

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR VE AZOT KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semih ÇULHAOĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR VE AZOT KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Semih ÇULHAOĞLU
(521121024)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN
Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU**

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121024 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Semih ÇULHAOĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BOR VE AZOT KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Süheyla AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Burak ÖZKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **29 Mayıs 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tezimin yönetimini üstlenen, çalışmalarım sırasında değerli fikir ve katkıları ile tezimin yönlendirilmesinde ve çıkan sorunların çözümlenmesinde büyük emeği geçen, sadece tez konusunda değil her konudaengin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca, gerek deneysel çalışmalarımda verdikleri bilgilerle, gerekse derslerde ve ihtiyaç duyduğum her anda sundukları teorik bilgiler ve çözüm yolları ile yüksek lisans tezimin şekillenmesini sağlayan sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU ve Yrd. Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca laboratuvarıda beraber çalıştığımız, zorluklara birlikte katlandığımız, her konuda gerek yapıcı gerekse yüreklendirici yaklaşımları ile yardımlarını esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarıma ve Met. Yük. Müh. Duygu GÜLDİREN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans öğrenimimde olduğu gibi, yüksek lisansım boyunca da her zaman yanımda olan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Met. Yük. Müh. Burcu BOSTAN'a, birlikte aynı evi paylaştığım çok değerli ev arkadaşlarıma ve hayatımın geri kalanında da tanımaktan mutluluk duyacağım dostlarıma çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan ve beni bugünlere getirerek her zaman güvenen sevgili aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

113M145 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mayıs 2015

Semih ÇULHAOĞLU
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1 Heterojen Fotokataliz	5
2.2 Fotokatalitik Malzemeler	7
2.3 Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	10
2.3.1 TiO ₂ 'nin kristal yapısı	10
2.3.2 TiO ₂ 'nin elektronik yapısı.....	12
2.3.3 TiO ₂ 'nin fotokatalitik mekanizması.....	12
2.4 TiO ₂ İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivitesi	17
2.4.1 TiO ₂ ince filmlerin fotokatalitik aktivitesine altlık etkisi	17
2.4.2 TiO ₂ ince filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin geliştirilmesi	18
2.4.2.1 Azot katkılandırma.....	19
2.4.2.2 Bor katkılandırma.....	20
2.4.2.3 Bor ve azot katkılandırma	20
2.5 Sol-Jel Yöntemi.....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1 Numune Hazırlama	27
3.2 Başlangıç Malzemeleri.....	28
3.3 İnce Filmlerin Üretilmesi	28
3.3.1 Çözelti hazırlama	29
3.3.1.1 SiO ₂ sol hazırlanması	29
3.3.1.2 TiO ₂ sol hazırlanması.....	30
3.3.2 Kaplama işlemi	32
3.3.3 Isıl işlem	33
3.4 Fotokatalitik Aktivite Testleri	34
3.5 Numunelerin Karakterizasyonu	37
3.5.1 Numuneleri ısıtma karakterizasyonu	37
3.5.2 Numunelerin optik karakterizasyonu	37
3.5.3 Numunelerin faz karakterizasyonu	38
3.5.4 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu.....	38
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	39
4.1 SiO ₂ İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu	39
4.2 Katkısız TiO ₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	41

4.2.1 Katkısız TiO ₂ tozunun ısı karakterizasyonu.....	41
4.2.2 Katkısız TiO ₂ tozlarının faz karakterizasyonu	42
4.2.3 Katkısız TiO ₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu.....	42
4.3 Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu	44
4.3.1 Katkılı TiO ₂ tozunun ısı karakterizasyonu	44
4.3.2 Katkılı TiO ₂ tozunun faz karakterizasyonu	45
4.3.3 Katkılı TiO ₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu	46
4.3.3.1 Azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu	46
4.3.3.2 Bor katkılı TiO ₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu.....	47
4.3.3.3 Bor ve azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu	48
4.4 Fotokatalitik Aktivite Testleri	48
4.4.1 Katkılı ve katkısız TiO ₂ tozunun fotokatalitik aktiviteleri	49
4.4.1.1 Mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite.....	50
4.4.1.2 Görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite	52
4.4.2 Katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri	55
4.4.2.1 Mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktiviteleri	55
4.4.2.2 Görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktiviteleri	57
5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	61
5.1 Toz XRD Sonuçlarının İrdelenmesi	61
5.2 İnce Filmlerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	61
5.3 Fotokatalitik Aktivitenin Kinetik İncelenmesi	63
5.3.1 Tozların mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği.....	63
5.3.2 Tozların görünür ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği	65
5.3.3 İnce filmlerin mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği.....	68
5.3.4 İnce filmlerin görünür ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği.....	71
6. GENEL SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	85

KISALTMALAR

UV	: Mor Ötesi Işık
Sol-jel	: Çözelti-Jelleşme (Solution-Gelation)
VB	: Valans Bandı
İB	: İletim Bandı
TEOS	: Tetraetilortosilikat
MB	: Metilen Mavisi
UVC	: Mor Ötesi Işık (Kısa dalga boylu)
TG-DTA	: Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
ICDD	: The International Centre for Diffraction Data
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Rutil ve anatazın karşılaştırılması	11
Çizelge 2.2 : Çeşitli oksitleyici maddelerin standart oksidasyon potansiyelleri	13
Çizelge 2.3 : TiO_2 'nin temel fotokatalitik reaksiyonları ve gerçekleşme süreleri	16
Çizelge 2.4 : Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları	22
Çizelge 3.1 : SiO_2 , TiO_2 ve katkılı TiO_2 çözeltilerinin bileşimleri.....	31
Çizelge 4.1 : Ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince filmlerin soğurma sınırları (nm).	48
Çizelge 5.1 : Toz haldeki fotokatalistlerin mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).	65
Çizelge 5.2 : Toz haldeki fotokatalistlerin görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).	67
Çizelge 5.3 : Cam altlık ve SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerin mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).	71
Çizelge 5.4 : Cam altlık ve SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanan TiO_2 ince filmlerin görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).	72
Çizelge 5.5 : Cam altlık ve SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerin görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).	72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri.....	6
Şekil 2.2 : Yarı iletken metal oksit partikülü: (a) fotokatalitik uyarılması ve elektron-boşluk çiftlerinin oluşması, (b) yarı iletken içinde elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi, (c) yüzeye adsorbe olan elektron vericilerin oksidasyonu, (d) yüzeye adsorbe olan elektron alıcıların redüksiyonu ve (e) yarı iletken yüzeyinde elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi.	7
Şekil 2.3 : Bazı yarı iletkenlerin yasak bant aralığı enerjileri.....	8
Şekil 2.4 : Çeşitli metal oksitlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırması	9
Şekil 2.5 : TiO_2 'nin (a) rutil, (b) anataz ve (c) brukit fazlarının kristal yapıları.....	10
Şekil 2.6 : TiO_2 'nin enerji diyagramı ve redoks potansiyelleri	12
Şekil 2.7 : TiO_2 fotokatalistinde meydana gelen reaksiyonların şematik gösterimi..	13
Şekil 2.8 : TiO_2 'nin ışık spektrumunda soğurabildiği bölge	15
Şekil 2.9 : Sol-jel yönteminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.10 : (A) Daldırarak kaplama işlemi aşamaları: (a-e) daldırma; (f) sürekli kaplama. (B) Sürekli kaplama işleminin 3. bölgesindeki sıvı akışın paterni detaylı çizim. U çekme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabakası ve h sıvı filmin kalınlığının kısaltmasıdır	23
Şekil 2.11 : Daldırarak kaplama işleminin şematik görünümü.....	25
Şekil 3.1 : TiO_2 ince film sentezi aşamaları.	29
Şekil 3.2 : SiO_2 çözeltisi.	29
Şekil 3.3 : Katkılı TiO_2 çözeltisi.....	30
Şekil 3.4 : Katkılı ve katkısız TiO_2 solü hazırlanması	32
Şekil 3.5 : Daldırarak kaplama işlemi.....	32
Şekil 3.6 : Katkılı ve katkısız TiO_2 tozlarının ısıtma işlemi sonrası fotoğrafları.	33
Şekil 3.7 : Metilen mavisinin moleküler yapısı	34
Şekil 3.8 : Deneylerde kullanılan 20 $\mu\text{mol/l}$ konsantrasyona sahip metilen mavisinin soğurma değişimi.	35
Şekil 3.9 : Metilen mavisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite testi deney düzeneği.	36
Şekil 4.1 : Corning® 2947 cam altlık malzemesinin UV-Vis spektrofotometrik analizi sonucu elde edilen soğurma ve geçirgenlik değişimi.	39
Şekil 4.2 : SiO_2 kaplı soda-kireç camının ısıtma işlemi (500 °C, 1 saat) sonrası UV-Vis analizi sonucu elde edilen soğurma ve geçirgenlik değişimi.	40
Şekil 4.3 : SiO_2 kaplamanın soda-kireç camının soğurma ve geçirgenlik değişimine etkisi.	40
Şekil 4.4 : TiO_2 tozunun TG-DTA grafiği.	41
Şekil 4.5 : 400, 500, 600 °C'de ısıtma işlemi görmüş TiO_2 tozunun XRD sonucu.....	42
Şekil 4.6 : Cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO_2 ince filmlerin ısıtma işlemi (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma ve geçirgenlik değişimi.	43

Şekil 4.7 : SiO ₂ ara katman kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma ve geçirgenlik değişimi.	43
Şekil 4.8 : 2N-TiO ₂ tozunun TG-DTA grafiği.	44
Şekil 4.9 : 0,1B-TiO ₂ tozunun TG-DTA grafiği.	45
Şekil 4.10 : 500 °C’de ısıtıl işlem görmüş bor, azot ve bor-azot katkılı TiO ₂ tozunun XRD sonucu.	45
Şekil 4.11 : Cam altlık ve SiO ₂ kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan TiO ₂ ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma değişimi.	46
Şekil 4.12 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ ara katman kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma değişimi.	47
Şekil 4.13 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ ara katman kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan bor katkılı TiO ₂ ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma değişimi.	47
Şekil 4.14 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ ara katman kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma değişimi.	48
Şekil 4.15 : Metilen mavisini çözeltilerinin konsantrasyona bağlı soğurma değişimi ($\lambda=664$ nm).	49
Şekil 4.16 : Azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	51
Şekil 4.17 : Bor katkılanmış TiO ₂ tozunun mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	51
Şekil 4.18 : Bor ve azot katkılanmış TiO ₂ tozunun mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	52
Şekil 4.19 : Azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	53
Şekil 4.20 : Bor katkılanmış TiO ₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	54
Şekil 4.21 : Bor ve azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	54
Şekil 4.22 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	55
Şekil 4.23 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	56
Şekil 4.24 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor katkılı TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	57

Şekil 4.25 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	57
Şekil 4.26 : a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	58
Şekil 4.27 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	59
Şekil 4.28 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor katkılı TiO ₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	59
Şekil 4.29 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.	59
Şekil 5.1 : 500 °C’de ısıtıl işlem görmüş katkılı ve katkısız TiO ₂ tozlarının XRD sonucu.	61
Şekil 5.2 : Soda kireç cam altlıklar üzerine kaplanan TiO ₂ ince filmlerin SEM görüntüleri: a) 2000X, b) 5000X.....	62
Şekil 5.3 : SiO ₂ kaplanmış soda kireç cam altlıklar üzerine kaplanan TiO ₂ (a-b), 0,1N-TiO ₂ (c-d) ve 0,1B-TiO ₂ (e-f) ince filmlerin 2000X ve 5000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	62
Şekil 5.4 : Azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	64
Şekil 5.5 : Bor katkılanmış TiO ₂ tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	64
Şekil 5.6 : Bor ve azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	65
Şekil 5.7 : Azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	66
Şekil 5.8 : Bor katkılanmış TiO ₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	66
Şekil 5.9 : Bor ve azot katkılanmış TiO ₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	67
Şekil 5.10 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.....	68

Şekil 5.11 : Cam altlık ve SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanan TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat ⁻¹).	68
Şekil 5.12 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.	70
Şekil 5.13 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor katkılı TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.	70
Şekil 5.14 : (a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO ₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.	71
Şekil 5.15 : a) Cam altlık ve (b) SiO ₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C ₀ /C)-zaman değişimi.	72

BOR VE AZOT KATKILI TiO_2 İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Son yıllarda heterojen fotokataliz hidrojen üretimi, su ve hava arıtma sistemleri ve kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi geniş bir uygulama yelpazesinde yoğun olarak çalışılan bir konudur. Titanyum dioksit (TiO_2), mor ötesi ışık (UV) ile uyarıldığında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması, yüksek verimliliği ve nispeten düşük maliyeti gibi avantajları sebebiyle fotokatalitik uygulamalar için en uygun yarı iletkenlerdir. TiO_2 fotokatalisti toz halde birçok uygulama için kullanılmasına rağmen, TiO_2 ince filmler tozlara göre sahip oldukları avantajları sebebiyle öne çıkmaktadır. TiO_2 fotokatalistinin sıvı sistemlerde ince film olarak kullanılması ekstra filtreleme ihtiyacını ortadan kaldırırken tekrar kullanılabilmesine olanak tanır. Ancak TiO_2 ince filmlerin tozlara göre yüzey alanlarının düşük olması ve kaplandıkları yüzeyle olası etkileşimleri başlıca problemleridir. TiO_2 güçlü bir optik soğurucu olmadığından, cam gibi şeffaf malzemelerin optik özelliklerinden ödün vermeden kaplanabilmelerine olanak tanır. Mimari eğilimler düşünüldüğünde camların hayatımız için ne kadar önemli olduğu ve yüksek binalarda kullanılan camların temizliğinin zorluğu göz önüne alındığında verimliliği yüksek kendi kendini temizleyen camların önemi ortaya çıkmaktadır.

TiO_2 'nin elektromanyetik spektrumunun sınırlı (mor ötesi) bir bölgesini (<387 nm anataz için, % 2-5) soğurabilmesi ve görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesinin düşük olması fotokatalistin kullanım alanını kısıtlamaktadır. TiO_2 'nin optik soğurma sınırında mor ötesi bölgeden görünür bölgeye yapılabilecek küçük bir kayma (red shift-yüksek dalga boylarına kayma), fotokatalistin verimliliğini ve uygulama alanlarını artırabilmektedir. Bu nedenle son yıllarda saf TiO_2 'nin yapısında çeşitli değişiklikler yapılarak mevcut fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak yüzey alanı ve poroziteyi artırmak gibi yapısal değişimler ve TiO_2 yapısına ek bileşenler eklenmesi gibi kimyasal değişimler olarak özetlenebilir. Görünür ışıktaki TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması konusunda pratikte olumlu sonuçları ve potansiyeli sebebiyle fotokatalistin katkılandırılması en fazla kullanılan yöntem iken, yapılan katkılar içinde metal olmayan katkılar en başarılı olan katkılardır.

Bu tez çalışmasında, farklı oranlarda B, N ve B-N katkılı TiO_2 fotokatalisti sol-jel yöntemi ile toz ve ince film formunda üretilmiştir. İnce filmler daldırarak kaplama yöntemi ile direkt soda-kireç cam altlıklara ve SiO_2 ara katman kaplanmış soda kireç cam altlıklara kaplanmıştır. SiO_2 ara katman kaplamalar, TiO_2 'nin ısıtma işlemi sırasında altlık malzeme olarak kullanılan soda-kireç camındaki alkali iyonların (Na^+) film içine difüze ederek TiO_2 'nin faz dönüşümünü engellemesini ve fotokatalitik aktivitesini düşürmesini önlemek amacıyla uygulanmıştır. Katkılı ve katkısız TiO_2 esaslı çözeltilerden elde edilen jellerin ısıtma karakterizasyonları diferansiyel termal analiz cihazı (DTA) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DTA sonuçları ışığında, TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan anataz fazının

kristalizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Anataz fazının kristalizasyonu ve altlık malzeme olan camın yapısı göz önünde bulundurularak, fotokatalistlere 500 °C’de 1 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Toz haldeki fotokatalistlerin faz karakterizasyonları X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin optik karakterizasyonları UV-Vis Spektrofotometre ile gerçekleştirilmişken, yüzey özellikleri SEM analizi ile incelenmiştir. TiO₂ yapısında katkı olarak B ve N’un ayrı ayrı veya eşzamanlı bulunmasının mor ötesi ve görünür ışık fotokatalitik aktivitesine etkisi, organik bir kirlilik olan metilen mavisinin bozunması ile tespit edilmiştir. Metilen mavisinin bozunmasıyla fotokatalitik aktivite kinetik açıdan incelenmiş ve fotokatalistlerin fotokatalitik aktivite hız sabitleri hesaplanmıştır.

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BORON AND NITROGEN DOPED TiO₂ THIN FILMS

SUMMARY

Heterogeneous photocatalysis has been intensively studied in recent decades for a wide variety of application such as hydrogen production from water splitting, water and air treatment and self-cleaning surfaces. Titanium dioxide (TiO₂) is undoubtedly the best semiconductor for photocatalytic applications among all photocatalytic materials due to its relatively high photocatalytic efficiency under UV irradiation, abundance, low cost, photo-corrosion resistance and biocompatibility. Although TiO₂ photocatalyst is widely used in powder form for many applications, TiO₂ thin films have attracted a great deal of attention owing to their flexibility in treating wastes. For instance, they require no separation and they can be reused after photocatalytic process. Nevertheless, their major problems are dramatic loss of surface area when prepared in film form and the deteriorative effect of the substrate. TiO₂ is not a strong optical absorber, it allows them to be coated without compromising the optical properties of the transparent materials like glass items. Considering the architectural trends for larger windows and the difficulties to clean windows in high-rise buildings, high efficiency self-cleaning glasses will become more important.

Being a wide-band gap semiconductor, titanium dioxide can utilize only a limited (ultraviolet) portion (for anatase <387 nm, 2-5 %) of the solar spectrum. Lack of the photocatalytic activity of TiO₂ under visible light irradiation limits its indoor applications. Shifting the absorption edge of TiO₂ from the UV band toward the visible spectrum (red shift) can expand the usage area of photocatalyst and increase the photocatalytic efficiency under solar irradiation as well. Various strategies have been adopted for improving the photocatalytic efficiency of TiO₂. They can be summarized as either morphological modifications, such as increasing surface area and porosity, or as chemical modifications, by incorporation of additional components in the TiO₂ structure. Although visible light active TiO₂ photocatalysts require chemical modifications, their overall efficiencies have been significantly enhanced by controlling the semiconductor morphology. Doping of pure TiO₂ is the most widely used method to increase the visible light activity, while non-metal doping of TiO₂ has shown great success in achieving visible light active photocatalysis.

Several methods have been reported for the preparation of TiO₂ films, such as sol-gel, chemical vapour deposition, magnetron sputtering, spray pyrolysis, direct deposition and layer-by-layer coating. In particular, sol-gel is an attractive method because of the capability to coat materials with various shapes and ease of control over the composition of the films with relatively simple and inexpensive equipment.

In this dissertation work, B, N doped and B/N co-doped TiO₂ photocatalysts were synthesized in powder and thin film form by sol-gel method. In a typical preparation process of solution, titanium isopropoxide precursor (99,999 % purity, Sigma Aldrich) was dissolved in ethanol and hydrolysed in the presence of hydrochloric

acid. Acetylacetone was added to TiO_2 solution as a stabilizer to prevent the uncontrolled polycondensation reaction. For doped TiO_2 solution, appropriate amounts of boric acid and urea were dissolved separately in ethanol and rapidly added to the main solution. After aging process, solutions were coated on soda-lime glass (Corning® 2947) substrates and SiO_2 precoated soda-lime glass substrates by dip coating method and dried at 100 °C for 20 minutes in an oven. SiO_2 solution was synthesized by a similar method with TiO_2 solution, where tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich) precursor was used. SiO_2 coating as interlayer is prepared for preventing alkali ion (Na^+) diffusion into sol-gel prepared film during heat treatment and annealed at 500 °C for 1 hour before the TiO_2 coating procedure. Sodium ions suppress crystallization of TiO_2 and degrade the photocatalytic activity. The solutions used in the coating process were kept in the oven at 100 °C for 24 hours to obtain powder samples. Thin films and powder samples were annealed at 500 °C for 1 hour with heating rate of 10 °C/min in air atmosphere to achieve anatase TiO_2 .

Doped and undoped TiO_2 gels were obtained from TiO_2 sols and thermal characterizations were carried out by using differential thermal analysis technique (DTA). According to the DTA results, crystallization temperature of anatase phase, which has the highest photocatalytic activity, is determined. Crystal structure of powders was analysed by X-ray diffraction (XRD) and optical spectra of thin films were collected by UV-Vis Spectrophotometer. Surface characterizations of thin films were conducted with SEM. Effect of B, N dopant and B/N co-dopant in the TiO_2 structure to the photocatalytic activity of TiO_2 is explored with methylene blue degradation under UV and visible light. For this purpose, coated slides (1 cm x 3 cm) and powder samples (2.5 g/l) were placed in petri dishes containing 10 ml 20 $\mu\text{mol/l}$ aqueous methylene blue solution and kept in dark for 30 min (for adsorption equilibrium), and then illuminated with UVC light (15 W, $\lambda = 254$ nm, OSRAM) or visible light (15 W) for different hours. Representative samples were taken every hour from the solutions and dye concentration was measured using UV-Vis Spectrophotometer. Visible light activity of TiO_2 was very low compared with UV activity, so the samples were illuminated with visible light much longer. Photocatalytic activity kinetics were investigated and photocatalytic activity rate constants were calculated. In order to calculate the rate constants a first-order kinetic rate was assumed.

According to XRD analysis powder samples have anatase crystal structure. N and B doped amounts used in TiO_2 synthesis did not cause any phase transformation or formation a new phase related with additives. When annealing temperature increased the peak intensities were also increased as expected. N, B doping and B-N co-doping shifted absorption edge of TiO_2 films to the longer wavelengths but they decreased light absorption of TiO_2 . Optical transmittance of TiO_2 films with or without SiO_2 interlayer were decreased with increased number of layers as expected. Degradation of methylene blue under UV light without any photocatalyst was observed during photocatalytic experiments. This result confirms the literature knowledge, which specifies photolysis of methylene blue by UV irradiation.

It was detected with photocatalytic test results that SiO_2 interlayer enhanced the photocatalytic activity of TiO_2 thin films under UV irradiation. TiO_2 in the anatase form is the most efficient of photocatalysts for many applications. However, during the heat treatment step, the diffusion of sodium oxide from the soda lime glass into the TiO_2 layer deteriorates the photocatalytic activity of TiO_2 . Preventing sodium

migration through introducing a SiO₂ barrier layer between the glass substrate and TiO₂ film proved to be useful. Undoped TiO₂ powder has the highest photocatalytic activity between all powder photocatalysts both UV and visible illumination. Similarly, undoped TiO₂ thin film sample, which contain SiO₂ interlayer showed best photocatalytic activity performance under UV irradiation. Unfortunately, no visible light activity was detected on doped and undoped thin films. Non-metal doping reduced photocatalytic activity of thin films and powder photocatalysts.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su ve hava kirliliği gibi çevresel kirlilikler insan sağlığını tehdit eden küresel bir sorun haline gelmiştir. Evlerden, hayvansal atıklardan ve endüstriyel tesislerden salınan gaz bileşikleri çevresel kirliliğe sebep olan tipik kaynaklardır. Bilim dünyası çevre temizliği için alternatif ve ekolojik açıdan sürdürülebilir yeni yöntemler üzerinde çalışmaktadır. Çevresel atıkların temizlenmesi için birçok yöntem kullanılsa da bu yöntemlerden bazıları zararlı bileşikleri sadece bir fazdan başka bir faza dönüştürebilmekte, bu bileşiklerin tamamen ortadan kaldırılması için ise ilave işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Fujishima ve Honda (1972) tarafından titanyum dioksit (TiO_2) ve platin elektrot kullanılarak su molekülü fotokatalitik olarak oksijen ve hidrojene ayrıştırılmıştır [1]. Bu keşiften sonra heterojen fotokataliz, çevre kirliliği sorununa karşı sahip olduğu potansiyeli sebebiyle üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir konu olmuştur. Heterojen fotokataliz, reaksiyon koşulları, oksitleyici madde olarak moleküler oksijen kullanılabilmesi, kirlilikleri çevreye zararsız maddeler haline dönüştürebilmesi gibi avantajları düşünüldüğünde ileri oksidasyon prosesleri içinde en parlak yöntem olarak kabul edilebilir. Heterojen fotokataliz; hava ve su arıtma sistemleri, kendi kendini temizleyen yüzeyler, güneş pilleri ve hidrojen üretimi gibi uygulama alanlarına sahiptir. Heterojen fotokataliz yarı iletken malzeme ile ışığın etkileşimine dayanmaktadır. Güneş ışığını çevre temizliği için enerji kaynağı olarak kullanma fikri göz önüne alındığında, heterojen fotokataliz yönteminin son derece ideal ve umut verici bir yaklaşım olduğu görülmektedir.

Titanyum dioksit (TiO_2) mor ötesi (UV) ışık ile uyarıldığında yüksek oksidasyon potansiyeli, verimliliği ve nispeten düşük maliyeti gibi avantajları nedeniyle fotokatalitik aktiviteye sahip diğer yarı iletkenler arasında en çok araştırılan ve kullanılan fotokatalisttir [2]. TiO_2 mor ötesi ışık ile uyarıldığında elektron-boşluk çiftleri oluşur. Elektron boşluk çiftleri, $^*\text{OH}$ radikalleri ve O_2^* süperoksitleri üreterek fotokatalist yüzeyine adsorbe olan kirlilikleri oksitleyerek azalmalarına neden olur [3]. TiO_2 toz halinde birçok uygulama için kullanılırken, ince film halinde

kullanılması birçok pratik uygulama için gereklidir. Bu uygulamalar kendi kendini temizleyen yüzeyler ve antibakteriyel yüzeylerle sınırlı değildir. Titanyum dioksit kaplanmış kendi kendini temizleyen camlar (Pilkington Activ™, Saint-Gobain Bioclean™, PPG SunClean™) ticari olarak başarılı olmuşlardır. Mimari olarak daha geniş cam yüzeylerin kullanılması ve günümüzdeki yüksek katlı binalarda kullanılan camların temizliğinin zorlukları düşünüldüğünde, yüksek verimliliğe sahip kendi kendini temizleyen camların ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

TiO₂, UV ışık altında verimli bir fotokatalisttir ve elektromanyetik spektrumun dar bir bölgesini (<387 nm anataz için, % 2-5) soğurabilir. Ancak elektromanyetik spektrumun % 45'ini görünür ışık fotonları oluşturmaktadır. Saf TiO₂'nin en büyük kusuru geniş bir bant aralığına sahip olması ve sadece UV ışık fotonları tarafından uyarılabilmesidir. Bu durum TiO₂'nin kapalı alanlardaki uygulamalarını oldukça kısıtlar. TiO₂'nin görünür ışık altında aktivitesinin olmaması, ince film halinde üretildiğinde (bütün katalistlerde olduğu gibi) yüzey alanındaki büyük düşüş ve altlık malzemenin fotokatalitik aktiviteye olası olumsuz etkisi en büyük problemlerdir. Ancak, TiO₂ ince filmlerin birçok farklı alanda uygulanabilir olmaları ve kullanım sonrası ayırma (sıvı fazdan filtreleme) gibi ek bir işleme ihtiyaç duymadan tekrar tekrar kullanılabilmeleri toz formuna göre en büyük avantajlarıdır [4].

TiO₂'nin optik soğurma sınırında mor ötesi bölgeden görünür bölgeye doğru yapılabilecek küçük bir kayma (red shift-yüksek dalga boylarına kayma) fotokatalitik verimlilik üzerinde büyük bir etkiye sahip olacaktır [5]. Bu amaç ile saf TiO₂'nin katkılandırılması son yıllarda birçok araştırma grubu tarafından incelenmiştir. Tarihsel sıraya göre soy ve geçiş metalleri ile katkılandırma birinci strateji iken, metal olmayan katkılarla katkılandırma ikinci strateji olarak kabul edilmiştir [6]. Ancak metal katkılandırma işleminin bir takım dezavantajları birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Metal katkılar, uyarılan elektronları yakalayarak oluşan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesini teşvik eder. Metal katkılandırılmış TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, katkılandırma işlemi sonrası yük taşıyıcıların yakalanmasındaki artış ile meydana gelen termal kararsızlık ve düşük kuantum verimi sebebiyle zarar görür [7-8]. Lu ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada katyonik katkıların TiO₂'nin bant yapısında d seviyesine yerleştiğini ve bunun sonucunda fotokatalitik aktivitenin düşmesine sebep olan tekrar birleşme (recombination) bölgelerinin oluştuğunu belirtmişlerdir [9]. Görünür ışıktaki

fotokatalitik aktivitenin artırılmasında, pratikte olumlu sonuçları ve potansiyeli sebebiyle fotokatalistin metal olmayan katkıları ile katkılanırılması en fazla dikkat çeken yaklaşımdır. Mevcut araştırmalar incelendiğinde, TiO_2 'nin bant yapısında yapılabilecek bir daralma ile görünür ışıktaki fotokatalitik aktivite, katyonik katkılardan ziyade anyonik katkıları ile daha iyi elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Birçok araştırmacı C, N, S ve B gibi anyonik metal olmayan katkıları ile TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin görünür bölgede geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yapmış olup, bu katkıların görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteye olumlu etkilerini göstermişlerdir [10-13]. Bu anyonik katkıları arasında azot katkısı, görünür ışık altında yüksek aktiviteye ulaşmada en etkili katkı olduğu bulunmuş olmakla birlikte, hem teorik hem de deneysel olarak detaylı incelenmiştir [14-15]. Ancak, amonyak atmosferi altında ısıtıl işlem ile azot katkılanırma işlemi görünür ışık altında aktiviteyi sınırlı bir şekilde artırırken, mor ötesi ışık altında aktiviteyi düşürdüğü birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır. Bunun nedeni olarak oluşan Ti^{3+} noktalarının, yük taşıyıcıları için tekrar birleşme bölgeleri yarattığı kabul edilmiştir [16]. Bu durumda, güneş ışığı altında (mor ötesi, görünür ışık ve kızılötesi) azot katkılı TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi katkısız TiO_2 'den daha düşüktür. Bor katkısı ise azota göre daha az araştırılmış olup farklı sonuçlar rapor edilmiştir. Zhao ve diğ. (2004) bor katkılı TiO_2 'nin soğurma sınırının (absorption edge) görünür bölgeye kaydığını, ancak görünür ışık altında aktiviteyi artırmadığını belirtmiştir [13]. Buna karşın, In ve diğ. (2007) düşük oranlarda bor katkısının görünür ışıktaki fotokatalitik aktiviteyi ve soğurmayı artırdığını belirtmişlerdir [17]. Son yıllarda, azot katkılı TiO_2 'nin görünür bölgede fotokatalitik aktivitesini artırmak için; azot katkısının yanına C, S, B ve F gibi metal olmayan katkıları da eklenmiştir. TiO_2 'nin metal olmayan katkıları ile ikili katkılanırılması sonucunda görünür bölgede fotokatalitik aktivitenin daha çok artırılabilirdiği birçok çalışmada belirtilmiştir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, uygun oranlardaki anyonların TiO_2 'ye ayrı ayrı veya birlikte katkılanırılmasıyla görünür ışıktaki aktif verimli fotokatalistler üretilebileceği anlaşılmaktadır. Anyonların ikili katkılanırılması yaklaşımı ile hem bant yapısında daralma (narrowing) yaratarak hem de fotokatalistin uyarılması sonucu oluşan yük taşıyıcıların tekrar birleşme hızını azaltarak görünür ışık altında fotokatalitik aktivite geliştirilebilmektedir.

