişlik (FWHM)	**Kristal Boyutu D (Scherrer Formülü ile)**	**d(Å)**
Adsorpsiyon Öncesi	0,97	8,76 nm	3,54
Adsorpsiyon Sonrası	0,99	8,62 nm	3,54

XRD analizleri, bir katalizörün yapısal stabilitesinin değerlendirilmesinde önemli bir araçtır. Adsorpsiyon işlemi sırasında oluşan yapısal değişiklikler genellikle pik şiddetinde azalma, pik kaymaları veya yeni pik oluşumu ile gözlemlenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar, yüksek kaliteli katalizörlerde bu tür yapısal değişikliklerin sınırlı olduğunu göstermektedir. Tarekegn ve ekibi, nanokil, nZVI (nanoscale zero-valent iron) ve demirle emdirilmiş nanokil özellikleri incelenmiştir. metilen mavisinin adsorpsiyonu sonrasında spektral piklerdeki küçük amplitüd değişiklikleri ve mikro piklerin kaybolması ile malzeme yapısında sınırlı bir değişim gözlenmiştir. Bu durum, nanokilin güçlü kristal yapısını koruduğunu ve adsorpsiyon sürecinde yalnızca yüzeyde kimyasal etkileşimlerin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [245]. Başka bir çalışmada da, Samal ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, TiO_2'nin hazırlanması sonucu elde edilen anatase fazının kristal yapısının korunabildiği ve adsorpsiyon işlemleri sırasında yapısal bir hasar oluşmadığı rapor edilmiştir. Benzer şekilde, BSS-TiO_2@CA katalizörünün Pd(II) adsorpsiyonu sonrasında XRD analizleri, TiO_2'nin karakteristik pikin korunduğunu ve katalizörün yapısal stabilitesinin devam ettiğini göstermiştir [246]. Bu sonuçlar, adsorpsiyon işleminin katalizör yüzeyinde sınırlı bir kimyasal etkileşim oluşturduğu ve kristal yapıyı değiştirmediği fikrini desteklemektedir. Benzer şekilde, bu çalışmada kullanılan %1,4 Nd-TiO_2 katalizörünün adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri tablo 8.6'da gösterildiği gibi, (101) pikinin elde edilen yarı maksimum genişlik (FWHM), kristal boyutu (Scherrer formülü ile hesaplanan) ve d (hkl düzlemine karşılık gelen d-aralığı) değerleri sunulduğuna göre katalizörün adsorpsiyon işlemi sırasında yapısal stabilitesini koruduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası FWHM değerinde hafif bir artış gözlenmiş, bu da pik genişliğinde çok küçük bir büyüme olduğunu ve kristal boyutunun 8,76 nm'den 8,62 nm'ye hafif bir azalma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ancak, d-aralığında hiçbir değişim gözlenmemiştir (3,54 Å). Bu durum, katalizör yüzeyinde kimyasal etkileşimlerin gerçekleştiğini, ancak kristal yapının ana iskeletinde kayda değer bir bozulma olmadığını işaret etmektedir.

Sonuç olarak, %1,4 Nd-TiO_2 katalizörünün yüksek yapısal stabiliteye sahip olduğu ve adsorpsiyon sürecinde yapısal özelliklerini büyük ölçüde koruduğu söylenebilir. Bu, katalizörün tekrarlı kullanımı açısından önemli bir avantaj sunmaktadır. Bu tür sınırlı değişimler, iyi bir katalizörün temel özelliklerinden biri olan dayanıklılığı ve kimyasal stabilitesini göstermektedir.

9
SONUÇ

Bu çalışmada, saf TiO_2 fotokatalizörlerinin düşük konsantrasyonlardaki organik kirleticilerin, metilen mavisi gibi boyar maddelerin bozunmasındaki etkinliği ortaya konulmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar, TiO_2'nin doğru konsantrasyon ve deneysel koşullarla kullanıldığında yüksek fotokatalitik aktivite sergileyebileceğini göstermiştir. Elde edilen bulgular, literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu olup, optimize edilmiş koşullarda TiO_2 fotokatalizörlerinin performansının önemli ölçüde artırılabileceğini kanıtlamıştır. Bu durum, çevresel kirlilikle mücadelede TiO_2'nin etkin bir fotokatalizör olarak kullanım potansiyelini bir kez daha vurgulamaktadır.

Ayrıca, neodimyum ile katkılandırılmış TiO_2 (Nd-TiO_2) numunelerinin fotokatalitik aktivitesinin incelendiği deneylerde, katkı maddesinin TiO_2'nin adsorpsiyon kapasitesini artırdığı ancak fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında beklenen etkinliği sağlamadığı gözlemlenmiştir. Nd katkısının, yük taşıyıcıların rekombinasyon hızını düşürerek performansı artırması beklenirken, çalışmada yalnızca adsorpsiyon süreçlerine katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmanın temel amacı çevresel kirliliği azaltmaktı ve bu hedef, fotokataliz yerine adsorpsiyon aracılığıyla da olsa büyük ölçüde gerçekleştirilmiştir.

Gelecek çalışmalarda, Nd-TiO_2'nin aktivitesini artırmak ve fotokatalizör olarak hedeflenen amacına ulaşmasını sağlamak için farklı katkı oranlarının, alternatif sentez yöntemlerinin ve yüzey modifikasyonlarının incelenmesi önerilmektedir.

Elde edilen sonuçlar, TiO_2'nin çevresel kirleticilerin giderimi için oldukça etkili bir fotokatalizör olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, katkı maddelerinin TiO_2 performansı üzerindeki etkilerinin optimize edilmesi, hem fotokatalitik hem de adsorpsiyon aktivitesini artırmak adına önemli bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır.

KAYNAKÇA

[1] M. Chen, Y. Shen, L. Xu, G. Xiang, and Z. Ni, "Highly efficient and rapid adsorption of methylene blue dye onto vinyl hybrid silica nano-cross-linked nanocomposite hydrogel," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 613, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.126050.

[2] S. Pandey, J. Y. Do, J. Kim, and M. Kang, "Fast and highly efficient removal of dye from aqueous solution using natural locust bean gum based hydrogels as adsorbent," *Int J Biol Macromol*, vol. 143, pp. 60–75, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.002.

[3] Z. Derakhshan, M. A. Baghapour, M. Ranjbar, and M. Faramarzian, "Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Modified Pumice Stone: Kinetics and Equilibrium Studies," *Health Scope*, vol. 2, no. 3, pp. 136–144, Nov. 2013, doi: 10.17795/jhealthscope-12492.

[4] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, and M. S. Mastuli, "Acid-factionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 14, no. 1, pp. 305–313, 2020, doi: 10.1080/16583655.2020.1736767.

[5] K. J. Hwang, J. W. Lee, W. G. Shim, H. D. Jang, S. Il Lee, and S. J. Yoo, "Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO 2 particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation," *Advanced Powder Technology*, vol. 23, no. 3, pp. 414–418, May 2012, doi: 10.1016/j.apt.2011.05.010.

[6] T. Suprabha, H. G. Roy, J. Thomas, K. Praveen Kumar, and S. Mathew, "Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation," *Nanoscale Res Lett*, vol. 4, no. 2, pp. 144–152, Feb. 2009, doi: 10.1007/s11671-008-9214-5.