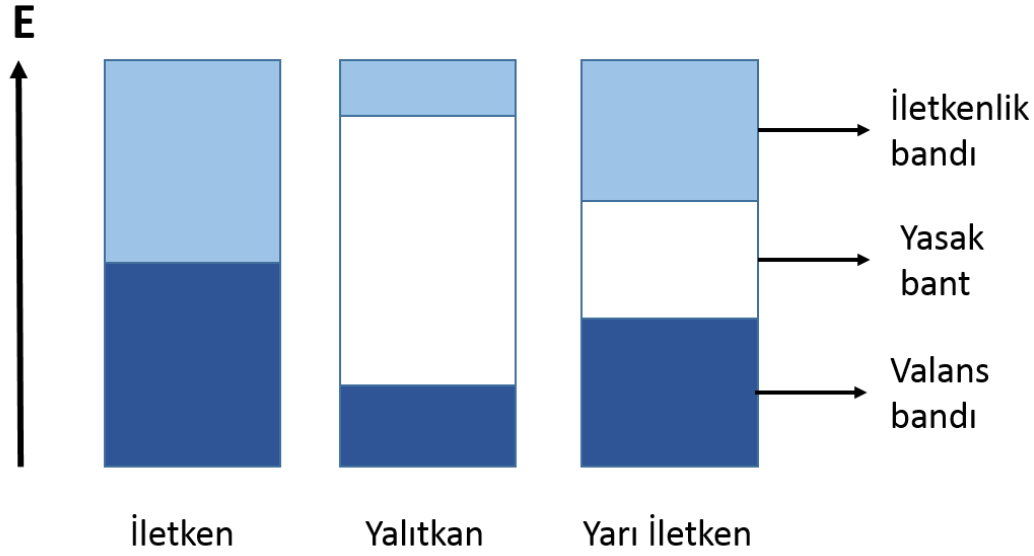
Bu tez çalışmasında farklı oranlarda B, N ve B-N katkılı TiO_2 fotokatalisti sol-jel (solution-gelation) yöntemi ile toz ve ince film formunda üretilmiştir. İnce filmler daldırarak kaplama yöntemi ile soda-kireç cam altlıklara ve silisyum dioksit (SiO_2) kaplanmış soda kireç cam altlıklara kaplanmıştır. TiO_2 yapısında katkı olarak B ve N'un ayrı ayrı veya birlikte bulunmasının fotokatalitik aktiviteye muhtemel etkisinin incelenmesi hedeflenmektedir. Literatürde bor ve azot katkılı TiO_2 ince filmler ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Üretilen tozların ısı ve faz karakterizasyonları gerçekleştirilirken, ince filmlerin optik karakterizasyonları ve mikroyapısal incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen tozların ve ince filmlerin mor ötesi ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri organik bir kirlilik olan metilen mavisinin bozunması ile incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Heterojen Fotokataliz

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir [18]. Son yıllarda homojen katalizlenme proseslerinin yanı sıra daha büyük ilgi uyandıran heterojen katalizlenme göze çarpmaktadır. Heterojen fotokataliz sisteminde organik kirleticilerin parçalanması için metal oksitler genellikle katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu metal oksitlere örnek olarak Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ve ZnFe_2O_4 verilebilir. Bu maddeler alifatik veya aromatik bileşikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [19].

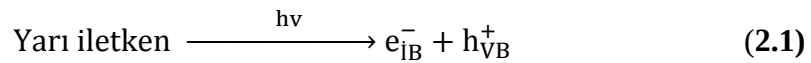
Bir malzemede elektronların işgal edebileceği muhtemel enerji seviyelerine bant denir. Dıştaki yörüngede bulunan elektronlar “valans elektronları” olarak adlandırılırlar. Valans elektronlarının yer aldığı en yüksek enerji seviyesinde bulunan bant, valans bandı (VB) olarak adlandırılır. Valans bandının dışında yer alan ve en düşük enerji seviyesinde bulunan bant ise iletkenlik bandı (İB) olarak adlandırılmaktadır. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yer alan boşluğa yasak bant aralığı denir. Malzemeler bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde valans bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır (Şekil 2.1). Yarı iletkenlerin atomik yapılarında dolu bir valans bandına ve boş bir iletkenlik bandına sahip malzemelerdir. Elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir.

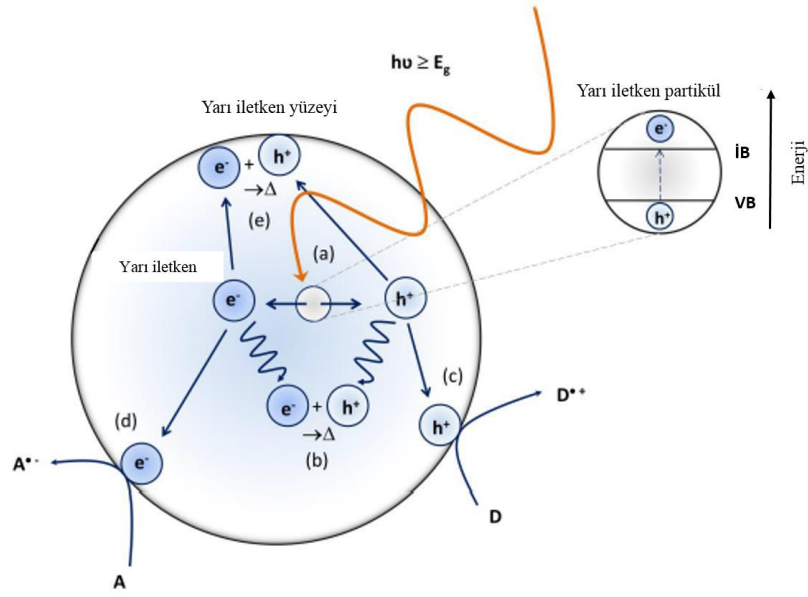


Şekil 2.1 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri.

Bir yarı iletken metal oksit yasak bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) soğurduğunda, valans bandındaki bir elektron femtosaniye gibi bir zaman diliminde iletkenlik bandına geçer [20]. Fotonik uyarılma, valans bandında elektron boşluğu (h^+_{VB}) bırakırken iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) oluşturur. Ayrılan elektron ve boşluk farklı yollar izleyebilir. Olasılıklardan biri, elektron ve boşluğun yarı iletkenin yüzeyine göç etmesidir. Katalist yüzeyinde, fotokatalist elektronunu elektron alıcısına (A, genellikle moleküler oksijen) verirken, bir verici türü (D) valans bandı boşluğu tarafından oksitlenebilir. Bu reaksiyonlar yarı iletkenin valans bandı ve iletkenlik bandı pozisyonlarına ve aynı zamanda adsorbe olan türlerin redoks potansiyellerine bağlıdır. Elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi (uyarılan elektron adsorbe edilen türlerle reaksiyona girmeden valans bandına geri döner) yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesini düşürür. Geri dönen elektron boşlukla birleşerek ışık ya da ısı açığa çıkarır [21] (Şekil 2.2).

Bir fotokatalitik reaksiyon şu şekilde özetlenebilir [23]:



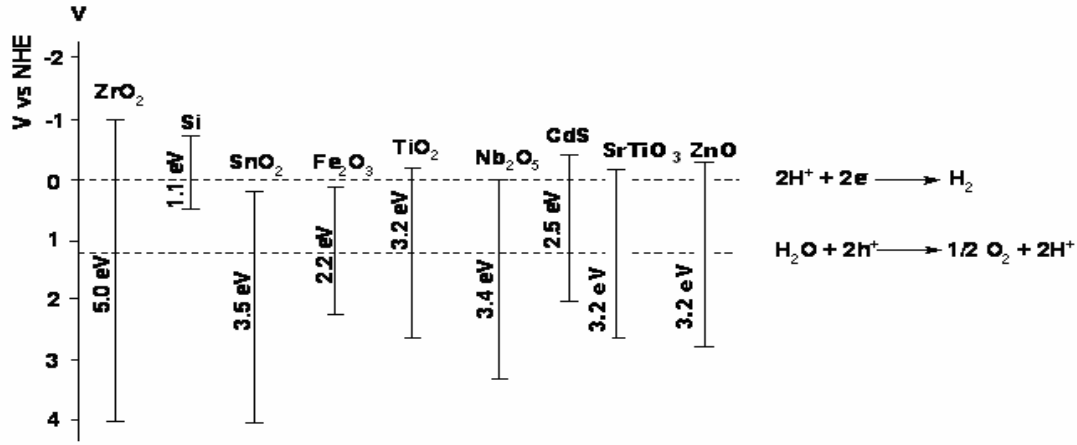


Şekil 2.2 : Yarı iletken metal oksit partikülü: (a) fotokatalitik uyarılması ve elektron-boşluk çiftlerinin oluşması, (b) yarı iletken içinde elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi, (c) yüzeye adsorbe olan elektron vericilerin oksidasyonu, (d) yüzeye adsorbe olan elektron alıcıların redüksiyonu ve (e) yarı iletken yüzeyinde elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi [22].

2.2 Fotokatalitik Malzemeler

Fotokatalitik aktivitesi bilinen birçok malzeme olmasına rağmen, fotokatalitik bozunma sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, metal oksitlerin valans bantlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olması, başka bir deyişle valans bantlarının daha kuvvetli oksitleyici olmasıdır. Fujishima ve Honda (1972) tarafından titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesinin keşfinden beri titanyum dioksit; mor ötesi ışık altında yüksek verimlilik, düşük maliyet, yüksek kimyasal kararlılık ve biyoyumumluluk gibi avantajlara sahip olması nedeniyle fotokatalitik reaksiyonlar için en popüler malzeme olmuştur.

Yasak bant aralığı enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin yasak bant aralığı enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ısınlanan veya uyarılan yarı iletkenin valans bandındaki elektronun, valans bandında boşluk (h^+_{VB}) bırakarak iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir. Şekil 2.3’de bu yarı iletkenlerden bazılarının yasak bant aralığı enerjileri görülmektedir.



Şekil 2.3 : Bazı yarı iletkenlerin yasak bant aralığı enerjileri [24].

Şekil 2.3’de görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorblanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu valans bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir. Bazı yarı iletkenler fotokatalitik reaksiyonlar için yeterli yasak bant aralığı enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılamazlar.

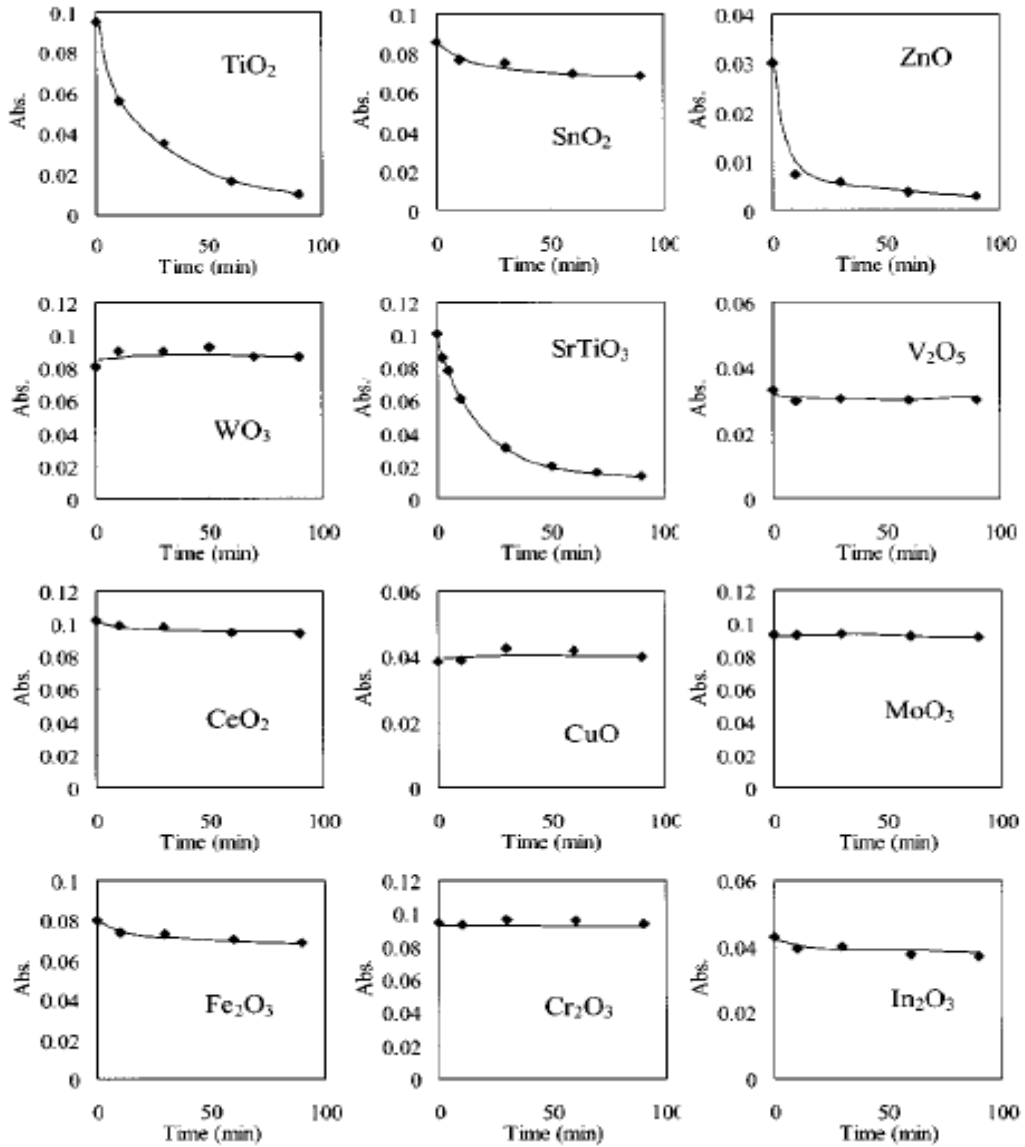
Titanyum dioksit kadar popüler olmayan ancak benzer elektronik yapıya ve fotokatalitik verime sahip olan ZnO gün geçtikçe daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Çinko oksit yakın UV ışınlar altında titanyum dioksit ile kıyasla daha verimli bir fotokatalist olabilirken, fotokorozyona uğraması geniş kullanım alanını kısıtlayan bir problemdir [25].

CdS’ün bant boşluğu enerjisi 2,5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu iletkenlik bandına geçen elektronun iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır [26]. Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.

ZrO₂’nin yasak bant aralığı enerjisi (5 eV), suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak

şekilde ve oldukça büyük olarak görülmektedir (Şekil 2.3). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte, başka bir deyişle daha yüksek enerjili ışık gerekmektedir. Bu durum fotokatalizörün uygulama alanlarını kısıtlamaktadır [27].

Miyauchi ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada birçok metal oksidin fotokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Şekil 2.4'te bu metal oksitlerin yüzeylerinde adsorbe olan organik kirliliklerin zamanla değişimi verilmiştir. TiO_2 , SrTiO_3 ve ZnO yüksek fotokatalitik aktivite gösterirken, SnO_2 , Fe_2O_3 ve In_2O_3 düşük fotokatalitik aktivite göstermiştir. V_2O_5 , CeO_2 , CuO , MoO_3 ve Cr_2O_3 hiç fotokatalitik aktivite göstermemiştir [28].



Şekil 2.4 : Çeşitli metal oksitlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırması [28].

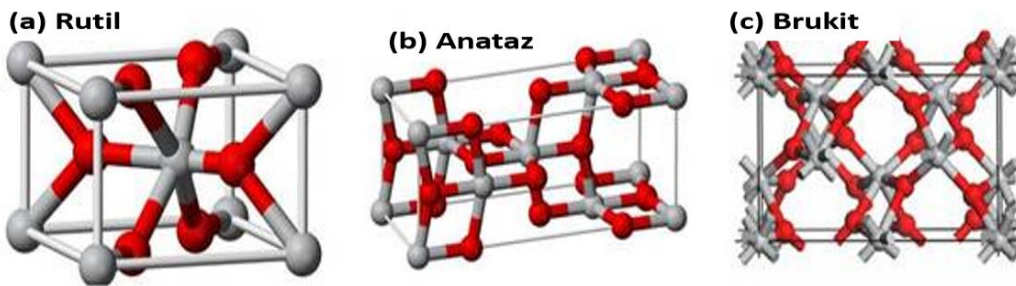
2.3 Titanyum Dioksit (TiO₂)

Titanyum yer kabuğunda en fazla bulunan dokuzuncu elementtir. Titanyumun en çok bilinen cevherleri rutil (% 93-96 TiO₂) ve ilmenit (% 44-70 TiO₂)' tir. Cevherlerin büyük bir çoğunluğu Avustralya, Kanada ve Güney Afrika'da bulunmaktadır. Dünya titanyum cevheri üretim miktarında son yıllarda bir yükseliş gözlemlenmesine rağmen son birkaç yıldaki küresel ekonomik daralma nedeniyle keskin bir düşüş görülmüştür. Titanyum yüksek korozyon direncine ve diğer metallere göre en yüksek mukavemet-ağırlık oranına sahip olmasına rağmen, dünyada çıkarılan titanyum cevherlerinin sadece küçük bir kısmı titanyum metal üretimi için kullanılmaktadır. Çıkarılan cevherlerin büyük bir kısmı ise beyaz pigment üretiminde hammadde olarak kullanılan titanyum dioksitin üretimi için kullanılmaktadır.

Titanyum TiO, Ti₂O₃, Magneli fazları (Ti₃O₅, Ti₄O₇ vs.) ve TiO₂ gibi birçok oksit oluşturur. Titanyum dioksit (TiO₂) titanyumun diğer oksitleri içinde havada en kararlı olanıdır.

2.3.1 TiO₂'nin kristal yapısı

TiO₂ anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Anataz ve rutil tetragonal, brukit ortorombik yapıda bulunur (Şekil 2.5). Anataz fazı daha düşük sıcaklıklarda kararlı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858 °C'dir. Anataz ve rutilin başlıca fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.5 : TiO₂'nin (a) rutil, (b) anataz ve (c) brukit fazlarının kristal yapıları [29].

Anataz, rutil ve brukit yapıları, her bir Ti⁴⁺ iyonunun 6 tane O²⁻ iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO₆ oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Anataz, rutil ve brukit yapılarındaki oktahedrerler sırasıyla köşe, kenar-köşe ve kenarlarıyla bağlanmıştır.

Bu fazlar arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan anataz, rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anatazda Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte anatazdaki Ti-O mesafeleri rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar anataz ve rutilin hem kütle yoğunluklarına hem de bant yapılarına yansımaktadır [21].

Çizelge 2.1 : Rutil ve anatazın karşılaştırılması [23].

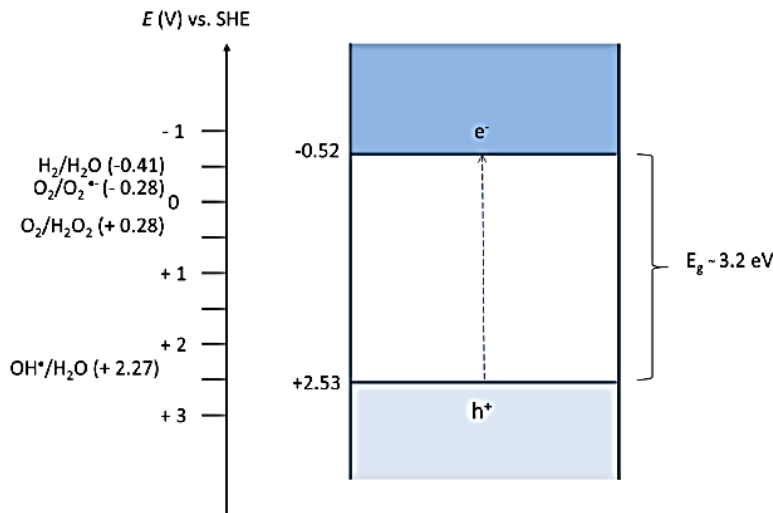
Özellik	Anataz	Rutil
Moleküler Ağırlık (g/mol)	79,88	79,88
Ergime Noktası (°C)	1825	1825
Kaynama Noktası (°C)	2500-3000	2500-3000
Işık Absorbsiyonu (nm)	<390	<415
Mohr Sertliği	5,5	6,5-7,0
Kırılma İndisi	2,55	2,75
Dielektrik Katsayısı	31	114
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Latis Sabiti (Å)	a=3,78	a=4,59
	c=9,52	c=2,96
Yoğunluk (g/cm ³)	3,79	4,13
Ti-O Bağ Uzunluğu (Å)	1,94(4)	1,95(4)
	1,97(2)	1,98(2)

Rutil termodinamik olarak en kararlı faz olmasına rağmen, üç faz arasındaki Gibbs oluşum serbest enerji farklılıkları oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüzey enerji etkileri çok belirleyici olduğundan titanyum dioksit fazlarının bağıl kararlılıkları tanecik boyutundan son derece etkilenir. Zhang ve Banfield (1998), termodinamik hesaplamalarıyla titanyum dioksit fazlarının kararlılığını tanecik boyutu bölgelerine göre tanımlamışlardır. Eğer üç kristalin tanecik boyutu eşit ise, anatazın boyutları 11 nm'den daha düşük, brukit 11-35 nm arasında, rutil 35 nm'den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler [30].

2.3.2 TiO₂'nin elektronik yapısı

Daha öncede belirtildiği gibi, bir yarı iletkenin yasak bant enerjisi, o malzemeyi elektriksel olarak iletken hale getirebilmek için gerekli olan minimum enerjidir. Titanyum dioksit n-tipi yarı iletkendir. Yasak bant aralığı enerjileri rutilin 3,0 eV, brukitin 3,1 eV ve anatazin 3,2 eV'tur. Genellikle anataz formundaki TiO₂ diğer TiO₂ türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir [31]. Anataz ve rutilin yük taşıyıcı dinamikleri incelendiğinde, rutilin fotoiletkenliğindeki düşüşün daha fazla olduğu belirtilmiş ve bu durum uyarılan elektronun tekrar geri dönerek eski haline dönme eğiliminin anataza göre daha fazla olmasıyla açıklanmıştır [32].

TiO₂'nin bant enerji pozisyonları (valans bandının oksidasyon potansiyeli ve iletkenlik bandının redüksiyon potansiyeli) yarı iletkenin fotokatalitik performansı için çok kritiktir (Şekil 2.6). Oluşan boşluğun oksidasyon potansiyeli (+2,53 V), hidroksil radikalleri üreterek (OH•) su ve hidroksit iyonlarını oksitleyebilecek kadar güçlüdür. İletim bandı elektronlarının redüksiyon potansiyeli (-0.52 V) ise oksijeni redüklemek için yeterlidir.

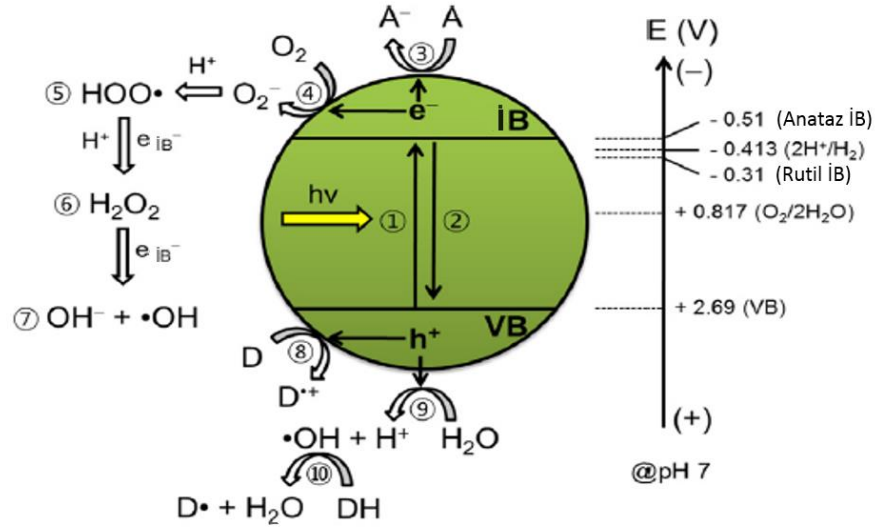


Şekil 2.6 : TiO₂'nin enerji diyagramı ve redoks potansiyelleri [22].

2.3.3 TiO₂'nin fotokatalitik mekanizması

TiO₂ fotokatalistinde meydana gelen reaksiyonların şematik gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir [33]. Yasak bant enerjisine eşit (anataz TiO₂ için 3,2 eV / $\lambda \leq 387$ nm) veya daha fazla enerjili fotonla uyarılması sonucunda uyarılan elektron, valans bandında pozitif bir boşluk bırakıp iletkenlik bandına geçer. Elektronlar ve boşluklar TiO₂ latisi içindeki Ti^{3+} ve O^- hata noktaları tarafından yakalanabilir ya da tekrar

birleşerek enerji açığa çıkarabilirler [34]. Alternatif olarak, elektronlar ve boşluklar katalist yüzeyine göç ederek adsorbe olan bileşiklerle redoks reaksiyonlarını başlatırlar [35]. Pozitif boşluklar OH^- iyonlarını ya da yüzeydeki suyu oksitleyip $^*\text{OH}$ radikalini üretirler (Çizelge 2.2). Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikali organik bileşikleri oksitleyerek onları CO_2 , H_2O ve tuzlara parçalar [36]. İletkenlik bandındaki elektronlar titanyum partikülü üzerine adsorbe olan moleküler oksijen tarafından hızlıca yakalanabilir ve bu durum süperoksit radikal anyonunun ($\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşmasını sağlar. Daha sonra $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikali H^+ iyonuyla reaksiyona devam ederek hidroperoksi radikalini ($^*\text{OOH}$) üretir. Oluşan hidroperoksi radikali redüktif yol izleyerek hidrojen peroksidi (H_2O_2) oluşturur ve H_2O_2 redüklenmeye devam ederek OH^- iyonunu ve $^*\text{OH}$ radikalini oluşturur [36-37].



Şekil 2.7 : TiO_2 fotokatalistinde meydana gelen reaksiyonların şematik gösterimi [33].

Çizelge 2.2 : Çeşitli oksitleyici maddelerin standart oksidasyon potansiyelleri [38].

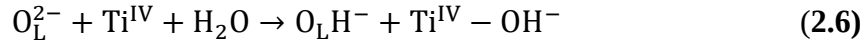
Oksidasyon potansiyeli (V)	
$^*\text{OH}$ (hidroksil radikali)	2,80
O_3 (ozon)	2,07
H_2O_2 (hidrojen peroksit)	1,77
ClO_2 (klor oksit)	1,49
Cl (klor)	1,36

TiO₂'nin fotokatalitik reaksiyonları sulu ortamda gerçekleşir ve dört aşamadan oluşur [39]:

- Elektron-boşluk çiftlerini oluşması:



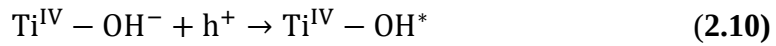
- Katalist yüzeyinde bileşiklerin adsorpsiyonu ve latis oksijeni (O_L²⁻):



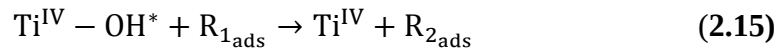
- İlk aşamada oluşan bazı elektron ve boşlukların tekrar birleşerek ısı oluşturması:



- Katalist yüzeyinde taşıyıcıların yakalanması:

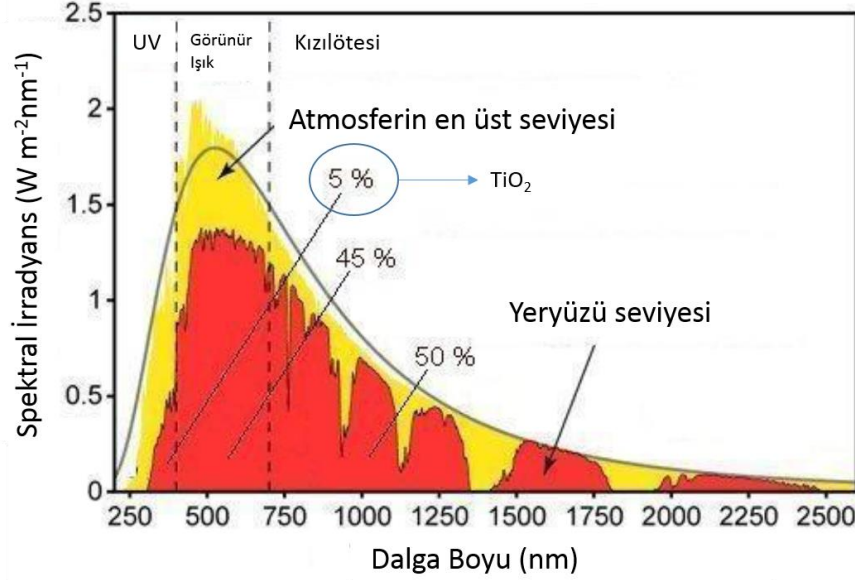


- Adsorbe olan bileşiklerin oksidasyonu (R_{1ads}):



Fotokatalistin verimi ışık kaynağının dalga boyuna ve şiddetine bağlıdır. Fotokatalistin aktifleşmesi için bant enerjisinden daha yüksek enerjili fotona ihtiyacı vardır. Şekil 2.8'de titanyum dioksidin ışık spektrumunda soğurabileceği bölge gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği gibi bu bölge ışık spektrumunun

yaklaşık % 5'ine denk gelmektedir. Bu nedenle bant yapısında yapılabilecek küçük bir kaydırma, solar spektrumu daha fazla soğurmasına ve dolayısıyla fotokatalistin performansının artmasını sağlayabilir. Benzer olarak, iç ortam aydınlatma koşullarında mor ötesi ışığın olmaması fotokatalistin kapalı alanlarda kullanılmasına en büyük engeldir.