[7] D. Chen *et al.*, "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review," Sep. 20, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.

[8] J. Li *et al.*, "Removal of volatile organic compounds from air using supported ionic liquid membrane containing ultraviolet-visible light-driven Nd-TiO2 nanoparticles," *J Mol Struct*, vol. 1231, May 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130023.

[9] A. Bokare, M. Pai, and A. A. Athawale, "Surface modified Nd doped TiO2 nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation," *Solar Energy*, vol. 91, pp. 111–119, May 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.02.005.

[10] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," Aug. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

[11] I. Khan, I. Khan, M. Usman, M. Imran, and K. Saeed, “Nanoclay-mediated photocatalytic activity enhancement of copper oxide nanoparticles for enhanced methyl orange photodegradation,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 11, pp. 8971–8985, Jun. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03431-6.

[12] A. Ahmad *et al.*, “Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater,” 2015, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4ra16959j.

[13] W. M. Fong, A. C. Affam, and W. C. Chung, “Synthesis of Ag/Fe/CAC for colour and COD removal from methylene blue dye wastewater,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, no. 7, pp. 3485–3494, Jul. 2020, doi: 10.1007/s13762-020-02720-1.

[14] J. Pomicpic, G. C. Dancel, P. J. Cabalar, and J. Madrid, “Methylene blue removal by poly(acrylic acid)-grafted pineapple leaf fiber/polyester nonwoven fabric adsorbent and its comparison with removal by gamma or electron beam irradiation,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 172, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.108737.

[15] S. K. Lee, A. Mills, and N. Wells, “Assessing photocatalytic activity using methylene blue without dye sensitisation,” *Catal Today*, vol. 313, pp. 211–217, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.11.011.

[16] J. Cheng *et al.*, “Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5389–5400, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b04425.

[17] M. Saeed, M. A. Jamal, A. U. Haq, M. Ilyas, M. Younas, and M. A. Shahzad, “Oxidative Degradation of Methylene Blue in Aqueous Medium Catalyzed by Lab Prepared Nickel Hydroxide,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 14, no. 1, pp. 45–51, Feb. 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0088.

[18] M. Motsenbocker, H. Masuya, H. Shimazu, T. Miyawaki, Y. Ichimori, and T. Sugawara, “PHOTOACTIVE METHYLENE BLUE DYE DERIVATIVES SUITABLE FOR COUPLING TO PROTEIN,” 1993.

[19] L. Černáková, J. Chupáčová, K. Židlíková, and H. Bujdáková, “Effectiveness of the Photoactive Dye Methylene Blue versus Caspofungin on the Candida parapsilosis Biofilm in vitro and ex vivo,” *Photochem Photobiol*, vol. 91, no. 5, pp. 1181–1190, Sep. 2015, doi: 10.1111/php.12480.

[20] J. Zhang, Y. Zhang, Y. Lei, and C. Pan, “Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO2: A HRTEM study,” *Catal Sci Technol*, vol. 1, no. 2, pp. 273–278, May 2011, doi: 10.1039/c0cy00051e.

[21] S. Huang *et al.*, “Monitoring of oxygen using colorimetric indicator based on graphene/TiO2 composite with first-order kinetics of methylene blue for modified atmosphere packaging,” *Packaging Technology and Science*, vol. 31, no. 9, pp. 575–584, Sep. 2018, doi: 10.1002/pts.2384.

[22] Q. Lu, Y. Zhang, and S. Liu, “Graphene quantum dots enhanced photocatalytic activity of zinc porphyrin toward the degradation of methylene blue under visible-light irradiation,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 16, pp. 8552–8558, Apr. 2015, doi: 10.1039/c5ta00525f.

[23] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” Jan. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/w14020242.

[24] S. Mondal, M. E. De Anda Reyes, and U. Pal, “Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 14, pp. 8633–8645, 2017, doi: 10.1039/C6RA28640B.

[25] F. A. Arias *et al.*, “The adsorption of methylene blue on eco-friendly reduced graphene oxide,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.3390/nano10040681.

[26] D. Balarak, M. Bazzi, Z. Shehu, and K. Chandrika, “Application of Surfactant-Modified Bentonite for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution,” *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 36, no. 02, pp. 293–299, Apr. 2020, doi: 10.13005/ojc/360212.

[27] M. Manimohan, S. Pugalmani, K. Ravichandran, and M. A. Sithique, “Synthesis and characterisation of novel Cu(ii)-anchored biopolymer complexes as reusable materials for the photocatalytic degradation of methylene blue,” *RSC Adv*, vol. 10, no. 31, pp. 18259–18279, May 2020, doi: 10.1039/d0ra01724h.

[28] S. M. Reda and S. A. El-Sherbieny, “Dye-sensitized nanocrystalline CdS and ZnS solar cells with different organic dyes,” *J Mater Res*, vol. 25, no. 3, pp. 522–528, Mar. 2010, doi: 10.1557/jmr.2010.0077.

[29] Y. Zhang *et al.*, “Metal-free energy storage systems: Combining batteries with capacitors based on a methylene blue functionalized graphene cathode,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 34, pp. 19668–19675, 2019, doi: 10.1039/c9ta06734e.

[30] G. López-Carballo, V. Muriel-Galet, P. Hernández-Muñoz, and R. Gavara, “Chromatic sensor to determine oxygen presence for applications in intelligent packaging,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 21, Nov. 2019, doi: 10.3390/s19214684.

[31] M. Rahimnejad, G. D. Najafpour, A. A. Ghoreyshi, M. Shakeri, and H. Zare, “Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13335–13341, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.059.

[32] M. Millicent Mabel, T. R. Sundararaman, N. Parthasarathy, and J. Rajkumar, “Chitin beads from peneaus sp. shells as a biosorbent for methylene blue dye removal,” *Pol J Environ Stud*, vol. 28, no. 4, pp. 2253–2259, 2019, doi: 10.15244/pjoes/90359.

[33] A. M. Kosswattaarachchi and T. R. Cook, “Repurposing the Industrial Dye Methylene Blue as an Active Component for Redox Flow Batteries,” *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 22, pp. 3437–3442, Nov. 2018, doi: 10.1002/celc.201801097.

[34] P. M. Thabede, N. D. Shooto, and E. B. Naidoo, “Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds,” *S Afr J Chem Eng*, vol. 33, pp. 39–50, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.sajce.2020.04.002.

[35] T. C. A. Siqueira *et al.*, “Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: Kinetics, isotherms and thermodynamics,” *Int J Environ Res Public Health*, vol. 17, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ijerph17020526.

[36] M. F. Imron, S. B. Kurniawan, A. Soegianto, and F. E. Wahyudianto, “Phytoremediation of methylene blue using duckweed (Lemna minor),” *Heliyon*, vol. 5, no. 8, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02206.

[37] Y. Y. Lau, Y. S. Wong, T. T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, and S. A. Ong, “Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation-flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 43, pp. 34206–34215, 2015, doi: 10.1039/c5ra01346a.

[38] F. Banat, S. Al-Asheh, and M. Qtaishat, “Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation,” *Desalination*, vol. 174, no. 1, pp. 87–96, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.desal.2004.09.004.