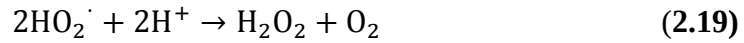
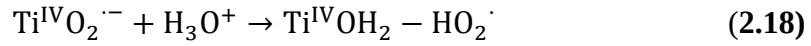
Şekil 2.8 : TiO₂'nin ışık spektrumunda soğurabildiği bölge [40].

Fotokatalistin yüzey alanı ne kadar artarsa yüzeyine adsorbe olacak organik sayısı o kadar artar ve dolayısıyla fotokatalistin aktivitesi artar. İnce filmlerin dezavantajlarından biride tozlara göre düşük yüzey alanına sahip olmalarıdır.

Elektronlar ve boşlukların herhangi bir kimyasal reaksiyonda rol almadan birleşmesi (recombination) fotokatalitik reaksiyonlardan en baskın olanıdır. Çünkü oluşan yük taşıyıcıların (elektron ve boşluklar) % 95'i reaksiyona girmeden tekrar birleşirler. Bu durum yarı iletken fotokataliz sisteminde en büyük kısıtlamadır. Tekrar birleşme fotokatalist yüzeyinde ya da merkezinde (bulk) olabilirken, tekrar birleşme hızı fotokatalistin verimini belirler [7,41].

Fotokatalist yüzeyinde elektron ve boşlukların tekrar birleşmeden yakalanması (moleküler oksijen ve hidroksil iyonu tarafından) fotokatalistin kuantum verimini belirler. Anataz yüzeyinde, boşluklar hidroksil iyonu ile rutile göre daha sıkı birleşir. Bu yüzden anatazin yük taşıyıcılarının ömrü rutilinkilere göre daha fazladır. Bunun sonucunda anataz rutile göre daha iyi fotokatalitik aktivite gösterir [32].

Adsorbe olan bileşiklerin oksidasyonu, direkt olarak boşluklar tarafından veya dolaylı olarak fotokatalistin ürettiği hidroksil radikali tarafından gerçekleştirilir. Elektron alıcısının mevcut olması, fotokatalistin yük dengesini koruması için ayrıca gereklidir. Fotokatalitik reaksiyonlar için en yaygın elektron alıcısı moleküler oksijendir. Moleküler oksijen iletim bandı elektronları tarafından indirgenerek hidrojen peroksidi oluşturur. Bu mekanizma (2.18) ve (2.19)'daki reaksiyonlarla açıklanmıştır [42].



Yukarıdaki reaksiyonlara göre elde edilen hidrojen peroksit, moleküler oksijene göre daha verimli ve alternatif elektron alıcısı olarak görev alabilir veya hidroksil radikallerine ayrışabilir [43-44].

TiO₂'nin temel fotokatalik reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : TiO₂'nin temel fotokatalik reaksiyonları ve gerçekleşme süreleri [42].

	Reaksiyon	Süre
Elektron-boşluk çiftlerini oluşması	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{\text{IB}}^- + h_{\text{VB}}^+$	fs(10^{-15} s)
Elektron ve boşlukların yakalanması	$h_{\text{VB}}^+ + > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+$	10ns(10^{-8} s)
	$e_{\text{IB}}^- + > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$	100ps(10^{-10} s)
	$e_{\text{IB}}^- + > \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow > \text{Ti}^{\text{III}}$	10ns(10^{-8} s)
Elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi	$h_{\text{VB}}^+ + > \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100ns(10^{-7} s)
	$e_{\text{IB}}^- + > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+ \rightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	10ns(10^{-8} s)
Ara yüzeyde yük transferi	$> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+ + \text{D} \rightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{D}^+$	100ns(10^{-7} s)
	$> \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH} + \text{A} \rightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{A}^-$	ms(10^{-3} s)
A: Elektron alıcı, D: Elektron verici		

2.4 TiO₂ İnce Filmlerin Fotokatalitik Aktivitesi

Enerji ve çevre için geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan TiO₂'nin fotokatalitik verimini ve aktivitesini sınırlayan birçok etken olmasına rağmen, diğer yarıiletken fotokatalistler arasında en aktif ve en uygun malzeme olarak yerini korumaktadır. Ancak, TiO₂'nin pratik uygulama alanlarında verimli ve ekonomik olabilmesi için bir takım gelişimlere ihtiyacı vardır.

Anataz TiO₂'nin yasak bant aralığı enerjisi 3,2 eV'tur. Geniş yasak bant aralığına sahip olması nedeniyle elektromanyetik spektrumunun dar bir bölgesini (<387 nm anataz için, % 3-5) oluşturan mor ötesi ışık fotonları tarafından uyarılabilir. Ancak elektromanyetik spektrumunun % 45'ini görünür ışık fotonları oluşturmaktadır. Mor ötesi ışık altında yüksek aktivite gösteren TiO₂'nin ana problemi, görünür ışık altında aktivitesinin çok düşük olmasıdır [45].

TiO₂'nin bir diğer problemi ise, moleküler oksijene elektron transfer hızının nispeten düşük olması ve elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşme (recombination) hızının yüksek olmasıdır. Bunun sonucunda TiO₂ sınırlı bir foto oksidasyon hızına ve düşük kuantum verimine sahiptir [46].

Fotokatalitik uygulamalarda TiO₂'nin toz halde kullanılması bir takım dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar suda çözünmeyen fotokatalistin sıvı fazdaki reaksiyonlar sonrası geri kazanılması zorluğu, süspansiyon halindeki partiküllerin topaklaşması ve büyük ölçekli sürekli akış sistemlerindeki uygulama zorluklarıdır. Bu dezavantajlar göz önüne alındığında fotokatalistin ince film halde kullanılması, sadece bu zorlukların üstesinden gelmekle kalmayıp aynı zamanda hidrofilik yüzey uygulamalarına olanak tanır [31].

TiO₂ ince filmler, toz haldeki fotokatalistlere göre bir takım avantajlara sahip olmasına rağmen, tozlara göre yüzey alanlarının çok düşük olması ve kaplandıkları yüzeylerden gelebilecek aktiviteyi düşürücü etki başlıca dezavantajlarıdır.

2.4.1 TiO₂ ince filmlerin fotokatalitik aktivitesine altlık etkisi

Titanyum dioksit güçlü bir optik soğurucu olmadığından, cam gibi şeffaf malzemelerin optik özelliklerinden ödün vermeden kaplanabilmelerine olanak tanır. Ancak, TiO₂ ince filmlerin üretiminde ısıtma işlem aşamasında yüksek sıcaklıklara çıkıldığından, ince film ve altlık malzeme arasında bir takım kimyasal reaksiyonlar

gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar fotokatalistin aktivitesine olumsuz etki yapabilir [47-48]. Örneğin, cam altlık üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerde ısıtılma sırasında, camın yapısında bulunan sodyum iyonları ince filme göç ederek fotokatalitik aktiviteyi bozar [48-50]. Sodyum difüzyonu sonucu fotokatalitik aktivitenin düşmesi, tane boyutunun büyümesi [48], fotoaktif olmayan sodyum titanatların oluşması [51], uyarılan elektron ile oluşan boşlukların tekrar birleşebileceği bölgelerin (recombination center) oluşması [49], ve anataz fazının kristalizasyonunu engellemesi [52] ile açıklanmıştır. Cam altlıkların SiO_2 gibi sodyum iyonunun göç etmesini önleyecek malzeme ile kaplanması veya sülfirik asit ile yüzeylerinin işlem görmesi, TiO_2 ince filmlerin cam altlık üzerine kaplandıklarında azalan fotokatalitik aktivitelerinin geri kazanımında başarılı olduğu birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir [53-54].

2.4.2 TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin geliştirilmesi

TiO_2 'nin fotokatalitik verimini artırmak için birçok yöntem benimsenmiştir. Bunlar yüzey alanı ve poroziteyi artırmak gibi yapısal değişimler ve TiO_2 yapısına ek bileşenler eklenmesi gibi kimyasal değişimler olarak özetlenebilir.

Yarı iletkenlerin yasak bant aralığı enerjilerinin yüksek olması durumunda mor ötesi ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri yüksek olmaktadır. Ancak, yarıiletkenin elektronik yapısına eklenen herhangi bir katkının yarı iletkenin soğurma davranışını görünür bölgeye kaydırduğunda, yarı iletken tarafından daha fazla foton soğurulmasına rağmen aynı ışınlandırma koşullarında fotokatalitik aktivite düşmektedir. Bunun nedeni yapıya eklenen katkının birçok etkisi olabilmektedir. Yapıya giren katkılar tekrar birleşme noktaları olarak davranabilmektedir. Katkılar yarı iletkenin kristal yapısında bulundukları yere bağlı olarak, oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin tekrar birleşebileceği noktalar yaratabilirler. Bunun sonucunda elektron ve boşluklar bu bölgelerde birleşir ve sisteme verilen enerji kaybolmuş olur. Böylece fotokatalitik aktivite azalır. Katkıların tekrar birleşme bölgeleri oluşturduğunu dikkate almaksızın, katkılar bant enerji pozisyonlarını azaltabilirler. Bu durumda yarı iletkenin oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri azalır ve katkısız haline göre daha düşük aktivite gösterebilirler. Bütün bu olasılıklar göz önüne alındığında katkı türünün ve miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisi üretim yöntemlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Görünür ışıktaki fotoaktif TiO_2 kimyasal değişime ihtiyaç duymasına rağmen, fotokatalistin genel verimliliği yarı iletkenin yapısının kontrol edilmesiyle belirgin bir şekilde artırılmıştır. Görünür ışıktaki fotokatalitik aktivitenin artırılmasında kullanılan yöntemler diğer elementlerle fotokatalistin katkılandırılması, başka bir bileşik veya yarı iletkenle duyarlılaştırma (sensitizing), oksijen-eksik (deficit) titanyum dioksit hazırlama ve plazmonik soy metal nanopartikülleri ile çift oluşturmaktır. Bunlar içinde pratikte, olumlu sonuçları ve potansiyeli sebebiyle fotokatalistin katkılandırılması en fazla dikkat çeken yaklaşım iken, yapılan katkılar içinde ise metal olmayan katkılar en başarılı olan katkılardır [55].

2.4.2.1 Azot katkılandırma

Metal olmayan iyonlarla katkılandırma işlemi görünür ışıktaki aktif fotokatalist üretme yolunda olumlu sonuçlar vermişken, bu katkılar içinde en başarılı katkı azottur [56-57].

Azotun kararlılığının yüksek, iyonlaşma enerjisinin düşük ve atomik boyutunun oksijenle karşılaştırılabilir olması sebebiyle TiO_2 yapısına kolayca girebilmektedir. Sato (1986) tarafından NH_4OH 'ın titanyum solüne eklenip çökelen tozun kalsine edilmesiyle görünür ışıktaki fotoaktif bir malzeme keşfedilmiştir [58]. Daha sonra Asahi ve diğ., (2001) N_2/Ar atmosferinde fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle ilk defa azot katkılı TiO_2 üretmişler ve N_2 atmosferinde tavlayarak görünür ışıktaki aktivitesini keşfetmişler [5]. Bu keşiften sonra TiO_2 'ye azot katkılandırma ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda azot katkılı TiO_2 'nin görünür ışık ve güneş ışığı altındaki fotokatalitik mekanizmasını anlamak için yapısal, elektronik ve optik özellikleri araştırılmıştır [59-61]. Fenol, metilen mavisi, metil oranj ve rodamin B gibi model kirlilikler ve uçucu organik bileşikler görünür ışıktaki aktif fotokatalistler ile verimli bir şekilde bozundurulmuştur.

Sol-jel yöntemiyle azot katkılı TiO_2 sentezlenmesi, azot içeren kaynaklar varlığında titanyum alkoksitin hidrolizinin gerçekleştirilmesi ile elde edilir. Azot kaynağı olarak genellikle alifatik aminler, nitratlar, amonyum tuzları, amonyak ve üre kullanılır. Amonyak atmosferi altında ısıtma işlemi ile azot katkılandırma işlemi görünür ışık altında aktiviteyi sınırlı bir şekilde artırırken, mor ötesi ışık altında aktiviteyi düşürdüğü belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak da oluşan Ti^{3+} noktalarının, yük taşıyıcılar için tekrar birleşme bölgeleri yarattığı kabul edilmiştir [16].

2.4.2.2 Bor katkılandırma

Diğer metal olmayan katkıları ile karşılaştırıldığında TiO_2 'ye B katkısı çok daha az çalışılmıştır. Literatürde B katkısının fotokatalitik aktiviteye etkisi hakkında yapılan çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmiştir. Lu ve diğ. (2007) B katkılı TiO_2 nanotüp yapısının daha düşük enerjili ışığı soğurabildiğini göstermişlerdir. B katkısının katkısız TiO_2 'ye göre görünür ışık altında daha yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [62]. Benzer olarak, Moon ve diğ. (2000), Su ve diğ. (2007), Ding ve diğ. (2009) ve In ve diğ. (2007) görünür ışıktaki soğurmanın arttığını ve soğurma sınırının (absorption edge) daha yüksek dalga boylarına kaydığını belirtmişlerdir [17,63-65]. Ancak bazı çalışmalarda B katkısıyla TiO_2 'nin bant enerji aralığının genişlediğini saptamışlardır [15,66-67]. Bu çelişki, teorik olarak araştırılmış ve katkıların TiO_2 yapısındaki pozisyonlarına göre basitçe açıklanmıştır. Katkı yöntemlerine göre B katkılı TiO_2 'nin elektronik yapısındaki katkıların farklı pozisyonlarda yer alarak farklı aktiviteler ortaya koyduğunu kabul etmişlerdir. Katkı atomlarının yer alan olması durumunda soğurma davranışının görünür bölgeye kaydığını, arayer olmaları durumunda ise soğurma davranışının mor ötesi bölgeye kaydığını belirtmişlerdir.

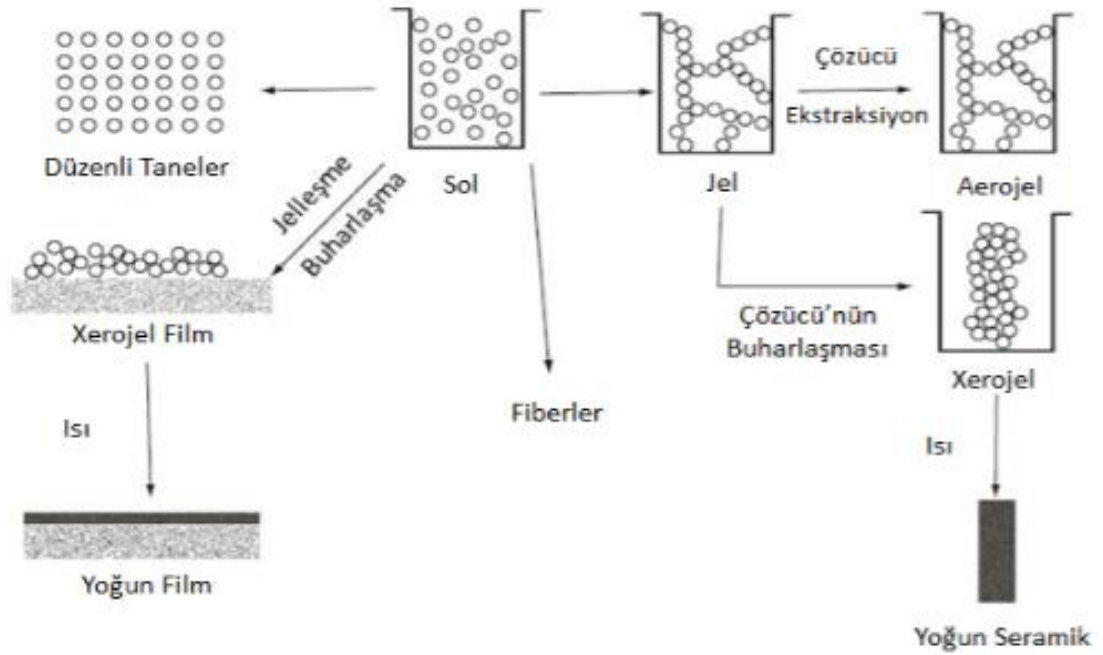
2.4.2.3 Bor ve azot katkılandırma

Son yıllarda TiO_2 fotokatalistin S-N, B-N, ve C-N gibi ikili katkılandırılması, tekli hallerine göre görünür ışık altında daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir [68-70]. Gombac ve diğ. (2007) B-N katkılı TiO_2 fotokatalistin görünür ışık altındaki aktivitesinde belirgin bir şekilde artış kaydetmişlerdir. Bu artışı, fotokatalistin soğurma davranışının görünür ışık bölgesine kaymasıyla ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca bor katkısının tane boyutunun büyümesini engellediğini ve tozların yüzey alanını artırdığını belirtmişlerdir [67]. Bor ve azotun TiO_2 'ye birlikte katkılandırıldığı başka bir çalışmada, görünür ışık altında fotokatalitik aktivite katkısız TiO_2 'ye göre % 40 oranında artırılmıştır. Bu çalışmada fotokatalistler ince film olarak sentezlenmiş olup, N oranının B'a göre fazla olduğu filmlerde daha yüksek aktivite gözlemlenmiştir [4].

2.5 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel (solution-gelation) yöntemi basit, düşük maliyetli ve kompozisyon kontrolüne olanak sağlaması gibi avantajları sebebiyle titanyum dioksit filmlerin üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Sol-jel işlemi kollodial süspansiyonların (sol) oluşması, sonrasında bu süspansiyonların viskoz jellere ve katı parçacıklara dönüşmesini içerir [71].

Sol-jel yöntemi ile SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 gibi metal oksit esaslı malzemeleri düşük sıcaklıkta üretilebilir. Oksit esaslı bu malzemeler, çeşitli şekillerde ve boyutlarda monolitik malzemeler olarak, nm mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişebilen farklı kalınlıklarda ince film, fiber ya da toz olarak üretilebilirler [53]. Şekil 2.9’da sol-jel yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



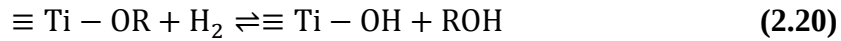
Şekil 2.9 : Sol-jel yönteminin şematik gösterimi [72].

Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.4’te verildiği gibidir. Sol-jel işlemi öncelikle başlangıç malzemelerinin hidrolizi ile homojen bir sol hazırlanması, jelleşmenin sağlanması için solün kondenzasyonu ve sistemde yer alan çözücülerin uzaklaştırılması aşamalarını içerir.

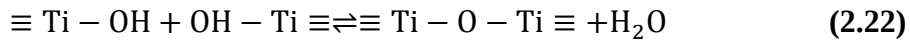
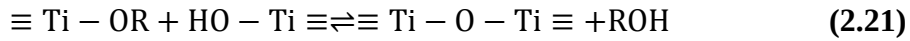
Çizelge 2.4 : Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları [73].

Avantajlar	Dezavantajlar
Enerji tasarrufu sağlanması	Yüksek malzeme maliyeti
Düşük sıcaklıkta homojen ve saf film üretimi	Uzun kaplama süresi
Basit alet ve makine gereksinimleri	Filmlerde karbon çökeltisi kalıntısı
Kaplanan filmin mikroyapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kontrol edilebilirliği	Kaplama sonucunda küçük gözenekler oluşumu
Hazırlanan ortam ile etkileşimde bulunmaması	Kullanılan malzemelerin sağlığa yan etkileri
Her türlü geometrik şekle sahip malzemelere uygulanabilmesi	İşlem sırasında büyük malzeme kaybı yaşanması
Farklı başlangıç malzemeleri ile çalışılabilmesi	

Sol-jel işleminde, titanyum dioksit başlangıç malzemesi (alkoksit veya inorganik tuz) hidrolize olarak sol oluşumu gerçekleşirken, polimerizasyon reaksiyonları ve çözücü kaybı ile jelleşme gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonları alkoksit grupları (OR) ile hidroksil gruplarının (OH) yer değiştirmesini içerir [72]:

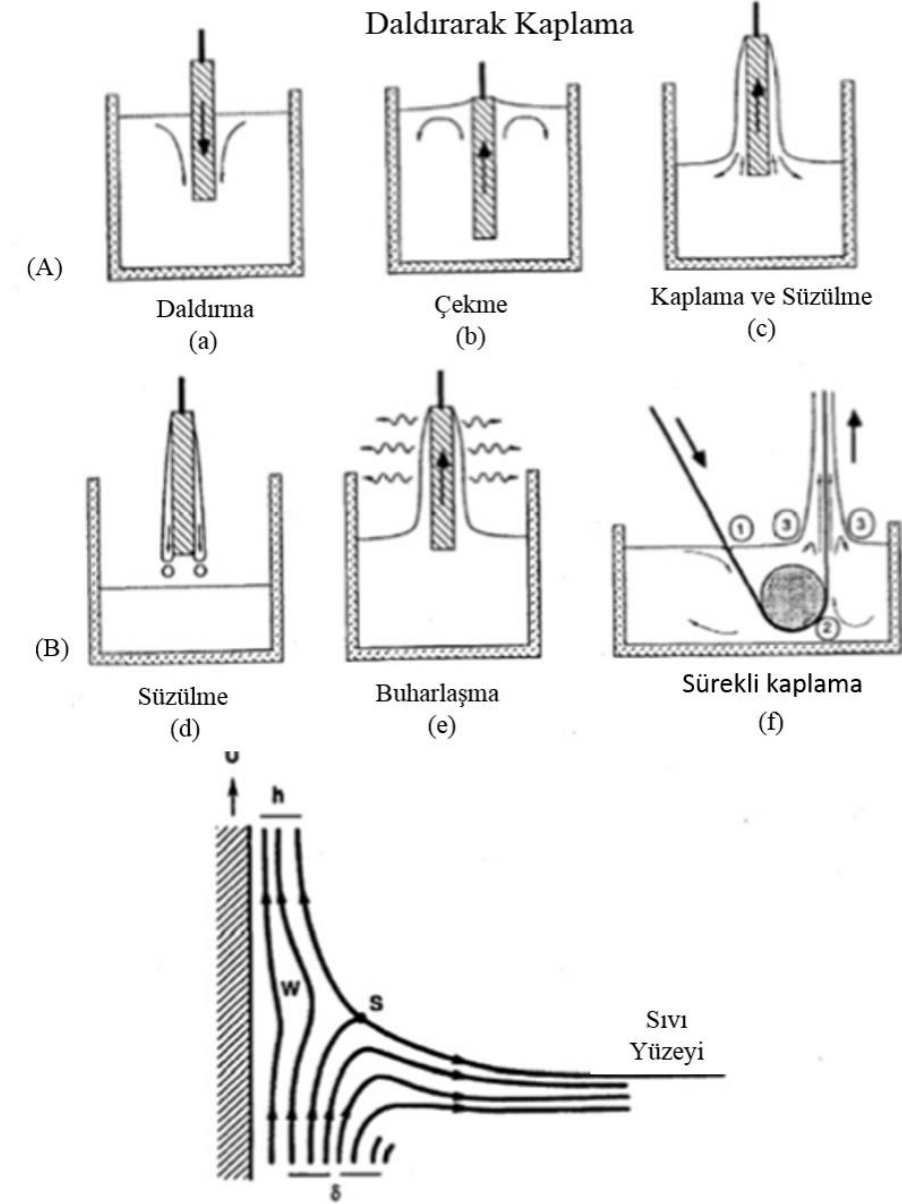


Kondenzasyon işlemi Ti–O–Ti bağları ve alkol ya da su yan ürünleri oluşturur:



Hazırlanan sol daha sonra daldırarak kaplama (dip coating) ya da döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemiyle ince film üretiminde kullanılabilir. Daldırarak kaplama işlemi genellikle optik filmlerin kaplanması ve saydam tabakaların üretiminde kullanılır [74]. Bu kaplama yöntemi, kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında kaplanacak malzemenin hazırlanan çözelti içerisine belirli bir hız ile daldırılıp çıkarılması esasına dayanır [73]. Daldırarak kaplama yöntemi Şekil 2.10’da da görüldüğü gibi 5 kademedен oluşur: daldırma, çekme, kaplama, süzülme ve

buharlaşma. Kaplama aşamasında yerçekimi kuvveti, sol ile kaplanacak malzeme arasındaki sşrtşnme kuvveti ve solşn altlığa tutunmasından oluşan yşzey gerilimi etken kuvvetlerdir [75].



şekil 2.10 : (A) Daldırarak kaplama işlemi aşamaları: (a-e) daldırma; (f) sşrekli kaplama. (B) Sşrekli kaplama işleminin 3. bşlgesindeki sıvı akışın paterni detaylı çizim. u çekme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabakası ve h sıvı filmin kalınlığının kısaltmasıdır [72].

Hareketli altlık solşsyona daldırılıp çıkarılırken akışkanlar mekaniği gereğince bir miktar solşsyonun dışarıya çıkmasına sebep olur ve şzerinde sol bulunan sınır tabaka oluşturur. Kaplama aşamasında meydana gelen sınır tabakası sşzşlme aşamasına gelindiğinde i ve dış tabaka olarak ikiye ayrılır. İç tabaka altlık ile beraber yukarı

hareket ederken, dış tabaka ters yönde hareket ederek solüsyona geri döner. Kaplanan film kalınlığını, yukarı ve aşağı hareket eden tabaka akımlarını ayıran ana akıntı şiddeti belirler [73,76]. Daldırarak kaplama işleminde filmin kalınlığına ve ana akıntıya etki eden altı kuvvet vardır [72].

- Viskozite nedeniyle hareketli altlığın yukarı doğru çekilme kuvveti,
- Yerçekimi kuvveti,
- Konkav yüzeydeki yüzey gerilim kuvveti,
- Birikim bölgesine gelen sıvının eylemsizlik kuvveti,
- Yüzey gerilim gradyanı,
- Birleşme ve ayrılma basıncı (kalınlığı 1µm'den ince filmler için çok önemli).

Daldırarak kaplama işlemi ile düzgün bir kaplama elde edilmesi, kaplama kalınlığının kolaylıkla kontrol edilebilir olması, çok katlı kaplamaya olanak tanınması ve kaplanacak malzemenin geometrisinin ne olursa olsun aynı özellikte kaplanabilmesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilir [73].

Daldırarak kaplama işleminin parametreleri ve film kalınlığı arasındaki ilişki Landau ve Levich tarafından aşağıdaki gibi formüle edilmiştir.

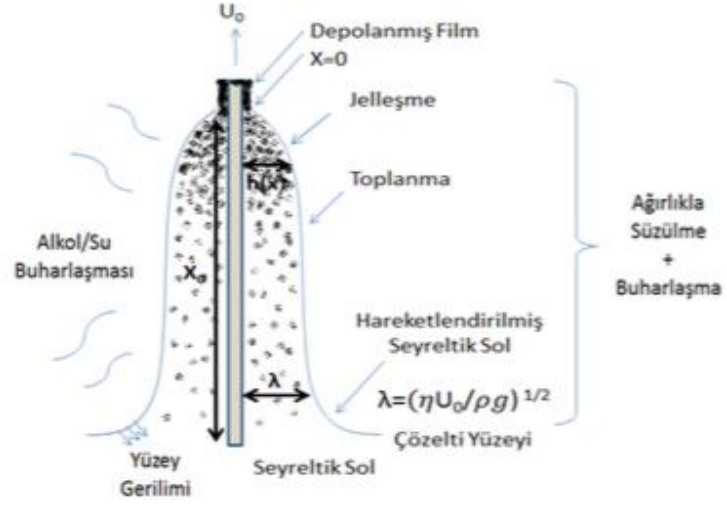
$$h = 0,94 \left(\frac{\eta U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Kaplama kalınlığı “h”, solüsyonun viskozitesi “η”, altlık malzemenin çekme hızı “U”, yüzeyde sıvı-buhar gerilimi “γ”, solün yoğunluğu “ρ” ve yerçekimi sabiti “g” ile gösterilir [72]. Kaplama kalınlığı, altlık malzemenin çekilme hızına, katı içeriğine ve solüsyonun viskozitesine bağlıdır [77].

Buharlaştırma, daldırma ve çekme aşamalarını takip eden ve kaplamanın katılaşmasını etkileyen en önemli aşamadır. Buharlaştırmanın oranı yüzeyden giden buharların difüzyon oranına bağlıdır [72].

Daldırarak kaplama ile katı film elde etmek için altlık üzerine kaplanan solün jelleşmesi gerekir. İnorganik başlangıç malzemelerin polimerize olması ile jelleşme gerçekleşir. Şekil 2.11’de daldırarak kaplama işleminin şematik gösterimi verilmiştir [72].

Hazırlanan titanyum dioksit filmler tipik amorf yapıdadır ve organik empüriteler içerdiğinden 200 °C ve 1000 °C sıcaklık aralığında ısıtılma işlemi ihtiyaç duyar.



Şekil 2.11 : Daldırarak kaplama işleminin şematik görünümü [78].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, titanyum dioksit (TiO_2) ve silika (SiO_2) esaslı başlangıç malzemeleri kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan SiO_2 esaslı çözelti, soda-kireç camlarına daldırarak kaplama (dip coating) yöntemi ile ara katman olarak uygulanmıştır. SiO_2 ara katman kaplamalar, TiO_2 'nin ısıtılma işlemi sırasında altlık malzeme olarak kullanılan soda-kireç camında bulunan alkali iyonların (Na^+) film içine difüze olarak TiO_2 'nin faz dönüşümünü engellemesini ve fotokatalitik aktivitesini düşürmesini önlemek amacıyla uygulanmıştır. TiO_2 'ye bor ve azot katkıları yapılarak fotokatalitik aktivitesine etkileri incelenmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 esaslı çözeltiler soda-kireç camlara ve SiO_2 ara katman kaplanmış soda-kireç camlarına daldırarak kaplama (dip coating) yöntemi ile kaplanmış ve ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra optik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan çözeltiler aynı zamanda toz haline getirilip ısıtılma karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yine toz haline getirilen katkılı ve katkısız TiO_2 esaslı çözeltilere ısıtılma işlemi uygulanmış ve faz karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

İnce filmlerin ve çözeltilerden elde edilen tozların fotokatalitik aktiviteleri, mor ötesi ve görünür ışık kaynağı kullanılarak organik bir kirlilik olan metilen mavisinin bozunmasıyla incelenmiştir.

3.1 Numune Hazırlama

Altlık malzeme olarak 7,5 cm x 2,5 cm x 0,1 cm boyutlarında Corning® 2947 soda-kireç camı kullanılmıştır. Bu camların yüzeyleri pürüzsüzdür. Bununla beraber 360-1100 nm dalga boyu aralığındaki geçirgenlik spektrumları düzgün ve optik karakterizasyon için oldukça uygundur.

Altlıklar elmas uçlu cam kesme aleti ile dörde bölünmüş ve kaplama öncesi 3,75 cm x 1,25 cm x 0,1 cm boyutunda altlık numuneler elde edilmiştir.

Altlıklar, ultrasonik banyoda 15'er dakika sırasıyla aseton, etanol, metanol ve saf su içerisinde tutularak temizlenmiştir. Ardından havada kurutulmuşlardır.

3.2 Başlangıç Malzemeleri

SiO₂ esaslı çözelti eldesi için başlangıç malzeme olarak tetraetilortosilikat (Si(OC₂H₅)₄, TEOS, %99,999 safiyette, Sigma Aldrich), çözücü olarak etanol (C₂H₅OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için saf su (H₂O) kullanılmıştır.

TiO₂ esaslı çözelti eldesi için başlangıç malzemesi olarak titanyum(IV)isopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, %99,999 safiyette, Sigma Aldrich), çözücü olarak etanol (C₂H₅OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl), metal alkoksitlerin hidrolizi için saf su (H₂O) kullanılmıştır. Titanyum alkoksit başlangıç malzemesi kullanıldığında, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları aşırı ekzotermiktir ve su varlığında veya havadaki nem ile beyaz çökelti oluşturur. Bu nedenle, polikondenzasyon sırasında ani çökeltilerden veya kararlı olmayan kolloidal çözelti oluşumundan kaçınmak ve reaksiyonları kontrol etmek için asetilaseton (C₅H₈O₂, en az %99 safiyette, Merck) kullanılmıştır.

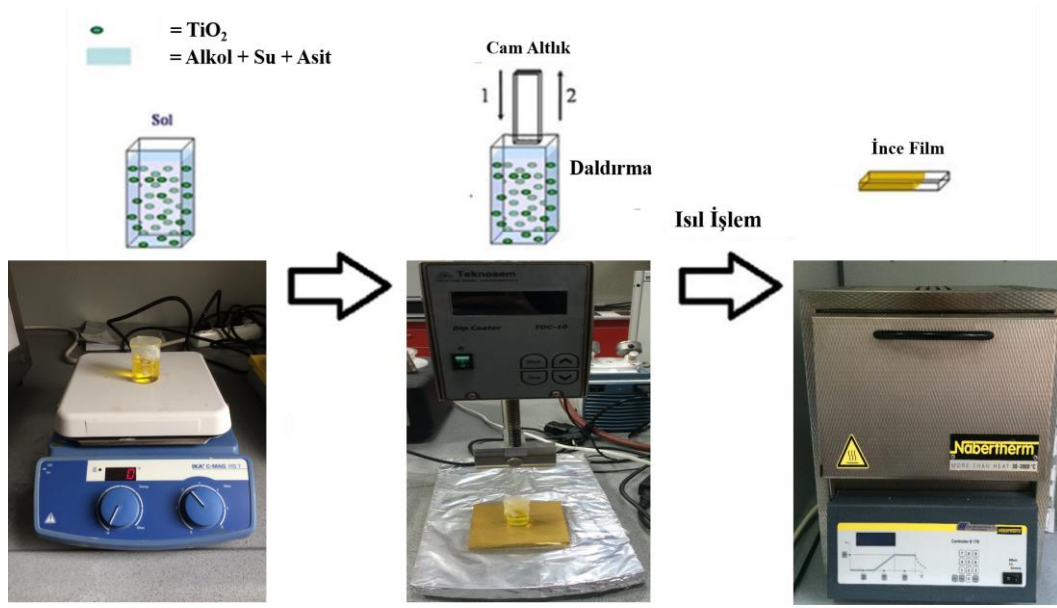
Katkı maddeleri olarak, azot katkısı için üre (NH₂CONH₂, Merck), bor katkısı için borik asit (H₃BO₃, en az %99,5 safiyette, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Çözeltiler, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda, cam beher ve manyetik balık kullanılarak hazırlanmıştır.

3.3 İnce Filmlerin Üretilmesi

TiO₂ esaslı ince filmlerin sentezi üç aşamadan oluşur:

- Kolloidal sol hazırlama,
- Kaplama
- İnce filmlerin ısıtılması işlemi.

Şekil 3.1’de film sentezinin aşamaları görülmektedir. İnce filmlerin üretiminde daldırarak kaplama yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : TiO_2 ince film sentezi aşamaları.

3.3.1 Çözelti hazırlama

3.3.1.1 SiO_2 sol hazırlanması

SiO_2 esaslı çözeltilerin hazırlanmasında ilk olarak tetraetilortosilikat, etanol içinde yaklaşık 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra saf su ve hidroklorik asit ilave edilerek karıştırma işlemine 2 saat daha devam edilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında 2 gün bekletilerek yaşılandırılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : SiO_2 çözeltisi.

3.3.1.2 TiO₂ sol hazırlanması

Titanyum dioksit solü hazırlanırken, titanyum isopropoksit etanolde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüş ve hidroklorik asit varlığında hidrolize edilmiştir. Literatürde, çözeltinin kullanım ömrünü ve/veya da viskozitesini artırmak için birçok katkı yapılmaktadır. Bunlardan asetil grupla birlikte şelatlayıcı madde içeren stabilize edici asetil aseton, titanyum başlangıç malzemesinin reaksiyonlarını kontrol etmek için eklenmiştir. Şelatlayıcı katkılar hidrolize olan titanyum dioksit başlangıç malzemesine sıkıca bağlanır ve jelleşmeyle sonuçlanan kontrolsüz polikondenzasyon reaksiyonunu engeller [47]. Katkılı TiO₂ çözeltisi hazırlanırken, katkı maddeleri ayrıca etanolde çözülerek ana solüsyona eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Katkılar, kullanılan katkı başlangıç malzemesinin titanyum başlangıç malzemesine molar oranı dikkate alınarak yapılmış ve numune isimleri bu orana göre kodlanmıştır (Çizelge 3.1). Çözeltiler 1 gün oda sıcaklığında bekletilerek yaşlandırıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Şekil 3.3'te hazırlanan bor katkılı TiO₂ esaslı çözeltisinin yaşlandırma işlemi sonrası makro fotoğrafı verilmiştir. Hazırlanan tüm çözeltiler Şekil 3.3'te görüldüğü gibi homojen, şeffaf ve sıvı halde uzun süre kararlı yapıdadır.



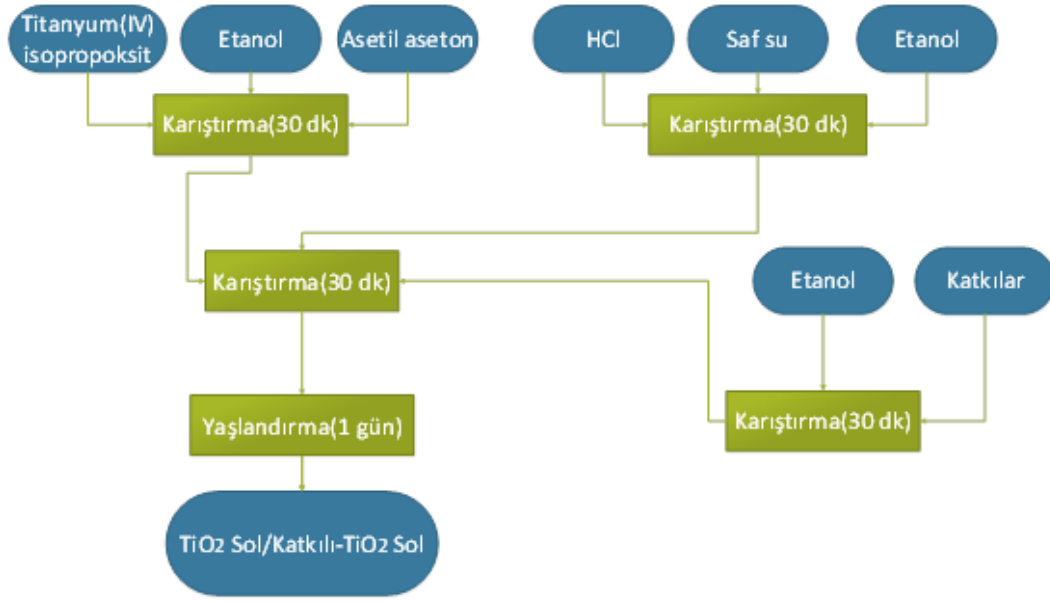
Şekil 3.3 : Katkılı TiO₂ çözeltisi.

Katkılı ve katkısız TiO₂ esaslı çözeltilerin hazırlanışı şematik olarak Şekil 3.4'te ve hazırlanan tüm çözeltilerin bileşimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : SiO₂, TiO₂ ve katkılı TiO₂ çözeltilerinin bileşimleri.

Çözelti Adı	Madde Miktarı (mol)								Numune Adı
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	C ₂ H ₅ OH	HCl	H ₂ O	C ₅ H ₈ O ₂	NH ₂ CONH ₂	H ₃ BO ₃	
SiO ₂	1	-	4	0,3	4	-	-	-	SiO ₂
TiO ₂	-	1	68,4	6	1,6	0,6	-	-	TiO ₂
N-TiO ₂	-	1	85,54	6	1,6	0,6	0,1	-	0,1N-TiO ₂
							1		1N-TiO ₂
							2		2N-TiO ₂
B-TiO ₂	-	1	85,54	6	1,6	0,6	-	0,01	0,01B-TiO ₂
								0,05	0,05B-TiO ₂
								0,1	0,1B-TiO ₂
B-N-TiO ₂	-	1	102,6	6	1,6	0,6	0,1	0,1	0,1B-0,1N-TiO ₂
							1		0,1B-1N-TiO ₂

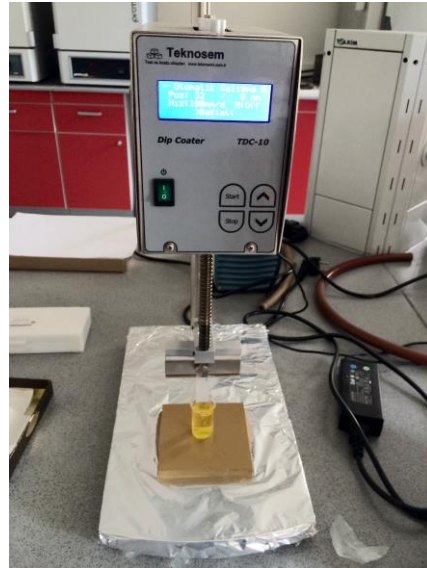
N: Azot katkılandırma, B: Bor katkılandırma, B-N: Bor ve azot katkılandırma.



Şekil 3.4 : Katkılı ve katkısız TiO₂ solü hazırlanması.

3.3.2 Kaplama işlemi

Hazırlanan çözeltiler daldırarak kaplama yöntemi ile soda-kireç cam yüzeylerine kaplanmıştır. Kaplama sırasında camların tek yüzü bant yardımıyla maskelenerek tek tarafının kaplanması sağlanmıştır. Tüm kaplamalar Teknosem TDC-10 marka kaplama cihazında 100 mm/dk. daldırma hızı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Daldırarak kaplama işlemi.

Kaplanmış camlar 100 °C sıcaklıktaki etüvde 20 dk. kurutulmuştur. TiO₂ kaplamalar, SiO₂ ara katman olan ve olmayan altlıklar üzerine uygulanmıştır. SiO₂ ara katman kaplanmış camlara, altlık olarak kullanılmadan önce ara kaplamanın

krizalizasyonunu sağlamak amacıyla Nabertherm marka fırında 500 °C’de 1 saat süreyle ısıtım işlem uygulanmıştır. Kaplama işleminde kullanılan çözeltiler ile ince film kaplamalar elde edildikten sonra arta kalan çözeltiler 100 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat tutularak toz haline getirilmiştir.

3.3.3 Isıl işlem

Isıl işlem, katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin ve tozların fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan anataz fazının elde edilmesi için yapılmıştır. İnce filmler ve tozlar 10 °C/dk. ısıtma hızıyla, 500 °C sıcaklığa ısıtılmış Nabertherm marka fırında, 1 saat süreyle ısıtım işlemine tabi tutulmuş, ardından fırın içinde bekletilerek kontrollü olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Isıl işlem sonrası elde edilen katkılı ve katkısız TiO_2 tozlarının fotoğrafları şekil 3.6’da verilmiştir.

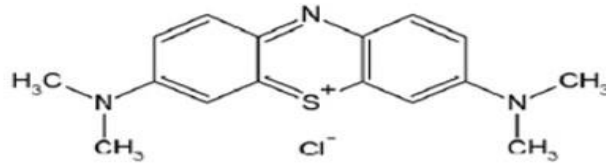
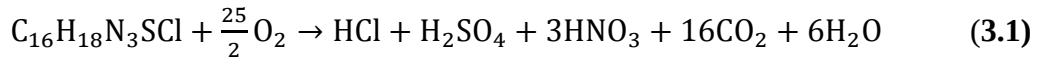


şekil 3.6 : Katkılı ve katkısız TiO_2 tozlarının ısıtım işlem sonrası fotoğrafları.

3.4 Fotokatalitik Aktivite Testleri

İnce filmlerin ve toz haldeki fotokatalistlerin fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisinin (MB) bozunmasıyla tespit edilmiştir. Metilen mavisinin bozunması, fotokatalitik aktivite deneylerinde yaygın olarak kabul görmüş, standartlaşmış bir testtir [79-80].

Metilen mavisi, molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olan parlak renkli bir katyonik tiyazin boyasıdır. Soğurma maksimumları 664, 614 ve 292 nm'dir. Metilen mavisinin oksijen varlığında bozunması reaksiyonu Denklem 3.1'de ve moleküler yapısı Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 : Metilen mavisinin moleküler yapısı [47].

Fotokatalitik aktivite deneylerinde organik kirlilik olarak metilen mavisinin ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$, en az %97 safiyette, Sigma Aldrich) saf su (H_2O) ile hazırlanmış çözeltisi kullanılmıştır. Deneylere başlamadan önce başlangıç konsantrasyonları bilinen metilen mavisinin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin metilen mavisinin soğurma maksimumu olan 664 nm dalga boyunda soğurma değerleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Deneyler sırasında kullanılacak metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyonu oluşturulan kalibrasyon eğrisindeki konsantrasyon aralığında olmalıdır.

Bu çalışmada, 10 ml ve 20 $\mu\text{mol/l}$ konsantrasyonda sulu metilen mavisi çözeltisi petri kabına konmuş ve kaplanan camlar (1 cm x 3 cm) veya toz haldeki fotokatalistler (2,5 gr/l) çözelti içine yerleştirilmiştir. Toz haldeki fotokatalistler çözelti içine yerleştirilmeden önce agat havan içerisinde 10 dakika karıştırılmıştır. Çözelti içine yerleştirilen tozlar ve ince filmler adsorbsiyon dengesine ulaşmaları için yarım saat karanlıkta bekletilmiştir. Çözeltilerden 2,5 ml alınarak UV-Vis Spektrofotometre ile soğurma değerleri ölçülmüştür. Beer-Lambert Kanunu

(Denklem 3.2) ve daha önce elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla başlangıç konsantrasyonları hesaplanmıştır.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (3.2)$$

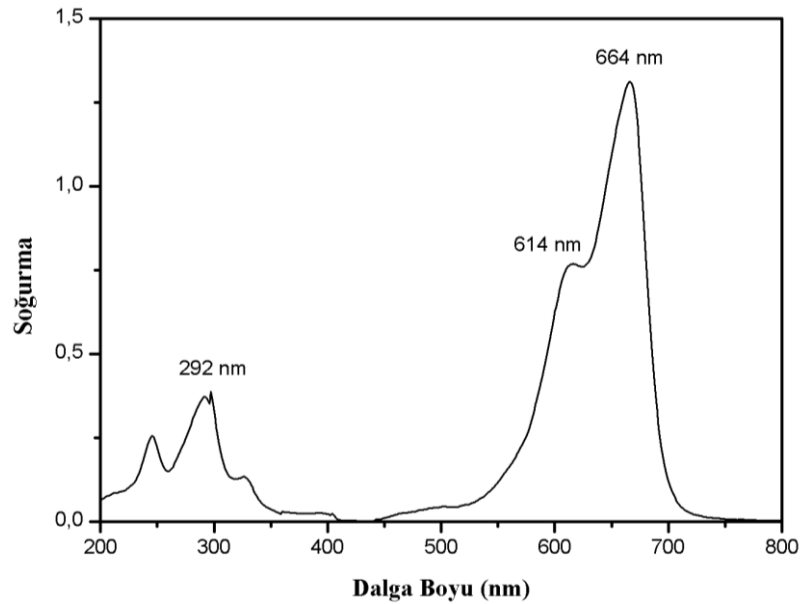
Denklem 3.2’de sıvının soğurma katsayısı ε , ışığın sıvı içinde aldığı yol l (10mm) ve konsantrasyon C ile ifade edilmiştir.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.3)$$

Sıvılar için soğurma A , iletilen ve gelen ışığın şiddeti sırasıyla I ve I_0 ’dır (Denklem 3.3). Metilen mavisinin 664 nm’deki soğurma değeri A ’dır. A değeri ölçülebildiğine göre rölatif konsantrasyon bulunabilir (Denklem 3.4).

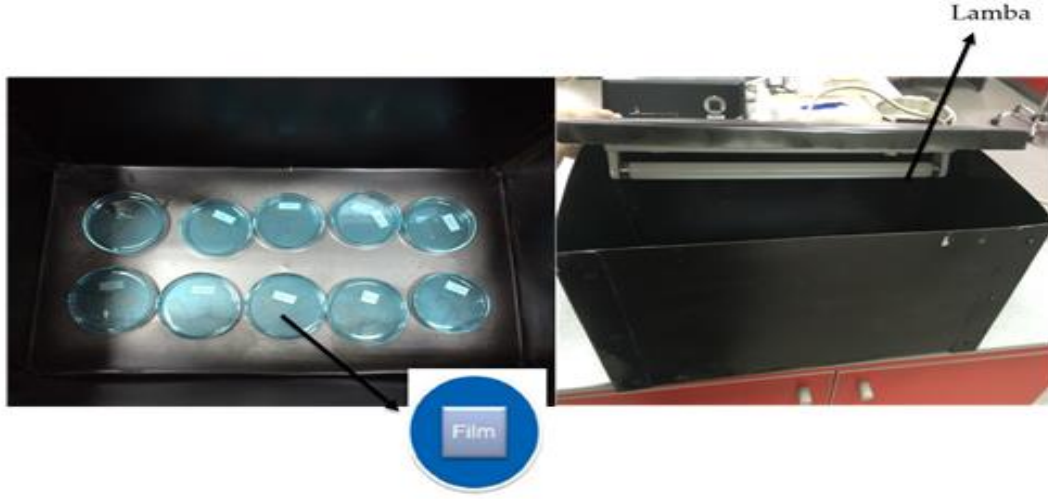
$$\frac{A_1}{A_0} = \frac{C_1}{C_0} \quad (3.4)$$

Fotokatalitik aktivite testlerinde kullanılan 20 $\mu\text{mol/l}$ konsantrasyona sahip metilen mavisinin çözeltisinin dalga boyuna bağlı soğurma değişimi UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Literatürde verilen soğurma maksimumları (664, 614 ve 292 nm) ile deneylerde kullanılan metilen mavisinin soğurma maksimumlarının aynı dalga boylarında olduğu Şekil 3.8’den anlaşılmaktadır.



Şekil 3.8 : Deneylerde kullanılan 20 $\mu\text{mol/l}$ konsantrasyona sahip metilen mavisinin soğurma değişimi.

Numuneler Şekil 3.9'daki gibi kapalı ve mor ötesi (UVC=254 nm, Osram 15 W) ya da görünür ışık lambasıyla (15 W) aydınlatılabilen bir sistemin içine lambalar ve numuneler arasında 15 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. 1 saat arayla çözeltilen numune alınmış ve kalan metilen mavisi konsantrasyonu UV-Vis Spektrofotometre ile hesaplanmıştır. Alınan numuneler tekrar geri boşaltılarak deneylere devam edilmiştir.

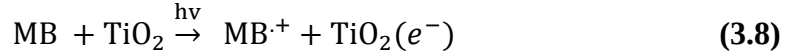


Şekil 3.9 : Metilen mavisi ile gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite testi deney düzeneği.

Mor ötesi ve görünür ışık altında metilen mavisinin bozunması farklı yollar izler. Mor ötesi ışık altında metilen mavisi foto oksidasyona uğrarken, görünür ışık altında katalistin türüne bağlı olarak foto sensitizasyona ve/veya foto oksidasyona uğrar. Görünür ışıktaki aktif olmayan fotokatalistlerde metilen mavisinin bozunması foto sensitizasyonla gerçekleşirken, görünür ışıktaki aktif olan fotokatalistlerde foto oksidasyon ve foto sensitizasyon reaksiyonlarının kombinasyonu ile gerçekleşir [47].

Metilen mavisinin mor ötesi ışık altında TiO_2 tarafından bozunması; metilen mavisinin mor ötesi ışık etkisiyle fotolize uğraması (Denklem 3.5) ve TiO_2 tarafından foto oksidasyona uğratılması (Denklem 3.6) ile ifade edilir. Diğer taraftan görünür ışıktaki, Denklem 3.6'daki reaksiyona ek olarak metilen mavisi duyarlı hale gelir (Denklem 3.7) ve TiO_2 'nin iletim bandına elektron enjekte eder (Denklem 3.8). Metilen mavisinin görünür ışıktaki bozunması, görünür ışıktaki aktif olmayan katalistler için sadece Denklem 3.8'deki reaksiyonla gerçekleşirken, görünür ışıktaki aktif fotokatalistler için Denklem 3.6 ve Denklem 3.8'deki reaksiyonlarla gerçekleşir.

Denklem 3.8'deki reaksiyonun gerçekleşmesi metilen mavisinin fotokatalist tarafından soğrulma davranışına bağlıdır [45].



Metilen mavisinin düşük konsantrasyonlardaki (birkaç ppm) bozunma reaksiyonu 1. dereceden hız kanununa uyar (Denklem 3.9) [81].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad (3.9)$$

C, C₀, k ve t sırasıyla metilen mavisi konsantrasyonu, metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu, hız sabiti ve zamandır. Fotokatalitik aktivite testleri sonucunda hesaplanan konsantrasyon değişimleri kullanılarak hız sabitleri bulunmuştur.

3.5 Numunelerin Karakterizasyonu

3.5.1 Numuneleri ısı karakterizasyonu

Toz haline getirilen çözeltilerin ısı davranışlarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG-DTA) tekniği kullanılmıştır. 25±1 mg'lık numunelere, platin krozeler içerisinde, PerkinElmer™ Diamond marka TG/DTA cihazı ile 100 ml/dk hızdaki argon atmosferi altında 10 K/dk. ısıtma hızı şartlarında ısı analizler yapılmıştır. Analiz sırasında numuneler 900 °C'ye kadar ısıtılmış ve referans olarak boş platin pota kullanılmıştır.

3.5.2 Numunelerin optik karakterizasyonu

Bu çalışmada, 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen, ayarlanabilir spektral bant genişliğine sahip, PG T80+ Model UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. İnce filmlerin optik soğurmaları ve geçirgenlikleri oda sıcaklığında 250-700 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir.

3.5.3 Numunelerin faz karakterizasyonu

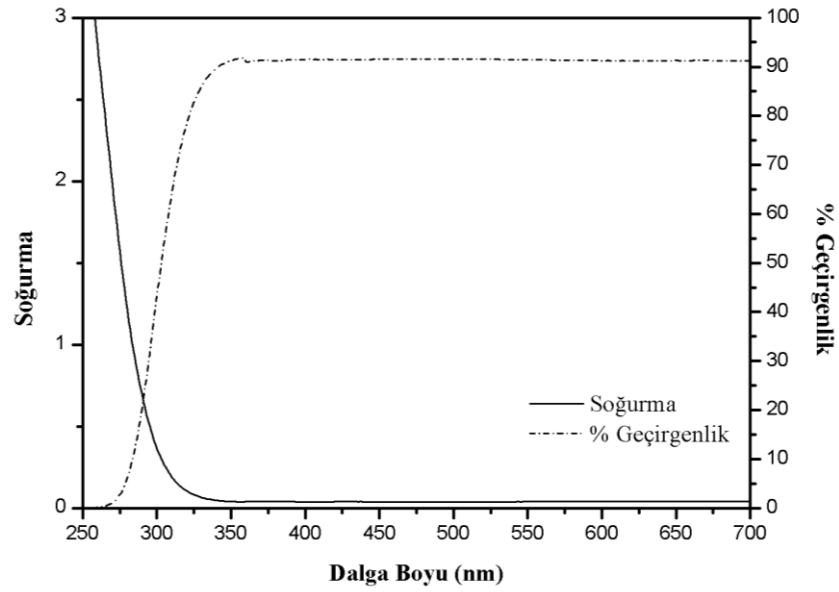
Üretilen toz numunelerin faz analizleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Toz numunelerin XRD çalışmaları PANanalytical/Philips X'pert MRD XRD cihazı ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak, 40 kV ve 40 mA şartlarında gerçekleştirilmiştir. $2\theta=10^\circ$ - 90° aralığında, $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızında ve $0,0260^\circ$ adım aralığında tarama yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen fazlar; pik pozisyonları ve şiddetlerine göre, ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.5.4 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

İnce film numunelerin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları JEOL™ JSM 5410 SEM cihazı ile 15 kV'de gerçekleştirilmiştir. İnce film numuneler, SEM analizi öncesi, yüzeyin iletken hale getirilmesi amacıyla platin kaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Kaplama işlemleri için kullanılan altlık malzemesi Corning®2947 soda-kireç camının UV-Vis spektrofotometre analizi sonucu elde edilen geçirgenlik ve soğurma değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



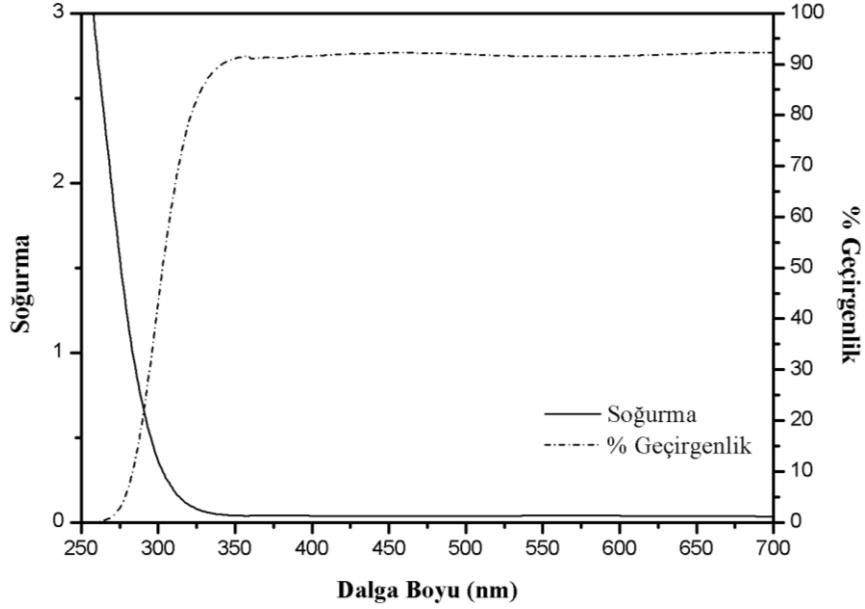
Şekil 4.1 : Corning® 2947 cam altlık malzemesinin UV-Vis spektrofotometrik analizi sonucu elde edilen soğurma ve geçirgenlik değişimi.

Altlık malzeme olarak kullanılan camların optik geçirgenlik ve soğurma değerlerinin yapılacak karakterizasyon çalışmaları için uygun olduğu görülmüştür.