[39] E. S. Z. El-Ashtoukhy and Y. O. Fouad, “Liquid-liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant,” *Alexandria Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 77–81, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.aej.2014.11.007.

[40] S. Kim, M. Yu, and Y. Yoon, “Fouling and Retention Mechanisms of Selected Cationic and Anionic Dyes in a Ti3C2Tx MXene-Ultrafiltration Hybrid System,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 14, pp. 16557–16565, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c02454.

[41] M. M. Maroneze, L. Q. Zepka, J. G. Vieira, M. I. Queiroz, and E. Jacob-Lopes, “A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais,” *Revista Ambiente e Agua*, vol. 9, no. 3, pp. 445–458, 2014, doi: 10.4136/1980-993X.

[42] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” Mar. 01, 2019, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.

[43] L. C. Zhang, Z. Jia, F. Lyu, S. X. Liang, and J. Lu, “A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects,” Aug. 01, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100576.

[44] I. Khan, K. Saeed, N. Ali, I. Khan, B. Zhang, and M. Sadiq, “Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters,” *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 5, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104364.

[45] S. Krishnan, H. Rawindran, C. M. Sinnathambi, and J. W. Lim, “Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants,” in *IOP Conference Series:*

Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, Jun. 2017. doi: 10.1088/1757-899X/206/1/012089.

[46] Á. Anglada, A. Urtiaga, and I. Ortiz, "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications," Dec. 2009. doi: 10.1002/jctb.2214.

[47] M. A. Al-Nuaim, A. A. Alwasiti, and Z. Y. Shnain, "The photocatalytic process in the treatment of polluted water," Feb. 01, 2023, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s11696-022-02468-7.

[48] A. Yildiz, Ö. F. Yesilbas, M. S. Nas, M. H. Calimli, R. Bayat, and F. Şen, "In situ preparation of TiO2/f-MWCNT catalyst using Pluronic F127 assisted sol-gel process for sonocatalytic degradation of methylene blue," *Environ Res*, vol. 231, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2023.115972.

[49] G. Ducom and C. Cabassud, "Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production," 1999. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/desal

[50] R. K. Sonwani, G. Swain, B. S. Giri, R. S. Singh, and B. N. Rai, "Biodegradation of Congo red dye in a moving bed biofilm reactor: Performance evaluation and kinetic modeling," *Bioresour Technol*, vol. 302, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122811.

[51] J. Yang *et al.*, "Highly hydrophilic TiO 2 nanotubes network by alkaline hydrothermal method for photocatalysis degradation of methyl orange," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.3390/nano9040526.

[52] P. Jantawasu, T. Sreethawong, and S. Chavadej, "Photocatalytic activity of nanocrystalline mesoporous-assembled TiO2 photocatalyst for degradation of methyl orange monoazo dye in aqueous wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, no. 1–2, pp. 223–233, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.07.036.

[53] A. Pandey, S. Kalal, C. Ameta, R. Ameta, S. Kumar, and P. B. Punjabi, "Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no. 5, pp. 528–536, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jscs.2015.05.013.

[54] M. Lal, P. Sharma, and C. Ram, "Synthesis and photocatalytic potential of Nd-doped TiO2 under UV and solar light irradiation using a sol-gel ultrasonication method," *Results in Materials*, vol. 15, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.rinma.2022.100308.

[55] M. A. Acosta-Esparza *et al.*, "UV and Visible light photodegradation of methylene blue with graphene decorated titanium dioxide," *Mater Res Express*, vol. 7, no. 3, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab7ac5.

[56] M. Khnifira *et al.*, "Theoretical and experimental study of the adsorption characteristics of methylene blue on titanium dioxide surface using dft and monte carlo dynamic simulation," *Desalination Water Treat*, vol. 190, pp. 393–411, Jun. 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25737.

[57] J. C. Védrine, “Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 40, no. 11, pp. 1627–1636, Nov. 2019, doi: 10.1016/S1872-2067(18)63162-6.

[58] I. Fechete, Y. Wang, and J. C. Védrine, “The past, present and future of heterogeneous catalysis,” in *Catalysis Today*, Jul. 2012, pp. 2–27. doi: 10.1016/j.cattod.2012.04.003.

[59] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, and E. Bezirtzoglou, “Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review,” Feb. 20, 2020, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fpubh.2020.00014.

[60] S. Porcu, F. Secci, and P. C. Ricci, “Advances in Hybrid Composites for Photocatalytic Applications: A Review,” Oct. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules27206828.

[61] D. N. Nguyen, H. M. Bui, and H. Q. Nguyen, “Heterogeneous photocatalysis for the removal of pharmaceutical compounds,” in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Emerging Organic Micro-pollutants*, Elsevier, 2020, pp. 161–183. doi: 10.1016/B978-0-12-819594-9.00007-3.

[62] H. Lotfi, A. Heydarinasab, M. Mansouri, and S. H. Hosseini, “Kinetic modeling of removal of aromatic hydrocarbons from petroleum wastewaters by UiO-66-NH2/TiO2/ZnO nanocomposite,” *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 1, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2021.107066.

[63] N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed, and D. U. Lawal, “Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review,” Dec. 01, 2021, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41545-021-00127-0.

[64] N. Zhong *et al.*, “Intimately coupling photocatalysis with phenolics biodegradation and photosynthesis,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 425, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130666.

[65] X. Yang *et al.*, “Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water,” Feb. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cej.2020.126806.

[66] M. Aslam *et al.*, “Photocatalytic Degradation of Recalcitrant Pollutants of Greywater,” May 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/catal12050557.

[67] Y. Ren *et al.*, “Strategies to activate inert nitrogen molecules for efficient ammonia electrosynthesis: current status, challenges, and perspectives,” May 10, 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2ee00358a.

[68] K. Rajeshwar *et al.*, “Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media,” Dec. 2008. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001.

[69] G. Cernuto, N. Masciocchi, A. Cervellino, G. M. Colonna, and A. Guagliardi, “Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO2 nanocrystals: A total scattering Debye function study.,” *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 9, pp. 3114–3119, Mar. 2011, doi: 10.1021/ja110225n.

[70] M. Zhang, P. A. Salvador, and G. S. Rohrer, “Influence of particle size and shape on the rate of hydrogen produced by Al-doped SrTiO3 photocatalysts,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 105, no. 8, pp. 5336–5346, Aug. 2022, doi: 10.1111/jace.18488.

[71] D. Leng, T. Wang, C. Du, X. Pei, Y. Wan, and J. Wang, “Synthesis of β-Bi2O3 nanoparticles via the oxidation of Bi nanoparticles: Size, shape and polymorph control, anisotropic thermal expansion, and visible-light photocatalytic activity,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 13, pp. 18270–18277, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.085.

[72] Y. Zheng *et al.*, “Shape-Dependent Performance of Cu/Cu2O for Photocatalytic Reduction of CO2,” *ChemSusChem*, vol. 15, no. 10, May 2022, doi: 10.1002/cssc.202200216.

[73] M. M. Khan, S. F. Adil, and A. Al-Mayouf, “Metal oxides as photocatalysts,” Sep. 01, 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jscs.2015.04.003.