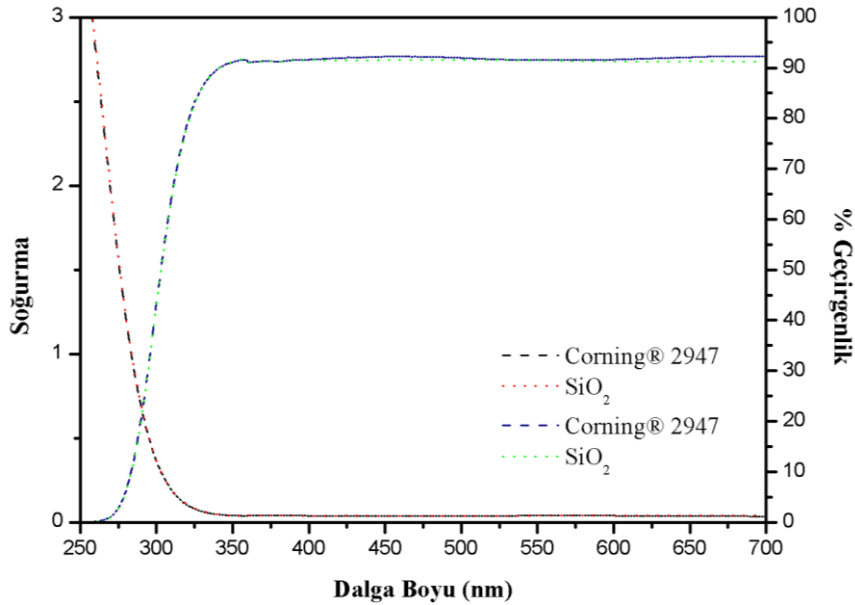
4.1 SiO₂ İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu

Isıl işlem sırasında, cam altlıklardan TiO₂ ince filme sodyum atağını önlemek amacıyla SiO₂ ara katman kaplanmıştır. Kaplama hızı ve film kalınlığı daha önce yapılan çalışmalarda optimize edilmiştir [82]. Literatürden de bilindiği gibi artan kaplama hızıyla film kalınlığı artmakta olup, filmlerin homojenliği bozulmaktadır. Çözeltilerin yaşlandırma süresi film homojenliğini ve kalınlığını etkilediğinden, en homojen kaplamalar 2 gün süre ile yaşlandırılan çözeltiler ile elde edilmiştir. Daldırarak kaplama yöntemi ile kaplama hızını belirlemek amacıyla yapılan

çalışmalarda, 100 mm/dk hızla kaplanan numunelerin en iyi geçirgenlik değerine sahip olduğu ve görsel olarak en homojen yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. SiO₂ ince film kaplama, tek katman olarak 100 mm/dk daldırma hızında yapılmıştır. SiO₂ kaplı soda-kireç camının UV-Vis spektrofotometre analizi sonucu elde edilen geçirgenlik ve soğurma değişimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : SiO₂ kaplı soda-kireç camının ısıtılma işlem (500 °C, 1 saat) sonrası UV-Vis analizi sonucu elde edilen soğurma ve geçirgenlik değişimi.



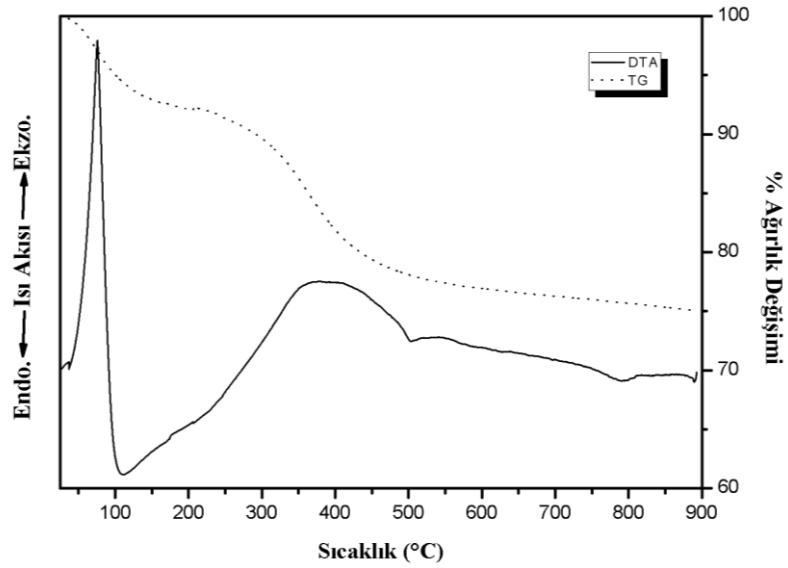
Şekil 4.3 : SiO₂ kaplamanın soda-kireç camının soğurma ve geçirgenlik değişimine etkisi.

SiO₂ kaplamanın 100 mm/dk hızla kaplandığında soda-kireç camının geçirgenliğini düşürücü herhangi bir etkisinin olmadığı Şekil 4.3'ten anlaşılmaktadır. SiO₂ kaplama ile soda-kireç cam altlıkların optik özelliklerinden ödün verilmemiştir. SiO₂ kaplamaların kalınlıkları optik profilometre ile ölçülmüştür. Ortalama kalınlıkları 200(±10) nm olarak tespit edilmiştir.

4.2 Katkısız TiO₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu

4.2.1 Katkısız TiO₂ tozunun ısı karakterizasyonu

Toz haline getirilmiş ve herhangi bir ısı işlem görmemiş numunenin ısı işlem sıcaklığını belirlemek için yapılan ısı karakterizasyonu TG-DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üretilen TiO₂ jelin ısı karakterizasyonu için önce hazırlanan solüsyon içerisindeki çözücüler uçurulmuş ve geri kalan tozun analizi yapılmıştır. Numune 10 °C/dk ısıtma hızı ile 900 °C'ye kadar ısıtılmıştır (Şekil 4.4).



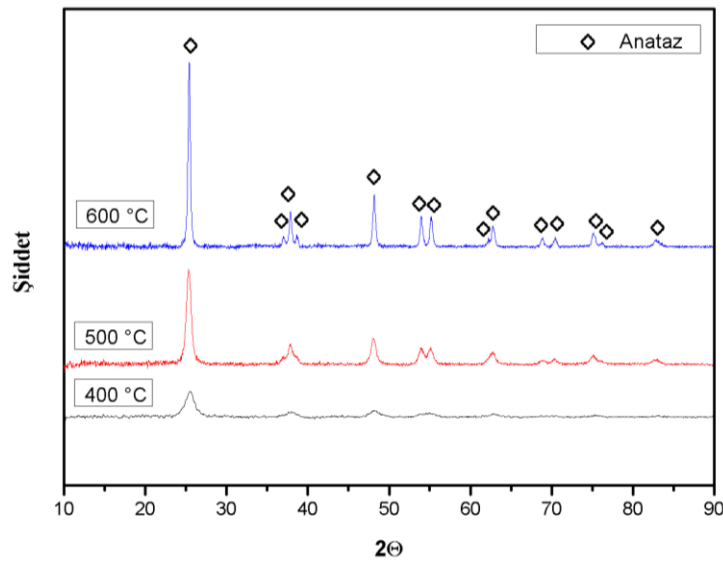
Şekil 4.4 : TiO₂ tozunun TG-DTA grafiği.

TG-DTA analizi sonucuna göre, 300 °C'ye kadar oluşan ağırlık kaybı jel içindeki organik çözücülerin uzaklaşması ve asetil aseton gibi organik bileşenlerin yanmasıyla ilişkilidir. 300 °C sonrası oluşan ağırlık değişimi ise kalan organiklerin yanması ve/veya titanyum isopropoksidin titanyum oksit yapısına dönüşmesi ile ilgilidir. 400 °C'de görülen ekzotermik reaksiyon amorf yapıdaki TiO₂ jelinin anataz fazına dönüştüğünü gösterir. 500 °C sonrası ağırlık kaybının çok az olmasından

yapının tamamen TiO_2 'den oluştuğu belirlenmiş ve anataz rutil faz dönüşümünün ise 800 °C'den sonra gerçekleştiği anlaşılmıştır.

4.2.2 Katkısız TiO_2 tozlarının faz karakterizasyonu

Isıl karakterizasyon sonucunda belirlenen reaksiyonların hangi fazlara veya faz dönüşümlerine ait olduğunu belirlemek için TiO_2 jeli 400, 500 ve 600 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılarak bu sıcaklıklarda bir saat bekletildikten sonra fırında soğutulmuş ve XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 4.5'te belirlenen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş jelin XRD sonuçları görülmektedir.



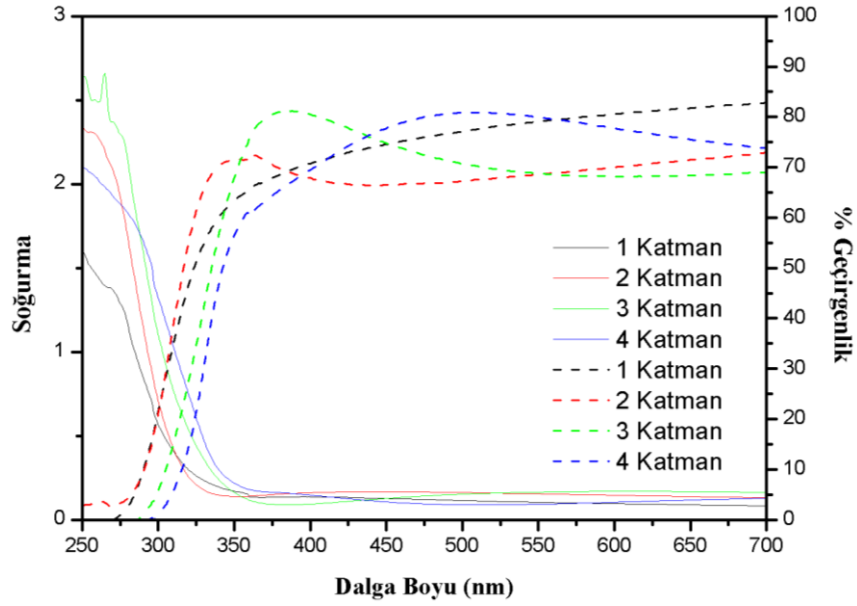
Şekil 4.5 : 400, 500, 600 °C'de ısıl işlem görmüş TiO_2 tozunun XRD sonucu.

XRD analizi sonucunda elde edilen piklerin tamamının anataz (ICDD Kart No:01-089-4921) fazına ait olduğu ve rutil kristal yapısına ait herhangi bir pik olmadığı tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. TG-DTA ve XRD analizleri karşılaştırıldığında 400 °C'de anataz fazının oluşmaya başlamış olduğu ve 500 °C'de yapının tamamen anatazdan oluştuğu anlaşılmaktadır.

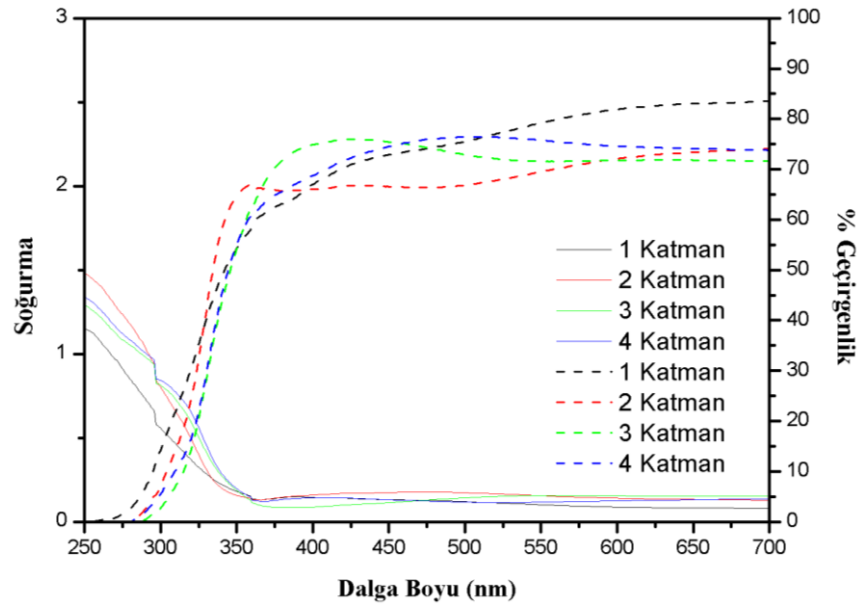
4.2.3 Katkısız TiO_2 ince filmlerin optik karakterizasyonu

SiO_2 ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince film numunelerin geçirgenlik ve soğurma özellikleri UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. İnce filmler kaplama hızı sabit tutulup (100 mm/dk) daldırma sayısı 1, 2, 3 ve 4 kez tekrarlanmıştır. Her bir daldırma arasında elde edilen ince filmler etüvde 100 °C'de 20 dakika bekletilerek kurutulmuştur. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de sırasıyla ara

katmansız çok katmanlı TiO_2 ve SiO_2 ara katman içeren çok katmanlı TiO_2 ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.6 : Cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO_2 ince filmlerin ısıtıl işlem ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 saat) sonrası soğurma ve geçirgenlik değişimi.



Şekil 4.7 : SiO_2 ara katman kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO_2 ince filmlerin ısıtıl işlem ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 saat) sonrası soğurma ve geçirgenlik değişimi.

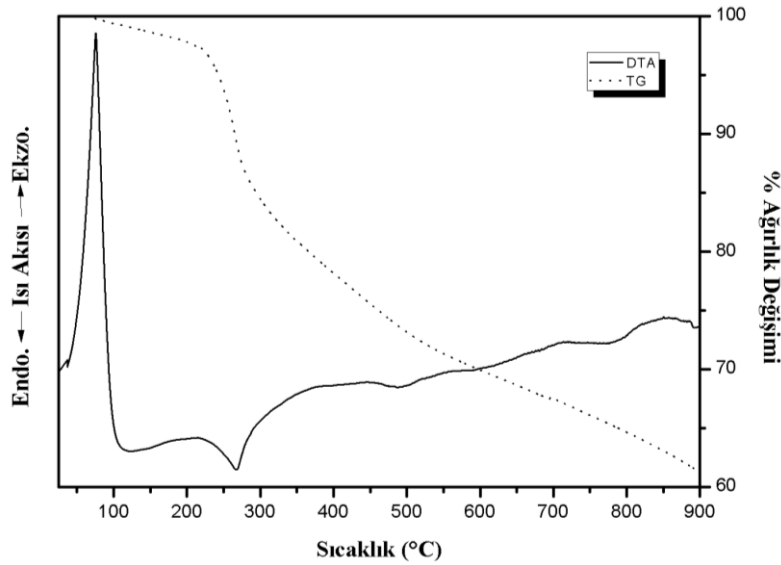
Şekil 4.6’da görüldüğü gibi cam yüzeyine kaplanan TiO_2 ince filmlerin katman sayısı arttıkça geçirgenliklerinin önemli ölçüde düşmektedir. Kaplanan filmlerin homojenliğinin kaplama katman sayısı arttıkça bozulduğu görsel olarak da tespit

edilmiştir. Artan katman sayısı ile ince filmlerin daha fazla ışığı soğurduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.7’de SiO₂ ara katman olarak kaplanmış çok katmanlı TiO₂ ince filmlerin geçirgenlik değişimine bakıldığında beklenildiği gibi katman sayısı arttıkça geçirgenlik değerleri önemli ölçüde düşmüştür. SiO₂ ara katman kaplama, TiO₂ ince filmlerinin daha yüksek dalga boylarındaki ışığı soğurabilmesini sağlamıştır.

4.3 Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu

4.3.1 Katkılı TiO₂ tozunun ısı karakterizasyonu

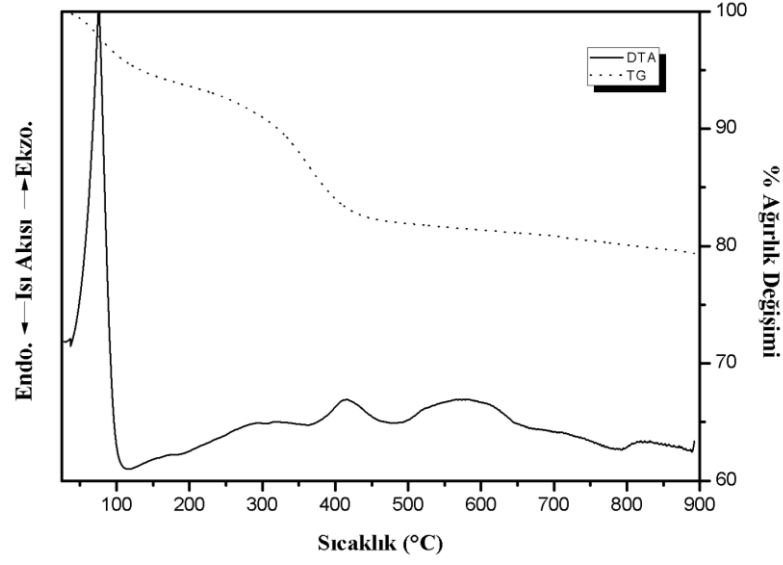
Azot ve bor katkılanmış TiO₂ esaslı çözeltilerin ısı işlem sıcaklığını belirlemek için yapılan ısı karakterizasyonları TG-DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Üretilen katkılı TiO₂ jellerin ısı karakterizasyonu için önce hazırlanan solüsyon içerisindeki çözücüler uçurulmuş ve kalan tozların analizi yapılmıştır. Seçilen numuneler 10 °C/dk ısıtma hızı ile 900 °C ye kadar ısıtılmıştır (Şekil 4.8 ve 4.9).



Şekil 4.8 : 2N-TiO₂ tozunun TG-DTA grafiği.

Azot katkılı ve bor katkılı TiO₂ jellerin TG-DTA analizi sonucunda, 300 °C’ye kadar oluşan ağırlık kaybı jellerin içindeki organik çözücülerin uzaklaşması ve asetil aseton gibi organik bileşenlerin yanmasıyla ilişkili olduğu görülmüştür. 300 °C sonrası oluşan ağırlık değişimi ise kalan organiklerin yanması ve/veya titanyum isopropoksidin titanyum oksit yapısına dönüşmesi ile ilgilidir. Azot katkılı ve bor

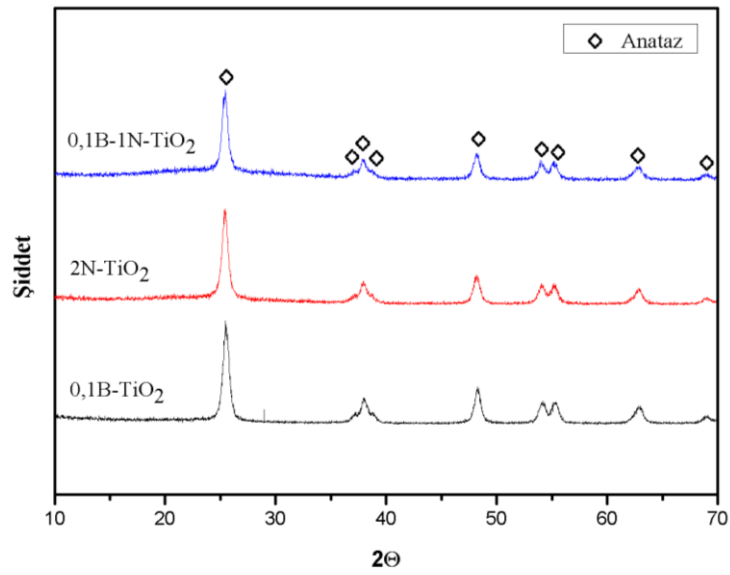
katkılı TiO_2 jellerin faz dönüşümlerine ait ekzotermik reaksiyon sıcaklıkları birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8 ve 4.9).



Şekil 4.9 : 0,1B- TiO_2 tozunun TG-DTA grafiği.

4.3.2 Katkılı TiO_2 tozunun faz karakterizasyonu

Bor ve azot katkılı TiO_2 jellerinin ısı karakterizasyonları sonucunda belirlenen reaksiyonlarının hangi fazlara veya faz dönüşümlerine ait olduğunu belirlemek için, jeller 500 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmış ardından bu sıcaklıkta bir saat bekletildikten sonra fırında soğutulmuştur. Isıl işlem sonrası elde edilen tozlar XRD analizine tabi tutulmuştur (Şekil 4.10).



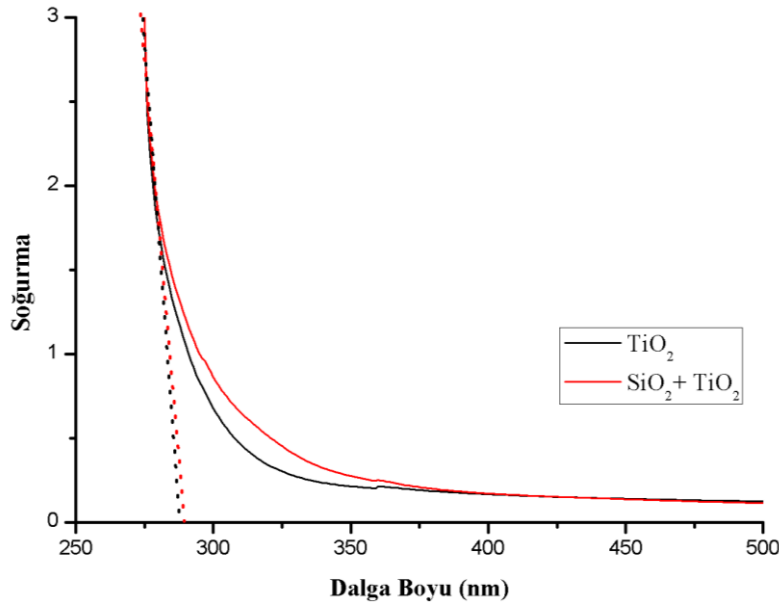
Şekil 4.10 : 500 °C'de ısıtıl işlem görmüş bor, azot ve bor-azot katkılı TiO_2 tozunun XRD sonucu.

XRD analizi sonucunda elde edilen piklerin tamamının anataz (ICDD Kart No:01-089-4921) fazına ait olduğu belirlenmiştir. Bor, azot veya bor ve azot katkılandırma işleminin herhangi bir yeni faz oluşumuna veya faz dönüşümüne sebep olmadığı tespit edilmiştir.

4.3.3 Katkılı TiO_2 ince filmlerin optik karakterizasyonu

SiO_2 ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince film numunelerin soğurma özellikleri UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. İnce filmlerin kaplama hızı 100 mm/dk'dır. İnce filmler tek katman olarak kaplanmıştır. Daldırma sonrasında filmler etüvde 100 °C'de 20 dakika bekletilerek kurutulmuştur.

Cam altlık üzerine veya SiO_2 ara katman kaplanmış cam üzerine kaplanan katkısız TiO_2 ince filmlerin soğurma değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Katkısız TiO_2 'nin sadece mor ötesi ışık fotonlarını soğurduğu görülmektedir. SiO_2 ara katman kaplamanın TiO_2 'nin soğurma sınırını değiştirmedeği (282 nm) ancak 280-380 nm dalga boyları arasında daha fazla ışık soğurmasına neden olduğu belirlenmiştir.

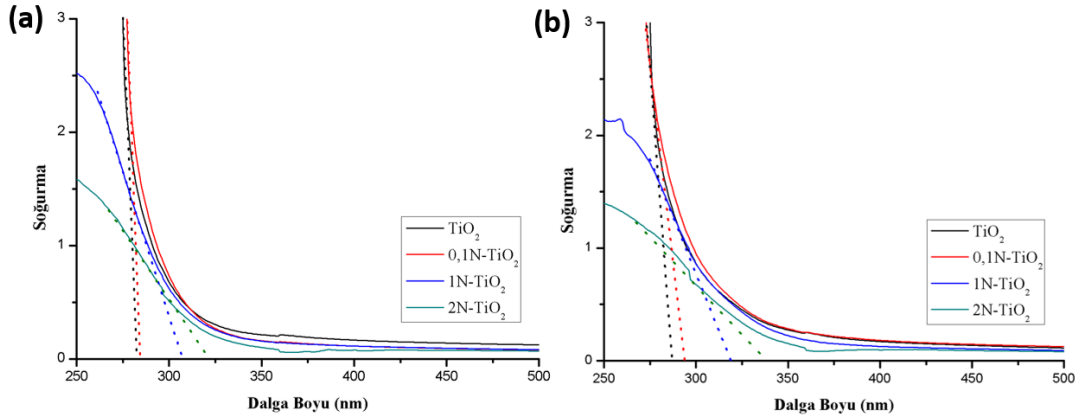


Şekil 4.11 : Cam altlık ve SiO_2 kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma değişimi.

4.3.3.1 Azot katkılı TiO_2 ince filmlerin optik karakterizasyonu

Cam üzerine veya SiO_2 kaplanmış cam üzerine kaplanan azot katkılı TiO_2 ince filmlerin soğurma değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir. Artan azot katkısı ile TiO_2 'nin soğurma sınırının daha büyük dalga boylarına kaydığı ve SiO_2 ara katman içeren

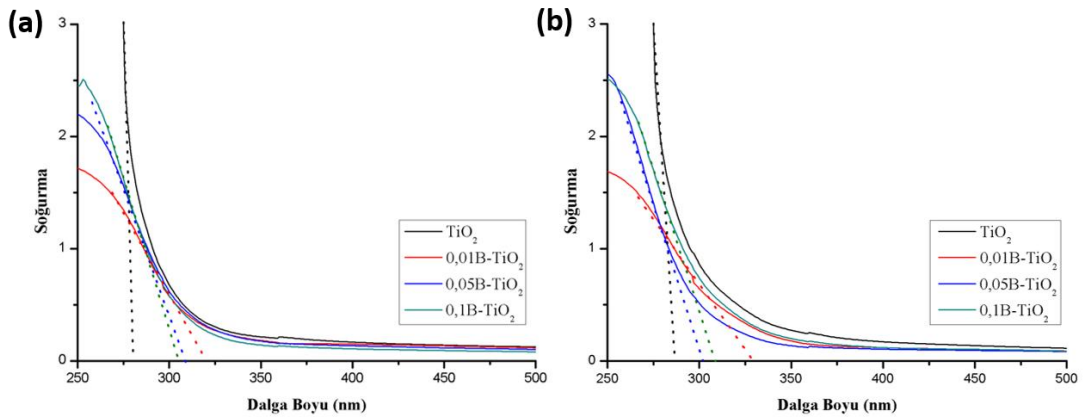
filmlerde bu kaymanın daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Ancak azot katkısının, TiO_2 'nin daha az ışık soğurmasına neden olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12 : (a) Cam altlık ve (b) SiO_2 ara katman kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan azot katkılı TiO_2 ince filmlerin ısıtıl işlem (500°C , 1 saat) sonrası soğurma değişimi.

4.3.3.2 Bor katkılı TiO_2 ince filmlerin optik karakterizasyonu

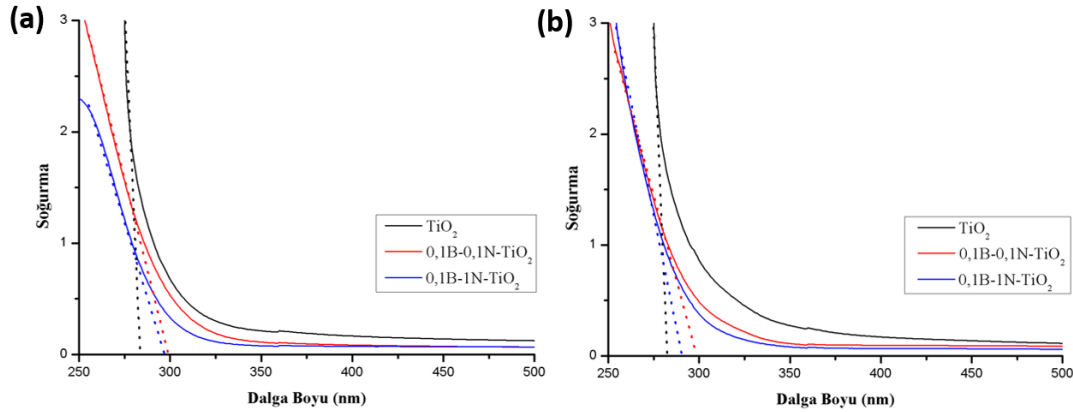
Cam üzerine veya SiO_2 ara katman kaplanmış cam üzerine kaplanan bor katkılı TiO_2 ince filmlerin soğurma değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir. Bor katısı ile TiO_2 'nin soğurma sınırı daha büyük dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. Ancak bor katısı ile TiO_2 'nin daha az ışık soğurduğu görülmektedir. Soğurma sınırları incelendiğinde (Çizelge 4.1) artan bor oranı ile soğurma sınırındaki daha büyük dalga boylarına kayma daha az gerçekleşmişken, ara katmanlı ve ara katmansız olmaları durumunda soğurma sınırları arasında belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.13 : (a) Cam altlık ve (b) SiO_2 ara katman kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan bor katkılı TiO_2 ince filmlerin ısıtıl işlem (500°C , 1 saat) sonrası soğurma değişimi.

4.3.3.3 Bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu

Cam üzerine veya SiO₂ ara katman kaplanmış cam üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin soğurma değişimi Şekil 4.14'te verilmiştir. Bor ve azot katkısı soğurma miktarını azaltırken soğurma sınırını büyük oranda değiştirmemiştir. Çizelge 4.1'de hesaplanan soğurma sınırı değerlerine bakıldığında ara katmanlı ve ara katmansız ince filmler arasında belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.14 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ ara katman kaplanmış cam altlık üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin ısıtıl işlem (500 °C, 1 saat) sonrası soğurma değişimi.

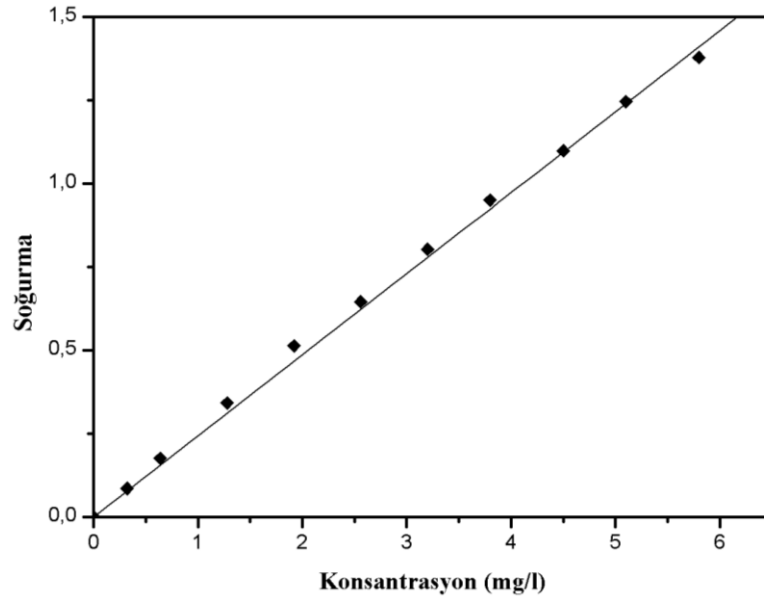
Çizelge 4.1 : Ara katmanlı ve ara katmansız TiO₂ ince filmlerin soğurma sınırları (nm).