[74] X. He *et al.*, “Effects of structure and surface properties on the performance of ZnO towards photocatalytic degradation of methylene blue,” *Appl Surf Sci*, vol. 599, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153898.

[75] A. Khlyustova, N. Sirotkin, T. Kusova, A. Kraev, V. Titov, and A. Agafonov, “Doped TiO2: The effect of doping elements on photocatalytic activity,” *Mater Adv*, vol. 1, no. 5, pp. 1193–1201, 2020, doi: 10.1039/d0ma00171f.

[76] D. Chatterjee and S. Dasgupta, “Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants,” Oct. 2005. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001.

[77] K. M. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review,” Jul. 01, 2017, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s13201-015-0367-y.

[78] S. Abbasi and M. Hasanpour, “The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO2 nanoparticles,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 2, pp. 1307–1314, Jan. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5660-5.

[79] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends,” Sep. 15, 2009. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

[80] L. L. Chen, B. G. Zhai, and Y. M. Huang, “Rendering visible-light photocatalytic activity to undoped ZnO via intrinsic defects engineering,” *Catalysts*, vol. 10, no. 10, pp. 1–16, Oct. 2020, doi: 10.3390/catal10101163.

[81] M. M. Khan, D. Pradhan, and Y. Sohn, “Springer Series on Polymer and Composite Materials Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis,” Berlin,Germany, 2017. [Online]. Available: http://www.springer.com/series/13173

[82] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, “Review of material design and reactor engineering on TiO2 photocatalysis for CO2 reduction,” Sep. 01, 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.

[83] A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, “New benchmark for water photooxidation by nanostructured α-Fe 2O3 films,” *J Am Chem Soc*, vol. 128, no. 49, pp. 15714–15721, Dec. 2006, doi: 10.1021/ja064380l.

[84] D. Ma, J. Li, A. Liu, and C. Chen, “Carbon gels-modified TiO2: Promising materials for photocatalysis applications,” Apr. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma13071734.

[85] R. Solarska, A. Królikowska, and J. Augustyński, “Silver nanoparticle induced photocurrent enhancement at WO3 Photoanodes,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 49, no. 43, pp. 7980–7983, Oct. 2010, doi: 10.1002/anie.201002173.

[86] R. Qiu *et al.*, “Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation,” *J Hazard Mater*, vol. 156, no. 1–3, pp. 80–85, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.114.

[87] R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, and A. Agostiano, “UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates,” *Appl Catal B*, vol. 60, no. 1–2, pp. 1–11, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.02.013.

[88] S. N. Ahmed and W. Haider, “Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review,” Jun. 13, 2018, *Institute of Physics Publishing*. doi: 10.1088/1361-6528/aac6ea.

[89] S. Zhu and D. Wang, “Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities,” Dec. 06, 2017, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/aenm.201700841.

[90] H. Nur, I. I. Misnon, and L. K. Wei, “Stannic oxide-titanium dioxide coupled semiconductor photocatalyst loaded with polyaniline for enhanced photocatalytic oxidation of 1-octene,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2007, 2007, doi: 10.1155/2007/98548.

[91] N. Roozban, S. Abbasi, and M. Ghazizadeh, “The experimental and statistical investigation of the photo degradation of methyl orange using modified MWCNTs with different amount of ZnO nanoparticles,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 10, pp. 7343–7352, May 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6421-9.

[92] A. H. Navidpour, A. Hosseinzadeh, J. L. Zhou, and Z. Huang, “Progress in the application of surface engineering methods in immobilizing TiO2 and ZnO coatings for environmental photocatalysis,” *Catal Rev Sci Eng*, vol. 65, no. 3, pp. 822–873, 2023, doi: 10.1080/01614940.2021.1983066.

[93] A. H. Navidpour, M. Salehi, H. R. Salimijazi, Y. Kalantari, and M. Azarpour Siahkali, “Photocatalytic Activity of Flame-Sprayed Coating of Zinc Ferrite Powder,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, no. 8, pp. 2030–2039, Dec. 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0648-0.

[94] S. Abbasi, “The Degradation Rate Study of Methyl Orange Using MWCNTs@TiO2 as Photocatalyst, Application of Statistical Analysis Based on Fisher’s F Distribution,” *J Clust Sci*, vol. 33, no. 2, pp. 593–602, Mar. 2022, doi: 10.1007/s10876-021-01991-z.

[95] J. A. Mendoza, D. H. Lee, and J. H. Kang, “Photocatalytic removal of NOx using TiO2-coated zeolite,” *Environmental Engineering Research*, vol. 21, no. 3, pp. 291–296, Sep. 2016, doi: 10.4491/eer.2016.016.

[96] V. Binas, D. Venieri, D. Kotzias, and G. Kiriakidis, “Modified TiO2 based photocatalysts for improved air and health quality,” Mar. 01, 2017, *Chinese Ceramic Society*. doi: 10.1016/j.jmat.2016.11.002.

[97] A. Zaleska, “Doped-TiO 2 : A Review,” 2008.

[98] J. Shen, W. Hu, Y. Li, L. Li, X. J. Lv, and L. Zhang, “Fabrication of free-standing N-doped carbon/TiO2hierarchical nanofiber films and their application in lithium and sodium storages,” *J Alloys Compd*, vol. 701, pp. 372–379, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.100.

[99] K. Zhu, Y. Sun, R. Wang, Z. Shan, and K. Liu, “Fast synthesis of uniform mesoporous titania submicrospheres with high tap densities for high-volumetric performance Li-ion batteries,” *Sci China Mater*, vol. 60, no. 4, pp. 304–314, Apr. 2017, doi: 10.1007/s40843-016-9002-y.

[100] R. Khan, S. Javed, and M. Islam, “Hierarchical Nanostructures of Titanium Dioxide: Synthesis and Applications,” in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74525.

[101] B. Réti *et al.*, “Influence of TiO2 phase composition on the photocatalytic activity of TiO2/MWCNT composites prepared by combined sol-gel/hydrothermal method,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 414, pp. 140–147, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.016.

[102] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, “Visible-light activation of TiO2 photocatalysts: Advances in theory and experiments,” Dec. 01, 2015, *Elsevier*. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.

[103] K. Tanaka, M. F. V Capule, and T. Hisanaga, “Effect of crystallinity of Ti02 on its photocatalytic action,” 1991.

[104] T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, and D. Bahnemann, “Brookite versus anatase TiO2 photocatalysts: Phase transformations and photocatalytic activities,” in *Photochemical and Photobiological Sciences*, Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 602–609. doi: 10.1039/c2pp25217a.

[105] M. I. Baraton and L. Merhari, “Surface chemistry of TiO2 nanoparticles: Influence on electrical and gas sensing properties,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 24, no. 6, pp. 1399–1404, 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00419-9.

[106] Y. Luo and D. F. Ollis, “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity,” 1996.

[107] D. S. Muggli and L. Ding, “Photocatalytic performance of sulfated TiO 2 and Degussa P-25 TiO 2 during oxidation of organics,” 2001.

[108] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases,” *J Catal*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3316.

[109] W. R. Siah, H. O. Lintang, M. Shamsuddin, and L. Yuliati, “High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO2 nanoparticles,” in *IOP Conference Series: Materials Science and*

Engineering, Institute of Physics Publishing, Feb. 2016. doi: 10.1088/1757-899X/107/1/012005.

[110] M. G. Kim *et al.*, "Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO2Nanoparticles," *ACS Omega*, vol. 6, no. 16, pp. 10668–10678, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00043.

[111] T. Suprabha, H. G. Roy, J. Thomas, K. Praveen Kumar, and S. Mathew, "Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation," *Nanoscale Res Lett*, vol. 4, no. 2, pp. 144–152, Feb. 2009, doi: 10.1007/s11671-008-9214-5.

[112] L. Chu, L. Li, J. Su, F. Tu, N. Liu, and Y. Gao, "A general method for preparing anatase TiO2 treelike-nanoarrays on various metal wires for fiber dye-sensitized solar cells," *Sci Rep*, vol. 4, Mar. 2014, doi: 10.1038/srep04420.

[113] G. Ali, S. H. Yoo, J. M. Kum, H. S. Raza, D. Chen, and S. O. Cho, "Formation of hierarchical TiO2 nanoporous structure from free-standing TiO2 nanotubes layers," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 8, Aug. 2012, doi: 10.1007/s11051-012-1047-6.

[114] F. Zhu *et al.*, "Hierarchical TiO 2 microspheres: Synthesis, structural control and their applications in dye-sensitized solar cells," Dec. 07, 2012. doi: 10.1039/c2ra22043a.

[115] H. Wang *et al.*, "Significant enhancement of power conversion efficiency for dye sensitized solar cell using 1D/3D network nanostructures as photoanodes," *Sci Rep*, vol. 5, Mar. 2015, doi: 10.1038/srep09305.

[116] F. Sauvage *et al.*, "Hierarchical TiO2 photoanode for dye-sensitized solar cells," *Nano Lett*, vol. 10, no. 7, pp. 2562–2567, Jul. 2010, doi: 10.1021/nl101198b.

[117] J. Lang, K. Takahashi, M. Kubo, and M. Shimada, "Preparation of TiO2-CNT-Ag Ternary Composite Film with Enhanced Photocatalytic Activity via Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Catalysts*, vol. 12, no. 5, May 2022, doi: 10.3390/catal12050508.

[118] F. Nyongesa, "Electrophoretic Deposition of Titanium Dioxide Thin Films for Photocatalytic Water Purification Systems," *Advances in Materials*, vol. 6, no. 4, p. 31, 2017, doi: 10.11648/j.am.20170604.11.

[119] S. Cabanas-Polo and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of nanoscale TiO2: Technology and applications," *J Eur Ceram Soc*, vol. 36, no. 2, pp. 265–283, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.030.

[120] J. Ma, C. Wang, and K. W. Peng, "Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold," *Biomaterials*, vol. 24, no. 20, pp. 3505–3510, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00203-5.

[121] C. Kaya, F. Kaya, B. Su, B. Thomas, and A. R. Boccaccini, "Structural and functional thick ceramic coatings by electrophoretic deposition," *Surf Coat Technol*, vol. 191, no. 2–3, pp. 303–310, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.03.042.

[122] W. Jarernboon, S. Pimanpang, S. Maensiri, E. Swatsitang, and V. Amornkitbamrung, “Optimization of titanium dioxide film prepared by electrophoretic deposition for dye-sensitized solar cell application,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 16, pp. 4663–4667, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.02.129.

[123] Helmi Keskinen, *Synthesis of Nanoparticles and Preparation of Deposits by Liquid Flame Spray*. 2007.

[124] David S. Ensor, *Aerosol Science and Technology: History and Reviews*. RTI Press, 2011. doi: 10.3768/rtipress.2011.bk.0003.1109.

[125] A. Saleem, Y. Zhang, M. Usman, M. Haris, and P. Li, “Tailored architectures of mesoporous carbon nanostructures: From synthesis to applications,” Oct. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nantod.2022.101607.

[126] S. Kozhukharov and S. Tchaoushev, “Perspectives for development and industrial application of spray pyrolysis method,” 2011.

[127] S. Kozhukharov, “SPRAY PYROLYSIS EQUIPMENT FOR VARIOUS APPLICATIONS,” 2013.

[128] A. B. Haugen, I. Kumakiri, C. Simon, and M. A. Einarsrud, “TiO2, TiO2/Ag and TiO2/Au photocatalysts prepared by spray pyrolysis,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 31, no. 3, pp. 291–298, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.006.

[129] X. Chen, “Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications,” 2009, *Science Press*. doi: 10.1016/s1872-2067(08)60126-6.

[130] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, and E. C. Dickey, “Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays,” 2003.

[131] M. Malekshahi Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahi, and Z. Malekshahi Beiranvand, “A Review on Synthesis of Nano-TiO 2 via Different Methods,” 2013.

[132] H. Kim, K. Noh, C. Choi, J. Khamwannah, D. Villwock, and S. Jin, “Extreme superomniphobicity of multiwalled 8 nm TiO2 nanotubes,” *Langmuir*, vol. 27, no. 16, pp. 10191–10196, Aug. 2011, doi: 10.1021/la2014978.

[133] X. Chen and S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications,” Jul. 2007. doi: 10.1021/cr0500535.

[134] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, and L. Zhang, “Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO2 particles via ultrasonic irradiation,” *Chemical Communications*, vol. 1, no. 19, pp. 1942–1943, 2001, doi: 10.1039/b105471f.

[135] E. Gressel-Michel, D. Chaumont, and D. Stuerga, “From a microwave flash-synthesized TiO2 colloidal suspension to TiO2 thin films,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 285, no. 2, pp. 674–679, May 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.12.055.

[136] A. B. Corradi *et al.*, “Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO2 nanopowders,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 9, pp. 2639–2641, Sep. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00474.x.

[137] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, and C. Villa, “Rapid microwave-hydrothermal synthesis of anatase form of titanium dioxide,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 11, pp. 3238–3240, Nov. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00562.x.

[138] M. C. M. D. De Conti, S. Dey, W. E. Pottker, and F. A. La Porta, “An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design,” 2022.

[139] R. Guo, Y. Bao, Q. Kang, C. Liu, W. Zhang, and Q. Zhu, “Solvent-controlled synthesis and photocatalytic activity of hollow TiO2 microspheres prepared by the solvothermal method,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 633, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127931.

[140] V. M. Ramakrishnan, M. Natarajan, A. Santhanam, V. Asokan, and D. Velauthapillai, “Size controlled synthesis of TiO2 nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications,” *Mater Res Bull*, vol. 97, pp. 351–360, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.09.017.

[141] X. Feng, J. Zhai, and L. Jiang, “ The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO 2 Nanorod Films ,” *Angewandte Chemie*, vol. 117, no. 32, pp. 5245–5248, Aug. 2005, doi: 10.1002/ange.200501337.

[142] C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, B. C. Choi, and H. J. Seo, “Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO2 in toluene with surfactant,” *J Cryst Growth*, vol. 257, no. 3–4, pp. 309–315, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0022-0248(03)01468-4.

[143] Y. Hase *et al.*, “Humidity sensor properties of hydrothermally grown rutile-TiO2 microspheres on interdigital electrodes (IDEs),” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 15, pp. 11825–11840, May 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08146-4.

[144] 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*, vol. 225, pp. 34–51, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.090.