	TiO ₂	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı	
		0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N
Cam	282	283	306	321	320	308	304	299	296
Cam+SiO₂	282	294	318	337	326	302	308	298	292

4.4 Fotokatalitik Aktivite Testleri

Fotokatalitik aktiviteyi belirlemek için organik bir kirlilik olan metilen mavisinin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite testlerinden önce, konsantrasyonları bilinen sulu metilen mavisi çözeltileri (MB) hazırlanmıştır. 20 µmol/l ile 1 µmol/l aralığında konsantrasyonlara sahip metilen mavisi çözeltilerinin konsantrasyona bağlı soğurma değerleri UV-Vis spektrofotometre ile metilen

mavisinin soğurma maksimumu olan 664 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 : Metilen mavisi çözeltilerinin konsantrasyona bağlı soğurma değişimi ($\lambda=664$ nm).

Fotokatalitik aktivite testleri sırasında belli zaman aralıklarında alınan çözeltiler UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. 664 nm dalga boyunda ölçülen soğurma değerleri ile Şekil 4.15'teki kalibrasyon eğrisi kullanılarak zamana bağlı konsantrasyon değişimleri hesaplanmıştır.

TiO₂'nin görünür ışıktaki fotokatalitik aktivitesinin mor ötesi ışıktaki fotokatalitik aktivitesine göre çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. İnce film olarak üretildiklerinde ise yüzey alanlarında meydana gelen düşüş sebebiyle fotokatalitik aktiviteleri düşmektedir. Bu sebeple görünür ışık altındaki deneyler mor ötesi ışıktaki deneylere göre çok daha uzun süre devam edilmiştir.

4.4.1 Katkılı ve katkısız TiO₂ tozunun fotokatalitik aktiviteleri

Katkılı ve katkısız TiO₂ tozlarının 500 °C'de ısıtılıp işlemleri gerçekleştirildikten sonra fotokatalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Anataz fazında olduğu tespit edilen fotokatalistlerin fotokatalitik performansları mor ötesi ışık ve görünür ışık kaynağı kullanılarak tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivite testleri sırasında petri kaplarına koyulan metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç soğurma değerleri ölçülmüş ve tozlar çözelti içine yerleştirilmiştir. Tozların çözelti içinde homojen bir şekilde dağılması

ve adsorpsiyon dengesine ulaşmaları için manuel olarak karıştırılmış ardından yarım saat karanlıkta bekletilmişlerdir. Yarım saat sonunda ışık kaynağı açılarak deneylere devam edilmiştir.

4.4.1.1 Mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite

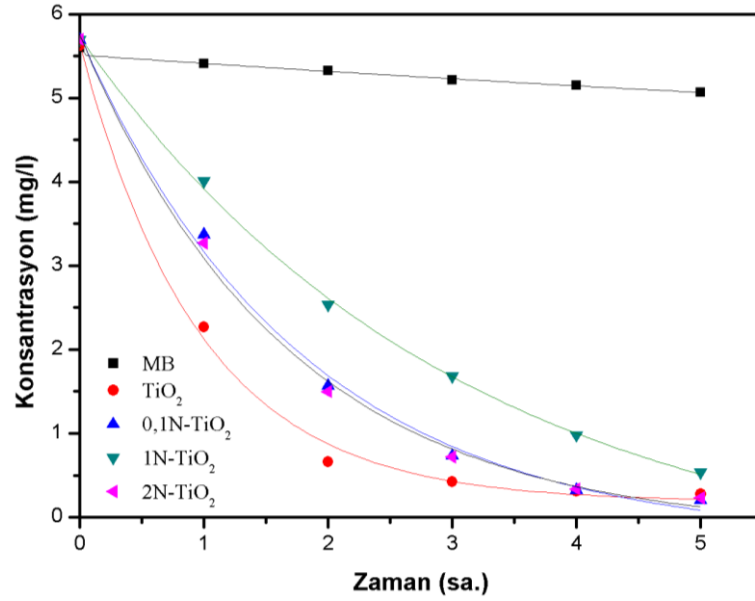
Mor ötesi ışık kaynağı ile uyarılan tozlar fotokatalitik aktivite göstererek içinde bulundukları metilen mavisi çözeltisini zamanla bozundurmışlardır. Toz haldeki fotokatalistler 5 saat boyunca uyarılmış ve her saat başında ışık kaynağı kapatılarak çözeltilerden numune alınmıştır. Alınan numunelerin soğurma değerleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçüldükten sonra geri boşaltılarak deneylere devam edilmiştir. Ölçülen soğurma değerleri daha önce oluşturulan kalibrasyon eğrisi yardımıyla konsantrasyona çevrilmiştir.

Şekil 4.16’da farklı oranlarda azot katkılanmış TiO_2 tozunun metilen mavisi çözeltisini zamana karşı bozundurma grafiği verilmiştir. Çözeltilerin konsantrasyon değişimleri fotokatalistin katkı oranına bağlı olarak değişik hızlarda gerçekleşirken, 5 saat sonunda konsantrasyon değerleri 0’a oldukça yaklaşmıştır. Başlangıçta mavi tonlarındaki metilen mavisinin fotokatalitik etki ile bozunması sonucunda renginde meydana gelen saydamlaşma görsel olarak tespit edilmiştir. Koyu maviden zamanla renksiz (şeffaf) olan çözeltilerdeki renk değişimi, konsantrasyon düşüşü ile paralel ilerlemiştir. Metilen mavisi mor ötesi ışık altında fotolize uğradığından, deneyler sırasında fotokatalist içermeyen metilen mavisi çözeltisi için de konsantrasyon değişimi hesaplanmıştır. Metilen mavisinin fotokatalist etkisi olmadan sadece mor ötesi ışık etkisiyle bozunması incelendiğinde, katkılı veya katkısız TiO_2 fotokatalisti içeren çözeltilere göre oldukça düşük oranda bozunduğu tespit edilmiştir.

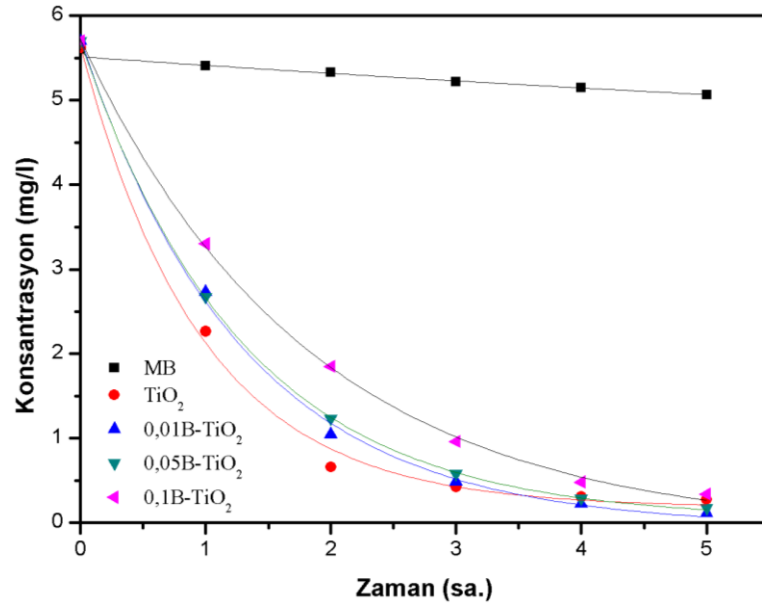
Azot katkılama işlemi, TiO_2 ’nin mor ötesi ışık altındaki aktivitesini düşürmüştür. Konsantrasyon değişimlerine bakıldığında 1 saat sonunda saf TiO_2 en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösterirken 1N- TiO_2 tozu en düşük aktiviteyi göstermiştir (Şekil 4.16).

Bor katkılı TiO_2 tozları için hesaplanan konsantrasyon değişimi, saf metilen mavisi ve katkısız TiO_2 fotokatalisti içeren metilen mavisi çözeltilerindeki konsantrasyon değişimi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17’de verilmiştir. Konsantrasyon değişimlerine bakıldığında artan bor miktarıyla TiO_2 tozunun mor ötesi ışık altındaki

aktivitesi düşmüştür. Azot katkılı TiO_2 tozları ile kıyaslandığında, bor katkısı azota göre aktiviteyi daha az oranda düşürmüştür.



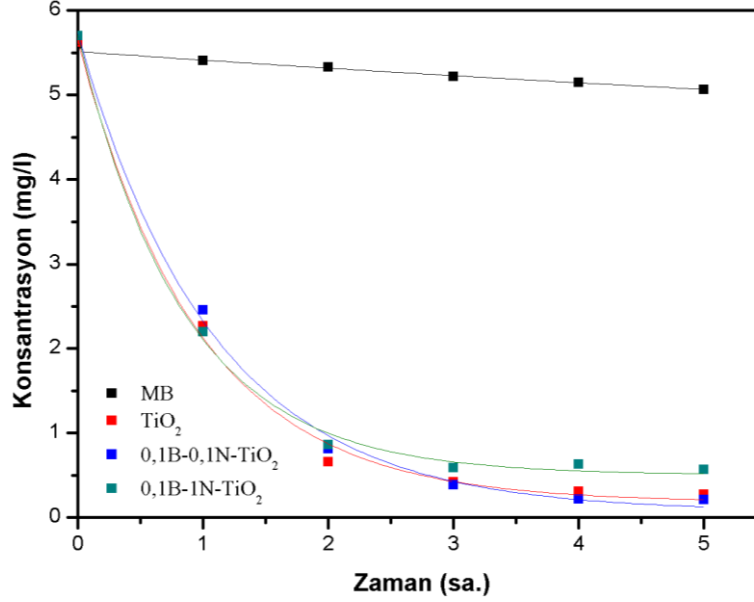
Şekil 4.16 : Azot katkılılandırılmış TiO_2 tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.17 : Bor katkılılandırılmış TiO_2 tozunun mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

TiO_2 'ye bor ve azot birlikte katkılılandırıldığında ise, bor veya azot katkısında olduğu gibi fotokatalitik aktivite belirgin bir şekilde düşmemiştir. Şekil 4.18'deki konsantrasyon değişimine bakıldığında, 0,1B-0,1N- TiO_2 fotokatalisti katkısız TiO_2

ile benzer aktivite göstermiştir. İkili katkılandırma yapıldığında başlangıçta konsantrasyon düşüşleri birbirine yakinken, artan azot oranıyla (0,1B-1N-TiO₂) zamanla bu düşüş yavaşlamıştır.



Şekil 4.18 : Bor ve azot katkılandırılmış TiO₂ tozunun mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

4.4.1.2 Görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite

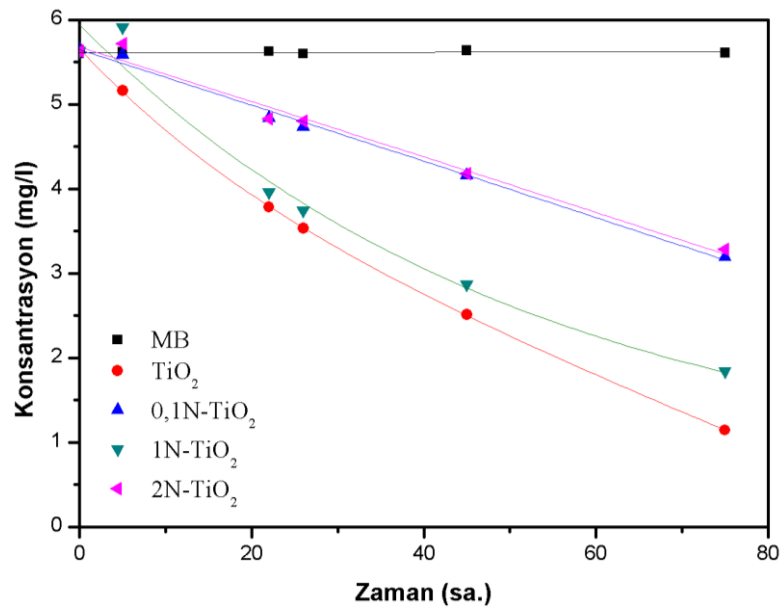
Görünür ışık kaynağı ile uyarılan fotokatalistlerin metilen mavisini bozundurmasıyla oluşan soğurma değişimleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Görünür ışıkta fotokatalitik aktivitenin mor ötesi ışığa göre çok düşük olması sebebiyle, alınan numunelerin soğurma değerlerinde düşüş ancak uzun zaman aralıklarında gözlemlenmiştir. Fotokatalistler, aralarındaki aktivite farkının belirgin olması için, 75 saat uyarılmış olup farklı periyotlarda ölçüm yapılmıştır. Ölçüm yapılırken ışık kaynağı kapatılarak numune alınmış, alınan numunelerin soğurma değerleri ölçüldükten sonra geri boşaltılarak deneylere devam edilmiştir. Ölçülen soğurma değerleri daha önce oluşturulan kalibrasyon eğrisi yardımıyla konsantrasyona çevrilmiştir.

Şekil 4.19’da farklı oranlarda azot katkılandırılmış TiO₂ tozunun metilen mavisi çözeltisini zamana karşı bozundurması grafiği verilmiştir. Çözeltilerin konsantrasyon değişimleri fotokatalistin katkı oranına bağlı olarak değişik hızlarda gerçekleşmiştir. Metilen mavisinin bozunması ile konsantrasyonunda meydana gelen değişim görsel

olarak da tespit edilmiştir. Başlangıçta mavi tonlarındaki çözeltiler zamanla saydamlaşmıştır.

Literatürde metilen mavisinin görünür ışık altında fotolize uğramadığı belirtilmektedir. Bu bilgiyi doğrulamak için, fotokatalist içermeyen metilen mavisi çözeltisi için konsantrasyon değişimi hesaplanmış ve metilen mavisinin fotokatalist etkisi olmadan görünür ışık etkisiyle bozunmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.19).

Azot katkılandırma işlemi, TiO_2 'nin görünür ışık altındaki aktivitesini düşürmüştür. Konsantrasyon değişimlerine bakıldığında saf TiO_2 en yüksek fotokatalitik aktivite gösterirken, azot katkılı tozlar içinde ise 1N- TiO_2 fotokatalisti en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir (Şekil 4.19).

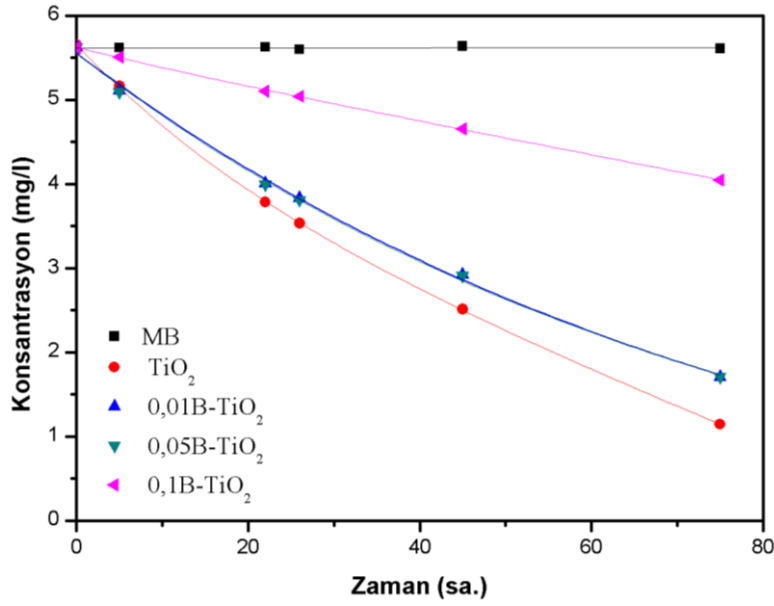


Şekil 4.19 : Azot katkılandırılmış TiO_2 tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

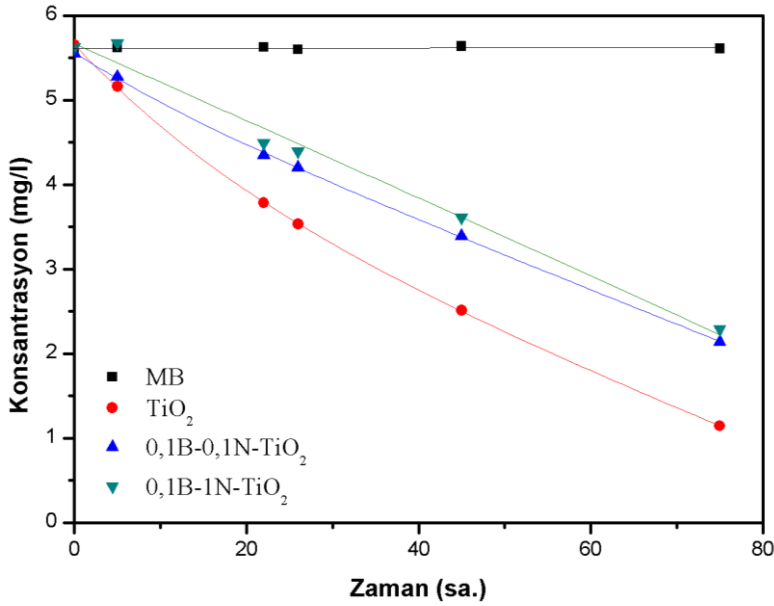
Bor katkılı TiO_2 tozları için hesaplanan konsantrasyon değişimi, fotokatalist içermeyen metilen mavisi ve katkısız TiO_2 fotokatalisti içeren metilen mavisi çözeltilerindeki konsantrasyon değişimi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20'de verilmiştir. Konsantrasyon değişimlerine bakıldığında artan bor miktarıyla paralel olarak, TiO_2 tozunun görünür ışık altındaki aktivitesi düşmüştür.

TiO_2 'ye bor ve azot birlikte katkılandırıldığında ise fotokatalitik aktivite, tek başına bor veya azot katkılandırıldığında duruma benzer şekilde düşüş göstermiştir. Şekil

4.21'deki konsantrasyon değişimine bakıldığında, katkısız TiO_2 tozunun en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.20 : Bor katkılılandırılmış TiO_2 tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.21 : Bor ve azot katkılılandırılmış TiO_2 tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

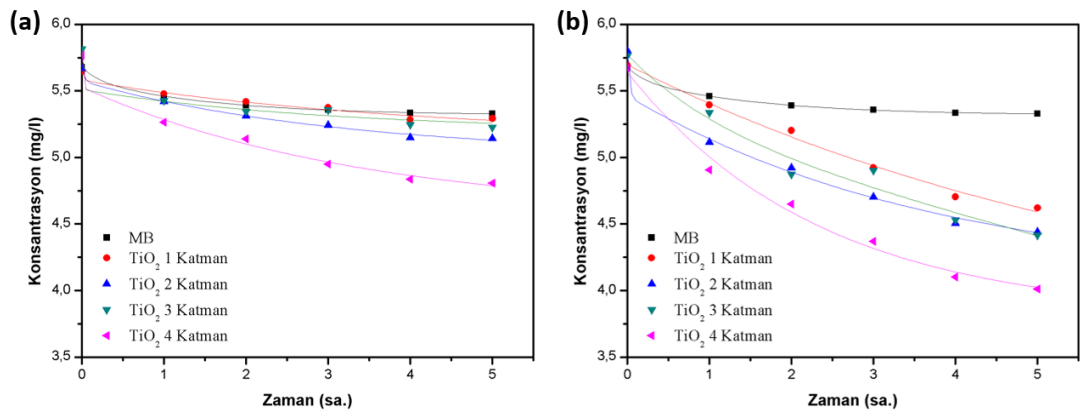
4.4.2 Katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri

Katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlere 500 °C’de ısıtılarak ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra numunelerin fotokatalitik aktiviteleri mor ötesi ışık ve görünür ışık kaynağı altında tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivite testleri sırasında her numune için petri kaplarına koyulan metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç soğurma değerleri ölçülmüş ve ince film kaplı camlar çözelti içine yerleştirilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşmaları için yarım saat karanlıkta bekletildikten sonra ışık kaynağı açılarak deneylere devam edilmiştir.

4.4.2.1 Mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktiviteleri

Mor ötesi ışık kaynağı ile uyarılan ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri, metilen mavisinin bozunmasıyla tespit edilmiştir. İnce filmler toplamda 5 saat uyarılmış ve her saat başında ışık kaynağı kapatılarak çözeltilerden numune alınmıştır. Alınan numunelerin soğurma değerleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçüldükten sonra geri boşaltılarak deneylere devam edilmiştir.

İnce filmlerde katman sayısının ve SiO₂ ara katman kaplamanın mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için çok katmanlı ve SiO₂ ara katman içeren filmler kullanılmıştır. Şekil 4.22’de SiO₂ ara katman içeren ve içermeyen TiO₂ ince filmlerin fotokatalitik aktivite testleri sonucu verilmiştir. Konsantrasyon değişimleri incelendiğinde TiO₂ katman sayısı arttıkça mor ötesi ışık altında aktivitenin arttığı ve SiO₂ ara katman kaplama içeren numunelerin ara katmansız numunelere göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

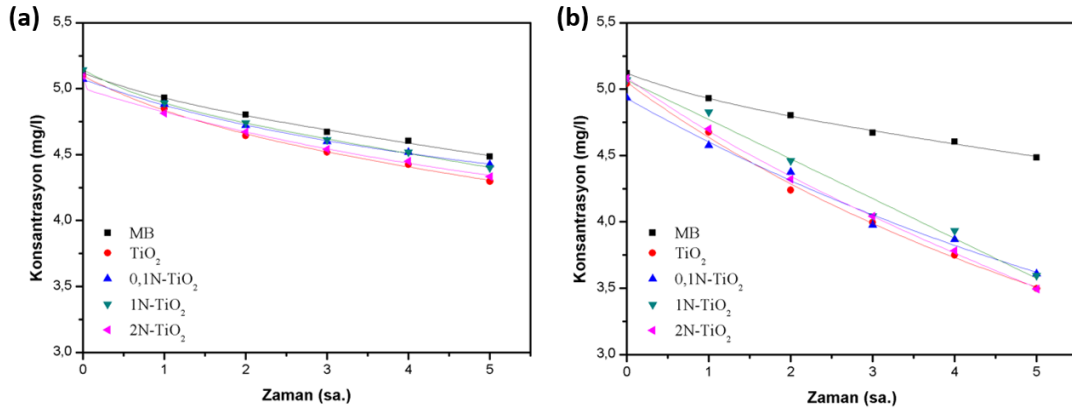


Şekil 4.22 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

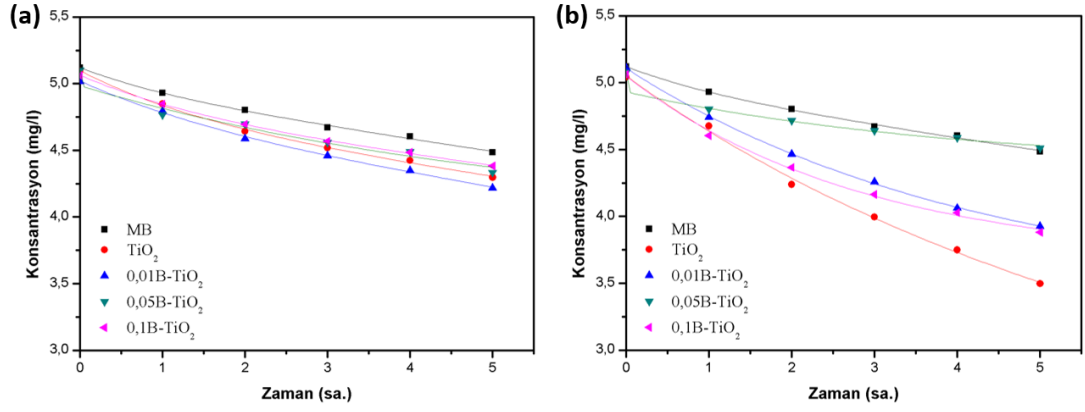
Şekil 4.23'te farklı oranlarda azot katkılandırılmış ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince filmlerin metilen mavisi çözeltisini zamana karşı bozundurması grafiği verilmiştir. Şekil 4.23'te görüldüğü gibi ara katmanlı filmler ara katmansız filmlere göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Azot katkısının konsantrasyon değişimine belirgin bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Bor katkılı ince filmlerin mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktiviteleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Ara katmansız filmlerin fotokatalitik aktiviteleri ince film içermeyen metilen mavisi çözeltisindeki konsantrasyon düşüşüne benzer bir düşüş göstermişken, bor katkı oranına bağlı olarak belirgin fark göstermemiştir (Şekil 4.24 a). Ancak, SiO_2 ara katman içeren filmlerde ise bor katkısı fotokatalitik aktiviteyi farklı oranlarda azaltmıştır (Şekil 4.24 b).

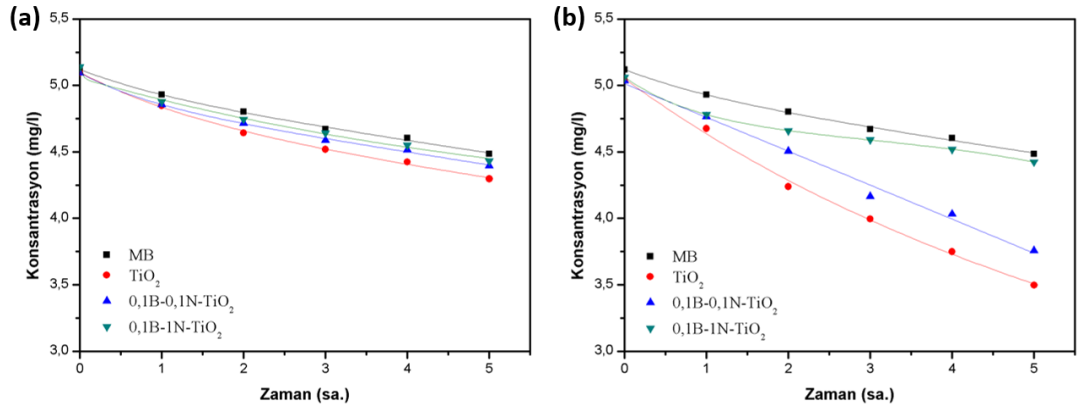
Bor ve azotun birlikte katkılandırıldığı ara katmanlı ve ara katmansız filmler ile gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite testi sonuçları Şekil 4.25'te verilmiştir. Ara katmanlı filmler ara katmansız filmlere göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Bor ve azotun birlikte katkılandırılması ara katmansız filmlerde konsantrasyon değişimini önemli ölçüde etkilemezken, ara katmanlı filmlerde ise konsantrasyon düşüşünü azaltmıştır.



Şekil 4.23 : (a) Cam altlık ve (b) SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan azot katkılı TiO_2 ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.24 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor katkılı TiO₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

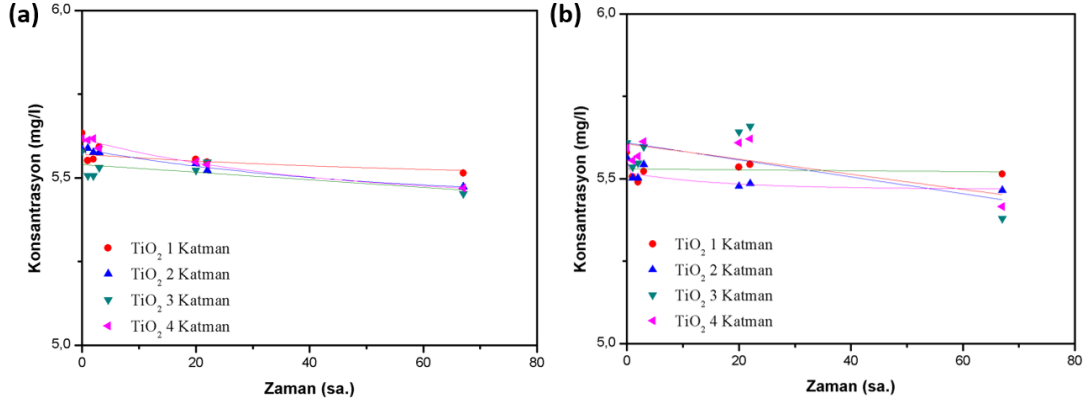


Şekil 4.25 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

4.4.2.2 Görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktiviteleri

Görünür ışık kaynağı ile uyarılan ince filmlerin metilen mavisini bozundurmasıyla oluşan soğurma değişimleri UV-Vis Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Deneyler sırasında metilen mavisi çözeltilerinden alınan numunelerin soğurma değerlerinde uzun zaman aralıklarında çok küçük düşüşler gözlemlenmiştir. Belirgin sonuç alabilmek için uzun süre devam edilen deneylerin sonunda, ince film içermeyen metilen mavisi çözeltisinde ve bazı katkılı ince filmlerin bulunduğu çözeltilerde düşük miktarda konsantrasyon artışı gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebinin bazı ince filmlerin görünür ışık altında fotokatalitik aktivite göstermemesi ve içinde bulundukları metilen mavisi çözeltisinin çözücüsünün (su) zamanla buharlaşması olduğu düşünülmektedir.

İnce filmlerde katman sayısının ve SiO_2 ara katman kaplamanın görünür ışıktaki fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için çok katmanlı ve SiO_2 ara katman içeren filmler kullanılmıştır (Şekil 4.26). Konsantrasyon değişimlerine bakıldığında görünür ışık altında aktivitenin çok düşük olduğu ve çok katman kaplamanın veya ara katman kaplamanın görünür ışıktaki aktiviteyi belirgin bir şekilde etkilemediği sonucuna varılmıştır.

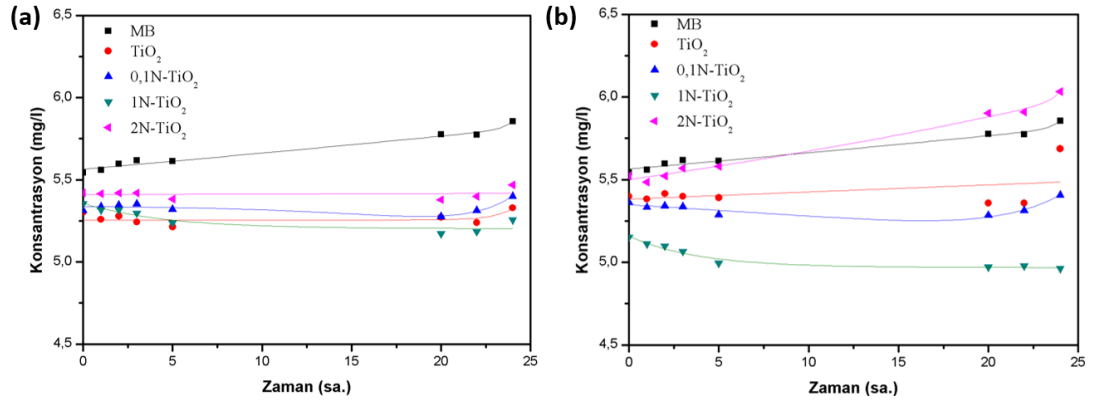


Şekil 4.26 : a) Cam altlık ve (b) SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO_2 ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

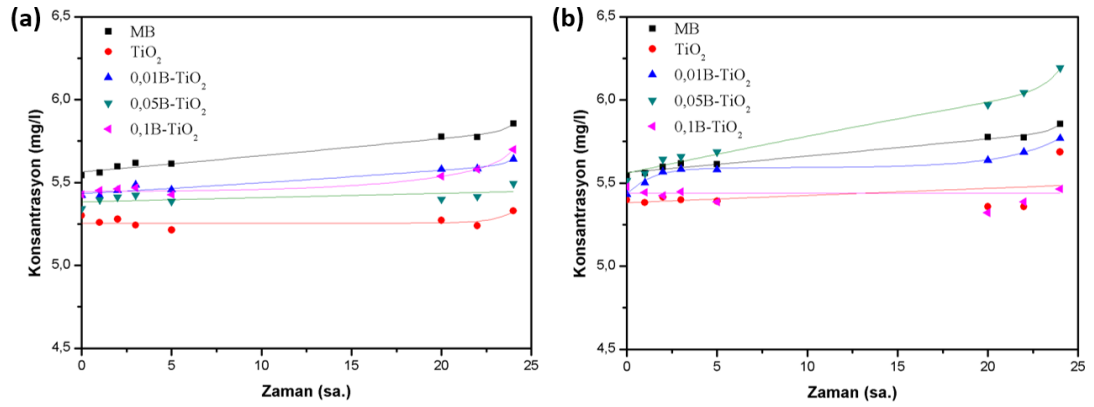
Azot katkılandırılmış ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivite testi sonuçları Şekil 4.27’de verilmiştir. Ara katmansız filmlerde sadece 1N- TiO_2 kodlu ince filmde konsantrasyon düşüşü gözlemlenmişken, ara katmanlı filmlerde 0,1N- TiO_2 ve 1N- TiO_2 kodlu ince filmlerde konsantrasyon düşüşü gözlemlenmiştir.

Bor katkılandırılmış ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivite testi sonuçları Şekil 4.28’de verilmiştir. Bor katkılı ince filmlerde sadece ara katmanlı 0,1B- TiO_2 kodlu ince filmde konsantrasyon düşüşü gözlemlenmiştir.

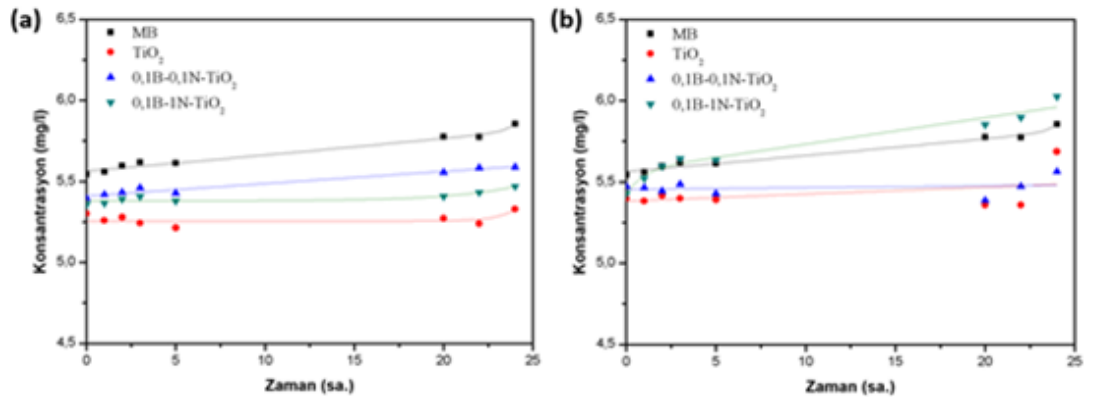
Bor ve azotun birlikte katkılandırıldığı ara katmanlı ve ara katmansız TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivite testi sonuçları Şekil 4.29’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hiç bir numunede belirgin bir konsantrasyon düşüşü gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.27 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan azot katkılı TiO₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.28 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor katkılı TiO₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

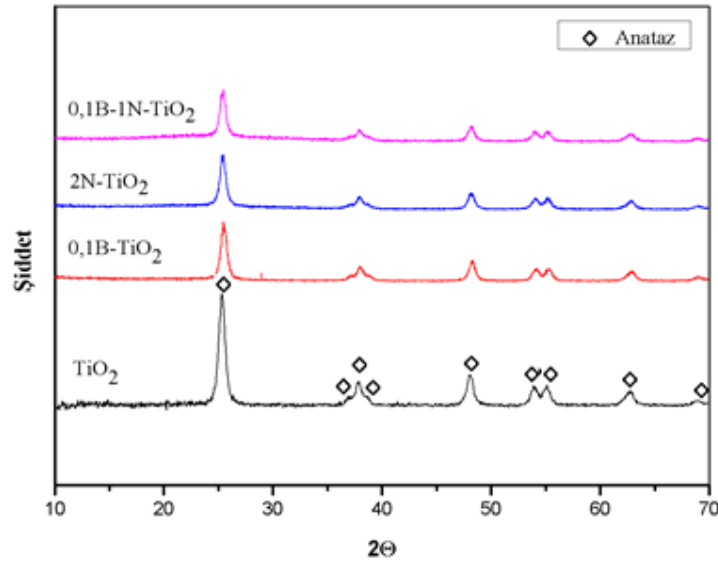


Şekil 4.29 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen konsantrasyon değişimi.

5. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1 Toz XRD Sonuçlarının İrdelenmesi

500 °C’de ısıtıl işlem görmüş katkısız TiO₂, bor katkılı TiO₂, azot katkılı TiO₂, bor ve azot katkılı TiO₂ tozlarının XRD analiz sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir. Elde edilen difraksiyon paternlerindeki tüm piklerin anataz fazına ait olduğu belirlenmiştir. Metal olmayan katkıları anataz TiO₂ yapısında herhangi bir faz dönüşümüne sebep olmamış, pik şiddetlerinde ise azalmaya neden olmuştur. Katkılandırma sonucu pik şiddetlerinde meydana gelen azalma kristallik derecesini (degree of crystallinity) düşürdüğüne işaret etmektedir [83]. Katkılandırma sonucunda, TiO₂ fazına ait pikler dışında, katkıları ile ilgili yeni bir pik tespit edilmemiştir.

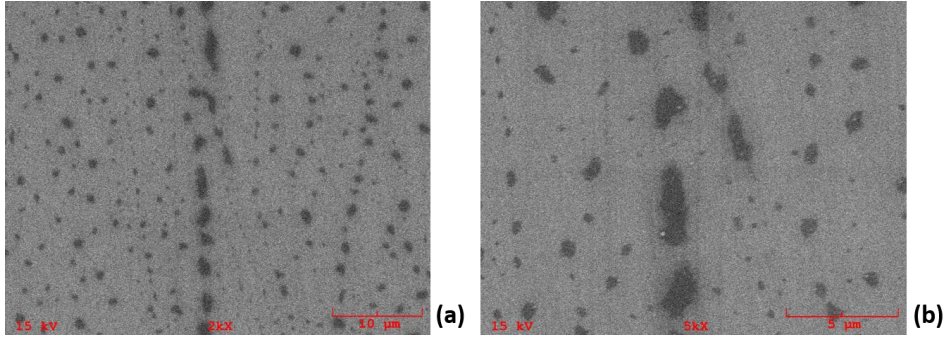


Şekil 5.1 : 500 °C’de ısıtıl işlem görmüş katkılı ve katkısız TiO₂ tozlarının XRD sonucu.

5.2 İnce Filmlerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

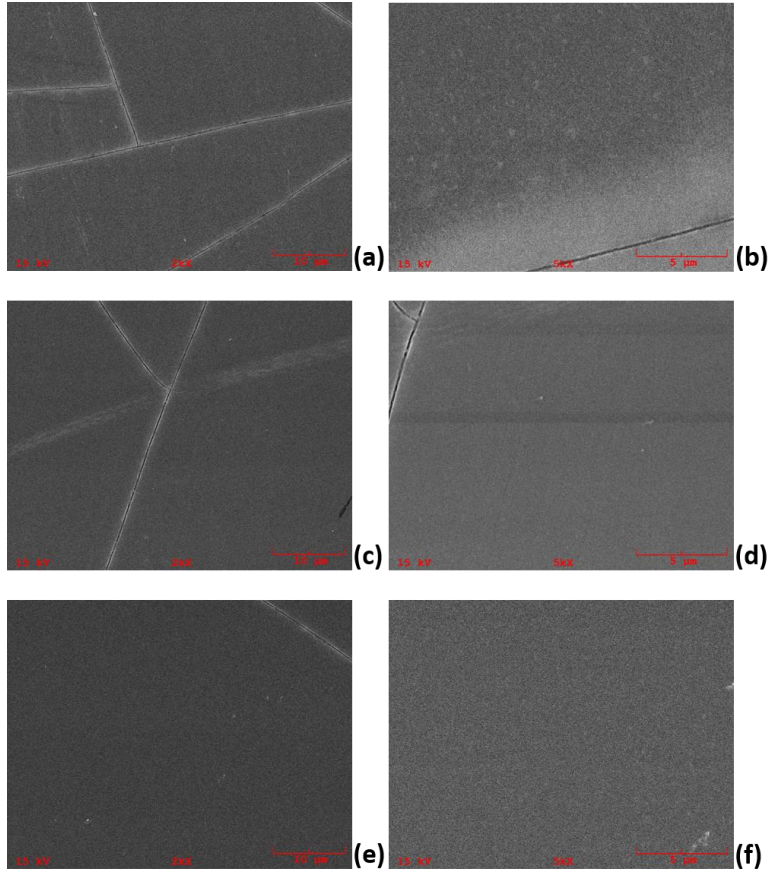
Daha önce belirtildiği gibi SiO₂ kaplanmış camların optik özelliklerinin soda kireç camına oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. SiO₂ ve TiO₂ kaplamaların yüzeyleri görsel olarak pürüzsüz olarak elde edilmiştir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’te TiO₂ ince film kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.2’de

cam altlıklar üzerine TiO_2 kaplamaların yüzeyinde bir takım küçük boşluklar olduğu görülmektedir. Bu boşlukların ısıtıl işlem sırasında su ve organiklerin buharlaşması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir [47].



Şekil 5.2 : Soda kireç cam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerin SEM görüntüleri: a) 2000X, b) 5000X.

SiO_2 ara katman kaplanmış soda kireç camı üzerine katkısız, azot katkılı ve bor katkılı TiO_2 ince film kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 5.3’te verilmiştir.



Şekil 5.3 : SiO_2 kaplanmış soda kireç cam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 (a-b), 0,1N- TiO_2 (c-d) ve 0,1B- TiO_2 (e-f) ince filmlerin 2000X ve 5000X büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri.

Görüntülerde görülen çatlaklar altlık malzeme olan soda kireç camına aittir. SEM analizi için numune hazırlanırken bu çatlaklar oluşmuştur. Katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin SiO_2 kaplanmış cam üzerine kaplandığında elde edilen filmlerin homojen olduğu Şekil 5.3'ten anlaşılmaktadır.

5.3 Fotokatalitik Aktivitenin Kinetik İncelenmesi

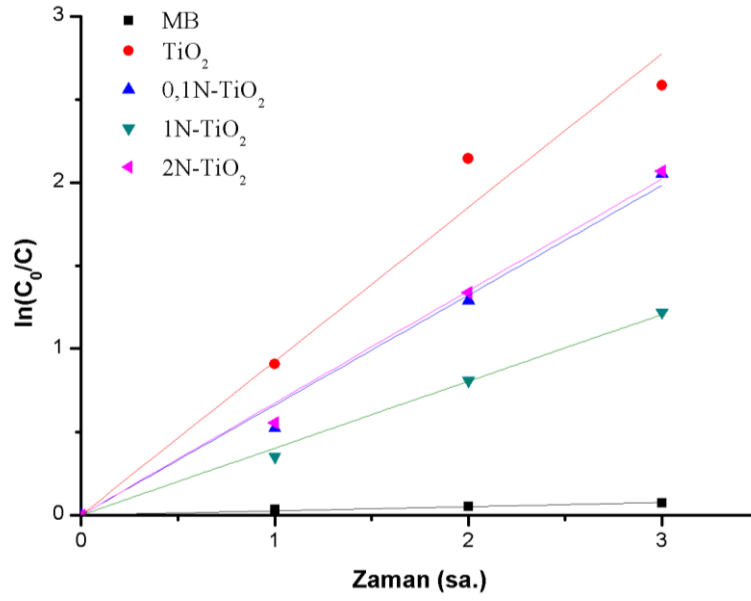
Literatürde metilen mavisinin düşük konsantrasyonlarındaki sulu çözeltisinin fotokatalitik bozunmasının 1. dereceden hız kanuna uyduğu belirtilmektedir [81]. Benzer şekilde, deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen konsantrasyon değişimlerinin doğrusallaştırılması sonucunda fotokatalitik bozunmanın 1. dereceden hız kanununa uygun olduğu görülmüştür.

5.3.1 Tozların mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği

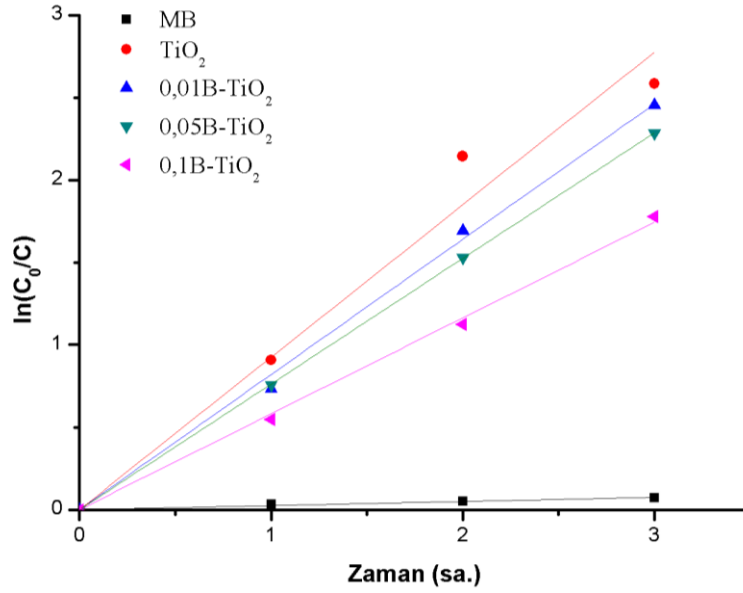
Mor ötesi ışık ile uyarılan tozlar organik bir kirlilik olan metilen mavisini katkı miktarlarına ve türüne bağlı olarak değişik hızlarda bozundurmıştır. Fotokatalitik hız sabitlerini hesaplayabilmek için konsantrasyon değişimlerinden yararlanılarak $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimleri grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin eğimi fotokatalitik hız sabitini (saat^{-1}) verir. Azot, bor ve bor-azot katkılı tozlar için çizilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi grafiği sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6'da ve hesaplanan hız sabitleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi grafikleri incelendiğinde metilen mavisinin düşük konsantrasyonlarda fotokatalitik etki ile bozunması 1. Dereceden hız kanuna uyduğu belirlenmiştir. Katkısız TiO_2 tozunun mor ötesi ışık altında en yüksek hız sabitine ve içerisinde fotokatalist içermeyen metilen mavisi çözeltisinin en düşük hız sabitine sahip olduğu grafiklerden anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.1'deki hız sabitleri incelendiğinde katkısız TiO_2 tozunun mor ötesi ışık altında en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Azot katkısıyla fotokatalitik hız sabitleri belirgin bir şekilde azalmışken, 1N- TiO_2 tozu azot katkılı tozlar içinde en düşük hız sabitine sahiptir. Bor katkısının etkisi incelendiğinde ise artan bor katkı miktarı ile fotokatalitik hız sabitlerinin katkısız TiO_2 'ye göre azaldığı görülmüştür. Bor ve azot başlangıç malzemeleri eşit molar oranda katkılılandırıldığında (0,1B-0,1N- TiO_2) ise, fotokatalitik hız sabitinde katkısız TiO_2 'ye göre düşüş olmazken, bor oranı sabit tutulup azot oranı artırıldığında fotokatalitik hız sabiti azalmıştır. Sonuç olarak azot veya bor katkısının TiO_2 fotokatalistinin UV ışık aktivitesini azalttığı

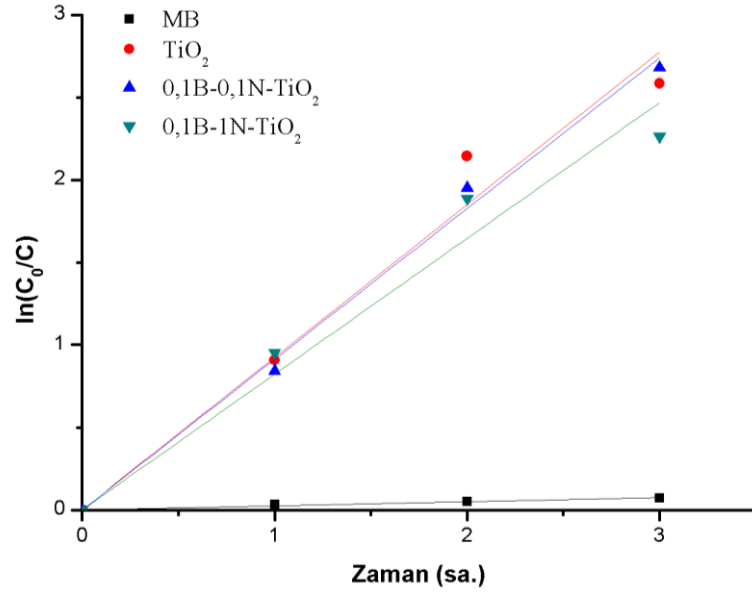
belirlenmiştir. Azot ve bor TiO_2 'ye birlikte katkılandırıldığında ise fotokatalitik aktivite belirgin bir değişim göstermemiştir.



Şekil 5.4 : Azot katkılandırılmış TiO_2 tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



Şekil 5.5 : Bor katkılandırılmış TiO_2 tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



Şekil 5.6 : Bor ve azot katkılılandırılmış TiO_2 tozlarının mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.

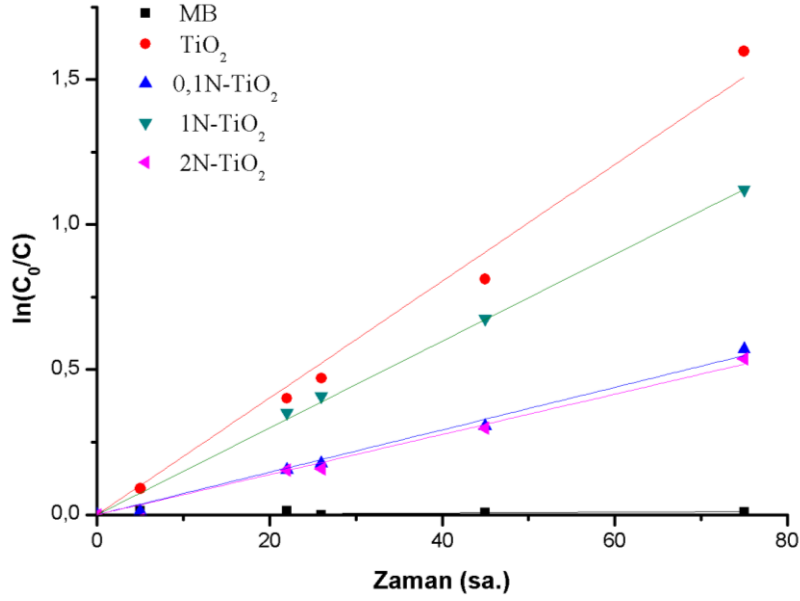
Çizelge 5.1 : Toz haldeki fotokatalistlerin mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).

MB	TiO_2	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı	
		0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N
0,025	0,9251	0,6608	0,402	0,6738	0,8202	0,7621	0,581	0,9129	0,8226

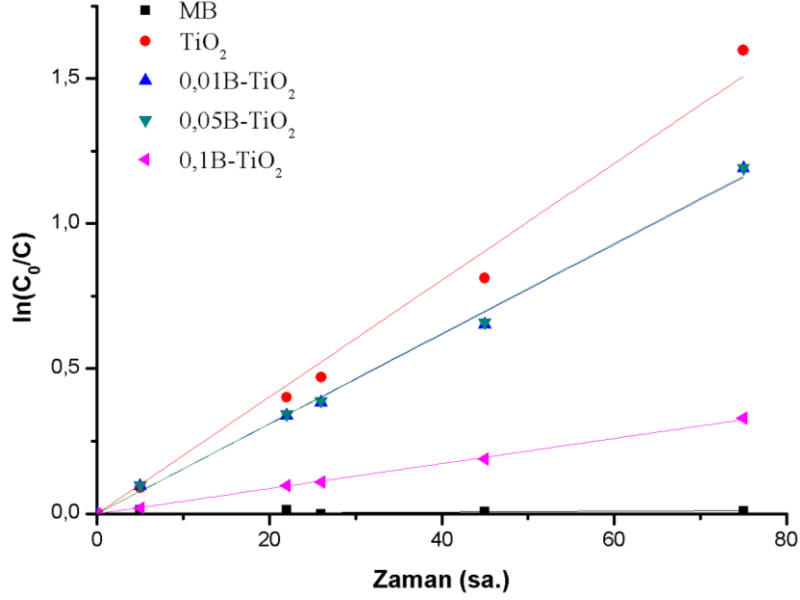
5.3.2 Tozların görünür ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği

Görünür ışık ile uyarılan tozlar organik bir kirlilik olan metilen mavisini katkı miktarlarına ve türüne bağlı olarak değişik hızlarda bozundurmıştır. Fotokatalitik hız sabitlerini hesaplayabilmek için $\ln(C_0/C)$ -zaman değişiminin grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin eğimi daha önce de belirtildiği gibi fotokatalitik hız sabitini (saat^{-1}) verir. Azot, bor ve bor-azot katkılı tozlar için çizilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi grafiği sırasıyla Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9'da ve hesaplanan hız sabitleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Şekillerdeki grafiklerin eğimleri incelendiğinde katkısız TiO_2 tozuna ait $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi en yüksek eğime sahip olduğu dolayısıyla en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca fotokatalist içermeyen metilen mavisine ait değişim incelendiğinde ise eğimin 0 olduğu görülmektedir.

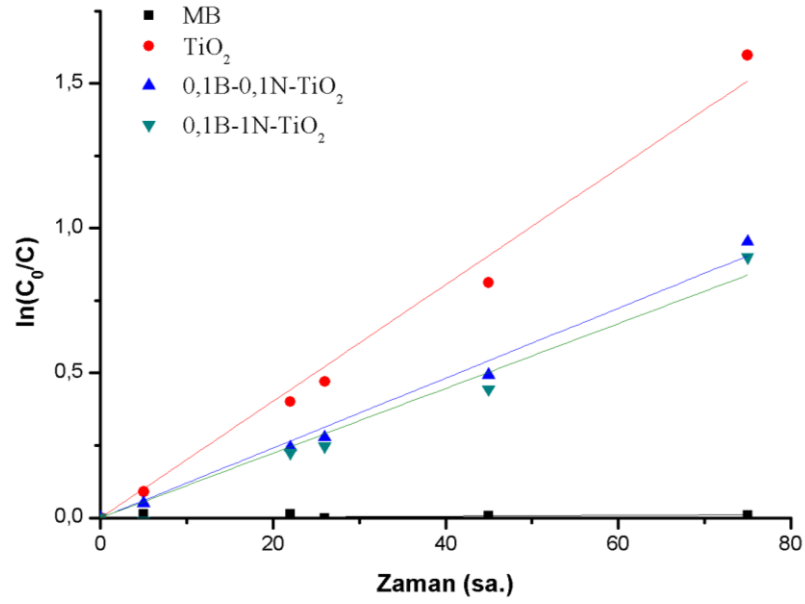
Metilen mavisinin görünür ışık altında fotokatalist etkisi olmadan bozunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.7 : Azot katkılandırılmış TiO_2 tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



Şekil 5.8 : Bor katkılandırılmış TiO_2 tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



Şekil 5.9 : Bor ve azot katkılandırılmış TiO₂ tozlarının görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen ln(C₀/C)-zaman değişimi.

Çizelge 5.2 : Toz haldeki fotokatalistlerin görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat⁻¹).

MB	TiO ₂	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı	
		0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N
0	0,0201	0,0073	0,015	0,0069	0,0155	0,0155	0,0043	0,0121	0,0112

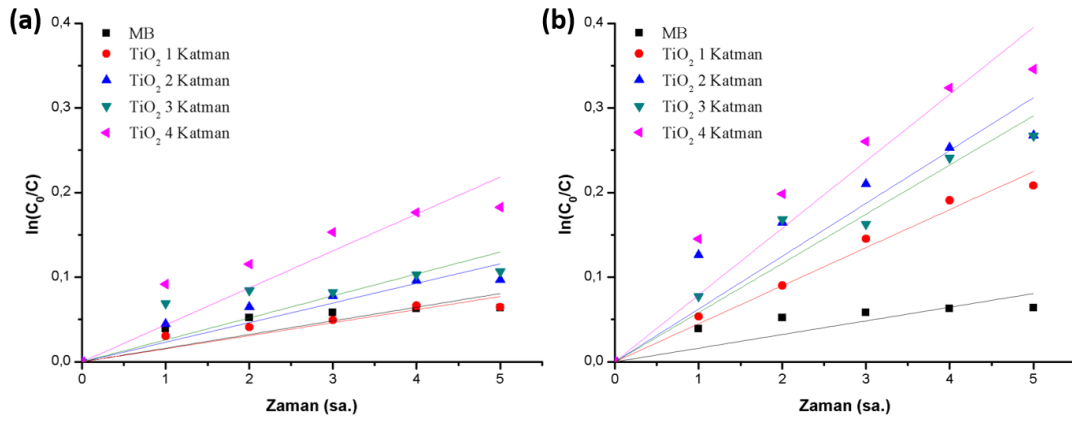
Çizelge 5.2'deki hız sabitleri incelendiğinde katkısız TiO₂ fotokatalistinin görünür ışık altında en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Azot katkı tozlar içinde, 1N-TiO₂ hariç diğer bileşimlerde fotokatalitik hız sabitleri belirgin bir şekilde azalmıştır. Ancak 1N-TiO₂'de bu azalış nispeten daha azdır. Bor katkısı ile de tozların görünür ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri düşmüştür. Hız sabitleri incelendiğinde 0,01B-TiO₂ ve 0,05B-TiO₂ tozları aynı hız sabitine sahipken artan bor miktarı (0,1B-TiO₂) ile hız sabitleri 3 kat daha azalmıştır. Bor ve azotun birlikte katkılandırıldığı tozların fotokatalitik aktivite hız sabitleri katkısız TiO₂'ye göre yaklaşık yarı yarıya düşmüştür.

Mor ötesi veya görünür ışık altında uyarılan toz haldeki fotokatalistlerin fotokatalitik aktivite hız sabitleri karşılaştırıldığında katkısız TiO₂'nin, her iki ışık kaynağı altında da en yüksek hız sabitine sahip olduğu tespit edilmiştir. Metal olmayan katkıların

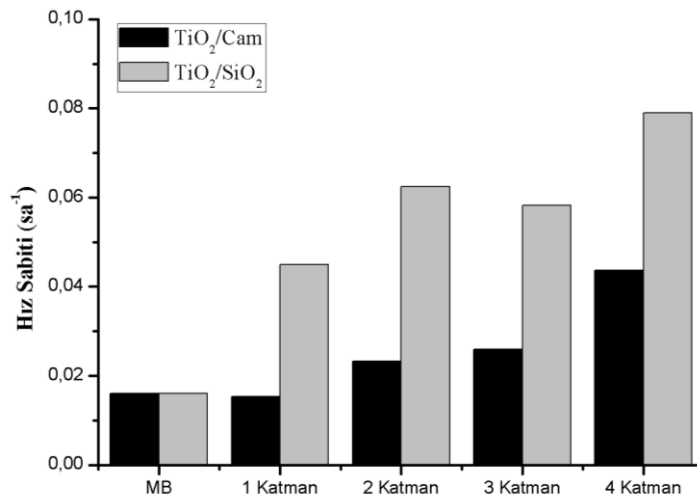
miktarlarına bağlı olarak fotokatalitik hız sabitleri değişmiştir. Hız sabitleri değerlerinden de anlaşıldığı gibi TiO_2 'nin görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesi, mor ötesi ışık altındaki fotokatalitik aktivitesinden oldukça düşüktür.