[145] N. Aboualigaledari and M. Rahmani, “A review on the synthesis of the TiO2-based photocatalyst for the environmental purification,” *Journal of Composites and Compounds*, vol. 2, no. 5, pp. 25–42, Mar. 2021, doi: 10.52547/jcc.3.1.4.

[146] J. A. Stride and N. T. Tuong, “Controlled synthesis of titanium dioxide nanostructures,” *Solid State Phenomena*, vol. 162, pp. 261–294, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.162.261.

[147] A. H. Mamaghani, F. Haghighat, and C. S. Lee, “Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO2 for photocatalytic degradation of air

pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance," Mar. 01, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.029.

[148] N. A. J. M. S. John D. Wright, "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications," london, Jan. 2017.

[149] D. Bokov *et al.*, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application," 2021, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2021/5102014.

[150] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson, "The growth kinetics of TiO2 nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 8, pp. 1734–1738, Feb. 2003, doi: 10.1021/jp021237f.

[151] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, and S. Zinya, "Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review," in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.75425.

[152] Ş. Toygun, G. Köneçoğlu, and Y. Kalpakli, "Review Paper / Derleme Makalesi GENERAL PRINCIPLES OF SOL-GEL."

[153] S. Esposito, "'Traditional' sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts," Feb. 23, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma12040668.

[154] V. G. Kessler, G. I. Spijksma, G. A. Seisenbaeva, S. Håkansson, D. H. A. Blank, and H. J. M. Bouwmeester, "New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials," in *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Dec. 2006, pp. 163–179. doi: 10.1007/s10971-006-9209-6.

[155] R. M. Almeida and M. C. Gonçalves, "8.2 Sol-Gel Process and Products," 2021.

[156] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal," Jun. 2010. doi: 10.3390/ijms11062336.

[157] Y. Quintero, E. Mosquera, J. Diosa, and A. García, "Ultrasonic-assisted sol–gel synthesis of TiO2 nanostructures: Influence of synthesis parameters on morphology, crystallinity, and photocatalytic performance," *J Solgel Sci Technol*, vol. 94, no. 2, pp. 477–485, May 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05263-6.

[158] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO2: Its photocatalytic performance," *Mater Chem Phys*, vol. 104, no. 2–3, pp. 454–459, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.04.003.

[159] T. Fröschl *et al.*, "High surface area crystalline titanium dioxide: Potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis," *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 15, pp. 5313–5360, Jul. 2012, doi: 10.1039/c2cs35013k.

[160] M. E. Simonsen and E. G. Søgaard, "Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: Influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products," *J Solgel Sci Technol*, vol. 53, no. 3, pp. 485–497, Mar. 2010, doi: 10.1007/s10971-009-2121-0.

[161] O. Secundino-Sánchez, J. G. Mendoza-Álvarez, J. Díaz-Reyes, J. F. Sánchez-Ramírez, O. Zaca-Moran, and J. L. Herrera-Pérez, "Structural and optical characterization of electrospun TiO2 nanofibers using titanium tetrabutoxide and titanium isopropoxide as precursors for photocatalytic applications," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 649, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129505.

[162] Y. Quintero, E. Mosquera, J. Diosa, and A. García, "Ultrasonic-assisted sol–gel synthesis of TiO2 nanostructures: Influence of synthesis parameters on morphology, crystallinity, and photocatalytic performance," *J Solgel Sci Technol*, vol. 94, no. 2, pp. 477–485, May 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05263-6.

[163] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, and S. Pongpom, "Sol-gel preparation and properties study of TiO2 thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process," in *Science and Technology of Advanced Materials*, Apr. 2005, pp. 352–358. doi: 10.1016/j.stam.2005.02.014.

[164] A. Mahyar and A. R. Amani-Ghadim, "Influence of solvent type on the characteristics and photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles prepared by the sol-gel method," *Micro Nano Lett*, vol. 6, no. 4, pp. 244–248, Apr. 2011, doi: 10.1049/mnl.2011.0058.

[165] D. K. Muthee and B. F. Dejene, "The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural, and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 106, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104783.

[166] A. Naumenko, I. Gnatiuk, N. Smirnova, and A. Eremenko, "Characterization of sol-gel derived TiO2/ZrO2 films and powders by Raman spectroscopy," in *Thin Solid Films*, May 2012, pp. 4541–4546. doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.189.

[167] N. V. Sievers, L. D. Pollo, G. Corção, and N. S. Medeiros Cardozo, "In situ synthesis of nanosized TiO2 in polypropylene solution for the production of films with antibacterial activity," *Mater Chem Phys*, vol. 246, May 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122824.

[168] G. A. Seisenbaeva, G. Daniel, J. M. Nedelec, and V. G. Kessler, "Solution equilibrium behind the room-temperature synthesis of nanocrystalline titanium dioxide," *Nanoscale*, vol. 5, no. 8, pp. 3330–3336, Apr. 2013, doi: 10.1039/c3nr34068f.

[169] M. Rahmani-Azad, A. Najafi, N. Rahmani-Azad, and G. Khalaj, "Improvement of ZrB2 nanopowder synthesis by sol-gel method via zirconium alkoxide/boric acid precursors," *J Solgel Sci Technol*, vol. 103, no. 1, pp. 87–96, Jul. 2022, doi: 10.1007/s10971-022-05788-y.

[170] A. Lewkowicz *et al.*, "Thickness and structure change of titanium(IV) oxide thin films synthesized by the sol-gel spin coating method," *Opt Mater (Amst)*, vol. 36, no. 10, pp. 1739–1744, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2014.02.033.

[171] R. M. Cámara, R. Portela, F. Gutiérrez-Martín, and B. Sánchez, "Photocatalytic activity of TiO2 films prepared by surfactant-mediated sol-

gel methods over commercial polymer substrates," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 535–543, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.07.080.

[172] R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO2 nanocrystals with ultrahigh surface area," *J Colloid Interface Sci*, vol. 302, no. 2, pp. 530–536, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.07.003.

[173] P. V. Bakre, P. S. Volvoikar, A. A. Vernekar, and S. G. Tilve, "Influence of acid chain length on the properties of TiO2 prepared by sol-gel method and LC-MS studies of methylene blue photodegradation," *J Colloid Interface Sci*, vol. 474, pp. 58–67, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.04.011.

[174] D. V. Sridevi, K. T. Ramya Devi, N. Jayakumar, and E. Sundaravadivel, "PH dependent synthesis of TiO2nanoparticles exerts its effect on bacterial growth inhibition and osteoblasts proliferation," *AIP Adv*, vol. 10, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.1063/5.0020029.

[175] I. Sopyan and N. Hafizah, "Nanosized TiO2 photocatalyst powder via sol-gel method: Effect of hydrolysis degree on powder properties," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2009, 2009, doi: 10.1155/2009/962783.

[176] R. Sun, Z. Chen, J. Peng, and T. Zheng, "The effect mechanisms of pH, complexant and calcination temperature on the hydrophilicity of TiO 2 films prepared by the sol-gel method," *Appl Surf Sci*, vol. 462, pp. 480–488, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.163.

[177] M. A. Pecchi G, "Inclusion of FeCl3 in Sol-Gel TiO2: Spectroscopic Studies," *J Nanomed Nanotechnol*, vol. 06, no. 01, 2015, doi: 10.4172/2157-7439.1000255.

[178] M. Imran, S. Riaz, and S. Naseem, "Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 5455–5461. doi: 10.1016/j.matpr.2015.11.069.

[179] W. Chen, H. Shen, X. Zhu, Z. Xing, and S. Zhang, "Effect of citric acid on structure and photochromic properties of WO3-TiO2-ZnO composite films prepared by a sol-gel method," *Ceram Int*, vol. 41, no. 10, pp. 12638–12643, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.06.093.

[180] Danijela Vorkapic and Themis Matsoukas, "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation ofTitania Nanoparticles from Alkoxides," *Journal of the American Ceramic Society*, 2005.

[181] J. Sef~a' and A. V Mccormick, "Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides," 1997.

[182] N. Barati, M. A. F. Sani, H. Ghasemi, Z. Sadeghian, and S. M. M. Mirhoseini, "Preparation of uniform TiO 2 nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating," *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 20, pp. 8328–8333, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.05.048.

[183] J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, and K. Hirao, "Monolithic TiO2 with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 25, pp. 6069–6074, Dec. 2006, doi: 10.1021/cm0617485.

[184] Q. Wan, S. Hu, J. Dai, C. Chen, and W. X. Li, “Influence of Crystal Facet and Phase of Titanium Dioxide on Ostwald Ripening of Supported Pt Nanoparticles from First-Principles Kinetics,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 17, pp. 11020–11031, May 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b01942.

[185] L. Qu, S. Rahimi, J. Qian, L. He, Z. He, and S. Yi, “Preparation and characterization of hydrophobic coatings on wood surfaces by a sol-gel method and post-aging heat treatment,” *Polym Degrad Stab*, vol. 183, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109429.

[186] H. W. Wang, C. H. Kuo, H. C. Lin, I. T. Kuo, and C. F. Cheng, “Rapid formation of active mesoporous TiO2 photocatalysts via micelle in a microwave hydrothermal process,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 11, pp. 3388–3392, Nov. 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01251.x.

[187] M. C. Hidalgo, S. Sakthivel, and D. Bahnemann, “Highly photoactive and stable TiO2 coatings on sintered glass,” *Appl Catal A Gen*, vol. 277, no. 1–2, pp. 183–189, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.011.

[188] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, “Self-organized porous titanium oxide prepared in H2SO4/HF electrolytes,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, no. 3, Mar. 2003, doi: 10.1149/1.1545192.

[189] D. Kim, F. Schmidt-Stein, R. Hahn, and P. Schmuki, “Gravity assisted growth of self-organized anodic oxide nanotubes on titanium,” *Electrochem commun*, vol. 10, no. 7, pp. 1082–1086, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.05.016.

[190] Y. Y. Song, R. Lynch, D. Kim, P. Roy, and P. Schmuki, “TiO2 nanotubes: Efficient suppression of top etching during anodic growth: Key to improved high aspect ratio geometries,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, no. 7, 2009, doi: 10.1149/1.3126500.

[191] M. Crişan *et al.*, “Iron doped TiO 2 films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water,” *Appl Surf Sci*, vol. 455, pp. 201–215, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.124.

[192] W. M. Haynes, “CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition,” Boulder, Colorado, Mar. 2014.

[193] S. Wang *et al.*, “Study on the controlled synthesis and photocatalytic performance of rare earth Nd deposited on mesoporous TiO2 photocatalysts,” *Science of the Total Environment*, vol. 652, pp. 85–92, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.154.

[194] M. Alhaddad, A. A. Ismail, Y. G. Alghamdi, N. D. Al-Khathami, and R. M. Mohamed, “Fabrication of novel neodymium oxide coupled mesoporous titania for effective visible light-induced photocatalyst for decomposition of Ciprofloxacin,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 131, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112579.

[195] M. Saeed, M. Muneer, A. Ul Haq, and N. Akram, “Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes-a review,” *Environmental*

Science and Pollution Research, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-16389-7/Published.

[196] C. S. Uyguner and M. Bekbolet, "Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light intensity dependence," *International Journal of Photoenergy*, vol. 6, no. 2, pp. 73–80, 2004, doi: 10.1155/S1110662X0400011X.

[197] M. F. Atitar, A. Bouziani, R. Dillert, M. El Azzouzi, and D. W. Bahnemann, "Photocatalytic degradation of the herbicide imazapyr: Do the initial degradation rates correlate with the adsorption kinetics and isotherms?," *Catal Sci Technol*, vol. 8, no. 4, pp. 985–995, 2018, doi: 10.1039/c7cy01903c.

[198] L. Largitte and R. Pasquier, "A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 109, pp. 495–504, May 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

[199] G. Thompson, J. Swain, M. Kay, and C. F. Forster, "The treatment of pulp and paper mill e□uent: a review." [Online]. Available: www.forestry.gov.ukwww.forestry.gov.uk

[200] Y. Liu and L. Shen, "From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption," *Langmuir*, vol. 24, no. 20, pp. 11625–11630, Oct. 2008, doi: 10.1021/la801839b.

[201] I. Vida-Simiti, N. Jumate, I. Chicinas, and G. Batin, "APPLICATIONS OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) IN NANOTECHNOLOGY AND NANOSCIENCE," May 2004.

[202] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.

[203] K. Liu, X. Xie, J. Yan, S. Zhang, and H. Zhang, "An adsorption isotherm identification method based on CNN-LSTM neural network," May 31, 2023. doi: 10.21203/rs.3.rs-2987424/v1.

[204] K. VINODGOPAL, "Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnOfiiO2 Coupled Semiconductor Thin Films," 1995.

[205] C. H. Wu and J. M. Chern, "Kinetics of photocatalytic decomposition of methylene blue," *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 19, pp. 6450–6457, Sep. 2006, doi: 10.1021/ie0602759.

[206] M. B. Askari, Z. T. Banizi, S. Soltani, and M. Seifi, "Comparison of optical properties and photocatalytic behavior of TiO2/MWCNT, CdS/MWCNT and TiO2/CdS/MWCNT nanocomposites," *Optik (Stuttg)*, vol. 157, pp. 230–239, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.080.

[207] P. R. Griffiths, "Fourier transform infrared spectrometry," 1983. doi: 10.1126/science.6623077.

[208] T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, and R. Gomez, "FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) characterization of TiO, sol-gel 141 spectroscopic," 1992.

[209] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska, I. Chashechnikova, T. Khalyavka, and J. Baran, “Pyridine-TiO 2 surface interaction as a probe for surface active centers analysis,” *Appl Surf Sci*, vol. 214, no. 1–4, pp. 222–231, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00346-5.

[210] Y.-F. Chen, C.-Y. Lee, M.-Y. Yeng, and H.-T. Chiu, “The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO 2 nanopowders,” 2003.

[211] M. Kaur, A. Singh, V. Thakur, and L. Singh, “Effect of TiO2 substitution on optical and structural aspects of phosphate glasses,” *J Mol Struct*, vol. 1089, pp. 95–101, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.02.012.

[212] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.

[213] M. May-Lozano, R. López-Medina, E. Rojas-García, I. Hernández-Pérez, and S. A. Martínez-Delgadillo, “Characterization of B-TiO 2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis,” *J. Adv. Oxid. Technol*, vol. 19, no. 2, p. 326, 2016.

[214] M. Kaur, A. Singh, V. Thakur, and L. Singh, “Effect of TiO2 substitution on optical and structural aspects of phosphate glasses,” *J Mol Struct*, vol. 1089, pp. 95–101, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.02.012.

[215] B. Ohtani, “Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics,” Feb. 07, 2014. doi: 10.1039/c3cp53653j.

[216] J. H. Wang and M. C. Lin, “Reactions of trimethylindium on TiO 2 nanoparticles: Experimental and computational study,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 44, pp. 20858–20867, Nov. 2005, doi: 10.1021/jp050892v.

[217] J. Li, T. Liu, G. Sui, and D. Zhen, “Photocatalytic performance of a Nd-SiO2-TiO2 nanocomposite for degradation of Rhodamine B dye wastewater,” *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 15, no. 2, pp. 1408–1415, Jan. 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.9611.

[218] J. Wu, Q. Liu, P. Gao, and Z. Zhu, “Influence of praseodymium and nitrogen co-doping on the photocatalytic activity of TiO2,” *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 11, pp. 1997–2003, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.07.012.

[219] P. Du *et al.*, “The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO2 in methylene blue degradation,” *J Catal*, vol. 260, no. 1, pp. 75–80, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.09.005.

[220] Y. Chen, Q. Wu, C. Zhou, and Q. Jin, “Enhanced photocatalytic activity of La and N co-doped TiO2/diatomite composite,” Dec. 01, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.powtec.2017.09.026.

[221] N. R. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, Y. Zhang, M. Ullah, and M. Ahmed, “Graphene modified Nd/TiO2 photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation,” *Ceram Int*, vol. 39, no. 4, pp. 3569–3575, May 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.183.

[222] J. Du, X. Gu, Q. Wu, J. Liu, H. Z. Guo, and J. G. Zou, “Hydrophilic and photocatalytic activities of Nd-doped titanium dioxide thin films,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 25, no. 8, pp. 2601–2607, Aug. 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63881-X.

[223] A. Kompa, M. S. Murari, D. Kekuda, M. G. Mahesha, and M. Rao K, “Low concentration rare earth doping (Nd) and its effect on structural properties of titania thin films,” *Ceram Int*, vol. 47, no. 10, pp. 13480–13487, May 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.206.

[224] C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, and J. Qian, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO 2 hollow spheres,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 1, pp. 227–231, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.06.071.

[225] A. Riaz *et al.*, “Photocatalytic and photostability behavior of agand/ or Al-doped ZnO films in methylene blue and rhodamine B under UV-C irradiation,” *Coatings*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/COATINGS9030202.

[226] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” Dec. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rineng.2022.100678.

[227] F. Azeez *et al.*, “The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25673-5.

[228] D. F. Ollis, “Kinetics of photocatalyzed reactions: Five lessons learned,” *Front Chem*, vol. 6, no. AUG, Aug. 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00378.

[229] M.-C. Arias *et al.*, “Removal of the Methylene Blue Dye (MB) with Catalysts of Au-TiO₂: Kinetic and Degradation Pathway,” *Modern Research in Catalysis*, vol. 10, no. 01, pp. 1–14, 2021, doi: 10.4236/mrc.2021.101001.

[230] C. Xu, G. P. Rangaiah, and X. S. Zhao, “Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 53, no. 38, pp. 14641–14649, Sep. 2014, doi: 10.1021/ie502367x.

[231] L. Ernawati *et al.*, “Mesoporous WO3/TiO2 nanocomposites photocatalyst for rapid degradation of methylene blue in aqueous medium,” *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, vol. 32, no. 10, pp. 1345–1352, 2019, doi: 10.5829/ije.2019.32.10a.02.

[232] L. Frunza *et al.*, “Photocatalytic activity of wool fabrics deposited at low temperature with ZnO or TiO2 nanoparticles: Methylene blue degradation as a test reaction,” *Catal Today*, vol. 306, pp. 251–259, May 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.02.044.

[233] T. Tinus, “PHOTOCATALYST PERFORMANCE EVALUATION THROUGH METHYLENE BLUE PHOTODECOMPOSITION,” 2019.

[234] D. Ghosh and K. G. Bhattacharyya, “Adsorption of methylene blue on kaolinite.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/clay

[235] J. Chang *et al.*, “Adsorption of methylene blue onto Fe3O4/activated montmorillonite nanocomposite,” *Appl Clay Sci*, vol. 119, pp. 132–140, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.clay.2015.06.038.

[236] X. Teng *et al.*, “Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process,” *RSC Adv*, vol. 10, no. 41, pp. 24712–24720, Jun. 2020, doi: 10.1039/d0ra03963b.

[237] A. A. Alshehri and M. A. Malik, “Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using Trigonella foenum-graecum (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 17, pp. 16156–16173, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01985-8.

[238] T. P. Le *et al.*, “Insight into adsorption-desorption of methylene blue in water using zeolite NaY: Kinetic, isotherm and thermodynamic approaches,” *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 16, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.rsurfi.2024.100281.

[239] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann1’, and W. M. Keck, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” 1995. [Online]. Available: https://pubs.acs.org/sharingguidelines

[240] M. A. Dariz *et al.*, “Exploring the unique physicochemical properties of Fe3O4@TiO2-Nd magnetic nanocomposites synthesized via hydrothermal coprecipitation,” *J Magn Magn Mater*, vol. 614, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jmmm.2024.172752.

[241] E. N. El Qada, S. J. Allen, and G. M. Walker, “Adsorption of basic dyes onto activated carbon using microcolumns,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 17, pp. 6044–6049, Aug. 2006, doi: 10.1021/ie060289e.

[242] T. Liu *et al.*, “Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene,” *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 90, no. 1, pp. 197–203, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.

[243] T. Teka and S. E. Chemistry, “STUDY ON EFFECT OF DIFFERENT PARAMETERS ON ADSORPTION EFFICIENCY OF LOW COST ACTIVATED ORANGE PEELS FOR THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE,” 2014. [Online]. Available: http://www.ijisr.issr-journals.org/

[244] L. Xiong *et al.*, “Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 2, pp. 313–320, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.10.023.

[245] M. M. Tarekegn, R. M. Balakrishnan, A. M. Hiruy, and A. H. Dekebo, “Removal of methylene blue dye using nano zerovalent iron, nanoclay and iron impregnated nanoclay-a comparative study,” *RSC Adv*, vol. 11, no. 48, pp. 30109–30131, Sep. 2021, doi: 10.1039/d1ra03918k.

[246] J. Yang *et al.*, “Mechanism of Pd(II) adsorption by nanoscale titanium dioxide loaded bamboo shoot shell biomass,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 53, pp. 113394–113408, Nov. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-30377-z.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. R. ALLABABIDI, Y. KALPAKLI, "Effect of Reaction Time and Catalyst Amount on the Photocatalytic Degradation Behavior of Methylene Blue with TiO_2" in *INCOHIS 2024 Spring*, pp.50, 2024, ISBN: 978-625-99767-6.