5.3.3 İnce filmlerin mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği

Mor ötesi ışık ile uyarılan ince filmlerin fotokatalitik hız sabitlerini hesaplayabilmek için $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi grafikleri çizilmiş ve eğimleri hesaplanmıştır. TiO_2 katman sayısının ve SiO_2 ara katman kaplamanın mor ötesi ışık fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için çizilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi Şekil 5.10'da ve hesaplanan hız sabitleri grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.10 : (a) Cam altlık ve (b) SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO_2 ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurma ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



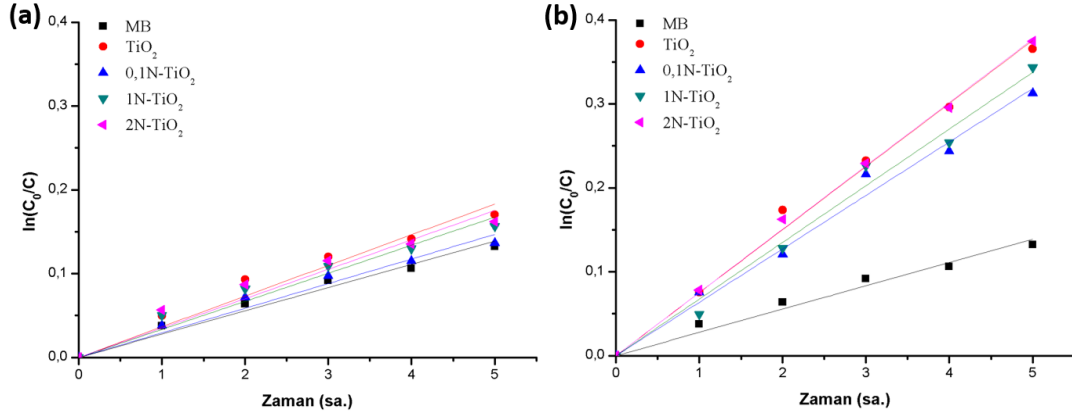
Şekil 5.11 : Cam altlık ve SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanan TiO_2 ince filmlerin mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat^{-1}).

Şekil 5.11’de görüldüğü gibi, SiO_2 ara katman kaplamanın ince filmlerin fotokatalitik aktivitelerini belirgin bir şekilde artırdığı tespit edilmiştir. Literatürden de bilindiği üzere, ısıtılma işlem sırasında cam altlık yapısında bulunan sodyum iyonlarının kaplama tabakasına difüzyonu sonucu fotokatalitik aktivite düşmektedir [52]. Hız sabitleri incelendiğinde, içinde ince film olmayan metilen mavisi çözeltisinin UV ışık etkisinde fotolize uğraması sonucu bozunma hızı ile tek katman kaplanan ve ara katman içermeyen TiO_2 ’nin bulunduğu metilen mavisi çözeltisinin bozunma hızının birbirlerine oldukça yakın değerlerde oldukları görülmektedir. Başka bir deyişle, ara katmansız ve tek katman kaplanan TiO_2 ince filmler mor ötesi ışık altında hiç fotokatalitik aktivite göstermemiştir. Daha önce literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkılarak aktivitenin düşmesinin nedeninin; sodyum difüzyonu sonucu anataz fazının kristalizasyonunun engellenmesi, tane boyutunun büyümesi, fotoaktif olmayan sodyum titanatların ve tekrar birleşme bölgelerinin oluşması olabileceği düşünülmektedir bozar [48-52]. Diğer taraftan 4 katmana kadar artan kaplama katman sayısı ile hız sabitlerinin belirgin bir artış göstermemiş olması, sodyum difüzyonunun birkaç katmana kadar etkili olduğunu göstermektedir. Cam altlıklar, sodyum difüzyonunu engelleyecek bir tabaka (SiO_2) ile kaplandığında, TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik aktivite hız sabitleri katman sayısı arttıkça artmıştır.

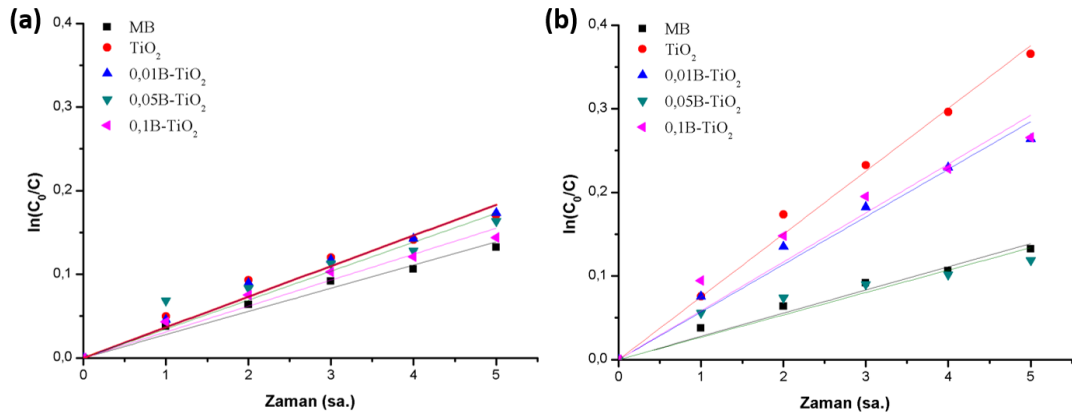
Azot, bor ve bor-azot katkılı TiO_2 ince filmler için çizilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi grafikleri sırasıyla Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.14’te ve hesaplanan hız sabitleri Çizelge 5.3’te verilmiştir. $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimleri grafikleri incelendiğinde ara katman içeren numunelere ait eğimlerin genel olarak daha büyük olduğu görülmektedir. Ara katman kaplamanın katkılı TiO_2 ince filmlerde de mor ötesi ışık altındaki fotokatalitik aktivitesini artırdığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.3’teki hız sabitleri incelendiğinde, genel olarak SiO_2 ara katman kaplamanın ince filmlerin mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktivitelerini geliştirdiği ve katkısız TiO_2 ’nin en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Azot katkısının etkisi incelendiğinde, artan azot katkı oranıyla fotokatalitik hız sabitlerinin arttığı belirlenmiştir. Ara katmanlı ve ara katmansız 2N- TiO_2 ince filminin hız sabiti katkısız TiO_2 ’nin hız sabitlerine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Bor katkılı ince filmlerden ara katmansız 0,01B- TiO_2 , katkısız TiO_2 ile aynı hız sabitine sahipken, ara katman kaplandığında TiO_2 ’ye göre daha düşük hız sabitine sahiptir. Diğer bor oranlarında ve bor-azot birlikte katkılandırılması

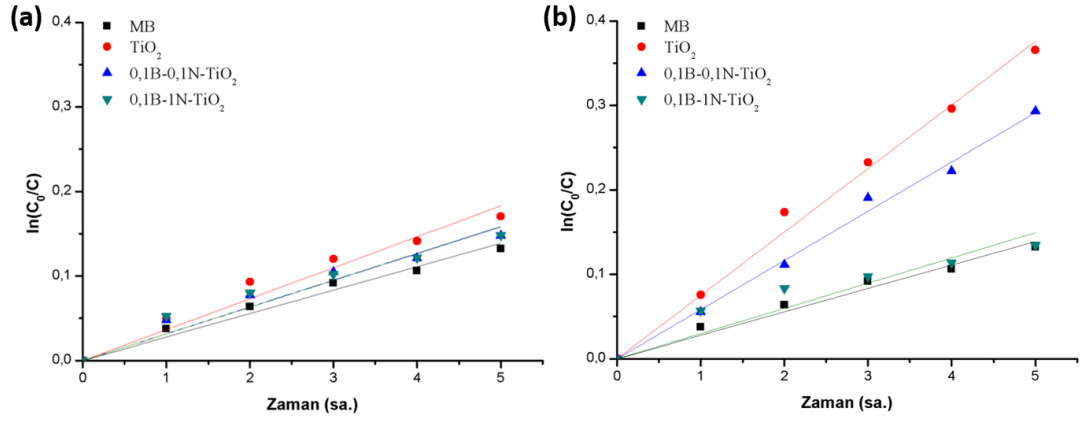
durumunda, her iki altlığa kaplanan filmlerde daha düşük hız sabiti değeri hesaplanmıştır. Sonuç olarak metal olmayan katkılar TiO_2 'nin fotokatalitik aktivite hız sabitini birçok bileşimde azalttığı tespit edilmişken, aktivite hız sabitini artıran herhangi bir bileşim tespit edilememiştir.



Şekil 5.12 : (a) Cam altlık ve (b) SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan azot katkılı TiO_2 ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



Şekil 5.13 : (a) Cam altlık ve (b) SiO_2 kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor katkılı TiO_2 ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.



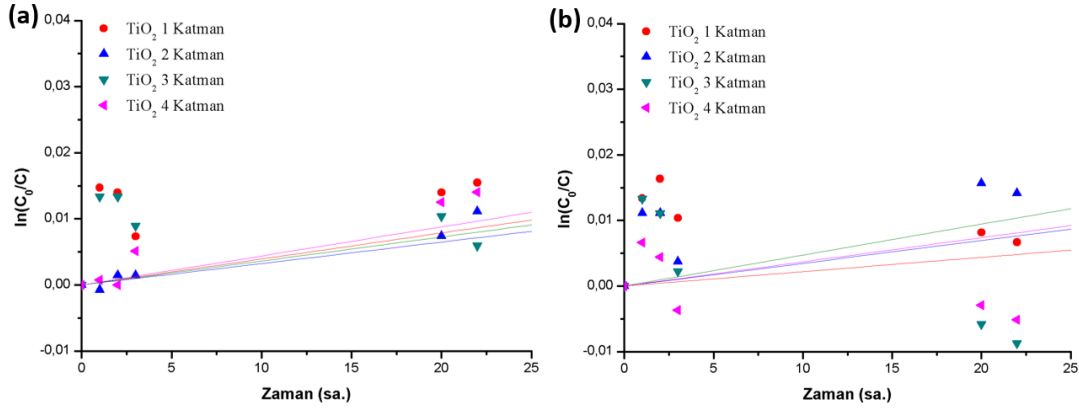
Şekil 5.14 : (a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin mor ötesi ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi.

Çizelge 5.3 : Cam altlık ve SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan TiO₂ ince filmlerin mor ötesi ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat⁻¹).

	TiO ₂	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı		MB
		0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N	
Cam	0,0366	0,0294	0,0335	0,0351	0,0366	0,0346	0,031	0,0316	0,0317	0,0277
Cam+SiO ₂	0,0751	0,0637	0,0675	0,0754	0,0569	0,0268	0,0585	0,0583	0,0299	

5.3.4 İnce filmlerin görünür ışık altında fotokatalitik aktivite kinetiği

Görünür ışık ile uyarılan ince filmlerin konsantrasyon değişimlerinden yararlanarak $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerin eğimlerinden fotokatalitik hız sabitleri hesaplanmıştır. TiO₂ katman sayısının ve SiO₂ ara katman kaplamanın görünür ışık fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için çizilen $\ln(C_0/C)$ -zaman değişimi Şekil 5.15'te ve hesaplanan hız sabitleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Şekil 5. 15'teki grafik incelendiğinde eğimlerin oldukça düşük olduğu göze çarpmaktadır. Çizelge 5.4'ten anlaşıldığı gibi SiO₂ ara katman kaplamanın ve artan katman sayısının görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteye belirgin bir etkisi tespit edilememiştir. Filmler görünür ışık altında çok küçük aktivite gösterdiklerinden aralarındaki fark anlamlı değildir.



Şekil 5.15 : a) Cam altlık ve (b) SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanmış TiO₂ ince filmlerin görünür ışık altında zamana bağlı olarak metilen mavisini fotokatalitik bozundurması ile elde edilen ln(C₀/C)-zaman değişimi.

Çizelge 5.4 : Cam altlık ve SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman kaplanan TiO₂ ince filmlerin görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat⁻¹).

	1 Katman	2 Katman	3 Katman	4 Katman
Cam	0,0002	0,0003	0,0004	0,0004
Cam+SiO₂	0,0002	0,0003	0,0005	0,0005

Azot, bor ve bor-azot katkılı TiO₂ ince filmlerde zamana bağlı konsantrasyon düşüşü bazı numunelerde gözlemlenmişti (Başlık 4.4.2.2). Bu numuneler için çizilen ln(C₀/C)-zaman değişimi grafiklerinin eğimlerinin Şekil 5.15'teki gibi çok küçük olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 5.5'te ince filmlerin görünür ışık altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Cam altlık ve SiO₂ kaplanmış cam altlıklar üzerine kaplanan TiO₂ ince filmlerin görünür ışık etkisi altında fotokatalitik aktivite hız sabitleri (saat⁻¹).

	TiO ₂	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı		MB
		0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N	
Cam	0,0004	-	0,0017	-	-	-	-	-	-	-
Cam+SiO₂	0,0004	0,0006	0,0018	-	-	-	0,0012	0,0004	-	

-: aktivite hız sabiti hesaplanamadı.

Çizelge 5.5'ten anlaşıldığı gibi birçok katkılı ince film için fotokatalitik hız sabiti hesaplanamamıştır. Hesaplanan hız sabitleri çok küçük olduğundan birbirleri arasında kıyaslama yapılamamıştır. Sonuç olarak ince filmlerde fotokatalitik aktivite, bazı numunelerde hiç gözlemlenmemişken, bazı numunelerde ise çok azdır. Yapılan katkılar sonucu TiO_2 ince filmlerin görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteleri belirgin bir değişim göstermemiştir.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında bor, azot ve bor-azot katkısının soda kireç cam üzerine kaplanan TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, hazırlanan TiO_2 esaslı çözeltilerden yola çıkarak ince film ve toz haldeki fotokatalistler elde edilmiştir. Isıl işlem sıcaklıklarının tespiti amacıyla toz formdaki çözelti numunelerine TG-DTA analizi uygulanmıştır. Hazırlanan ince film ve toz formdaki numunelere havada, aynı süre ve sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem sonrası tozların XRD analizleri, ince film numunelerin optik karakterizasyonları yapılmıştır. Metilen mavisi deneyleri sonucunda TiO_2 'ye yapılan katkıların ve katkı miktarlarının fotokatalitik aktiviteye etkisi hem mor ötesi hem de görünür ışık altında incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır.

- Cam üzerine kaplanmış SiO_2 ince filmlerin optik soğurma ve geçirgenlik değerleri Uv-Vis Spektrofotometre ile analiz edilmiş, SiO_2 kaplamaların camın optik özelliklerini değiştirmediği tespit edilmiştir.
- Katkısız TiO_2 çözeltisinden elde edilen jellere 400 °C, 500 °C ve 600 °C'de 1 saat ısıtılma işlemi uygulanmış ve faz karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Amorf yapıdaki jellerin 400 °C'de anataz fazına dönüştüğü ve 500 °C'de yapının tamamen anataz fazından oluştuğu DTA ve XRD analizleri ile doğrulanmıştır.
- Katkılı ve katkısız TiO_2 jellere 500 °C'de ısıtılma işlemi uygulanması sonucunda, katkıların herhangi bir faz dönüşümüne sebep olmadığı ve katkılara ait herhangi bir pikin oluşmadığı ve yapının tamamen anataz fazından oluştuğu XRD analizleri ile belirlenmiştir.
- SiO_2 ara katman kaplama TiO_2 ince filmlerin 280-380 nm dalga boyu aralığında daha fazla ışık soğurmasına neden olmuş, soğurma sınırını ise değiştirmemiştir.
- TiO_2 ince filmlerin katman sayısı arttıkça optik geçirgenlikleri azalmış ve ince filmler daha fazla ışık soğurmuştur.

- Artan azot katkısı ile TiO_2 ince filmlerin soğurma sınırının daha büyük dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. Ancak azot katkısı TiO_2 'nin daha az ışık soğurmasına neden olmuştur.
- Bor katkılılandırılması TiO_2 ince filmlerin soğurma sınırını daha büyük dalga boylarına kaydırırken, artan bor oranı ile bu kayma daha az gerçekleşmiştir. Bor katkısı TiO_2 'nin daha az ışık soğurmasına neden olmuştur.
- Bor ve azot katkısı TiO_2 ince filmlerin soğurma miktarını azaltırken soğurma sınırını büyük oranda değiştirmemiştir. Artan azot oranı ile TiO_2 daha az ışık soğurmuştur.
- Cam üzerine kaplanan TiO_2 ince filmlerin yüzeyleri incelendiğinde, bir takım boşluklar gözlemlenmiştir. Bu boşlukların ısıtma işlem sırasında su ve organiklerin buharlaşması sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir. Ancak, SiO_2 ara katman kaplanan katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerde bu boşluklar gözlemlenmemiştir ve ince filmler homojen olarak elde edilmiştir.
- SiO_2 ara katman içeren katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin mikroyapıları, SEM incelemeleri sırasında görüntülenen büyütmelemlerde tespit edilememiştir.
- Fotokatalitik aktivite testlerinde organik bir kirlilik olarak kullanılan metilen mavisinin UV ışık altında fotolize uğradığı tespit edilmiştir.
- Düşük konsantrasyonlardaki metilen mavisinin fotokatalitik etki sonucu bozunması, literatürde belirtildiği gibi 1. dereceden hız kanununa uyduğu görülmüştür.
- Katkısız TiO_2 tozunun mor ötesi ve görünür ışık altında en yüksek aktiviteye sahip olduğu, katkı miktarlarına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin farklı oranlarda azaldığı tespit edilmiştir.
- İnce filmlerde SiO_2 ara katman içeren ince filmler, ara katmansız filmlere göre mor ötesi ışık altında daha yüksek aktivite göstermiştir. SiO_2 ara katman kaplamalar literatürde belirtilen sodyum difüzyonuna karşı başarılı olmuşlardır.
- Çok katmanlı TiO_2 ince filmlerin artan katman sayısına paralel olarak mor ötesi ışık altında aktivitelerinin arttığı tespit edilmiştir.
- İnce filmlerde katkısız ve ara katmanlı TiO_2 ince filmin mor ötesi ışık altında en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Katkı

miktarlarına baēlı olarak mor ötesi ışık altında fotokatalitik aktivite azalmıştır.

- Katkılı ve katkısız ince filmler görünür ışık altında fotokatalitik aktivite göstermemiştir.

Azot, bor ve bor-azot katkıları genel olarak TiO_2 'nin mor ötesi ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesini azalttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Fujishima, A. ve Honda, K.** (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**, 37-38.
- [2] **Tryk, D. A., Fujishima, A. ve Honda, K.** (2000). Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, *Electrochim. Acta* **45**, 2363– 2376.
- [3] **Mills, A. ve Le Hunte, S.** (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem, Photobiol, A – Chem.* **108**, 1–35.
- [4] **Uddin, Md. N., Shibly, S. U. A., Ovali, R. ve diğ.** (2013). An experimental and first-principles study of the effect of B/N doping in TiO₂ thin films for visible light photo-catalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **254**, 25–34.
- [5] **Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ve Taga, Y.** (2001). Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, **293**, 269–271.
- [6] **Chen, X. ve Mao S. S.** (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, *Chemical Reviews*, **107**, 2891–2959.
- [7] **Choi, W., Termin, A. ve Hoffmann, M. R.,** (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry B*, **98**, 13669–13679.
- [8] **Wang, C., Bahnemann, D. W. ve Dohrmann, J. K.,** (2000). A novel preparation of iron-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *Chemical Communications*, **16**, 1539–1540.
- [9] **Lu, Y. M., Liu, C. K. ve Huang, C.M.** (2007). The visible photocatalyst properties of nitrogen-doped TiO₂ thin film, *ECS Trans.*, **2**, 101–107.
- [10] **Wang, H. ve Lewis, J. P.,** (2006). Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 421.
- [11] **Valentin, C. D., Pacchioni, G. ve Selloni, A.,** (2004). Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂, *Physical Review B*, **70**, 085116(1–4).
- [12] **Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M. ve Manorama, S.V.,** (2005). S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 3352–3358.

- [13] **Zhao, W., Ma, W. H. ve diğ.,** (2004). Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-XB}_x$ under visible irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4782–4783.
- [14] **Valentin, C. D., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Giamello, E.,** (2005). Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO_2 powders by EPR spectroscopy and DFT calculations, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 11414–11419.
- [15] **Batzill, M. Morales, E. H. ve Diebold, U.** (2006). Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO_2 rutile and anatase, *Phys Rev Lett.*, **96**, 026103(1)–026103(4).
- [16] **Irie, H., Watanabe Y. ve Hashimoto, K.** (2003). Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-XN}_x$ powders, *J. Phys Chem B*, **107**, 5483–5486.
- [17] **In, S., Oriov, A., Berg, R. ve diğ.,** (2007). Effective visible light activated B-doped and B, N-codoped TiO_2 photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13790–13791.
- [18] **Mylonas, A., Papaconstantinou, E.,** (1994). Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO_2 and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, **92**, 261-267.
- [19] **Malati, M.A.,** (1995). The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environ. Tech.*, **15**, 1093-1099.
- [20] **Martin, S.T., Herrmann, H., Choi, W., Hoffmann, M. R.,** (1994). Time-resolved microwave conductivity. Part 1.— TiO_2 photoreactivity and size quantization, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **90**, 3315-3322.
- [21] **Linsebigler, A. L., Lu, G., ve Yates, J. T.,** (1995). Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Jr. Chemical Reviews*, **95**, 735-758.
- [22] **Diesen, V.,** (2013). Heterogeneous TiO_2 Photocatalysis Fundamental Chemical Aspects and Effects of Solid Phase Alterations, *Doktora Tezi*, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.
- [23] **Carp, O., Huisman, C. L. ve Reller, A.** (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32(1-2)**, 33-177.
- [24] **Kudo A. ve Misekita Y.,** (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253-278.
- [25] **Van de Krol, R., Liang, Y. O. ve diğ.,** (2008). Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides, *Journal of Materials Chemistry*, **18(20)**, 2311-2320.
- [26] **Reutergardh, L.B. ve Iangphasuk, M.,** (1997). Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO_2 and CdS photocatalysis, *Chemospher*, **35(3)**, 585-596.
- [27] **Karunakaran, C. ve Senthilvelan, S.,** (2005). Photocatalysis with ZrO_2 : oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **233**, 1-8.

- [28] **Miyauchi, M., Nakajima, A. ve diğ.**, (2002). Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films, *Chemistry of Materials*, **14(6)**, 2812-2816.
- [29] **Url-1** <<https://pavemaintenance.wikispaces.com/TiO2+Photocatalys+-+Shannon>>, alındığı tarih: 15.04.2015.
- [30] **Zhang, H.Z. ve Banfield, J.F.**, (1998). Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *Journal of Materials Chemistry*, **8(9)**, 2073-2076.
- [31] **Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D. A.** (2000). TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes, *Electrochim. Acta*, **45 (28)**, 4683-4690.
- [32] **Colbeau-Justin, C., Kunst, M. ve diğ.**, (2003). Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption, *Journal of Materials Science*, **38(11)**, 2429-2437.
- [33] **Park, H., Park, Y., Kim, W., Choi, W.**, (2013). Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **15**, 1–20.
- [34] **Tachikawa, T., Fujitsuka, M. ve Majima, T.**, (2007). Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 5259–5275.
- [35] **Cozzoli, P. D., Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M. L., Agostiano, A.**, (2003). Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions, *Materials Science and Engineering C*, **23**, 707–713.
- [36] **Hoffman, A., Carraway, E. R., Hoffmann, M. R.**, (1994). Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids, *Environmental Science and Technology*, **28**, 776–785.
- [37] **Emilio, C. A., Litter, M.I., Mansilla, H. D.**, (2006). Phenol photodegradation on platinized-TiO₂ photocatalysts related to charge-carrier dynamics, *Langmuir*, **22**, 3606–3613.
- [38] **Amemiya, S.** (2004). Titanium-oxide photocatalyst, *Three Bond Technical News*, **1**, 1-8.
- [39] **Kabra, K., Chaudhary, R. ve Rameshwar, L. S.** (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7683-7696.
- [40] **ASTM G-173-03** (International standard ISO 9845-1, 1992).
- [41] **Serpone, N.**, (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 104.
- [42] **Hoffmann, M.R., Martin, S.T. ve diğ.**, (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, **95(1)**, 69-96.

- [43] **Cater, S.R., Stefan, M.I. ve diğ.**, (2000). UV/H₂O₂ Treatment of Methyl tert-Butyl Ether in Contaminated Waters." *Environmental Science & Technology* **34**(4), 659-662.
- [44] **Daneshvar, N., Salari, D. ve diğ.**, (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **157**(1), 111-116.
- [45] **Mrowetz, M., Balcerski, W., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R.**, (2004). Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination, *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (45), 17269–17273.
- [46] **Li, X.Z., Li, F.B., Yang, C. L., Ge, W. K.**, (2001). Photocatalytic activity of WO₃-TiO₂ under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 209–217.
- [47] **Kurtoğlu, M.E.**, (2011). Effect of doping on the photocatalytic, electronic and mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films, *Doktora Tezi*, Drexel University, Philadelphia.
- [48] **Nam, H. J., Amemiya T. ve diğ.**, (2004). Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na⁺ and Primary Particle Size, *J. Phys. Chem. B*, **108**(24), 8254-8259.
- [49] **Paz, Y., Luo, Z. ve diğ.**, (1995). Photooxidative self-cleaning transparent titanium-dioxide films on glass, *Journal of Materials Research*, **10**(11), 2842-2848.
- [50] **Xie, T.-H. ve Lin, J.**, (2007). Origin of Photocatalytic Deactivation of TiO₂ Film Coated on Ceramic Substrate." *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(27), 9968-9974.
- [51] **Fujishima, A. ve Rao, T.**, (1997). Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis, *Journal of Chemical Sciences*, **109**(6), 471-486.
- [52] **Lee, K.-S. ve Lee, S.H.**, (2007). Influence of SiO₂ interlayer on the hydrophilicity of TiO₂/SiO₂/glass produced by RF-magnetron sputtering, *Materials Letters*, **61**(16), 3516-3518.
- [53] **Şam, D.E.**, (2007). Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] **Yu, J.C. ve diğ.**, (2002). Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**(1), 31-43.
- [55] **Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai S. C. ve diğ.**, (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* **125**, 331– 349
- [56] **Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A.**, (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, **63**, 515 582.
- [57] **Emeline, A.V., Kuznetsov, V. N., Rybchuk, V. K., Serpone, N.**, (2008). Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped

TiO₂-s—Properties and Some Fundamental Issues *International, Journal of Photoenergy*, 258394.

- [58] **Sato, S.**, (1986). Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region, *Chemical Physics Letters*, 123, 126–128.
- [59] **Serpone, N.**, (2006). Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 24287–24293.
- [60] **Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C.**, (2007). N-doped TiO₂: theory and experiment, *Chemical Physics*, 339, 44–56.
- [61] **Khan, S.U.M., Al-Shahry, M., Ingler, W. B.**, (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297, 2243–2245.
- [62] **Lu, N., Quan, X., Li, J. Y., Chen, S., Yu, H. T., Chen G. H.**, (2007). Fabrication of boron-doped TiO₂ nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability, *J. Phys. Chem. C*, 111, 11836.
- [63] **Moon, S.C., Mametsuka, H., Tabata, S., Suzuki, E.**, (2000). Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂, *Catal. Today*, 58, 125.
- [64] **Su, Y.L., Zhang, X., Han, S., Chen, X., Lei, L.**, (2007). F-B-codoping of anodized TiO₂ nanotubes using chemical vapor deposition, *Electrochem. Commun.*, 9, 2291.
- [65] **Ding, J.Q., Yuan, Y., Xu, J., Deng, J., Guo, J.**, (2009). TiO₂ Nanopowder Co-Doped with Iodine and Boron to Enhance Visible-Light Photocatalytic Activity, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 5,1.
- [66] **Zaleska, A., Sobczak, J. W., Grabowska, E., Hupka, J.**, (2008). Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, *Appl. Catal. B: Environ.*, 78.
- [67] **Gombac, V., DeRogatis, L., Gasparotto, A. ve diğ.**, (2007). TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications, *Chem. Phys.*, 339, 111–113.
- [68] **Xu, J. H., Li, J., Dai, W. L. ve diğ.**, (2008). Simple fabrication of twist-like helix N, S-codoped titania photocatalyst with visible-light response, *Appl. Catal. B*, 79, 72–80.
- [69] **Liu, G., Zhao, Y., Sun, C. ve diğ.**, (2008). Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂, *Angew Chem. Int. Ed.*, 47, 4516–4520.
- [70] **Yang, X. X., Cao, C., Erickson, L. ve diğ.**, (2006). Synthesis of visible-light-active TiO₂ based photocatalysts by carbon and nitrogen doping, *J. Catal.*, 260, 128–133.
- [71] **Wright, J.D., Sommerdijk, N. A.**, (2001). Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Boca Raton, FL, *CRC Press*.

- [72] **Brinker, C.J., Scherer, G.W.**, (1990). Sol-gel science - the physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press Inc*, New York.
- [73] **Taşkın, D.** (2006). Sol-Gel Metoduyla Hazırlanan Metaloksit Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] **Dislich, H.** (1984). Coatings on glass, in *Glass Science and Technology 2*, 52-282, Uhlmann, D.R. & Kreidl, N.J., Academic Press, New York.
- [75] **Özbey, P.E.**, (2004). Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO₂-TiO₂ Esaslı Yansıtımayıcı Kaplamalar, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [76] **Kaya, Ö.**, (2002). Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [77] **Menning, M., Schmidt, H.**, (2000). Wet coating technology for glass, Shot Course, 3rd International Conference on Coating on Glass, Maastricht, October 29-November 2.
- [78] **Akyüz, H.**, (2008). Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Seramik İnce Filmlerin Dielektrik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- [79] **Fisher, M.B., Keane, D.A. ve diğ.**, (2012). Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination, *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt 130-131, Sf. 8-13.
- [80] **ISO-10678:2010**. International Organization for Standardization (ISO). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.
- [81] **Konstantinou, I.K., Albanis, T.A.**, (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1): 1-14.
- [82] **Özdemir, M.C.**, (2014). Termokromik Özellik Gösteren Vanadyum Oksit Esaslı İnce Film Kaplamaların Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [83] **Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C.**, (2010). Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Material Science*, Cilt 46, Sf. 885-874.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Semih Çulhaoğlu

Doğum Yeri ve Tarihi: Hendek/01.01.1990

E-Posta: culhaoglu@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği