

**Çok İşlevli Cam ve Seramik Ürünleri İçin  
Yarı İletken Fotokatalitik İnce Filmlerin Geliştirilmesi**

**Proje No: 106M168**

Prof. Dr. Gürkan KARAKAŞ

Prof. Dr. Ufuk BAKIR

Tuğçe İrfan ERSÖZ

Burcu KOÇ

Bilal BAYRAM

EKİM 2008

ANKARA

## ÖNSÖZ

TÜBİTAK Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında desteklenen bu projede cam ve seramik yüzeylerin yarı iletken metal oksit ince filmlerle kaplanarak yüzeylere fotokatalitik özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Yarı iletken metal oksitlerin uygun dalga boyuna sahip ışık tarafından uyarılarak ortamda bulunan su ve oksijen moleküllerini aktif radikallere dönüştürerek birçok redoks tepkimesi gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemle kendini temizleyen yüzeyler, anti-mikrobik özelliğe sahip ürünler üretmek mümkün olabilmektedir. Bu projede görünür dalga boyuna yakın ışığı soğurabilmesi, zehirli olmaması, kolay ve bol bulunabilmesi ve dayanıklı olması nedeniyle geniş band boşluğuna sahip titanyum dioksit, kalay oksit yarı iletkenleri seçilmiştir. Ayrıca geliştirilen yönteminin endüstride kolaylıkla uygulanabilmesi için karmaşık ve sınırlı boyutta yüzeylere uygulanabilen vakum teknikleri yerine sol-gel yöntemi ile sentez, daldırma tekniği ile kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda saf halde kullanılan titanyum dioksitin ve kalay oksitin fotokatalitik etkinliklerinin sınırlı olduğu görülmüş, ve fotokatalitik etkinliğin artırılması için metal dopingleyiciler denenmiş ve yüzey alanı arttırmaya çalışılmıştır. Fotokatalitik etkinliğin artırılması için altın, gümüş, paladyum, prasedmium, demir gibi metal dopingleyiciler denenmiş ve özellikle prasedmiyum, ve paladyum dopingli titanyum dioksit ince filmleri ile kaplı cam örneklerinden oldukça olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu örneklerin yüzeylerinde bulunan metilen mavisi lekeleleri doğal gün ışığı ile bir kaç saat içerisinde tamamen giderilebilmekte ve yüzeyde hayatta kalan *E.Coli* kolonilerinin sayısı sıfıra ulaşmaktadır. Ayrıca PEG, silisyum dioksit, karbon nanotüpler ile yüzey alanı arttırma çalışmalarındanda olumlu sonuç vermiş ve yüksek fotokatalitik verim alınmıştır.

Gelinen noktada elde edilen bilgi, ve üretim tekniği cam ve seramik endüstrisinde uygulanmaya hazırdır. Elde edilen yöntemlerin endüstriye aktarılması sonucunda üstün nitelikli ve çok fonksiyonlu cam ve seramik ürünlerinin üretilmesi ve daha yüksek katma değer sağlanması mümkündür.

## İÇİNDEKİLER

I. GİRİŞ	1
II. LİTERATÜR ÖZETİ	3
II.I. FOTOKATALİTİK TEPKİMELELER	3
II.II. FOTOKATALİZÖRLER VE KUANTUM VERİMLİLİĞİ	8
II.III. YARI İLETKEN FOTOKATALİZÖRLERİN YÜZEY MORFOLOJİSİ VE FOTOKATALİTİK VERİM	13
II.IV. MİKRO VE MEZO GÖZENEKLİ YARI İLETKEN İNCE FİLMLELER SOL-GEL YÖNTEMİ	14
II.V. FOTOKATALİTİK TEPKİMELELER	18
III. YÖNTEM VE MATERYAL	20
III.I. YÜZEY HAZIRLAMA	20
III.II. SOL-GEL SENTEZ ÇALIŞMALARI	21
III.II.I. TiO <sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİSİNİN SENTEZİ VE İNCE FİMLERİN HAZIRLANMASI	21
III.II.II. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİSİNİN SENTEZİ VE İNCE FİMLERİN HAZIRLANMASI	21
III.II.III. SnO <sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİLERİNİN SENTEZİ VE İNCE FİMLERİNİN HAZIRLANMASI	22
III.II.IV. METAL DOPİNGLİ TiO <sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI	22
III.II.V. KARBON NANO TÜPLERİ KULLANARAK TiO <sub>2</sub> SENTEZİ	24
III.II.VI. ÖRNEK KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	25
IV. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
IV.I. TiO <sub>2</sub> İLE KAPLI CAM ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU	29
IV.I.I. TiO <sub>2</sub> İNCE FİMLERDE KALSİNASYON SICAKLIĞI VE SÜRESİNİN YÜZEY YAPISI ÜZERİNDE ETKİSİ	30
IV.I.II. TiO <sub>2</sub> İNCE FİMLERDE IŞIKLA KOŞULLANDIRMA ETKİSİ	35
IV.I.III. TiO <sub>2</sub> İNCE FİMLERDE KURUTMA SÜRESİNİN YÜZEY YAPISI ÜZERİNDE ETKİSİ	40
IV.II. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> KARIŞIMI İNCE FİMLER	48
IV.III. METAL DOPİNGLİ SiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> İNCE FİMLER	55
IV.IV. METAL İYONU DOPİNGLİ SnO <sub>2</sub> ve SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> İNCE FİMLERİ İLE	

KAPLI CAM ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU	64
IV.V. TİTANYUM DİOKSİT-KARBON NANOTÜP KARIŞIMI İNCE FİMLERİN FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİ	70
IV.VI. GÖZENEKLİ TİTANYUM DİOKSİT İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ İÇİN MİKROORGANİZMALARIN KALIP OLARAK KULLANILMASI	79
V. SONUÇ	82
VI. KAYNAKLAR	83

## ŞEKİLLER

	Sayfa
Şekil 2.1. Heterojen katalizör yüzeyinde soğurma, tepkime ve desorpsiyon adımları.	4
Şekil 2.2. Titanyum dioksit (anatasa) enerji seviyesi ve bant boşluğu.	5
Şekil 2.3. Yarı iletken tanecik üzerinde foto kimyasal elektron-boşluk ( $e^-/h^+$ ) tepkimeleri.	6
Şekil 2.4. Gün ışığı spektral enerji dağılımı.	10
Şekil 2.5. Anatasa ve rutil tetrahedron oktahedra kristal yapılarında $TiO_6$ oktahedron yapı taşları (Debold 2003).	11
Şekil 2.6. İri tanecikli ve nano-yapılı yarı iletkenlerde elektron enerji seviyeleri.	12
Şekil 2.7. Sol-gel yöntemi ile ince filmlerin üretimi.	17
Şekil 3.1. Daldırma yöntemi ile kaplama düzeneği.	21
Şekil 4.1. Yüzey temas açısının yüzey tiplerine göre sınıflandırılması; Hidrofilik (A), Hidrofobik (B), Süper hidrofilik (C) ve Süper hidrofobik (D) yüzeylerde sıvı yayılımları ve temas açısı.	32
Şekil 4.2. Farklı morfolojik yapıya sahip metal oksit kaplı katı yüzeylerinde temas açısı: Mikro tanecikli süper hidrofobik yüzeyler (A), Nilüfer etkisi (B), Mikro-mezo gözenekli tanecikli süper hidrofilik yüzeyler (C), Mikro-Mezo gözenekli yüzeyler (D).	33
Şekil 4.3. Temizlenmiş cam yüzeyin AFM görüntüsü.	35
Şekil 4.4. $TiO_2$ kaplı örneklerin AFM görüntüleri.	35
Şekil 4.5. Beş kat $TiO_2$ kaplanmış ve $250^\circ C$ 'de 15, 30 ve 45 dakika süreyle kalsine edilmiş cam örneklerin UV-Vis spektrumları.	37
Şekil 4.6. Beş kat $TiO_2$ kaplanmış ve $400^\circ C$ 'de 15, 30 ve 45 dakika süreyle kalsine edilmiş cam örneklerin UV-Vis spektrumları.	38
Şekil 4.7. 24 saat ışık kaynağı altında bekletilmiş, farklı koşullarda kalsine edilmiş $TiO_2$ kaplı cam plakaların fotokatalitik etkinliği: (A) $250^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyon, (B) $250^\circ C$ 'de 30 dakika kalsinasyon, (C) $250^\circ C$ 'de 45 dakika kalsinasyon, (D) $400^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyon, (E) $400^\circ C$ 'de 30 dakika kalsinasyon, (F) $400^\circ C$ 'de 45 dakika kalsinasyon.	38
Şekil 4.8. Beş kat $TiO_2$ ile kaplı Pyrex cam örneğinde gözeneksiz-yoğun film oluşumu (Erkan 2006).	40
Şekil 4.9. Saf suyun yüzeyle yaptığı açının kaplama ile kalsinasyon arasında geçen süre ile değişimi.	42
Şekil 4.10. Beş kat $TiO_2$ kaplanmış cam plaka örneklerinin $250^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyonu; kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin etkisi.	43
Şekil 4.11. Beş kat $TiO_2$ kaplanmış cam plaka örneklerinin $400^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyonu; kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin etkisi.	43
Şekil 4.12. Beş kat $TiO_2$ kaplanmış cam plaka örneklerinin 1 haftalık kurutma-jelleşme süresi sonunda $250$ ve $400^\circ C$ 'de 15 dakika süreyle kalsinasyonu.	44
Şekil 4.13. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: $250^\circ C$ 'de 15 dakika kaplama sonrası kalsinasyon (A) ışık	

altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplama sonrası kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.	45
Şekil 4.14. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 1 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 1 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.	45
Şekil 4.15. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 2 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 2 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.	46
Şekil 4.16. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 3 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 3 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.	46
Şekil 4.17. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 4 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 4 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.	47
Şekil 4.18. İki bileşenli sol-gel sentezinde farklı hidroliz tepkime hızları ve farklı reaktif derişimlerinin kristalit örüntüleri üzerindeki etkisi.	50
Şekil 4.19. Üç kat SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ile kaplanmış cam plakanın UV-vis spektrumu.	51
Şekil 4.20. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ince film kaplı cam örneklerinde metilen mavisi, metil oranj ve şarap lekeleri için 72 saat sonunda renk haslığı a) karanlık kontrol deneyi, b) 300 W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında.	52
Şekil 4.21. SiO <sub>2</sub> /TTIP oranının Antimikrobiyal aktivite üzerine etkisi.	53
Şekil 4.22. PEG katkılı SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ile kaplı cam örnekleri üzerinde 20 ppm metilen mavisi lekesinin 300 W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında giderimi.	53
Şekil 4.23. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> kaplı cam yüzeylerde <i>E.coli</i> deaktivasyonu SEM görüntüleri A) Karanlıkta, B) İki saat süreyle 300 W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında.	54
Şekil 4.24. Farklı derişim ve oranlarda Ludox katkısının fotokatalitik metilen mavisi degradasyonu üzerindeki etkisi.	55
Şekil 4.25. Altın ile dopinglenmiş SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ince filmlerde kalsinasyon işlem sırasına göre band genişliği değişimi.	57
Şekil 4.26. Prasedmium dopingli Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> matrisinde 488 nm uyarım sonucunda 250-300 nm aralığında ışımaya (Sun 2006).	57
Şekil 4.27. Prasedmium dopingli örneklerin X-Işını kırınım spektrumları.	58
Şekil 4.28. TiO <sub>2</sub> örneğinin HeCd lazeri ile floresan spektrumu.	59
Şekil 4.29. %1 Prasedmium ile dopinglenmiş TiO <sub>2</sub> örneğinin HeCd lazeri ile floresan spektrumu.	60
Şekil 4.30. Saf TiO <sub>2</sub> (■) ve %1Pr/TiO <sub>2</sub> (●) örneklerinin 300 W/m <sup>2</sup> ışımaya ve 1gr/lt derişiminde sıvı faz 10 mg/litre metilen mavisi degradasyonu.	60
Şekil 4.31. Beş kat TiO <sub>2</sub> +%1 Metal iyonları ile kaplanmış cam plakaların UV-vis spektrumu.	61
Şekil 4.32. Metal iyonu dopingli TiO <sub>2</sub> ince film kaplı cam örneklerinde metilen	

mavisinin 600W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında soğurganlığının değişimi.	62
Şekil 4.33. Prasedmium ile dopinglenmiş TiO <sub>2</sub> kaplı cam örnek üzerinde 300 W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında metilen mavisinin degradasyonu.	63
Şekil 4.34. Metal iyonu dopingli TiO <sub>2</sub> kaplı örneklerin SEM görüntüleri; (A): TiO <sub>2</sub> , (B): TiO <sub>2</sub> +Pd, (C): TiO <sub>2</sub> +Ag, (D): TiO <sub>2</sub> +Pr.	64
Şekil 4.35. Beş kat SnO <sub>2</sub> +%1 Metal iyonları ile kaplanmış cam plakaların UV-vis spektrumu.	65
Şekil 4.36. Metal iyonu dopingli SnO <sub>2</sub> ince film kaplı cam örneklerinde metilen mavisinin 600 W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında konsantrasyonunun değişimi.	66
Şekil 4.37. SnO <sub>2</sub> kaplı örneklerin SEM görüntüleri.	67
Şekil 4.38. Beş kat farklı oranlarda TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub> ile kaplanmış cam plakaların UV-vis spektrumu.	69
Şekil 4.39. Beş kat farklı oranlarda TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub> ile cam örneklerinde metilen mavisinin 600W/m <sup>2</sup> suni gün ışığı altında konsantrasyonunun değişimi.	69
Şekil 4.40. Karbon nanotüp katkıli titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.	71
Şekil 4.41. TiO <sub>2</sub> ve %30 karbon nanotüp katkıli TiO <sub>2</sub> jellerinin kalsinasyon termogravimetrisi.	73
Şekil 4.42. Karbon nanotüp katkıli TiO <sub>2</sub> jellerinin demir (Fe) ve sodyum (Na) iyonları varlığında kalsinasyon termogravimetrisi.	74
Şekil 4.43. Demir (Fe) ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkıli titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.	75
Şekil 4.44. Kobalt (Co) ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkıli titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.	75
Şekil 4.45. Sodyum (Na) ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkıli titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.	76
Şekil 4.46. Karbon nanotüp katkıli titanyum dioksitin fotokatalitik etkinliği.	77
Şekil 4.47. Sodyum (Na) iyonları ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkıli titanyum dioksitin fotokatalitik etkinliği.	77
Şekil 4.48. Demir (Fe) iyonları ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkıli titanyum dioksitin fotokatalitik etkinliği.	78
Şekil 4.49. Kobalt (Co) iyonları ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkıli titanyum dioksitin fotokatalitik etkinliği.	78
Şekil 4.50. <i>E.coli</i> katkıli TiO <sub>2</sub> ince filmlerinde nitrik asit miktarının etkisi.	79
Şekil 4.51. <i>E.coli</i> ile gözeneklilik kazandırılmış filmlerle kaplı cam örneklerinde 150-200 ppm metilen mavisinin fotokatalitik giderimi.	80
Şekil 4.52. <i>E.coli</i> ile gözeneklilik kazandırılmış örneklerde metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (20°C).	81

## TABLULAR

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. Metal oksit yarı iletkenler ve bant boşlukları.	9
Tablo 4.1. 250°C'de kalsine edilen TiO <sub>2</sub> ince film kaplı örneklerin yüze temas açıları.	31
Tablo 4.2. 400°C'de kalsine edilen TiO <sub>2</sub> ince film kaplı örneklerin yüzey temas açıları.	31
Tablo 4.3. 250°C 15 dakika süreyle kalsine edilmiş örneklerde kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin temas açısı üzerindeki etkisi.	41
Tablo 4.4. 400°C 15 dakika süreyle kalsine edilmiş örneklerde kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin temas açısı üzerindeki etkisi.	41
Tablo 4.5. Bir saat ışık altında ve karanlıkta bekletilen numunelerde üreyen <i>E.coli</i> miktarı.	48
Tablo 4.6. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ince film ile kaplı cam örneklerinde temas açısı.	51
Tablo 4.7. Farklı koşullarda ve farklı okisdasyon katalizörleri ile kalsine edilen karbon nanotüp katkılı TiO <sub>2</sub> örneklerinin yüzey alanları.	71



## ÖZET

Bu projede cam ve seramik yüzeylerin yarı iletken metal oksit ince filmlerle kaplanarak çok fonksiyonlu fotokatalitik kendini temizleme ve antibakteriyel özelliğe sahip ürünlerin ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla görünür dalga boyuna yakın ışığı soğurabilmesi, zehirli olmaması, kolay ve bol bulunabilmesi ve dayanıklı olması nedeniyle geniş band boşluğuna sahip titanyum dioksit, kalay oksit yarı iletkenleri seçilmiştir. Her iki yarı iletkeninde doğal gün ışığı ile uyarıldığında fotokatalitik etkinlikleri sınırlı olduğundan fotokatalitik etkinliğin artırılması için altın, gümüş, paladyum, prasedmium, demir gibi metal dopingleyiciler denenmiş, ayrıca yüzey alanı ve gözenekliliğin artırılması için karbon nanotüpler, polietilen glikol, silisyum dioksit, hücre kültürleri kalıp olarak denenmiştir. Çalışmalarda sol-gel tekniği ile kaplanan koloidal çözelti cam örnekler üzerine daldırma yöntemi ile kaplanmış, kurutulduktan sonra farklı koşullarda kalsine edilmiş ve daha sonra yüzey karakterizasyonu için testler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda en uygun kalsinasyon sıcaklığı 400°C sıcaklıkta 45 dakika olarak belirlenmiştir. Yüzey karakterizasyonu amacıyla UV-Vis spektrofotometrisi ile band boşluğu ölçümleri, temas açısı ölçümleri, SEM ve AFM teknikleri ile yüzey morfolojisi tayini, XRD yöntemi ile kristal yapısı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Fotokatalitik etkinliğin ölçülmesi için metilen mavisinin fotokatalitik degradasyonu ve yüzeyde kalan *E.coli* kolonilerinin sayımı yöntemleri kullanılmıştır. Fotokatalitik etkinliğin özellikle prasedmiyum, gümüş ve paladyum metal dopingleyicilerle önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. Yüzey gözenekliliğinin fotokatalitik etkinliği belirleyen en önemli etken olduğu saptanmış, elde edilen katkısız sol-gel kolloidleri le kaplanan cam örneklerinin yüzey alanlarının çok sınırlı olması nedeniyle etkinlik gösteremedikleri, ancak PEG, silisyum dioksit, karbon nanotüp gibi katkılarla yüzey alanının ve dolayısı ile fotokatalitik etkinliğin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, İnce film

## ABSTRACT

The aim of this project is to develop metal oxide semi conductor based thin films for multifunctional glass and ceramic products with photocatalytic self cleaning and antimicrobial properties and their production methods. In this study, titanium dioxide and tin dioxide are selected because of their abundancy, non toxic properties, stability and their wide band gap. The photocatalytic efficiencies of these semi conductor materials are limited under solar irradiation and the effect of metal dopants such as gold, silver, palladium, praseodymium and iron was examined. The effect of the templates such as carbon nanotubes, polyethylene glycol, silica, and cell cultures on the surface area and porosity of thin films were also tested. The samples were prepared by sol-gel method and the glass substrates were coated with the colloidal solution by dip coating. The dried samples are calcined under various conditions and characterized. The best calcination condition was determined as 400°C for 45 minutes. Surface characterization studies were performed by using UV-Vis spectrometry for band gap measurement, contact angle meter, SEM and AFM for surface morphology, and XRD. The photocatalytic activities of the samples were determined by using the degradation of methylene blue and the counting the number of surviving *E.coli* colonies. The superior photocatalytic activity was observed with titanium dioxide samples doped with praseodymium, silver and palladium doped samples. The titanium dioxide and tin oxide coated samples which are produced without templates performed limited activity and the addition of PEG, silica and carbon nanotubes enhancing the activity in a great extend.

Key words: Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Thin Films

## I. GİRİŞ

Seramik ve cam ürünler buldukları ortamda kolay temizlenebilirlikleri, boya onarımı gerektirmemeleri, sağlam olmaları, şekil ve renklerini çok uzun süre devam ettirmeleri, çevreyi kirlilememeleri nedeniyle kullanımı oldukça yaygın ürünlerdir. Cam ve seramik sektörü, mevcut yüksek kapasitesi ve hammadde kaynaklarıyla ülkemiz için özel bir öneme sahiptir. Ancak, yüksek enerji maliyetleri ve rekabet koşulları nedeniyle beklenen karlılığı sağlayamamakta ve kapasite kullanımı ile ihracat gelirleri düşük gerçekleşmektedir. Bu nedenle, cam ve seramik endüstrisinde katma değeri yüksek, üstün nitelikli ürünlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Yarı iletken metal oksit malzemeler sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri ile çok fonksiyonlu ürünlerin geliştirilmesi için uygun malzemelerdir. Yarı iletken yapıları nedeniyle ışığın belirli dalga boyundaki enerjisinin soğurulması ve ışığın görünür dalga boyu aralığında geçirimi sonucunda görünür dalga boyunda şeffaf, kızılötesi (IR) ve UV dalgaboyunda ise filtreleme özelliği olan atermik cam ürünleri, sınırlı miktarda elektrik iletkenlikleri nedeniyle antistatik kaplamalar, gaz sensörleri, dokunmatik özelliğe sahip LCD ekranların üretilmesi, UV dalga boyunda ışığın uyarımı sonucunda oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ortamda bulunan su ve oksijenin aktif redoks bileşenlerine çevrildiği fotokatalitik özelliklere malzemelerin üretilmesi bu uygulamalardan sadece birkaçıdır. Bu amaçla üretilen optik filtreleme özelliğine sahip atermik pencere camları, yüksek hidrofobik yapıları nedeniyle geliştirilen kendini temizleyen cam ve seramik ürünleri üretilmektedir.

Sağlık işletmeleri, laboratuvarlar, yüzme havuzları gibi alanlarda kullanılan seramik malzemeler için önemli bir sorun olan bakteri barındırmama ve mevcut bakterilerin sterilizasyonu oldukça önemli bir işlemdir. Elle yapılan ve genellikle klor içeren kimyasal malzemelerin kullanıldığı dezenfeksiyon işlemleri kısa süreli olmakta, bakteri ve virüslerin dışında diğer birçok canlı için de toksik özellik taşımakta ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Dezenfeksiyon işlemi için bir diğer yöntem de, UV-C bandında ( $\approx 250$  nm) ışıkla gerçekleştirilen fotokimyasal dezenfeksiyon işlemidir. Ancak bu yöntem, UV-C dalga boyundaki ışınların canlılar üzerinde mutajenik etkiler, polimerik malzemeler ve boya malzemeleri üzerindeki degradasyon gibi olumsuz etkiler nedeniyle sadece kontrollü ortamlarda, teknik ve tıbbi amaçlı uygulamalarda kullanılabilir. Fotokimyasal dezenfeksiyon işleminin solar spektrumda daha yoğun bulunan UV-A ve görünür dalga boyuna daha yakın enerjiye sahip olan fotonlarla gerçekleştirilebilmesi ancak fotokatalitik malzemelerin kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Diğer yandan, fotokatalitik özelliğe sahip malzemelerin antimikrobik özelliklerinin ötesinde, farklı hidrofilitiye sahip olabilmeleri, kendini temizleme özelliklerine sahip olmaları birçok alanda kullanım bulmalarını sağlamıştır.

Bu projede, geniş bant boşluğuna sahip yarı iletken metal oksitlerin cam ve seramik yüzeylere ince film halinde uygulanması yoluyla fotokatalitik, hidrofilik ve antibakteriyel özelliklere sahip yüzeylerin üretilmesi ve kimyasal, fiziksel ve fotokatalitik antibakteriyel yüzey özelliklerinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla geniş bant boşluğuna sahip yarı iletken metal oksit olarak kolay bulunabilmeleri, pahalı olmamaları, çevreyi kirletmemeleri, zehirli olmamaları nedeniyle titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ve kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) metal oksitleri ve ikili karışımları ( $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ) seçilmiştir. Ayrıca Au, Ag, Pr, Pd, Fe gibi oksijen transferini hızla gerçekleştirebilen, katalitik özelliklere sahip metal iyonları ile dopinglenmiş titanyum dioksit ve kalay oksit ince filmlerin fotokatalitik etkinliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırmanın erken bulgularında, özellikle  $\text{TiO}_2$  temelli ince filmlerin gözeneksiz ve camsı yapıda olmaları nedeniyle sınırlı fotokatalitik etkinliğe ulaşılabilmesi nedeniyle gözenekli yapı elde edilebilmesi için silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve silika koloidal çözeltilerinin ilavesinin etkisi araştırılmış ve olumlu sonuç alınması nedeniyle II. Gelişme Raporu sonrasında araştırma bu yönde de genişletilmiştir.

Bu raporda titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ), kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) temelli ince filmlerin fotokatalitik etkinlikleri ve yüzey özellikleri araştırılmış ve;

- a) Au, Ag, Pr, Pd, ve Fe gibi katalitik özelliklere sahip iyonların fotokatalitik etkinlik ve yüzey özellikleri üzerindeki etkisi,
- b) Sentez sırasında eklenen  $\text{SiO}_2$ , silika, karbon nanotüp koloidal çözeltilerinin, bakteri preparatlarının ve PEG, Ludox gibi nano yapıları diğer kalıp ajanlarının gözeneklilik ve fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkisi,
- c) İkili karışımlar ( $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ), pH, alkalinitie, hidrotermal sentez gibi sol-gel parametrelerinin yüzey yapısı, ve morfoloji üzerindeki etkileri; nanotüp, nanoçubuk ve nanoplaka yapılarındaki ince film ve malzemelerin karakterizasyonu

tartışılmıştır. Elde edilen örnek yüzeyleri; yüzey temas açısı ölçümleri, XRD, SEM, UV-Vis, THA-DSC ve AFM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Örnek yüzeylerinin fotokatalitik etkinlikleri metilen mavisinin gün ışığına eşdeğer suni ışık altında mineralizasyonu (degradasyon) ve *E.coli* nin yüzeyde yine suni gün ışığı altında dezenfektasyonu ile ölçülmüştür. Mineralizasyon testleri için metilen mavisine ek olarak fenol degradasyonu da denenmiş ve yöntem geliştirilmiştir.

## II. LİTERATÜR ÖZETİ

Mikroorganizmaların yüzeyler üzerinde sıcaklık ve nem gibi uygun koşulların biraraya geldiğinde çoğalması sonucunda hijyen sorunları doğmakta ve mikroorganizmaların yarattığı sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır. Mikroorganizmaların dezenfektasyonu amacıyla kullanılan geleneksel yöntemlerin başında genellikle klor ihtiva eden kimyasal ajanların yüzeylerin temizliğinde uygulanması uzun yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Özellikle klor içeren dezenfeksiyon ajanları; çevre kirliliği, toksisiteleri, dezenfeksiyon işlemine insan faktörünün katılması ve uzun süreli bir koruma sağlamaması gibi olumsuzluklar nedeniyle günümüzde sıkça karşılaşılan kontaminasyon sorunlarına yol açmaktadır. Fotokatalitik ve ışık kaynakları kullanılarak bazı tepkimeler için gerekli aktivasyon enerjisinin sağlanabileceği 1970 li yıllardan bu zamana kadar bilinen bir yöntem olmakla birlikte çevre kaygıları ve temiz süreçlerin getireceği yararlı sonuçların da etkisi ile son on yılda araştırmalar hızlanmış ve ürüne dönüştürme süreci başlamış bulunmaktadır. Bu amaçla özellikle son yıllarda literatürde sıkça rastlanan suyun fotokatalitik parçalanması ile doğrudan hidrojen üretimi (Cunningham, 1981; Vonach, 1981; Nam, 2007; Ni, 2007), kirletici organiklerin sıvı fazda oksidasyonu ve mineralizasyonu (Arabatsiz, 2003; Bandara, 2007; Chang, 2000; Chiou, 2008; Giraudon, 2008; Hsiao, 1983; Yang, 2008; Yogi, 2008; Sivakumar, 2000), kendini temizleyen süper-hidrofilik yüzeyler (Euvanont, 2008; Guan, 2005; Wang, 2008) örnek verilebilir. Yarı iletken bir çok malzeme bulunmasına rağmen geniş enerji bant aralığı ve uygun optik soğurma enerjileri nedeni ile titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) ve benzeri özelliklere sahip  $SnO_2$  ve  $ZnO$  fotokatalitik uygulamalarda en sık kullanılan malzemelerin başında gelmektedir (Diebold, 2003; Bandara, 2007; Erkan, 2006; Hsiunga, 2006; Zhang, 2006; Sivakumar, 2000). Ayrıca, bu malzemelerin toksik özelliklerinin bulunmaması ve kararlı kimyasal yapıları nedeni ile dış etkenlere dayanıklı oluşları da bir diğer önemli faktördür. Titanyum dioksitin *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Escherichia coli* bakterilerinin inaktivasyonlarında kullanıldığı ilk çalışma 1985 yılında Matsunaga ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. Yarı iletken malzemelerin toz halinde doğrudan, film halinde ise kaplama olarak antibakteriyel ürünlerde uygulamaları başlamıştır.

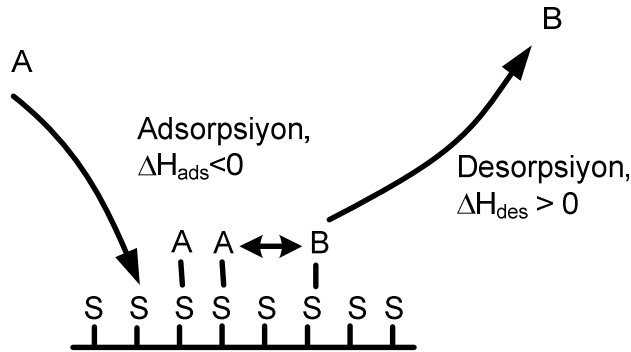
### II.I. FOTOKATALİTİK TEPKİMELELER

Fotokataliz, termodinamik olarak mümkün ancak kinetik hızı çok düşük bir tepkimenin fotonlar tarafından sağlanan enerjinin reaktiflere aktarılması yoluyla hızlandırılması işlemidir. Fotokatalitik tepkimeler gaz ya da sıvı fazda katalizör tarafından üretilen serbest radikal tepkimeleridir ve birçok redoks tepkimesi fotokatalitik yöntemle gerçekleştirilebilir. Fotokimyasal tepkimeler genellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleşebildikleri, sterik ve şekil seçici olmamaları nedeniyle birçok farklı reaktifin oksitlenme, indirgenme

tepkimesini gerçekleştirebilmeleri, dışarıdan ısı enerjisine gerek duymamaları nedeniyle oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca, sürdürülebilir enerji formlarından biri olan güneş enerjisi de kullanılabilirdiğinden üzerindeki çalışmalar giderek artmaktadır. (Gratzel, 1983; Tseng, 1991). Heterojen ve homojen olmak üzere birçok ve çeşitli fotokatalizör geliştirilmiştir. Bu proje kapsamında, yarı iletken metal oksit bazlı fotokatalizörler araştırıldığı için literatür ile ilgili bu bölümde homojen katalizörlere yer verilmeyecektir.

Herhangi bir heterojen katalitik tepkime sistemi göz önüne alındığında, katalitik tepkime hızını belirleyen faktörler katalizör taneciği dışındaki ve içindeki faktörler olmak üzere ayrı başlıklar altında incelenmelidir (Şekil 2.1). Katalizör taneciklerinin dışındaki transfer adımları aşağıda verilmiştir:

- 1- Reaktiflerin akışkan ortamından katalizör dış yüzeyine transferi,
- 2- En az bir reaktifin yüzeye soğurulması,
- 3- Reaktifin yüzeyde tepkimesi, ve ürünün yüzeyde oluşması,
- 4- Ürünün katalizör dış yüzeyinden desorpsiyonu,
- 5- Ürünün akışkan ortamına transferi.



Şekil 2.1. Heterojen katalizör yüzeyinde soğurma, tepkime ve desorpsiyon adımları.

Heterojen katalizörlerde tanecik dışındaki kütle transferi etkileri, kısıtları ve genel tepkime hızını arttıran derişim, sıcaklık gibi parametreler bu proje kapsamı dışında kalmaktadır. Ancak, adsorpsiyon adımı yüzeyde bulunan reaktif derişiminin belirlenmesinde önemli bir adımdır. Katalizör yüzeyindeki reaktif derişimleri ve bunların önemi daha sonraki bölümlerde tartışılacaktır.

Heterojen fotokatalizörler katı fazındaki katalizörlerin gaz ya da sıvı fazında bulunan tepkime ortamındaki fotonların soğurulması sonucunda serbet radikallerin üretilmesini hızlandırır. Valens bandı ile iletim bandı arasındaki enerji seviyelerinin çok yüksek olması nedeniyle ametaller, UV ve görünür dalga boyundaki ışıkla uyarılamazlar. Benzeri şekilde

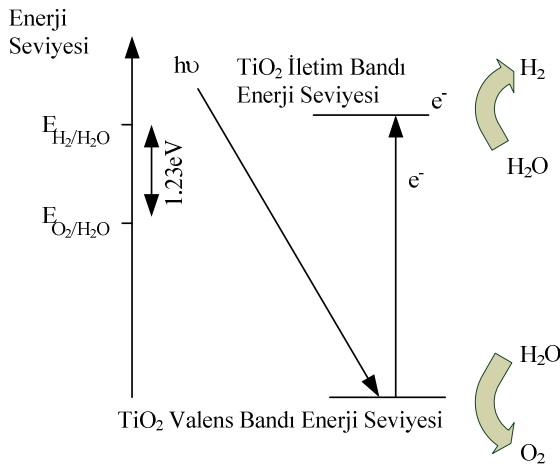
valens bantları ile iletim bantları arasındaki elektronların enerji farkı negatif olan metaller, UV ve görünür dalga boyundaki ışığı soğurarak sadece ısıya çevirebilirler. Heterojen fotokatalizörler UV ve görünür dalgaboyundaki fotonları soğurabildikleri için yarı iletken temellidir. Yarı iletken metal oksit yüzeylerde enerjetik fotonların soğurulması ve bunun sonucunda fotokatalitik tepkimenin meydana gelmesi birçok adımdan oluşan zincir tepkimeleridir. Sistematik olarak incelendiğinde, bu tepkimeleri aşağıdaki gibi gruplamak mümkündür:

- 1- Yük taşıyıcıların oluşması,
- 2- Yük taşıyıcıların tutuklanması,
- 3- Yük taşıyıcıların tekrar birleşmesi,
- 4- Fotokatalitik degradasyon.

Işığın soğurulması bir fotokatalitik tepkime sisteminin ilk adımı olup bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip, genellikle UV dalga boyundaki fotonların malzeme tarafından soğurulmasıdır. Foton enerjisinin soğurulması sonucunda yarı iletken malzemelerin (MO) valens bandında bulunan elektronlar, iletim bandına geçerek malzeme yüzeyinde elektron/boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftlerinin oluşmasına neden olurlar (Şekil 2.2) (Jaeger, 1979; Prairie, 1993).

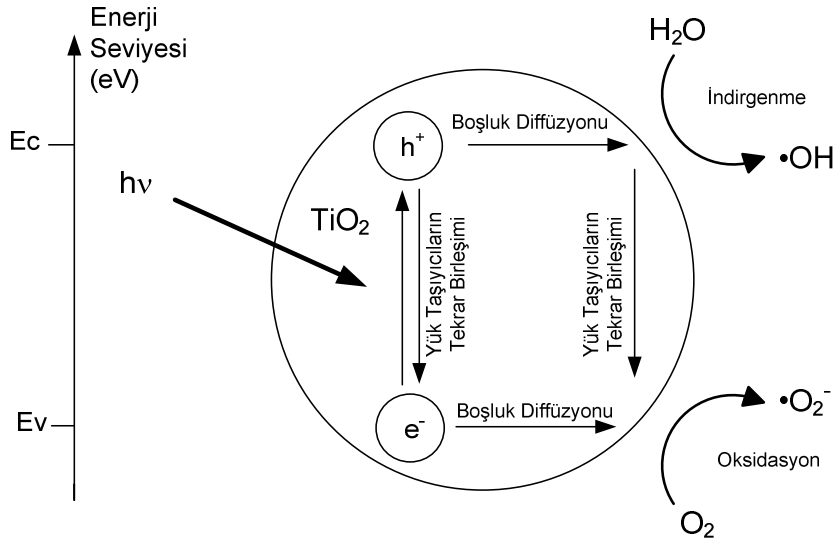
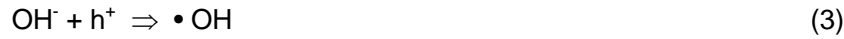


Şayet  $TiO_2$  bir karşı elektrot ile birlikte bir elektrokimyasal hücreye elektrot olarak bağlanırsa, bu tepkime sonucunda elektrotlar arasında bir potansiyel farkı dolayısı ile bir redoks potansiyeli oluşturmaktadır. Bu nedenle, birçok redoks (oksidasyon-indirgeme) tepkimesi fotokatalitik yolla yapılabilmektedir.



Şekil 2.2. Titanyum dioksit (anatas) enerji seviyesi ve bant boşluğu.

Metallerde valens ve iletim bandı arasında süreklilik olduğundan elektron ve boşluklar oldukça kısa bir sürede tekrar birleşirler. Ancak, yarı metaller ya da iletkenlerde elektron ve boşluklar kristalit yüzeyine kadar difüzyon ile aktarılabilir, yüzeyde soğurulmuş ve denge derişimlerinde bulunan su (H<sub>2</sub>O), oksijen (O<sub>2</sub>) gibi moleküllerle etkileşime girerek tutuklanırlar. Tutuklanma tepkimeleri sırasında elektronlar (e<sup>-</sup>) için elektron akseptörü (alıcı) ve boşluklar (h<sup>+</sup>) ise elektron donörleri (verici) ile sahip oldukları yükü uyumlu olarak tepkimeye girerler. Sistematik olarak incelemek gerekirse yüzeye ulaşan boşluk (h<sup>+</sup>) yüzeyde soğurulmuş halde bulunan su (H<sub>2</sub>O) ve hidroksi (OH<sup>-</sup>) yapıları tarafından tutuklanır (2 ve 3), yani bu yapılardan elektron alarak hidroksi (•OH) radikalinin açığa çıkmasını sağlar (Legrini, 1993; Hoffman, 1995). Bu tepkime sonucunda açığa çıkan hidroksi radikalleri oldukça aktif olup yüzeyde soğurulmuş diğer kimyasallarla bir çok tepkimeye yol açmaktadır (Şekil 2.3).



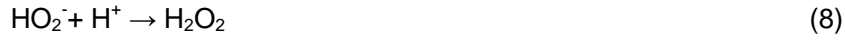
Şekil 2.3. Yarı iletken tanecik üzerinde foto kimyasal elektron-boşluk (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) tepkimeleri.

Benzeri şekilde yüzeye difüzyon yoluyla ulaşan elektronlar (e<sup>-</sup>) özellikle çok verimli bir elektron tutuklama ajanı olan ve ortamda serbest bulunan moleküller oksijenle (O<sub>2</sub>) birleşerek süperoksijen (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) radikalini oluştururlar (4). Benzeri şekilde boşlukların su ile tutuklanması sonucunda oluşan protonlar (H<sup>+</sup>) elektronlarla tepkimeye girerek peroksi radikallerinin ve hidrojen peroksitin üretilmesini sağlarlar (5 ve 6) (Carp, 2004).





Süperoksijen, peroksi radikalleri ve hidrojen peroksit çok yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, boşluk birleşmesi sonucunda açığa çıkan hidroksi ( $\text{HO}_2\bullet$ ) radikalleri ve hidrojen peroksit ile bir dizi tepkime meydana gelir (Garcia, 2003). Bu tepkimeler sonucunda da hidroksi ve peroksi radikalleri üretilir (7-10).



Özetlemek gerekirse; boşluk ( $h^+$ ) ve elektronların ( $e^-$ ) yüzeyde bulunan su ve oksijen molekülleri ile tutuklanma tepkimeleri sonucunda süperoksijen ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), hidroksi ( $\bullet\text{OH}$ ) ve peroksi ( $\text{HO}_2\bullet$ ) radikalleri üretilir. Böylelikle üretilen radikallerin fotokatalitik redoks tepkimelerini gerçekleştirmesi için gerekli olan adımlar tamamlanmış olur. Ancak, kristalit içerisinde soğurulan fotonların sadece küçük bir bölümü bu aşamaları geçebilmektedir. Bunun en önemli nedeni, elektron-boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftlerinin tekrar birleşme yoluyla foton tarafından aktarılan enerjiyi ısıya çevirerek etkinliklerini kaybetmeleridir (11) (Şekil 2.3). Elektron ve boşlukların tekrar birleşerek etkinliklerini kaybetmeleri kristalit içerisinde olabileceği gibi, dış yüzeyde tutuklanmaları esnasında da olabilmektedir (Hoffmann, 1995).



( $e^-/h^+$ ) çiftlerinin tekrar birleşerek etkinliklerini kaybetmelerinin en önemli nedeni yüzeye ulaşan elektron ve boşlukların yüzeyde soğurulmuş bulunan  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{O}_2$  molekülleri tarafından tutuklanmaları ve serbest radikal ürettikleri tepkimelerin çok yavaş olmasıdır. Fotonların kristalit içerisinde üretilmesinden itibaren yük taşıyan ( $e^-/h^+$ ) çiftlerinin oluşması oldukça hızlı bir tepkime ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle, üretilen serbest radikallerin kristalit tarafından soğurulan fotonlara olan oranı oldukça düşüktür (Hoffmann, 1995; Grela, 1986; Harbour, 1986; Sun, 1996). Bu oran, fotokatalizörün kuantum verimi olarak adlandırılır (12).

Fotokatalitik tepkimelerde kuantum veriminin artırılması için yukarıda verilen tepkime mekanizmalarının ve bu tepkimelerin göreceli hızlarının incelenmesi yeni fotokatalizörlerin

sentezlenmesi ve geliştirilmesinde önem taşımaktadır. Kuantum verimini belirleyen en önemli iki parametre yük taşıyıcıların tekrar birleşme yoluyla kaybedilme düzeyi ile tutuklayıcılar tarafından yakalanması düzeyidir. Yüzeyde herhangi bir elektron alıcı ya da verici (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O vb.) bulunmadığı bir ortamda yük taşıyıcıların birleşme hızı kuantum verimini belirleyen başlıca faktör olmaktadır.

$$\text{Kuantum verimi} = \frac{\text{Üretilen reaktif sayısı}}{\text{Soğurulan foton sayısı}} \quad (12)$$

Bu nedenle, kuantum verimi elektron-boşluk birleşme hızının diğer tepkime hızlarından daha yüksek olmasından dolayı oldukça düşüktür ve, bu nedenle, yüzeydeki yük transferi tepkimelerinin hızlandırılması ile daha yüksek kuantum verimi sağlamak mümkündür (Carp et al., 2004). Bugünkü teknolojide ulaşılan en yüksek kuantum verimi %12 civarındadır (Serpone, 1993). Kuantum veriminin artırılması için tüm dünyada yoğun çalışmalar sürdürülmekte ve başta yeni jenerasyon güneş pilleri olmak üzere, hidrojen üretimi, su arıtımı, havadaki emisyonların giderimi olmak üzere birçok alanda yavaş da olsa ilerleme sağlanmaktadır.

## II.II. FOTOKATALİZÖRLER VE KUANTUM VERİMLİLİĞİ

Kuantum veriminin artırılması için fotokatalitik tepkime mekanizmalarının ve katalizör tanecikleri içinde ve yüzeylerindeki tepkimelerin ve bu tepkimelerin kristalit ve yüzey özellikleri ile çevre ilişkilerinin çok iyi anlaşılması gerekmektedir. Bu bölümde, fotokatalitik tepkime sistemlerinde genel kuantum veriminin artırılması için yukarıda özetlenen mekanizmaya paralel olarak ışığın özelliklerinden başlayarak katalizör taneciğini oluşturan kristalitler ve katalizör taneciklerinin yüzey yapıları incelenecek ve verimlilik üzerindeki etkinlikleri tartışılacaktır. Literatürde yer alan çalışmaları özetlemek gerekirse tanecik içerisinde fotokatalitik verimin artırılması için;

- 1- Daha yüksek dalga boyundaki (kırmızıya kayma) fotonların soğurularak elektron-boşluk yük ayırımında kullanılabilmesi,
- 2- Üretilen elektron-boşluk yük çiftlerinin tekrar birleşmesinin önlenmesi başlıca çözüm teknikleridir.

Işık elektromanyetik bir dalga biçimidir. Belirli bir dalgaboyu ve dalgaboyuna bağlı olarak fotonlar tarafından taşınan bir enerjisi vardır. 200-400 nm arasında UV, 400-720nm arasında ise görünür ışık adı verilir. Yarı iletkenlerde elektron-boşluk çiftlerinin yaratılması için gerekli olan aktivasyon enerjisi yüksek olduğu için ancak UV bölgesinde bulunan yüksek

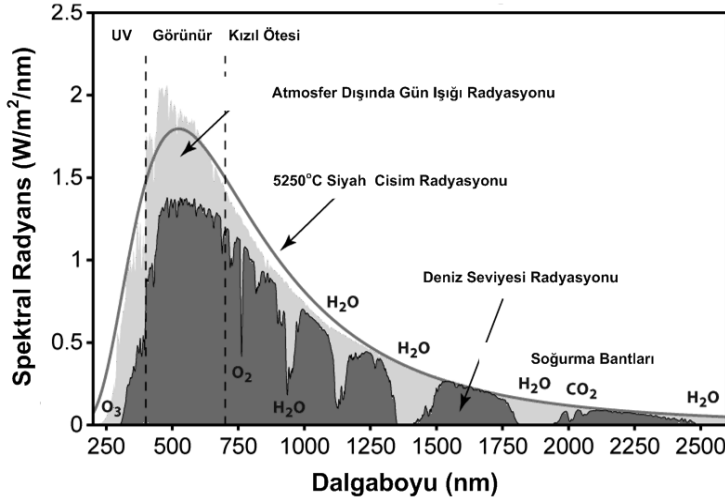
enerjili fotonlar elektron-boşluk çiftlerinin üretilmesinde başarılı olurlar. Daha yüksek dalga boyuna sahip fotonlar ise soğurularak ısıya dönüşür. Elektro-boşluk çiftlerinin üretilmesi için gerekli olan en düşük enerji yarı iletkenin bant boşluğuna eşdeğer olan enerjidir. Tablo 2.1' de yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler ve bant boşlukları verilmiştir.

Tablo 2.1. Metal oksit yarı iletkenler ve bant boşlukları.

Metal Oksit	Bant Boşluğu ( $\Delta E_b$ )	Dalga Boyu ( $\lambda$ -nm)
TiO <sub>2</sub> (anatas)	3.2	388
TiO <sub>2</sub> (rutil)	3.0	413
SnO <sub>2</sub>	3.6	338
ZnO	3.4	363
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	539

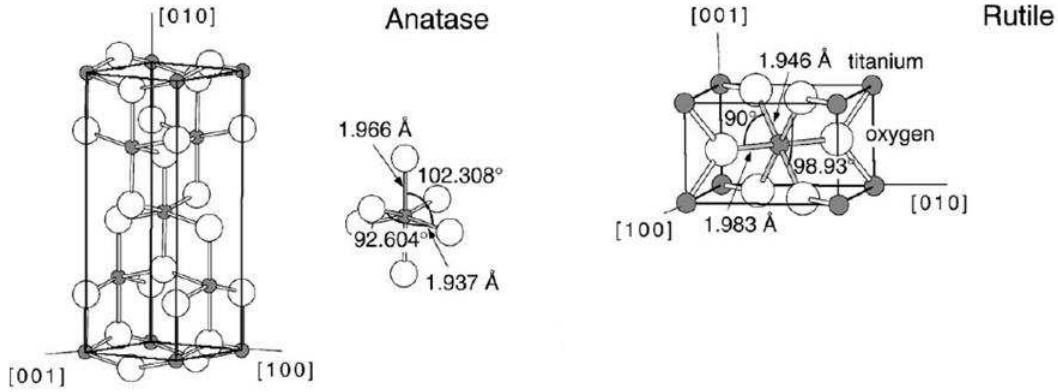
Dolayısı ile yarı iletken metal oksit bir fotokatalizörün verimli bir biçimde kullanılabilmesi için bant boşluğu enerjisinden daha yüksek fotonlarla tepkimeye sokulması gerekmektedir. Birçok fotokatalitik uygulamanın gün ışığı ile gerçekleştirilebilmesi amaçlanmaktadır. UV ışığı 100-280 nm aralığında UV-C, 280-315 nm aralığında UV-B ve 315-400 nm aralığında UV-A olmak üzere sınıflandırılır ve büyük bölümü atmosferik katmanlar tarafından filtrelenmesinden sonra oldukça düşük oranda 1,5 WFF/m<sup>2</sup> akı ile yer yüzeyine ulaşır. Titanyum dioksit katalizörler güneş ışığının yer yüzüne ulaşan bölümünde yer alan UV radyasyonunun sadece %5 lik bölümünü fotokatalitik olarak serbest radikale çevirebilir. Sonuç olarak herhangi bir fotokatalitik tepkime için ortamda bulunan en yüksek gün ışığı akısı büyük bölümü görünür ve kızılötesi ışığa sahip toplam ışık gücünün (1300 W/m<sup>2</sup>) yaklaşık binde biridir. Bu nedenle, yarı iletken esaslı metal oksit katalizörlerin bant boşluklarının görünür bölgeye çekilmesi (kırmızıya kaydırılması) oldukça önem taşımaktadır. Yarı iletkenlerin bant boşluklarının görünür bölgeye çekilmesi ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur. Daha kolay bulunabilmesi ve toksik özellik göstermemesi nedeniyle üzerinde en çok çalışılmış yarı iletken metal oksit titanyum dioksittir. Tablo 2.1'den görüleceği gibi yaygın yarı iletken metal oksitler içinde bant boşluğu en çok görünür ışığa yakın olanı titanyum dioksittir. (Pascual, 1978). Titanyum dioksitin tanecik büyüklüğünün küçültülerek bant boşluğu enerjisinin görünür bölgeye çekilmesi için (kırmızıya kaydırma) birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmaların birçoğu, daha küçük ve nano yapıları modifiye edilmiş metal oksitler sentezlenmesi (Kumar, 2000; Cho, 2005; Yu, 2006; Ostomel, 2004; Erdural, 2008) ve kristal yapısı bir başka metal (Sonowane, 2006; Sharma, 2006; Lee, 2006; Erkan, 2006; Sakthivel, 2001; Sun, 2003), metal oksit (Gärtner, 2005; Ohno, 2008) ya da iyon (Hong, 2005; Serpone, 2006) tarafından dopinglenmesi çalışmalarıdır. Nano yapıları kristalit ve

taneciklere sahip yarı iletken metal oksitleri kristalit içerisindeki düzensizliklerin azaltılması ve yük taşıyıcı yoğunluğunun artırılması ile tanecik içinde yük birleşmesi tepkimesinin baskılanması kuantum verimliliğini bir miktar arttırabilmektedir. Özellikle titanyum dioksit gibi rutil ve anatase olmak üzere iki farklı kristale sahip olan ve sadece anatase fazının fotokatalitik etkinliğe sahip olduğu bilinen malzemelerde kristalitlerin faz yapısı, faz saflığı oldukça önemlidir.



Şekil 2.4. Gün ışığı spektral enerji dağılımı.

Titanyum dioksitin anatase, rutil ve brokit olmak üzere başlıca üç kristal formu mevcuttur. Rutil fazı termodinamik olarak daha kararlı bir fazdır. Anatase fazı 550-600°C sıcaklıktan itibaren rutil fazına dönüşmeye başlar (Rivera, 1993). Brokit fazı fotokatalitik özelliğe sahip değildir. Anatase fazı ise rutilden daha yüksek bant enerjisine sahip olmasına rağmen birçok tepkimede rutilden daha yüksek fotokatalitik etkinlik gösterir (Tsai, 1997; Ohno, 2001; Sun, 2003). Bu konu tam anlaşılmamış olmasına rağmen, rutilin çok daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği durumlar da literatürde yer almaktadır. Yine bir grup çalışmada, rutil yapısına sahip tanecik yüzeylerine daha az oksijen soğurulduğu ve bunun elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesine neden olduğu, rutil yüzeylerinde üretilen serbest radikallerin süperoksijene dönüştüğü, anatase yüzeylerde ise süperoksijen molekülerinin tepkimeye girmeye devam ederek hidrojen peroksit'e dönüştükleri tartışılmıştır (Dionysiou, 2002; Goto, 2004). Titanyum dioksitin anatase ve rutil fazları Şekil 2.5'te de sunulduğu gibi TiO<sub>6</sub> oktahedra temel yapılarından oluşan ve her ikisi de aynı tetragonal kristal yapılarına sahip benzer malzemelerdir. Rutil ve anatase fazlarını birbirinden ayıran özellik oktahedronların dizilimlerini doğrudan etkileyen oktahedron yapılarındaki distorsiyondur. Yapıda bulunan her Ti<sup>4+</sup> iyonu oktahedronda bulunan 6 O<sup>2-</sup> iyonu tarafından



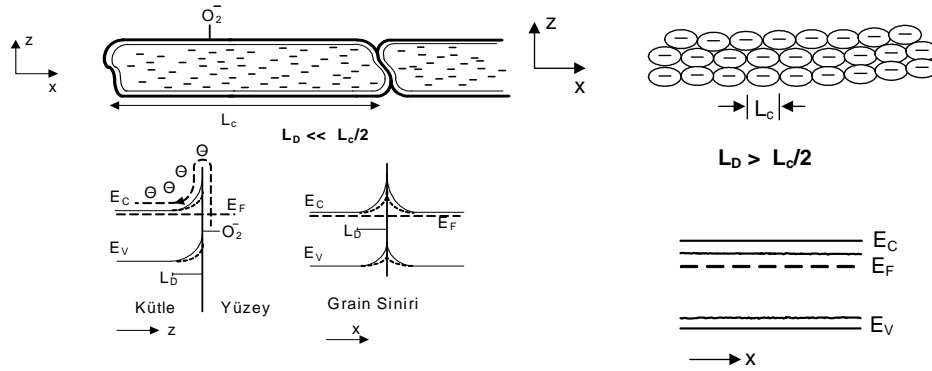
Şekil 2.5. Anatas ve rutil tetrahedron oktahedra kristal yapılarında  $\text{TiO}_6$  oktahedron yapı taşları (Diebold, 2003).

çevrilidir. Rutilde yapıdaki oktahedronlar düzenli olmayıp hafifce ortorombik yapıya distorsiyon gösterirken anatas fazındaki oktahedronlar ise önemli ölçüde distorsiyon gösterirler ve rutilde göre daha az simetrik yapı gösterir. (Linsebigler, 1995; Diebold, 2003). Rutil ve anatasın kristal yapılarındaki bu benzeşmezlik; elektron yoğunlukları ve bant yapılarında farklılıklar doğurmaktadır. Daha yüksek enerji ile uyarılmasına rağmen anatas rutilde kıyasla daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermektedir (Deng, 2002).

$\text{TiO}_2$  n-tipi bir yarı iletken olup valens ve iletim bandı arasındaki enerji boşluğu fotonlar tarafından sağlanarak kolaylıkla elektron-boşluk yük taşıyıcı çiftleri üretilir. Buna ek olarak, kristal düzensizlikleri ve defektler nedeniyle daha küçük bant enerjisine sahip bölgesel elektronik enerji seviyeleri ve bunun sonucunda daha düşük enerjiye sahip fotonlar tarafından uyarılan ve üretilen yük taşıyıcı çiftler de oluşabilir. Bu nedenle, kristal düzensizliklere ve defektlere sahip kristalitlerden oluşan katalizörlerin fotokatalitik verimi daha yüksek olmaktadır (Cheng, 1995; Linsebigler, 1995; Watson, 2003). Titanyum dioksit için elektron-boşluk yük taşıyıcıları için kritik mesafe teorik yaklaşımlarla 100 nm olarak hesaplanmıştır (Bard, 1979; Reddy, 2001; Kamat, 2000, Albery, 1983). Ancak, bu mesafe taneciklerin yapısında bulunan safsızlıklar, kristal yapısındaki düzensizlikler, ortam koşulları gibi birçok etkenle değişebilmektedir. Elektron-boşluk yük taşıyıcı uzaklığının tanecik çapı ile ilişkisi nedeniyle nano yapıları malzemelerin fotokatalitik uygulamaları üzerinde yoğun çalışmalar sürmektedir (Jing, 2006).

Anatas ve rutil kristal fazlarının farklılıkları dışında kristalit büyüklüğü fotokatalitik verim üzerinde etkilidir. Bir yarı iletkenin bant genişliğine karşılık gelen foton enerjisine sahip bir foton kristalit içerisinde soğurulduğunda açığa çıkan elektron-boşluk çiftlerinin dış yüzeye diffüzyon yoluyla ulaşması kristalit içerisindeki tekrar birleşme tepkimelerinin yavaşlatılması

da düşünülebilir. Bu amaçla kristalit içerisinde yük taşıyıcıların ortalama difüzyon uzaklığının (minority charge carrier length) azaltılması, yük birleştirici düzensizliklerin ve yüzeye transfer sırasında olası sapma etkenlerinin en aza indirgenmesi için tanecik çapının küçültülmesi önemli katkı sağlamaktadır. Elektron ve elektron boşluklarının dış yüzeye difüzyon yoluyla transferleri sürecinde; kristalinite, tanecik boyutu ve gözeneklilik oldukça etkilidir. Sentetik olarak üretilen yüksek gözenekliliğe, yüzey alanına ve kristaliniteye sahip yarı iletken malzemelerde birim hacimde daha yüksek yüzey alanı bulunduğu için foton soğurma tepkimesi daha yüksek hızda gerçekleşmekte ve daha yüksek fotokatalitik verim alınabilmektedir (Negishi, 1999; Jiang, 2004; Sopyan, 2007). Benzer şekilde, daha küçük tanecik boyutunda, özellikle nano-yapılı malzemelerde, yük taşıyıcılar arasındaki mesafenin tanecik boyutundan büyük olması halinde yük taşıyıcıların tekrar birleşme tepkimesi daha düşük olasılıkla gerçekleşmekte ve fotokimyasal verim artmaktadır. İri taneciklerde ve nano yapılı taneciklerde fotokimyasal tepkime sonucunda meydana gelen elektron enerji seviyeleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. İri tanecikli ve nano yapılı yarı iletkenlerde elektron enerji seviyeleri.

Yarı iletken malzemelerin fotokatalitik etkinliklerinde kristal yapısı, tanecik büyüklüğü, gibi yapısal özelliklerin yanı sıra diğer metaller ve iyonları gibi safsızlıklar ve dopingleyicilerin de etkisi çok önemlidir. Metal oksit yarı iletken malzemeler üzerinde çok ince tanecikler halinde yayılmış  $Au^{3+}$ ,  $Ag^{+1}$ ,  $Nb^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ , and  $Pd^{2+}$  v.b. gibi metal iyonları Schottky etkisi ile elektron-boşluk kapanları olarak işlev görerek yük çiftlerinin tekrar birleşme olasılığını azaltarak fotokatalitik verimin artırılmasında önemli rol oynamaktadırlar (Trapalis, 2003; Erkan, 2006; Sharma, 2006; Sonowane, 2006; Lee, 2006; Sakthivel, 2001; Sun, 2003). Ancak metal dopantların yarı iletken malzeme üzerinde yeterince küçük tanecikler halinde yayılmaması durumunda ise mükemmel tutuklanma merkezleri haline gelerek fotokatalitik

etkinliğinin tamamen ortadan kalkmasına neden olabilirler. Bu nedenle, dopingleyici olarak kullanılacak metal ve metal iyonlarının yarı iletken üzerinde çok iyi yayılması gerekmektedir. Yine bazı çalışmalarda metal iyonlarının varlığının rutil fazının oluşmasını engellediği yer almaktadır. Altın (Au ) ve paladyum (Pd) iyonları ile dopinglenmiş TiO<sub>2</sub> rnekleri ile yapılan çalışmalarda (Sonawane, 2005; Erkan, 2006) 550nm dalga boyunda dopingleyici metallerden kaynaklanan iletim bantlarındaki elektronların ışık ile etkileşimi ve yzney plazmon rezonansları gözlenmiştir. Her iki çalışmada da bant boşluğu kenar enerjisinde kırmızıya kayma gözlenmiştir.

### **II.III. YARI İLETKEN FOTOKATALİZÖRLERİN YÜZEY MORFOLOJİSİ VE FOTOKATALİTİK VERİM**

Herhangi bir fotokatalitik tepkimenin meydana gelmesi için dış yzneye ulaşan elektron ve boşluk (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) iftlerinin tekrar birleşme tepkimesi ile etkisiz hale gelmemesi, diğer bir deyişle kuantum veriminin artması için tanecik yzneyine yeterli miktarda su (H<sub>2</sub>O) ve oksijen (O<sub>2</sub>) molekülünün transferi, ve tanecik tarafından soğurulan foton miktarına yakın bir yzney derişimine sahip olması beklenmelidir. Daha nceki bölümlerde özetlendiği gibi, yük taşıyıcıların tanecik dış yzneyinde soğurulmuş halde bulunan OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub> tarafından tutuklanması, ve serbest radikallere çevrilmesi tamamen tanecik dış yzneyinde bulunan su ve oksijen derişimine bağlıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda titanyum dioksit için (TiO<sub>2</sub>) hidroksi dış yzney derişimi 5-15 OH molekül/nm<sup>2</sup> olarak tahmin edilmiştir (Legrini, 1993; Hoffmann, 1995). Fotokatalitik tepkimelerde yzneye ulaşan elektron boşluk çiftlerinin yzneyde bulunan hidroksi ve oksijen molekülleri ile tutuklanması adımının sınırlayıcı olması nedeniyle bu derişimin arttırılabilmesi ya da daha fazla yzney derişimine ulaşılabilmesi için aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

- 1- Daha yüksek yzney alanına sahip, dolayısı ile gözenekli katalizör taneciklerinin sentezlenmesi.
- 2- Yzneydeki kristal düzensizliklerinin arttırılması, yzneyde daha asidik merkezlerin yaratılması ve daha yüksek OH<sup>-</sup> derişimi sağlanması: Bu amaçla yüksek yzney enerjisine sahip nano tanecikler yada mikro mezo gözenekli yapıya sahip yarı iletkenler sentezlenebilir.
- 3- Pd, Pt, Au, Ag, Fe gibi metalik katalizörlerle dopinglenmiş yzneylerde (H<sub>2</sub>O) ve O<sub>2</sub> için soğurma ve yayılma merkezleri oluşturmak,

Daha geniş yzney alanına sahip fotokatalizörlerin daha yüksek kuantum verimine sahip oldukları, yzney alanının özellikle kristalit boyutu kldkce fotokatalitik verim

üzerinde daha etkili olduğu literatürde yer alan çalışmalarda tartışılmıştır. Özellikle 10 nm ve daha altında karakteristik boyuta sahip taneciklerde yüksek fotokatalitik verim rapor edilmiştir (Erdural, 2008; Tahiri, 1996; Carraway, 1994; Zhang, 1998). Bu çalışmalarda, nano yapıları yarı iletken tanecik yüzeylerinde elektron ve boşlukların daha hızlı tutuklandıkları, kristalit içerisinde ise tekrar birleşme olasılığının azaldığı sonucu yer almaktadır.

Nano yapıları tanecikler, yüzey atomlarının diğer atomlara oranının çok yüksek olması nedeniyle serbest yüzey enerjileri yüksek yapılardır. Serbest yüzey enerjisinin yüksek olması, nano yapı taneciklerin yüzeylerinin daha yüksek kimyasal potansiyele sahip olması ve çevrede bulunan diğer moleküllerle daha güçlü etkileşimde bulunması anlamı taşımaktadır. Bu nedenle, nano yapıları taneciklerin dış yüzeylerde daha fazla oksijen ve hidroksi grubu bulunmakta, yük taşıyıcıların yüzeyde tutuklanma tepkimeleri daha kısa sürede olmakta ve yüklerin tekrar birleşme olasılığı azalmaktadır. Ancak nano taneciklerin en önemli avantajı olan yüksek serbest yüzey enerjilerinin aynı zamanda kararsız olmalarına neden oldukları ve sıcaklık, sıvıların varlığı gibi çevre etkileri ile kolayca yapılarının bozulduğu bilinmektedir. Bu etkileşimlerin başlıca mekanizmaları çok düşük sinterlenme sıcaklığı ve Oswald olgunlaşmasıdır (Erdural, 2008; Deiss, 1996; Li, 2004). Ancak, yarı iletken metal oksit nano fiberler ve tüpler (Tian, 2003; Li, 2003; Erdural, 2008; Tsai, 2006), nano plakalar (Ho, 2005), nano kürecikler (Curri, 2003; Zhou, 2003) gibi nano yapıları malzemeler konusunda bir çok çalışma yapılmaktadır (Chang, 2008). Nano taneciklerden oluşan malzemelerin tepkime fazı olan gaz ve sıvı fazında ayırma işlemleri çok güçtür. Bu nedenle, nano tanecikli malzemelerin yüzeye yapıştırılması, ince film haline getirilmeleri ya da aglomerasyon işlemi ile daha büyük tanecikler haline getirilmeleri gerekmektedir. Ancak nanoteknolojinin yeni bir alan olmasına ve nanoyapılı malzemelerin insan, diğer canlılar ve çevre üzerindeki etkileri henüz tam olarak bilinmemesine rağmen, hava ve suda asılı bulunan nano taneciklerin gelecekte büyük bir sorun teşkil edebileceğini beklemek hayalcilik olmayacaktır (Derfus, 2004). Bu nedenle, nanoyapılı ince filmlerin üretimi oldukça önem kazanmaktadır.

#### **II.IV. MİKRO VE MEZO GÖZENEKLİ YARI İLETKEN İNCE FİLMER, SOL-GEL YÖNTEMİ**

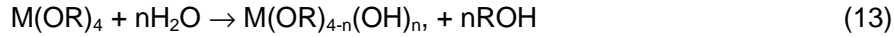
İnce filmler, nano tanecikli kristalitlerin süreklilik gösterdikleri ve kimyasal tepkimelerin gerçekleşebileceği mezo ve mikro gözenekli yapıya sahip iki boyutta makro, kalınlık ekseninde ise nano ve mikro ölçekli filmlerdir. İnce filmler mekanik dayanımları çok az olduğu için genellikle cam, silikon, seramik gibi taşıyıcı bir yüzeye kaplanarak kullanılmaktadır. Diğer yandan, ince filmlerin birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri kaplandıkları taşıyıcı yüzeye yeni özellikler kazandırmaktadır. Bu şekilde üretilmiş optik filtreler, iletken cam yüzeyler, sensörler mevcuttur. İnce filmlerin üretilmesi için kimyasal ve fiziksel yığıma yöntemleri yaygın olarak



kullanılmaktadır. Ancak yüksek vakum, elektron, magnetron, radyo dalgaları gibi oldukça pahalı uyarım yöntemleri ve ekipman gerektirdiğinden fiziksel ve kimyasal yığıma yöntemleri günlük hayatta geniş alanlarda kullanılabilecek cam ve seramik gibi büyük ve geniş taşıyıcı yüzeylerin kaplanması için uygun değildir. Geniş ve büyük yüzeylerin yarı iletken metal oksitlerle kaplanması için sol-gel yöntemi oldukça uygun bir yöntemdir. Literatürde sol-gel sentezi ile ilgili oldukça detaylı bilgi mevcuttur.

Sol-gel yöntem, ile metal oksitlerin üretiminde en sık kullanılan yöntem metal alkoksitlerin hidroliz ve kondensasyon tepkimeleri sonucunda elde edilen nano yapıları gel kolloidal çözeltilerinin kalsinasyonudur. Metal alkoksitler, bir metal (M) atomuna bağlı alkol moleküllerinden oluşmaktadır ve sol-gel sentezinde yoğun olarak kullanılan malzemelerdir. Sol-gel sentezinde en sık kullanılan metal alkoksitler söz konusu metallerin etil, propil ve bütül alkoksitleridir.

Sol-gel sentezi oldukça karmaşık bir tepkime sistemine sahip olup, henüz aydınlatılmamış birçok aşaması bulunmaktadır. Sol-gel yöntemi ile metal oksit üretiminde izlenen ilk temel aşama metal alkoksit çözeltisinin su ile hidroliz tepkimesidir (13). Bu tepkime sırasında, metal atomuna bağlı alkol molekülleri tepkimenin hızına bağlı olarak kısmen veya tamamen su ile yer değiştirerek açığa çıkmaktadır.

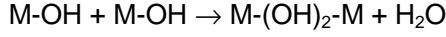


Hidroliz tepkimesi, kondensasyon (14 ve 15) tepkimesi ile birlikte eş anlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, tam olarak hidrolize olmamış metal alkoksi ara bileşikleri ( $n > 1$ ) polimerik zincirler oluşturmakta, ancak kondensasyon tepkimesi ile oluşan polimerik yapıda alkoksi gruplarının hidrolizi kütle transferi ile sınırlandırıldığından tepkime hızı giderek yavaşlamaktadır. Kondensasyon tepkimesi alkolün doğrudan açığa çıkması (14) ve suyun açığa çıktığı dehidrasyon kondensasyon tepkimesi (*oxolasyon*) (15) ile birlikte olmakta ve metal oksit yapı kondensasyon tepkimeleri sonucunda üretilmektedir.



Yukarıdaki tepkimelere ek olarak birçok yan tepkimenin gerçekleştiği de bilinmektedir. Yan tepkimelerin en önemli olanları iki hidroksi-metal grubunun tepkimesi (*olasyon*) ile gerçekleşir (16 ve 17).



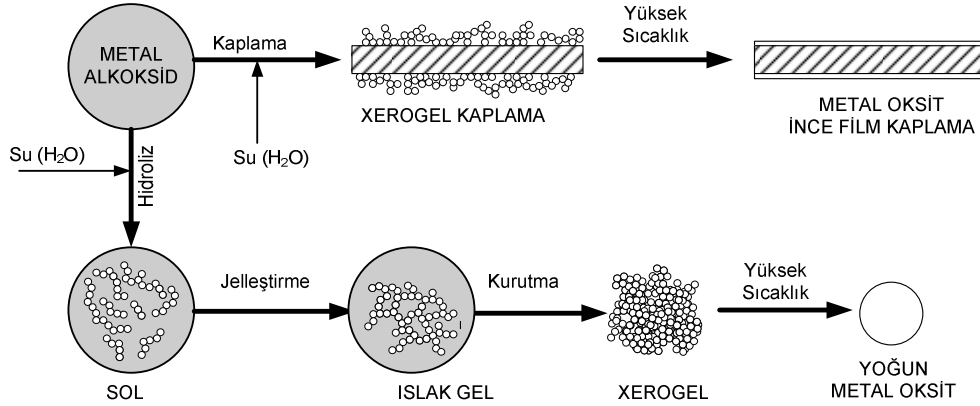


(17)

Kütle transferi tarafından kısıtlanan hidroliz tepkimesi, katalitik olarak hızlandırılarak kondensasyon tepkimesi ile dengeli bir polimerizasyon sürdürülebilir. Bu amaçla, asidik katalizörlerin (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v.b.) kullanımı bazik (NH<sub>4</sub> vb.) katalizörlere göre daha yaygındır. Bu nedenle, hidroliz tepkimesinin tamamlanması için asit katalizörler ve tepkime stokiyometrisinden daha fazla su kullanılabilir. Diğer yandan olasyon tepkimelerinin (16 ve 17) reaksiyon hızları da kondensasyon tepkimesi ile kıyaslanabilir ölçüde yakın olduğundan asit katalizörler kullanılarak hazırlanan sol-gel örneklerinde elde edilen gel ve üç boyutlu kristal yapısı ve, dolayısı ile, üretilen örneğin fotokatalitik etkinliğinde kondensasyon, oxolasyon ve olasyon tepkimelerinin birbirlerine göreceli hızları belirleyici olmaktadır. Yukarıda verilen tepkime sistemi dikkatle incelendiğinde, başlangıçta karışıma katılan su miktarının tepkimelerin göreceli hızları üzerinde oldukça etkin olduğu görülmektedir. Başlangıç karışımında suyun çok az bulunduğu ve kontrollü bir şekilde beslendiği koşullarda tepkime sistemi alkoksit(ler) tarafından belirlenmekte ve sistemde öncelikli olarak kondensasyon ve oxolasyon tepkimelerinin gerçekleşmesiyle Ti-O-Ti zincirlerinde titanyum koordinasyon sayısının 4 olması nedeniyle sıkışık düzende üç boyutlu kristalit yapıları oluşmaktadır. Başlangıç karışımında stokiyometrik oranda su bulunduğu koşullarda ise tepkimeler sistemi başlıca hidroliz tepkimesi tarafından belirlenmekte ve oxolasyon tepkimesi oldukça düşük düzeyde gerçekleşerek Ti(OH)<sub>4</sub> türevlerinin üretilmesi ön plana çıkmaktadır. Ayrıca, stokiyometrik orana göreceli olarak çok fazla miktarda su bulunan reçetelerde oxolasyon tepkimesi çok yüksek düzeyde gerçekleştiği için istenilen Ti-O-Ti türevlerinin üretilmesi baskılanmakta ve Ti-OH türevleri gevşek ve üç boyutlu olmayan, düşük yoğunluklu gel fazları elde edilmektedir. Ayrıca ortamda suyun çok yüksek olması solvasyon yoluyla aktif Ti(OH)<sub>4</sub>O<sup>+</sup>H<sub>2</sub> türevlerinin oluşması ve olasyon tepkimeleriyle (16 ve 17) yüksek yoğunluklu Ti-O-Ti zincirinin oluşması da diğer bir mekanizmadır. Sonuç olarak, titanyum dioksit nano taneciklerinin sol-gel yöntemi ile üretilmesinde, üretilen ürünün kristal yapısında ve fotokatalitik etkinliğinde sentez sırasında kullanılan suyun önemi çok büyüktür.

Sol-Gel sentezi sonucunda üretilen toz ürünler yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahiptir. Ancak, özellikle titanyum dioksit üretimi için geliştirilen sol-gel reçeteleri sonucunda gözeneksiz, camsı yapılar olduğu literatürde yaygın olarak bilinen bir durumdur (Que, 2001; Gan, 2007; Gandhe, 2005). Bu tür yüzeyler genellikle kalsinasyon işlemi sırasında kristalizasyon için gerekli olan sıcaklığın sinterlenme sıcaklığının üzerinde olması nedeniyle camsı bir görünümde, tamamen şeffaf, gözeneksiz ve yüzey alanı çok düşük filmlerdir. Optik ve sensör uygulamaları gibi elektronik uygulamalar için mükemmel özellikler göstermelerine rağmen fotokatalitik aktivite göstermezler. Sol- gel tekniği ile üretilen titanyum dioksit ince

filmlerinde mikro ve mezo gözeneklilik kazandırılması fotokatalitik etkinlik açısından son derece önemlidir. Bu amaçla CMC, PEG, poli etilen oksit gibi suda çözünen düşük molekül ağırlığına sahip polimerik maddeler (Soawane, 2004; Guillard, 2004; Ostomel, 2004) büyük biyolojik molekül ve yapılar (Sun, 2004; Davis, 1997; Wong, 2002), hatta plastik nanokürecikler (Chang, 2008) kullanılmıştır. Bu çalışmaların bazıları sadece mezo gözenekli silika sentezinde uygulanmış olup benzeri yöntemlerle mezo gözenekli  $TiO_2$  ince filmleri de sol-gel sentezi ile üretilebilir.



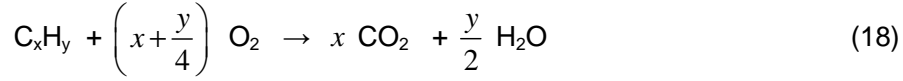
Şekil 2.7. Sol-gel yöntemi ile ince filmlerin üretimi.

Yarı iletken metal oksitlerin nano yapıları taneciklerinden oluşan ince filmlerinin son ürüne dönüşebilmesi için birçok fiziksel ve kimyasal özelliğe bir arada sahip olması gerekmektedir. Özellikle hijyenik seramik ve cam ürünlerinde, estetik özelliklerin de göz önüne alınması gerekmektedir. Hijyenik seramik ve cam ürünlerde uygulanacak olan yarı iletken tabakanın renk, optik kırılma, ışık geçirgenliği tasarlanabilir olmalı, renk ve parlaklık değişikliğine yol açmamalıdır. Seramik ve cam yüzeylere uygulanacak olan yarı iletken kaplamaların yüzeye tam yapışması sağlanmalı ve yüzeyden soyulma, dökülme, erozyon etkileri, sürtünme mukavemeti gibi özellikleri optimize edilmelidir. Ancak, fotokatalitik verimin yükseltilmesi daha fazla gözeneklilik ve yüzey alanı gerektirdiğinden üretilen yarı iletken kaplamaların görünüşleri mat, yapışma mukavemetleri ise düşük olmaktadır. Ayrıca, yarı iletken filmin şeffaflığı optik soğurma ve ışığın dalga boyu ile ilişkili olduğundan, üretilen şeffaf yarı iletken filmlerin fotokatalitik verimleri de düşük olmaktadır. Bu nedenle farklı morfolojiye sahip yarı iletkenlerin üretilebilmesi için çalışmalar sürmektedir. Bu amaçla, farklı morfolojilere sahip titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), kalay oksit ( $SnO_2$ ) ve çinko oksit ( $ZnO$ ) yarı iletken filmlerinin sol-gel yöntemi ile üretilmesi sırasında üretim parametrelerinin incelenmesi gerekmektedir. Sol-gel yöntemi ile yarı iletken metal oksitlerin üretilmesinde izlenen temel yöntemler metal alkoksitlerinin su ile hidrasyonu, kondensasyonu ve yaşlandırma

aşamalarından geçirildikten sonra oksijen atmosferi altında kurutma ve kalsinasyonu prensibine dayanmaktadır (Schwartz, 1995; Brinker, 1992). Sol-gel yöntemi ile metal oksitlerin üretilmesindeki her aşama, son ürünün morfolojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyici olmakla birlikte kalsinasyon adımı son ürünün kristal yapısını, gözenekliliğini ve yüzey alanını belirlemede daha etkilidir (Brinker, 1992; Uhlmann, 1997).

## II.V. FOTOKATALİTİK TEPKİMELER

Yukarıda mekanizmaları, sentez yöntemleri ve verimliği tartışılan fotokatalitik malzemeler ile birçok redoks tepkimesi gerçekleştirilebilir. Fotonlarla uyarılan yarı iletken yüzeyi tarafından üretilen süperoksijen ( $\cdot O_2^-$ ), hidroksi ( $\cdot OH$ ), ve peroksi ( $\cdot OH_2$ ) radikalleri bir çok indirgeme ve yükseltgeme (redoks) tepkimesini başlatabilir. Bu amaçla, özellikle suda bulunan hidrokarbonların ve kirleticilerin giderilmesine yönelik birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalar gruplandırıldığında, fenol ve nitrofenol gibi aromatikler (Chiou, 2008; Cheng, 1995; Sonowane, 2006; Sun, 2003; Tsai, 1997), klorlu aromatik bileşikler (Bandara, 2007; Graudon, 2005; Tseng, 1991), klorlu alkanlar (Hsiao, 1983), tekstil boyar maddeleri (Bandara, 2007; Arabatsiz, 2003; Curri, 2003; Garcia, 2003; Sivakumar, 2000; Yogi, 2008; Zhang, 1998), organik asitler ve alkoller (Jiang, 2004; Yang, 2008), oestriol ve türevleri (Coleman, 2005) gibi birçok organik kirleticinin fotokatalizörlerle oldukça etkin bir biçimde parçalanmasının sağlandığı görülmektedir. Yine benzer şekilde, havadaki kirletici gazların parçalanması ve toplam oksidasyonu amacıyla benzen, toluen ve dikloro etilen (Wang, 2000), asetaldehit, amonyak ve hidrojen sülfür (Sopyan, 2007) fotokatalitik yöntemler kullanılarak giderilebilmektedir. Ayrıca hidrojen üretimi için suyun parçalanması da gelecekte hidrojen üretiminde kullanılabilecektir (Cunningham, 1981; Jaeger, 1979; Nam, 2007; Ni, 2007). Organik bileşiklerin degradasyonu serbest radikal zincir tepkimeleri olup birçok basamaktan oluşmaktadır. Literatürde yer alan birçok çalışma, başlangıç maddesinin fotokatalitik parçalanması üzerinde yoğunlaşmıştır. Dolayısı ile, birçok tepkime basamağından geçerek karbon dioksit ve suya parçalanmış organik maddelerin fotokatalitik tepkimeleri daha dikkatle araştırılmalıdır. Organik kirleticilerin tam olarak giderilebilmesi ancak karbon dioksit ve suya dönüşmesi yani mineralizasyonu ile mümkün olabileceğinden fotokatalitik tepkimeler, reaktifler dışında tepkime ürünleri açısından da araştırılmalıdır. Bu konuda literatürde oldukça az bilgi yer almaktadır (Huang 1995; Rao 2003). Organik bileşiklerin mineralizasyon kinetikleri yüksek sıcaklıkta oksidasyon mekanizmaları ile de ilgili olduğundan bu konuda yapılacak kapsamlı çalışmalar yanma ve degradasyon kinetiği hakkında önemli bilgiler vermektedir (Santos, 2005).



Mikroorganizmaların fotokatalitik yöntemlerle inaktivasyonu da yine fotokatalitik yolla uyarılan serbest radikallerin mikroorganizma ile etkileşimi prensibine dayanmaktadır (Dunlop, 2002; Sunada, 2003). Mikroorganizmaların fotokatalitik yolla etkisizleştirilmesi konusunda literatürde yer alan çalışmalarda farklı mekanizmalar yer almaktadır (Maness, 1999). Bu çalışmalar sistematik bir şekilde incelendiğinde, mikroorganizmaların fotokatalitik yolla etkisizleştirilmesinde hücre zarının ve sitoplazmik membranın delinmesi (Saito, 1992; Huang, 2000; Amezaga, 2003; Kuhn, 2003; Sunada, 1998; Sunada, 2003; Kikuchi, 1997), hidroksi radikallerinin hücre içerisine difüzyonu ve hücre içerisinde meydana gelen oksidasyon tepkimeleri (Amezaga, 2002); hücre solunumunun engellenmesi (Matsunaga, 1985), hücre bölünmesinin biyokimyasal nedenlerle engellenmesi (Koizumi, 2002) ve enzimlerin aktivitesinin kaybolması (Dagan, 1993) mekanizmaları ile açıklandığı görülmektedir. Mikroorganizmaların fotokimyasal yöntemlerle etkisizleştirilmesinde bu kadar farklı mekanizmaların ön görülmesinin sentetik yöntemlerle üretilen yarı iletken malzemelerin morfolojik, fiziksel ve kimyasal farklılığı ile mikroorganizmaların karmaşık yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Paladyum ile dopinglenmiş titanyum dioksit (Pd/TiO<sub>2</sub>) ve kalay oksit (Pd/SnO<sub>2</sub>) fotokatalizörlerinden üretilmiş ince filmler üzerinde ise *E. coli*, *S. aureus*, *S. cerevisia*, ve *A. niger* sporlarının etkisizleştirilmesi konusunda daha önce yapmış olduğumuz çalışmalarda ise %1 oranında paladyum ile dopinglenen TiO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik verimi önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir (Erkan, 2005; Erkan, 2006). Yine aynı çalışma kapsamında gerçekleştirilen 300 nm kalınlığında ince filmlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu sonucunda paladyumun özellikle TiO<sub>2</sub> üzerinde iyonik olarak tamamen yayıldığı ve titanyum dioksit yapısında yer alan oksijenle bağ yaptığı tespit edilmiştir. Biyolojik aktivite test sonuçlarına göre katalizör aktivitesi Pd/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Pd/SnO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> şeklinde gözlenmiş ve inaktivasyon hızının hücre duvarı yapısı ve kalınlığı ile uyumlu olarak *E. coli* > *S. aureus* > *S. cerevisiae* > *A. niger* spores olmak üzere değiştiği görülmüştür (Erkan, 2006).

### III. YÖNTEM VE MATERYAL

Proje kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar; yüzey hazırlama, sentez çalışmaları, yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve yüzey karakterizasyonu şeklinde gruplandırılabilir. Deneysel çalışmalarda sol-gel tekniği ile geliştirilen sentez yöntemleri oldukça çeşitli olup metal prekürsörlerine ve sentezlenen sol çözeltisinin hedeflenen özelliklerine göre değişiklik gösterdiği için ayrı ayrı verilmiştir. Bu çalışmada sentez çalışmaları:

- 1- Saf titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ve metal dopingli titanyum dioksit koloidal çözeltilerinin hazırlanması,
- 2- Saf kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve metal dopingli kalay oksit koloidal çözeltilerinin hazırlanması,
- 3- Titanyum dioksit-kalay oksit ( $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ) ikili oksitlerin koloidal çözeltilerinin hazırlanması,
- 4- Gözenekli titanyum dioksit ince filmlerin silika kolloitleri, nanoyapılı inorganik ve biyolojik kalıplar kullanılarak sentezi şeklinde sunulmuştur.

#### III.I. YÜZEY HAZIRLAMA

Sol-gel yöntemi ile sentezlenen çözeltilerin cam ve kuvars plakalar üzerine kaplanmasından önce yüzeylerin temizlenmesi ve sol-gel çözeltisi tarafından ıslanabilir hale getirilmesi gerekmektedir. Bu konuda literatürde yer alan çalışmalarda konsantre NaOH çözeltisi ile temizleme yöntemi kullanılmaktadır. Proje kapsamında kullanılan Pyrex cam ve kuvars plakalar non-iyonik yüzey aktif maddelerin ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin yüzeyde kalıntı bırakmamasının sağlanması ve özellikle sodyum ( $\text{Na}^+$ ) iyonlarının fotokatalitik etkinlik üzerinde olumsuz etkileri bilindiği için cam temizleme yönteminde değişiklikler yapılmıştır. 25 mm x 75 mm x 1 mm boyutunda Pyrex cam ve kuvars plakalar, saf su ve 1.0 N KOH çözeltisi, etil alkol ve kloroform kullanılarak temizlenmiştir. Bu amaçla kaplama öncesi cam plakalar 1.0 N KOH çözeltisinde 6 saat bekletildikten sonra saf su ile durulanmış ve 1:1 olarak hazırlanmış ethanol-kloroform çözeltisinde 10 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra, 10 dakika da saf suyun içinde ultrasonik banyoda tutulan cam plakalar saf su ile durulanmış ve 120 °C lik fırında gece boyunca kurutularak kaplama için hazır hale gelmişlerdir.

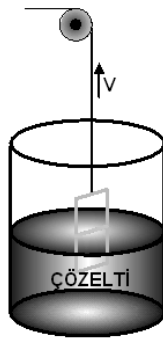
### III.II. SOL-GEL SENTEZ ÇALIŞMALARI

#### III.II.I. TiO<sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİSİNİN SENTEZİ VE İNCE FİMLERİN HAZIRLANMASI

Titanyum dioksit ince filmleri için sol-gel çözeltisi için önce 8.6 ml tetra-n-butil titanat (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti), 119.5 ml etil alkol içinde çözülmüş ve oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltinin pH değeri 3.5 oluncaya kadar HNO<sub>3</sub> çözeltisi eklenmiştir. Çözelti karıştırılırken, büret yardımıyla 1.35 ml saf su çok yavaş bir şekilde eklenerek hidroliz tepkimesi gerçekleştirilmiştir. (Elde edilen alkoksit çözeltisinin kompozisyonu mol bazında şu şekildedir; C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O = 1:82:3) Hidroliz reaksiyonunun tamamlanması için çözelti 4 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir.

Sol-gel yöntemi ile kolloidal çözelti elde edildikten sonra, daha önceden temizlenmiş cam örnekler 5 tabaka halinde kaplanarak uygulanmıştır. Bu amaçla daldırma yöntemi ile kaplama cihazına yerleştirilen örnekler 5 cm/dakika hız ile kolloidal çözeltiden çekilerek kaplanmış ve daha sonra 120°C'lik etüvde 20 dakika süreyle kurutulmuştur. Bu işlem bir tabakanın kaplanma işlemi olup ardışık olarak her cam 5 kez kaplanarak 5 kat kaplama elde edilmiştir. Kaplama işlemi bittikten sonra da, cam plakalar hava akışlı seramik bir tüp içerisinde;

- 250°C ve 400°C olmak üzere iki farklı sıcaklık ve
- 15, 30 ve 45 dakika olmak üzere üç farklı sürede ile kalsine edilmiştir.



Şekil 3.1. Daldırma yöntemi ile kaplama düzeneği.

### III.II.II. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİSİNİN SENTEZİ VE İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI

Silika (SiO<sub>2</sub>)- TiO<sub>2</sub> gözenekli filmleri için sol-gel çözeltisi için 2 ml TTIP (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti) ve 2 ml TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si), 50 ml isopropil alkolün içinde çözülmüş ve oda sıcaklığında, 20 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti karıştırken, büretle, çözeltiliye 1.5 saatte 15 ml saf su eklenmiştir. Bu yöntemle, saf TiO<sub>2</sub> çözeltisine göre daha yoğun ve kıvamlı bir sol-jel çözeltisi elde edilmiştir. Sentezlenen çözelti aynı şekilde 3 kat olacak şekilde daldırma yöntemi ile önceden temizlenmiş cam plakalara 3 kat kaplanmış ve her bir kaplama arasında 120°C'lik etüvde cam plakalar 20 dakika bekletilerek kurutulmuştur. Kaplama işlemi bittikten sonra cam plakalar 2 saatte oda sıcaklığından 400°C'ye çıkacak ve 1 saat 400°C'de kalacak şekilde kalsine edilmiştir.

Ayrıca Ludox (ticari silika SiO<sub>2</sub> kolloidal çözeltisi) ile SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel çözeltileri de hazırlanmıştır. Bu örneklerin sentezinde 5 ml titanyum tetraisopropoksit (TTIP) (Cat:20,527-3 Aldirich), 0,7 ml HNO<sub>3</sub> ilave edilmiş, 200 ml deiyonize su içinde çözülmüş ve 800°C'de 30 dakika karıştırılmıştır. Sonuçta elde edilen çözelti karıştırılırken, çözeltiliye SiO<sub>2</sub>/TTIP oranını değiştirmek için farklı miktarlarda (12,8, 6,4, 3,2 ml) kolloidal silika çözeltisi Ludox SM-30 (Cat:420794 Sigma-Aldirich) ilave edilmiştir. Elde edilen sol-gel çözeltisine hacimce %10'u olacak şekilde yüksek molekül ağırlığına sahip etilen oksit polimeri olan PEG-4000 ilave edilmiştir. Sol-gel elde edildikten sonra, 5 kat olacak şekilde kaplama yapılmıştır. Bu kaplamalar yapılırken, her bir kaplama arasında 120°C'lik etüvde cam plakalar 15 dakika bekletilmiştir. Kaplama işlemi bittikten sonra da, cam plakalar, 500°C'de 30 dakika kalsine edilmiştir.

### III.II.III. SnO<sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİLERİNİN SENTEZİ VE İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI

Kalay oksit ince filmleri için sol-gel çözeltisi için önce 13.024 gram stannic chloride (SnCl<sub>4</sub>), 192.4 ml ethanolün içinde çözülmüştür ve 80°C'de 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti karıştırken, çözeltiliye, büret yardımıyla, 2.7 ml saf su eklenmiştir. (Sonuçta elde edilen çözeltinin kompozisyonu mol bazında şu şekildedir; SnCl<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O = 1:66:3) Hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için çözeltiyi 24 saat karıştırdıktan sonra SnO<sub>2</sub> solü elde edilmiştir.

Sol-gel elde edildikten sonra, 5 kat olacak şekilde kaplama yapılmıştır. Bu kaplamalar yapılırken, her bir kaplama arasında 120°C'lik etüvde cam plakalar 20 dakika bekletilmiştir. Kaplama işlemi bittikten sonra da, cam plakalar, kalsinasyon sıcaklığı 500 °C ve kalsinasyon süresi 15 dakika olacak şekilde kalsine edilmiştir.



### III.II.IV. METAL DOPİNGLİ TiO<sub>2</sub> KOLLOİDAL ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Titanyum dioksit ve kalay oksit örnekler üzerinde altın(Au), paladyum (Pd), gümüş (Ag), demir (Fe) ve prasedmium (Pr) metalleri ile dopingleme işlemi yapılmıştır. Bu amaçla farklı metal prekürsörleri sol-gel ile kolloidan çözelti hazırlama işlemi sırasında doğrudan çözeltilere katılarak gerçekleştirilmiştir. Metal dopingleyicilerin farklı prekürsörleri olması ve farklı yöntemleri gerektirdiğinden ayrı ayrı verilmesi uygun görülmüştür.

#### 1) Au/TiO<sub>2</sub> ve Au/SnO<sub>2</sub> Örneklerinin Hazırlanması:

4.8ml aurik asit (AuHCl<sub>4</sub>) 195.2ml suda çözülerek 80°C'ye kadar karıştırarak ısıtılmış ve çözeltilere 0,75 ml sodyum sitrat çözeltisi eklenerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözelti 80°C'de 10 dakika daha karıştırılmış ve karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

#### 2) Pr/TiO<sub>2</sub> ve Pr/SnO<sub>2</sub> Örneklerinin Hazırlanması

TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam TiO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar Pr eklenmiştir. Pr prekürsörü olarak praseodymium (III) acetyl-acetone hydrate kullanılmıştır. Buna göre; 0.03996 gr praseodymium (III) acetyl-acetone hydrate, ethanolün içinde çözülmüş ve TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek TiO<sub>2</sub> + %1 Pr çözeltisi hazırlanmıştır.

SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam SnO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar Pr eklenmiştir. Pr prekürsörü olarak praseodymium (III) acetyl-acetone hydrate kullanılmıştır. Buna göre; 0.07536 gr praseodymium (III) acetyl-acetone hydrate, ethanolün içinde çözülmüş ve SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek SnO<sub>2</sub> + %1 Pr çözeltisi hazırlanmıştır.

#### 3) Pd/TiO<sub>2</sub> ve Pd/SnO<sub>2</sub> Örneklerinin Hazırlanması

TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam TiO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar PdO eklenmiştir. Pd prekürsörü olarak palladium-acetate kullanılmıştır. Buna göre; 0.07319 gr Pd-acetate, ethanolün içinde çözülmüş ve TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek TiO<sub>2</sub> + %1 Pd çözeltisi hazırlanmış ve daldırma yöntemi ile cam örneklerle kaplanmıştır.

SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam SnO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar PdO eklenmiştir. Pd prekürsörü olarak palladium-acetate kullanılmıştır. Buna göre; 0.1382 gr Pd-acetate, ethanolün içinde çözülmüş ve SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek SnO<sub>2</sub>+ %1 Pd çözeltisi hazırlanmıştır.

#### 4) Ag/TiO<sub>2</sub> ve Ag/SnO<sub>2</sub> Örneklerinin Hazırlanması

TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam TiO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar AgNO<sub>3</sub> eklenmiştir. Ag prekürsörü olarak gümüş-nitrat kullanılmıştır. Buna göre; 0.03996 gr gümüş-nitrat, ethanolün içinde çözülmüş ve TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek TiO<sub>2</sub> + %1 Ag çözeltisi hazırlanmış ve daldırma yöntemi ile cam örnekler kaplanmıştır.

SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam SnO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar AgNO<sub>3</sub> eklenmiştir. Ag prekürsörü olarak gümüş-nitrat kullanılmıştır. Buna göre; 0.07536 gr gümüş-nitrat, ethanolün içinde çözülmüş ve SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek SnO<sub>2</sub> + %1 Ag çözeltisi hazırlanmıştır.

#### 5) Fe/TiO<sub>2</sub> ve Fe/SnO<sub>2</sub> Örneklerinin Hazırlanması

TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam TiO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar Fe<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> eklenmiştir. Fe prekürsörü olarak demir-nitrat kullanılmıştır. Buna göre; 0.03996 gr demir-nitrat, ethanolün içinde çözülmüş ve TiO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek TiO<sub>2</sub> + %1 Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem aynen izlenmiş olup, çözeltinin içindeki toplam SnO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça %1'i kadar Fe<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> eklenmiştir. Fe prekürsörü olarak demir-nitrat kullanılmıştır. Buna göre; 0.07536 gr demir-nitrat, ethanolün içinde çözülmüş ve SnO<sub>2</sub> sol-gel yönteminde verilen yöntem izlenerek SnO<sub>2</sub> + %1 Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

### III.II.V. KARBON NANO TÜPLERİ KULLANARAK TiO<sub>2</sub> SENTEZİ

Sentez 0°C'de yapılacağı için su banyosu önceden bu sıcaklığa getirilmiştir. Çözeltiler 250 ml'lik plastik kaplarda hazırlanmış, çözeltiler hazırlanırken ekstra saf titanium tetraisopropoxide (TTIP, Aldrich), etanol, ve nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) başka bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Bunlara ek olarak hidroliz için distile su kullanılmıştır. Öncelikle 8.4 ml TTIP 20 ml etanol'e eklenmiş ve başka bir beherde 130 ml etanol, 0.24 ml HNO<sub>3</sub> ve 0.5 ml distile su karıştırılmıştır. Hazırlanan ikinci karışım, birinci karışıma damla damla eklenmiş ve ekleme sırasında sürekli olarak karıştırılmıştır. Ardından 30 dakika boyunca hazırlanan karışım su banyosunda 0°C'de bekletilmiş ve hidrolizin tamamlanmasının ardından TiO<sub>2</sub> çözeltisi elde edilmiştir.

TiO<sub>2</sub> çözeltisi kurutulup kalsine edildikten sonra gözenekli yapıda olması için içine CNT eklenmiştir. Ayrıca bu çözeltiye, CNT'nin yanması kolaylaşsın diye belli oranda Na, Fe veya Co tuzları eklenmiştir. Bu çözeltilerde, TiO<sub>2</sub>/CNT/metal oranı 70/29/1 olarak hazırlanmıştır. Gel çözeltisinin hidrolizi tamamlandıktan sonra CNT ve metal tuzu eklenmiştir.

Karışım ultrasonik banyoda 5 dakika karıştırıldıktan sonra kurutulması için 80 °C'lik etüve konmuş ve her saatte bir, karışım etüvden çıkartılıp ultrasonik banyoda tekrar karıştırılmıştır. Malzeme tamamen kuruyunca, havanda ezilerek toz malzeme elde edilmiştir. Bu işlemden sonra kalsinasyon adımına geçilmiştir. Bu aşamada, katalizörler 4 farklı koşulda kalsine edilmiştir: 400°C'de havasız koşulda 2 saat boyunca ve 400, 500, 570°C'de hava pompalanan koşullarda 2 saat boyunca.

### III.II.VI. ÖRNEK KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ikili karışımları, ve metal dopingli TiO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> kaplı cam örnekler, çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile test edilmiş, yüzey yapıları, gözeneklilik, yüzey alanı, yüzey morfolojileri, kristal özellikleri, ve fotokatalitik etkinlikleri ölçülerek en uygun yöntem belirlenmeye çalışılmıştır.

#### 1) Fotokatalitik Etkinliğin Leke Testleri ile Karakterizasyonu

Fotokatalitik etkinlik organik boyar maddelerin ışık altında degradasyonu ile test edilmektedir. Literatürde bu testlerin tamamı kalitatif yapılmakta ve belirli bir sürenin sonunda lekenin durumunun görsel olarak kontrolüne dayanmaktadır. Bu çalışmada fotokatalitik etkinlik testleri ayrıca kantitatif olarak da gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik etkinliğin leke testleri ile karakterizasyonu kalitatif bir yöntem olarak kullanılmıştır. Bu testlerde 6 µL hacminde 20 mg/litre metilen mavisi (MB) çözeltisi, 6 µL hacminde 10g/litre metil oranj (MO) çözeltisi, 6 µL hacminde kırmızı şarap cam yüzeylere leke bırakmak amacıyla damlatılmış ve oda sıcaklığında karanlıkta kurutulmuştur. Leke uygulanmış cam plakalar 300 W/m<sup>2</sup> şiddetinde gün ışığına eşdeğer suni ışık altında (Atlas CPS, Xe 1000W) 24, 48, ve 72 saat süreyle bekletilmiş ve lekelerdeki renk değişikliği karanlıkta bekletilen örneklerle kıyaslanarak kalitatif olarak ölçülmüştür. Kantitatif testlerin yapılabilmesi için farklı derişimlerde MB çözeltileri test edilecek örnekle aynı kalınlıkta ve aynı reçete kullanılarak kaplanmış cam örnekleri üzerine damlatılarak karanlıkta kurutulmuştur. Bu örneklerin yayıldığı alan (mm<sub>2</sub>) ölçülerek birim alandaki MB miktarı ilk derişim, damla hacmi ve alan yardımıyla hesaplanmıştır. Farklı derişimlerdeki MB lekelerinin UV-Vis spektrofotometresinde 654 nm dalgaboyunda absorbands değerleri kalibre edilerek derişimin zamana göre derişiminin ölçülebilmesi için bilgi oluşturulmuştur. Kantitatif testlerde örnek yüzeyine damlatılan hacmi, derişimi ve yayıldığı alan bilinen metilen mavisinin ışık altındaki degradasyonu zamana göre yine aynı dalga boyunda (654nm) ölçülmüş ve kalibrasyon bilgisinin yardımı ile dönüştürme yüzdesi (%X) ya da ilk derişime oranı (C<sub>ME</sub>/C<sub>ME</sub><sup>0</sup>) şeklinde değerlendirilmiştir.

## 2) Fotokatalitik Etkinliğin Antimikrobiyal Aktivite Testleri ile Ölçümü

Leke testiyle fotokatalitik aktivite test edildikten sonra, aynı şekilde hazırlanmış cam plakalarda antibakteriyel aktivite testi yapılmıştır. Bunun için *E.coli* kültürü kullanılmıştır.

Antibakteriyel özellik analizi için, öncelikli olarak, agar, peptone ve LB (Luria-Bertani) broth hazırlanmıştır.

Agar hazırlanması: 750 ml agar hazırlamak için 7.5 gr tryptone, 3.75 gr bira mayası özütü, 7.5 gr NaCl ve 11.25 gr agar-agar hochrein karıştırılıp 750 ml'ye tamamlanacak şekilde saf su eklenmiştir. Çözeltinin karışması için yarım saate yakın bir süre karıştırılmış, aynı zamanda, donmaması için ısıtılmıştır.

Peptone hazırlanması: 700 ml %0.1'lik peptone çözeltisi için 0.7 gr peptone, 700 ml su ile karıştırılmıştır.

LB broth hazırlanması: Normal şartlarda 25 ml LB broth hazırlamak yeterli iken bakteri ekiminde bir problem olmasını göz önünde bulundurarak yedek LB broth hazırlanmıştır. 50 ml LB broth için 0.5 gr tryptone, 0.25 gr bira mayası özütü ve 0.5 gr NaCl karıştırılıp üstüne 50 ml'yi tamamlayacak şekilde saf su eklenmiştir.

Hazırlanan bütün malzemeler otoklavda sterilize edildikten sonra sıcak olan agar, steril kabinde, 20-25 ml ayarlanacak şekilde petrilere boşaltılmıştır. 25'er ml olarak ikiye ayrılan LB broth'lardan birine göze ile *E.coli* ekimi yapılmış ve LB broth kabı 35°C ve 195 rpm'e ayarlanmış inkübatörde gece boyunca (16 saate yakın bir süre) tutulmuştur. Daha sonra, her bir örnek için bir tane olacak şekilde eppendorflara 1.5-2 ml civarında LB broth'lardan eklenip, 10.000 rpm'de 5 dakika sentrifüj edilmiştir. Üstte kalan sıvı (supernatant fluid) atılıp yerine 1 ml %0.1'lik peptone eklenmiştir. Elde edilen sıvı cam plaka örneklerinin üstüne dökülmüştür ve cam plakalar 1 saat ışık kaynağı altında, aynı özellikteki cam plakalarda kontrol amacıyla 1 saat karanlıkta bekletildikten sonra, içinden alınan 1 ml sıvı, 9 ml olarak test tüplerine boşaltılan %0.1'lik peptone'a eklenmiştir. Bu şekilde, aktarımla beşinci test tüpüne kadar devam etmiştir (10<sup>6</sup> seyreltme oranı). Beşinci test tüpünden 200 µl alınıp agarın üstüne yayılmıştır. Kontrol amacıyla bir örnek için iki agara yayım yapılmıştır ve bir tane agara da örneğin kendisi konmuştur. Bu işlemlerden sonra, 35°C'ye ayarlanmış inkübatörde, ertesi gün sayım yapılması için, agarların olduğu petri kapları gece boyunca bekletilmiştir. Etkinlik canlı koloni sayımı ile hesaplanmıştır.

## 3) Yüzey Alanı Ölçümleri

Elde edilen ince filmlerin yüzey alanları BET (azot adsorpsiyonu) yöntemi ile incelenmek üzere birkaç ölçüm gerçekleştirilmiş ancak istenilen hassasiyet elde edilememiştir. Bunun en önemli nedeni 2,5x5 cm büyüklüğündeki cam örneklerin her iki yüzüne daldırma yöntemi ile 5 kat uygulanan kaplamanın miktarının oldukça az olması ve

örnek ağırlığının kaplama malzemesi ve cam altlıktan oluşması nedeniyle BET ölçüm sistemine sağlıklı örnek yoğunluğu ölçümünün yapılamamasıdır. İotropik olmayan (yapısı homojen olmayan) malzemelerin yüzey alanının ve gözenekliliğinin ölçülebilmesi için özel BET teknikleri mevcuttur, ancak bu tekniklerin tamamında yüzey alanına dikkate değer oranda katkıda bulunan malzemenin (yani yarı iletken ince filmin) kütle içerisinde yine dikkate değer bir oranda bulunması gerekmektedir. Hazırlanan örneklerin gravimetrik analizleri sonucunda her bir cam örnek üzerinde 5-10 µg yarı iletken malzeme bulunduğu anlaşılmıştır. Literatürde yapılan araştırmalarda ise ince filmlerin yüzey alanlarının ölçümlerinin oldukça güç olduğu, yüzey akustik dalgaları, kuvars titreşim terazileri (QCM) ile araştırma ve deneme amaçlı çalışmalara rastlanmıştır. Bunun üzerine BET analizlerinden vazgeçilerek sıvı fazda soğurma ve Langmuir izotermi ile yüzey alanı ölçüm yöntemi benimsenmiştir. Literatürde oldukça sık kullanılan yöntem metilen mavisin adsorpsiyonudur. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile yüzey alanı ölçümlerinde sıvı fazla dengede olan metilen mavisi derişimi UV-Vis spektrometrisi ile ölçülmekte ve moleküler alan ve kaplama faktörü gibi bilgiler literatürde bulunmaktadır. Başlangıç ve denge konantrasyonları arasındaki farkın ölçülmesi prensibine dayanan bu yöntemde metilen mavisinin yüzeye Langmuir terorisine uygun bir kinetik ve denge ilişkisi ile adsorplandığı varsayılmaktadır.

$$\frac{C_E}{X/m} = \frac{1}{k X_m} + \frac{C_E}{X_m} \quad (19)$$

Yukarıdaki eşitlikte,  $C_E$  çözelti içerisinde kalan metilen mavisinin denge konantrasyonunu,  $X/m$  adsorplanan çözünen madde miktarının birim ince film alanına oranını,  $X_m$  ve  $k$  ise Lagmuir sabitlerini göstermektedir.  $C_E/(X/m)$  değerlerine karşılık  $C_E$  değerleri çizildiğinde doğrusal bir eğri elde edildiği takdirde yüzeyin metilen mavisi ile adsorpsiyonu Langmuir tek tabaka terorisine uygun olduğu kabul edilebilir. Bu doğrunun eğimi  $1/X_m$  değerini,  $y$  eksenini kestiği nokta ise  $1/k.x_m$  değerini vermektedir.  $X_m$  birim cam yüzeyi alanında adsorblanan metilen mavisi miktarını ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) belirtmektedir.  $A_{MB}$  metilen mavisin moleküler yüzey alanı ve  $L$  Avogadro sayısı olarak tanımlanırsa, ince filmin spesifik yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{cm}^2$ ) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$S = \frac{X_M A_{MB} L}{N} \quad (20)$$

$N$ , bu eşitlikte adsorpsiyon faktörünü temsil etmektedir. Metilen mavisi yüzeye bir ya da birden fazla fonksiyonel grupla birlikte bağlanabilmektedir. Literatürde metilen mavisi için

moleküler alan değeri  $1.2 \text{ nm}^2$ , adsorpsiyon faktörü ise 2 olarak kabul edilmektedir (İnel 2000). Deneylerde 20 ml, 2 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip metilen mavisi (Cat:457250 Merck) çözeltisi ve üç farklı alana ( $12, 21, 30 \text{ cm}^2$ ) sahip ince filmlerle kaplanmış cam örnek parçaları eşit hacimli beherler içerisine yerleştirilmiştir. Sabit sıcaklıkta ve karanlıkta ( $20^\circ\text{C}$ ) 72 saat süreyle Metilen Mavisi çözeltileri ile dengeye ulaştırıldıktan sonra alınan sıvı örneklerde metilen mavisi denge derişimi Thermo Electron Corporation (Nicolet Evolution 100) spektrofotometre ölçülmüş ve yüzey alanı hesaplamaları yapılmıştır.

#### IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sol-gel yöntemi ile sentezlenen  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  esaslı yarı iletken malzemeler ile yöntem bölümünde de belirtildiği gibi bir dizi deneysel çalışma yürütülmüştür. Bu bölümde, proje kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar, incelenen parametreler, karakterizasyon sonuçları ve sapatanan ürün özellikleri sistematik bir şekilde ele alınmıştır. Buna göre;

- 1- Katkısız  $TiO_2$  yarı iletken ince filmler üretilmiş, kalsinasyon ve sol-gel sentez koşulları incelenerek sentez koşullarının yüzey özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, bu bölümde sol-gel yöntemi ile sentezlenen saf  $TiO_2$  koloidal çözeltileri ile ikili karışımları ile kaplanan ince filmlerin yüzey özellikleri, fotokatalitik etkinlikleri ile ilgili bulgular sunulmuştur. Saf  $TiO_2$  örneklerinin yüzey özellikleri, ve gözenek yapıları ele alınmış ve yüzey alanının ve foto katalitik etkinliğin artırılabilmesi için  $SiO_2$  katkı  $TiO_2$  örnekleri ile ilgili sonuçlar tartışılmıştır.
- 2- Yarı iletken ince filmlerin fotokatalitik etkinliklerinin artırılması amacıyla yüzey alanı ve gözenekliliğin artırılması için bilinen yöntemler olan polimerik PEG,  $SiO_2$  ticari koloidal çözeltisi (LUDOX) kullanılmış ve bu katkıların yüzey alanı, gözeneklilik ve fotokatalitik aktivite üzerindeki etkileri tartışılmıştır.
- 3- Metal katkı  $TiO_2$  yarı iletken ince filmleri sentezlenmiş, Au, Ag, Pr, Pd ve Fe dopingleyicilerin fotokatalitik etkinlik ve yüzey yapısı üzerindeki etkileri tartışılmıştır.
- 4- Katkısız ve Au, Ag, Pr, Pd ve Fe metal katkı  $SnO_2$  yarı iletken ince filmler ve  $TiO_2$ - $SnO_2$  karışımları ile kaplanmış ince filmler üretilmiş ve örneklerin yüzey özellikleri, gözenek yapıları ve fotokatalitik etkinlikleri ele alınmıştır.
- 5- Son olarak, sentezlenen yarı iletken ince filmlerin fotokatalitik etkinliklerinin artırılması amacıyla yüzey alanı ve gözenekliliğin artırılması için karbon nanotüplerin ve bakteri hücrelerinin kalıp olarak kullanılması, ayrıca karbon nanotüplerin kristal özellikleri ve fotokatalitik aktivite üzerindeki etkileri sunulmuştur.

#### IV.I. $TiO_2$ İLE KAPLI CAM ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU

Sol-gel yöntemi ile elde edilen kolloid çözelti ile kaplanan yüzeyler kalsinasyon sıcaklığının yüzey özellikleri üzerindeki belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklar ve sürelerle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı koloidal gel ile kaplanmış yüzeylerde kristal yapısının olgunlaşması ve fotokatalitik yönden aktif kristal yapısı olduğu düşünülen anatas fazına geçişi belirleyen önemli bir faktördür. Literatürde de yer aldığı gibi, kalsinasyon sıcaklığındaki artışın rutil fazına geçişe neden olacağı ve geçiş sıcaklığının 500-600°C arasında olduğu bilinmektedir (Deng, 2002; Diebold 2003). Diğer yandan, kalsinasyon süresinin ve sıcaklığının yüzey düzensizlikleri ve serbest yüzey enerjisi üzerinde de etkisi çok önemlidir. Sol-gel koşullarında üretilen ve kurutulan örnekler

üzerindeki kristal defekt ve düzensizlikleri; kalsinasyon sıcaklığı artıka yüzeyin tekrar yapılanması (restructuring) ve gevşemesi (relaxation) nedeniyle azalacaktır. Dolayısı ile, daha yüksek sıcaklık ve daha uzun kalsinasyon süresi yüzey hidroksi (-OH) sayısını belirleyen önemli bir parametredir. Yüzey hidroksi iyonlarının derişiminin yüzeye ulaşan boşlukların ( $h^+$ ) tutuklanmasında ve, dolayısı ile, fotokatalitik etkinliği belirleyen en önemli parameterlerden biri olduğu bilinmektedir (Legrini, 1993; Hoffmann, 1995). Kalsinasyon süresinin yetersiz olduğu ve sıcaklığın da düşük olması durumunda ise kristalinite olumsuz etkilenecektir. Bu etkinin araştırılması için saf  $TiO_2$  kollodial jeli ile kaplanan ince film örnekleri 250°C ve 400°C sıcaklıkta olmak üzere 15, 30 ve 45 dakikalık sürelerle kalsine edilmiştir. Yüzeydeki -OH sayıları temas açısı ile kalitatif olarak ölçülmüş ve kalsinasyon süresi ve sıcaklığının yüzey hidrofilitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

#### **IV.I.I. $TiO_2$ İNCE FİLMERDE KALSİNASYON SICAKLIğI VE SÜRESİNİN YÜZEY YAPISI ÜZERİNDE ETKİSİ**

Elde edilen ince film örneklerinin yüzeyin temas açıları CAM (contact angle meter) kullanılarak ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri öncesinde yüzeylerin hidroksi iyonları tarafından doygun hale getirilmesi amacıyla örnekler 24 saat süreyle 23.5°C ve %65 nem koşulları altında bekletilerek yüzeyin sabit koşullar altında hidroksi iyonları ile dengeye gelmesi sağlanmıştır. Temas açısı ölçümlerinde, plaka yüzeyinin farklı noktalarına saf su (UP→ ultra pure) damlatılarak suyun yüzeyle yaptığı açı belirlenmiştir. 250°C ve 400°C sıcaklık ve 15, 30 ve 45 dakika olmak üzere üç farklı kalsinasyon süresi kullanılarak yapılmış kalsinasyon işleminin sonrasında elde edilen kaplamalara ait temas açısı ölçümleri Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Ölçümlerin kalitesi ve alınan verinin temsili olması amacıyla temas açıları birçok noktadan elde edilen damlacık görüntülerinin sağ ve sol bölümlerinde yapılan dijital analizleri sonucunda belirlenmiş ve alınan ölçümlerin ortalama değerleri yine aynı tablolarda sunulmuştur.

Tablo 4.1 ve 4.2'de görüldüğü gibi saf suyun yüzeyle yaptığı açı, kaplama ve kalsinasyon yapıldığında kalsinasyon yapılmamış cama göre belirgin bir azalma göstermiştir, yani yüzey kalsinasyon sonucunda daha hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir. Bu noktada, yüzey temas açısının "Serbest Yüzey Enerjisi" ile ilişkisinin irdelenmesi ve kalsinasyon sıcaklık ve süresinin yüzey enerjisi ile ilişkisinin tartışılması gerekmektedir. Temas açısı, yüzey enerjisi ile doğrudan ilişkili olup fotokatalitik metal oksitlerin yüzey yapılarının anlaşılmasında çok önemli bir parametredir. Katı yüzeylerin sahip oldukları yüzey enerjilerinin, farklı yüzey enerjilerine sahip sıvılarla teması anında oluşan etkileşimler sonucunda, yüzeydeki sıvı damlacığının termodinamik olarak en düşük enerjili formu



Tablo 4.1. 250°C'de kalsine edilen TiO<sub>2</sub> ince film kaplı örneklerin yüzey temas açıları.

Kalsinasyon Yapılmamış		250°C'de kalsinasyon-15 dakika		250°C'de kalsinasyon-30 dakika		250°C'de kalsinasyon-45 dakika	
Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ
76.06	76.00	62.95	63.38	63.47	64.46	61.03	60.78
86.30	85.05	63.71	64.50	61.80	62.75	63.97	63.50
78.41	77.92	63.60	64.58	62.66	63.82	65.79	65.17
83.91	83.31	63.01	64.15	61.57	61.38	66.69	66.73
85.07	84.98	62.54	65.03	62.99	63.51	62.34	62.00
<b>81.95</b>	<b>81.45</b>	<b>63.16</b>	<b>64.33</b>	<b>62.50</b>	<b>63.18</b>	<b>63.96</b>	<b>63.64</b>

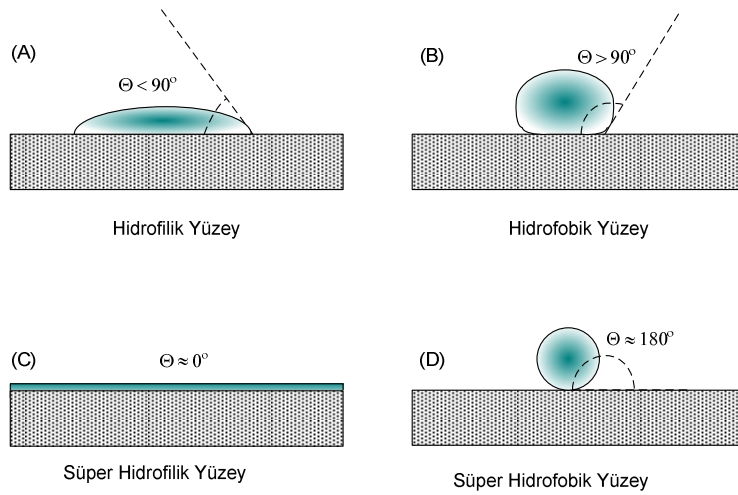
Tablo 4.2. 400°C'de kalsine edilen TiO<sub>2</sub> ince film kaplı örneklerin yüzey temas açıları.

Kalsinasyon Yapılmamış		400°C'de kalsinasyon-15 dakika		400°C'de kalsinasyon-30 dakika		400°C'de kalsinasyon-45 dakika	
Sol	Sol	Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ
76.06	76.06	55.02	55.94	53.82	54.61	52.18	52.55
86.30	86.30	55.58	56.41	52.90	53.56	55.74	55.78
78.41	78.41	57.32	60.24	56.74	57.10	56.34	55.71
83.91	83.91	57.03	56.38	47.60	50.86	53.14	52.80
85.07	85.07	56.33	57.22	53.75	56.00	54.24	54.38
<b>81.95</b>	<b>81.45</b>	<b>56.26</b>	<b>57.24</b>	<b>52.96</b>	<b>54.43</b>	<b>54.33</b>	<b>54.24</b>

yüzeydeki sıvı damlacığının şeklini belirlemektedir. Hidrofilik yapılar; su ve benzeri polar sıvıları yüzeyine yayan, suyla kolaylıkla ıslatılabilen yüzey yapılarıdır. Benzeri şekilde hidrofobik yapılar ise suyu yüzeyinden iten, suyun damlacık halinde yüzeyde gözlenebildiği ve su ile kolaylıkla ıslatılamayan yüzeylerdir. Hidrofobik yapılar, polar olmayan sıvılarla (örneğin yağ, benzin) kolaylıkla ıslatılabilirler. Teflon gibi yüksek teknoloji plastik malzemeler süper hidrofobik yapılarıdır. Bu tür malzemelerde, yüzey açısı ideal koşullar altında yaklaşık olarak 180°'dir ve bu tür yüzeyler ıslanmadıkları için çok güç kirlenen yüzeylerdir. Benzeri şekilde, su ile tamamen ıslanabilen süper hidrofilik yapılarda temas

açısı, ideal koşullarda  $0^\circ$ 'ye çok yakındır. Bu sınıfa giren yüzeyler çok kolay ıslanabildikleri ve çok kolay temizlenebildikleri için bir başka ileri malzeme grubunu temsil etmektedir (Şekil 4.1).

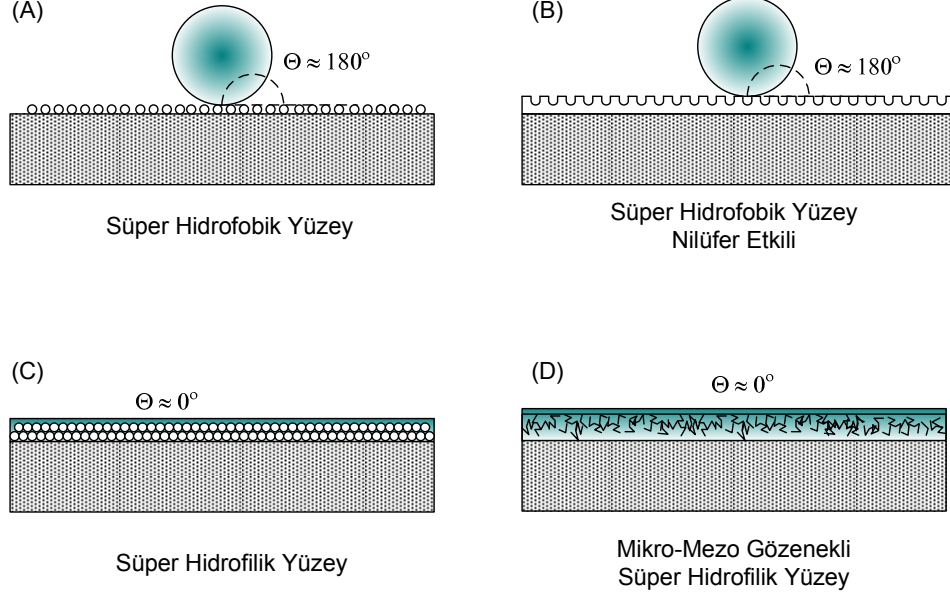
Düz yüzeyli katı cisimlerin hidrofilik ya da hidrofobik yapıları kimyasal özelliklerinden ve yüzeyi oluşturan fonksiyonel kimyasal gruplardan kolaylıkla kestirilebilir. Metil ( $\text{CH}_3$ ) fonksiyonel grupları hidrofobik yapıyı, hidroksi ( $-\text{OH}$ ) ve karboksi ( $-\text{COOH}$ ) gibi fonksiyonel gruplar da, hidrofilik yapıyı malzemenin katı yapısına yansıtmaktadır (Beganskiene 2007; ). Ancak; tekdüze yapıya sahip olamayan metal oksitler gibi katı yüzeylerde temas açısı, kimyasal yapının yanı sıra yüzey morfolojisi tarafından da belirlenmektedir.



Şekil 4.1. Yüzey temas açısının yüzey tiplerine göre sınıflandırılması; Hidrofilik (A), Hidrofobik (B), Süper hidrofilik (C) ve Süper hidrofobik (D) yüzeylerde sıvı yayılımları ve temas açısı.

Metal oksitler, film halinde kaplandığında ya da tanecikli yapıda bir katı yüzey üzerine bırakıldıklarında yüzey morfolojilerine göre farklı temas açılarında yayılım sağlayabilirler. Diğer bir tanımla; yüzeylerin ıslatılabilme özellikleri, yüzey kaplama özellikleri ile değiştirilebilir. Mikro tanecikli bir yarı iletken metal oksitle kaplı bir yüzey, taneciklerin arasındaki hava boşlukları nedeniyle süper hidrofobik davranış gösterebilir. Benzer şekilde üzerinde mikro boyutta hava boşluklarının bulunduğu bir kaplama, süper hidrofobik temas açısına sahiptir. Bu etki Nilüfer etkisi (Lotus Effect) olarak bilinmektedir (Şekil 4.2 (A) ve (B)). Bu tür yüzeylerde tanecikler arasındaki hava boşluklarının fiziksel büyüklükleri çok önemlidir. Benzer şekilde, daha küçük tanecikler ve daha küçük hava boşluklarının bulunduğu mikro ya da mezo gözenekli metal oksit kaplamalarda yüzeyin enerjisi azaldığı için süperhidrofilik yapılar elde edilebilmektedir (Şekil 4.2, (C) ve (D)). Cam ve seramik örnekleri üzerine uygulanacak olan metal oksit kaplamaların yüzey morfolojileri, kaplama yoğunluğu, kalınlığı

ve tanecik büyüklüğü gibi özellikleri değiştirilerek, süper hidrofobik ya da süper hidrofilik ürünlerinin üretilmesi mümkündür.



Şekil 4.2. Farklı morfolojik yapıya sahip metal oksit kaplı katı yüzeylerinde temas açısı: Mikro tanecikli süper hidrofobik yüzeyler (A), Nilüfer etkisi (B), Mikro-mezo gözenekli tanecikli süper hidrofilik yüzeyler (C), Mikro-Mezo gözenekli yüzeyler (D).

Yukarıda katı yüzeylerin ve metal oksit kaplamaların yüzey hidrofilitesine etkileri açıklanmıştır. Yarı iletken metal oksitler, yukarıda anlatılan metal oksit kaplamalara benzer davranış sergilemektedir. Ancak yarı iletkenlik özelliğinin bu maddelere kazandırdığı çok fonksiyonluluk gereğince; bu tür malzemeler elektrik, elektromanyetik ve optik özellikleri doğrultusunda yüzeylerinin temas açısını ortam koşullarına göre değiştirme özelliğine sahiptir. Mor ötesi (UV) ışınlarının yarı iletken metal oksit tabaka tarafından emilmesi sonrasında ortamda bulunan su buharı, dış yüzeyde tepkimeye girerek tanecikler ve kaplanmış yüzey üzerinde bulunan hidroksi (-OH) fonksiyonel gruplarını artırır. Bunun sonucu olarak, yarı iletken metal oksit kaplı yüzeylerde, temas açısı güneş ışığı ya da suni aydınlatma kaynaklarından yayılan mor ötesi ışık sayesinde azalarak süper hidrofilik yapı gösterir.

Yüzey enerjisi, yüzeydeki ve iç kısımdaki atom ya da moleküllerin kuvvet dengesizliklerinin bir sonucudur. Herhangi bir sistem için suyun temas açısı temas noktasındaki üç ayrı fazın sahip oldukları enerji ile ilişkilidir ve Young denkliği ile ifade edilir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \phi \quad (21)$$

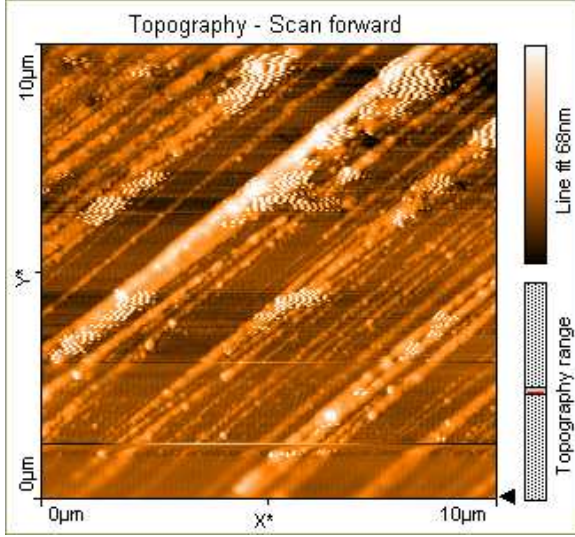
Bu denklikte  $\gamma_{SV}$  ve  $\gamma_{LV}$  katı yüzey ve suyun yüzey enerjisi,  $\gamma_{SL}$  ise katı/su aralık (interfaz) enerjisidir. Temas açısı ve suyun yüzey enerjisi ölçülebilir özelliklerdir. Yüzeyin temas açısı, yüzey pürüzlülüğü ve, dolayısı ile, yüzeydeki kristal düzensizlikleri ve stokiyometrik olmayan kristal düzlemsel düzensizlikleri, köşe ve kenar noktalarının periyodik dağılımına bağlıdır. Suyun katı yüzeylerindeki temas açısının yüzey pürüzlülüğü ile ilişkisi Wenzel denkliği ile ifade edilir.

$$\cos\phi_w = r (\gamma_{SV}-\gamma_{SL}) / \gamma_{LV} = A \cos \phi \quad (22)$$

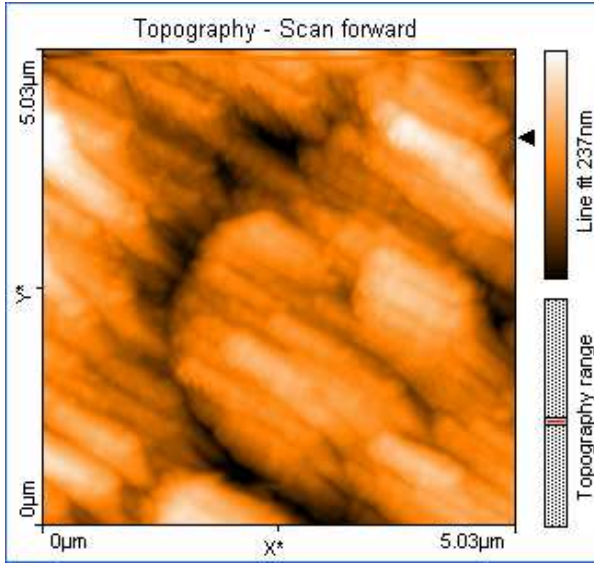
Wenzel denkliğinde A yüzey pürüzlülüğü faktörü (gerçek yüzey alanı / görünen yüzey alanı),  $\phi_w$  suyun yüzeydeki temas açısı ile ifade edilmektedir. Bu ifade pürüzlü, ancak kimyasal olarak homojen bir yüzeyde, suyun temas açısının düz bir yüzeyden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Ancak, bu raporun giriş bölümünde de sunduğumuz gibi, nano yapıları yüzeyler için farklılıklar söz konusudur. Bunun nedeni, atomik ölçekte mükemmel düzgün yüzeylerde pürüzlülüğün 0.5 nm'den daha az olması ve bunun yüzey enerjisinde bir etkisinin olmamasıdır. Cassie kanununa göre, ince filmlerin yüzey enerjilerinde kimyasal kompozisyonlarının etkisi önemlidir (Mellott 2006; Tsuge 2008; Wu 2006). Bunun en önemli kanıtı, metal ince filmlerin yüzey enerjilerinin metal oksitlerden ve saf metallere daha düşük olmasıdır. Bu nedenle, ince filmlerin yüzey enerjileri pürüzlülük ve yüzeyin kimyasal yapısı ile birlikte tartışılmalı ve yüzeylerin hidrofilik ya da hidrofobik özelliklerinin tasarımında yüzey morfolojisinin yanı sıra kimyasal yapısı da göz önüne alınmalıdır. Ancak, temas açısı ve yüzey enerjisi kavramı fotokatalitik malzemeler için çok daha karmaşıktır. Literatürde titanyum dioksitin temas açısının, yüzeyi oluşturan kimyasal yapı ile ilişkilendirilmesi konusunda sınırlı bilgi mevcuttur (Wu 2006). Özetlemek gerekirse, titanyum dioksit gibi fotokatalitik özelliklere sahip yarı iletken metal oksitlerin yüzey temas açıları; optik etkilerle tetiklenmiş hidrofilitate, yüzeyin kimyasal yapısı ve morfolojisine bağlıdır.

Projenin bu aşamasında üretilen ince filmlerin yüzey morfolojileri AFM ile karakterize edilmiştir. Bu aşamada 5 kat titanyum dioksit ile kaplanan ve 500°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle kalsine edilen örnek yüzeyleri atomik kuvvet mikroskopisi ile görüntülenmiştir. Elde edilen görüntülerin doğru analiz edilebilmesi ve yüzey hakkında sağlıklı bir bilgi alınabilmesi için *Deneysel Yöntem* bölümünde tarif edilen yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuş boş cam yüzeyleri de aynı teknikle analiz edilmiştir. Şekil 4.3'te temizlenmiş cam yüzeyin AFM görüntüsü verilmektedir. Görüntüdeki doğrusal çizgiler KOH çözeltisi ile yüzeyin temizliği sırasında kısmi etching işlemi sonucu oluşan yapılardır. Görüntüde yer alan yapılar Z yönünde yaklaşık olarak 70 nm derinliğindedir. Bu boyuttaki yapılar görünür dalgaboyunda

(300-800nm) ışık ile görülemeyen yüzey düzensizlikleridir. Şekil 4.4'te ise  $TiO_2$  ile kaplı bir örneğe ait yüzey görüntüsü yer almaktadır. Şekilden de görüleceği gibi yüzeyde 240 nm kalınlıkta bir kaplama görülmektedir. Kaplama kalınlığı ve pürüzlülük için ayrıca ODTÜ merkez laboratuvarına alınan nano profilmetre cihazı ile karşılaştırma yapılacaktır.



Şekil 4.3. Temizlenmiş cam yüzeyin AFM görüntüsü.

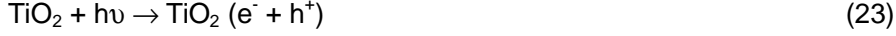


Şekil 4.4.  $TiO_2$  kaplı örneklerin AFM görüntüleri.

#### IV.I.II. $TiO_2$ İNCE FİMLERDE IŞIKLA KOŞULLANDIRMA ETKİSİ

Titanyum dioksit bant genişliğine bağlı olarak gerekli miktarda enerjiye sahip ( $\lambda < 380nm$ ) UV dalga boyundaki fotonların tanecik içerisinde soğurulması sonucunda valens

bandında bulunan elektron, iletim bandına geçer ve bu enerji değişimi sonucunda elektron/boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftleri açığa çıkar (23).



Açığa çıkan elektron ve boşluk, ortamda bulunan su ve oksijen molekülleri serbest radikal mekanizmasıyla tepkimeye girerek aktif hidroksi ve süper oksijen türevlerini üretir. Bu tepkimeler yüzeyde bulunan ve titanyum dioksit kristalitlerinin düzensiz ve stokiometrik olmayan yüzeylerinde bulunan  $-\text{OH}$  türevleri ve yüzeye fiziksel olarak soğurulmuş bulunan su molekülleri ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ads}}$ ) boşluklarla tepkimeye girerek hidroksi radikalleri üretilir.

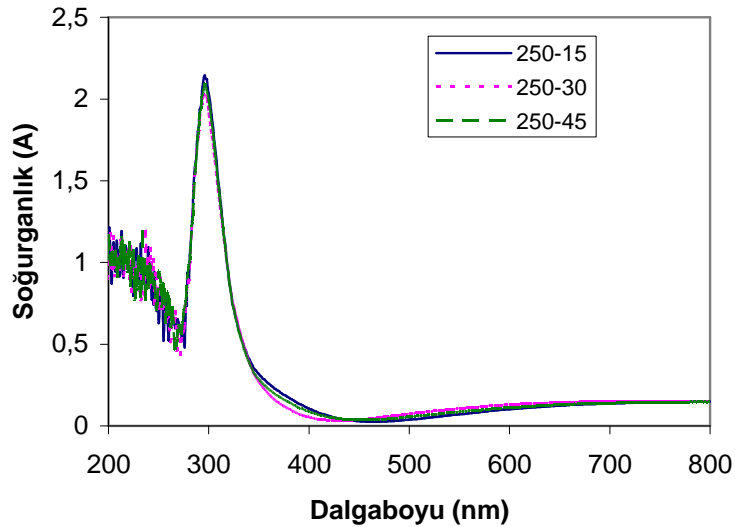


Yüzeydeki hidroksi yapılarının varlığı ve derişimi hidrofilitiyi doğrudan etkilediği için temas açısı ölçümlerinde yüzeyin ışıklandırma koşulları oldukça önem taşımaktadır. Titanyum dioksit (anatasa) ile kaplı ince filmlerin karanlıkta yatışkın haldeki temas açıları 62-68° arasında değişen değerlerle literatürde yer almaktadır (Feng 2005; Wu 2006; Fujishima 2000).

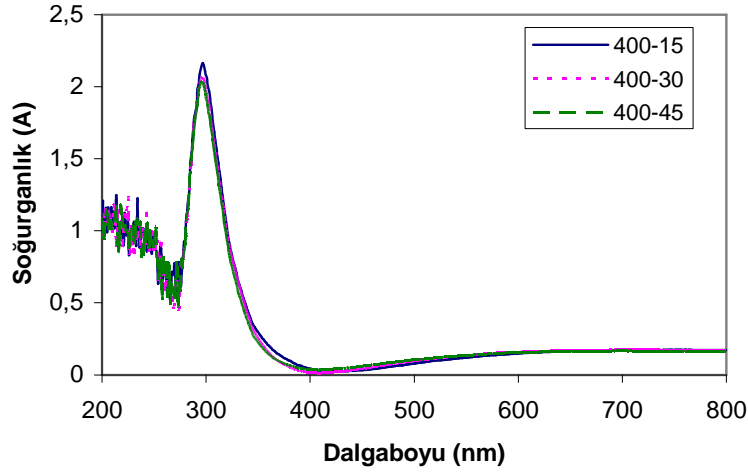
250°C'de kalsine edilen örneklerde kalsinasyon süresinin yüzey aktivitesi üzerindeki etkisi sınırlı olmuştur. Ortalama temas açısı değerleri incelenecek olursa; kalsine edilmemiş örneklerde yüzey temas açısı 81 derece iken 250°C'de 15, 30 ve 45 dakika sonunda temas açısı 63 derecedir ve kalsinasyon süresi önemli bir değişikliğe yol açmamaktadır. Ancak, 400°C'de kalsinasyon yapıldığında temas açısı önemli ölçüde azalmakta ve 57 dereceye (15 dakika) düşmekte, 30 ve 45 dakikalık kalsinasyon işlemleri sonucunda önemli bir değişiklik göstermemektedir. Bu sonuçlar yüzey enerjisinin kalsinasyon sıcaklığı ile önemli ölçüde değiştiğini, ancak kalsinasyon süresinin belirleyici olmadığını göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzeyde hidroksi ( $-\text{OH}$ ) yapılarının derişimi artmakta ve daha fazla hidroksi bağı yapabilecek yüzey düzensizlikleri, yani aktif grup oluşmaktadır.

Üretilen ince filmlerin kalınlıkları yeterli olmadığı için X-ışını difraktometresi ile yüzeyde oluşan ince filmlerin kristal özelliklerini araştırmak mümkün olmamıştır. Bu nedenle, yüzey enerjisi yönünden uygun olan 400°C kalsinasyon sıcaklığının ne ölçüde anatasa fazı içerdiği ve kalsinasyon süresi ile rutil fazına hangi ölçüde geçiş olduğu projenin bu safhasında bilinmemektedir. İnce filmlerde XRD analizi yapabilen yeni bir cihaz ve yine nano ölçekte X-ışını difraksiyonu imkanı sağlayan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ODTÜ Merkez Laboratuvarı tarafından alınmış olup projenin sonraki döneminde kristal yapısı

analizleri yapılarak uygun kalsinasyon süresi de belirlenebilecektir. Ancak kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin bant genişliği üzerindeki etkisi de yüzeyin fotokatalitik etkinliğinin kestirilmesinde bir ölçüt olarak kullanılabilir. Bu amaçla farklı sıcaklık ve sürelerle kalsine edilen örneklerin UV-Vis spektrofotometresi ile analizleri 190 ile 800 nm dalgaboyları aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler çift ışınli spektrofotometre cihazı ile yapılmış olup referans olarak temizlenmiş cam kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre incelen tüm örneklerde ince filmin karakteristik boyutu 300 nanometreden küçüktür. Sol-gel tekniği ile üretilen ince filmlerde karakteristik boyut yoğun ve camsı filmlerde film kalınlığı, gözenekli ve tanecikli filmlerde ise tanecik çapını ifade etmektedir. 250°C'de kalsine edilmiş cam plakaların UV-Vis spektrumları, Şekil 4.5 ve 400°C'de kalsine edilen örneklerin spektrumları ise Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.5'ten görüleceği gibi 250°C sıcaklıkta kalsinasyon tepkimesi yavaş olmakta ve 350 ile 400 nm arasında önemli ölçüde bant boşluğu değişikliği olmaktadır. Ancak 400°C'de 15 dakika sonunda kalsinasyon büyük ölçüde tamamlandığından bant boşluğu daha az değişmektedir. Tüm örnekler için elde edilen bant boşlukları 360 nm civarındadır ve literatürle uyumludur.

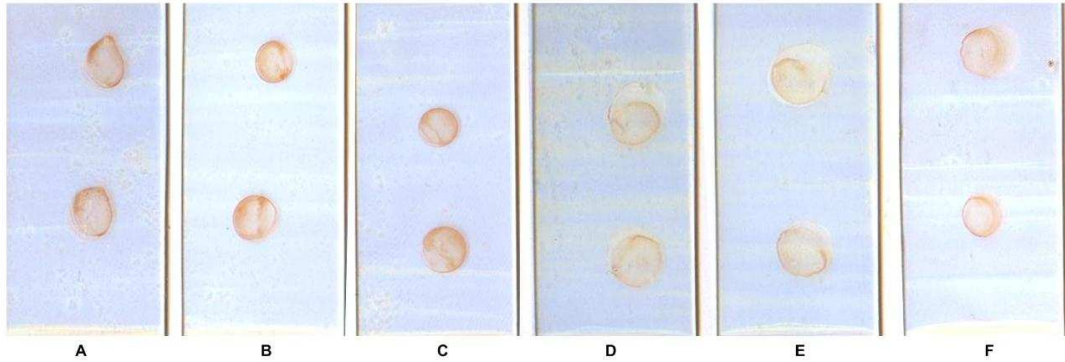


Şekil 4.5. Beş kat TiO<sub>2</sub> kaplanmış ve 250°C'de 15,30 ve 45 dakika süreyle kalsine edilmiş cam örneklerin UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.6. Beş kat  $TiO_2$  kaplanmış ve  $400^\circ C$ 'de 15,30 ve 45 dakika süreyle kalsine edilmiş cam örneklerin UV-Vis spektrumları.

$250^\circ C$  ve  $400^\circ C$  sıcaklıklarda 15, 30 ve 45 dakika süreyle kalsine edilen  $TiO_2$  ince film kaplı cam örneklerinde fotokatalitik aktivite leke testleri ile karakterize edilmiştir. Leke testleri için metilen mavisi, metil oranj, şarap gibi renkli organik boyar maddelerden yararlanılmıştır. Leke testlerinde 20  $\mu l$  sıvı, kaplanmış cam plakaların farklı yüzeylerine damlatılmış ve kuruyan lekenin  $300 W/m^2$  suni gün ışığı altında 24, 48 ve 72 saat sonundaki renk hasılı ölçülmüştür. Deneylerde karşılaştırma amaçlı karanlıkta bekleyen kontrol örnekleri de kullanılmıştır. Tarayıcıdan geçirilen 20  $\mu l$  şarap lekelerinin  $300 W/m^2$  ışık altında ve karanlıkta 24 saat sonunda tarayıcıdan geçirilmiş görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. 24 saat ışık kaynağı altında bekletilmiş, farklı koşullarda kalsine edilmiş  $TiO_2$  kaplı cam plakaların fotokatalitik etkinliği: (A)  $250^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyon, (B)  $250^\circ C$ 'de 30 dakika kalsinasyon, (C)  $250^\circ C$ 'de 45 dakika kalsinasyon, (D)  $400^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyon, (E)  $400^\circ C$ 'de 30 dakika kalsinasyon, (F)  $400^\circ C$ 'de 45 dakika kalsinasyon.

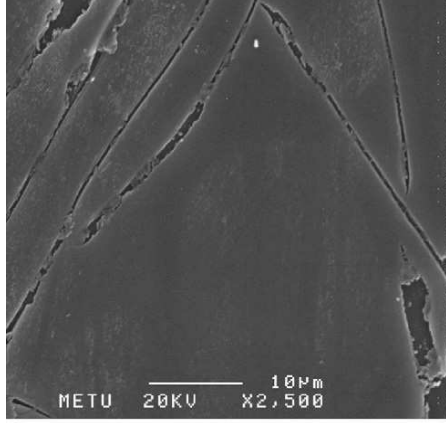


Şekil 4.7'den görüleceği gibi 400°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklerin tümü 250°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklere göre sınırlı, ancak daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Her iki kalsinasyon sıcaklığında da kalsinasyon süresi fotokatalitik etkinlik üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip değildir.

Bu sonuçların ışığında yüzeyin TiO<sub>2</sub> ile kaplandığı, ancak kalsinasyon süresinden bağımsız ve sınırlı fotokatalitik etkiye sahip ince filmlerin üretimlerinin gerçekleştirildiği düşünülebilir. Ancak fotokatalitik etkinliğin yetersiz olması, 24 saatlik ışığa sonunda dahi lekelerin kısmen giderilebildiği göz önüne alındığında sol-gel reçetesinin, kaplama ve kalsinasyon koşullarının gözden geçirilmesi gereği doğmuştur. Daha önceki çalışmalarımızda, aynı yöntemle üretilen ince filmlerin SEM analizlerinde (Şekil 4.8) gözeneksiz ve yoğun bir film oluşturduğu saptanmıştı. Yine aynı örneklerle yapılan çalışmalarda azot soğurma yöntemi ile BET yüzey alanı ölçümüne yönelik çalışmalarımız üretilen ince filmlerin yüzey alanlarının ölçüm sınırlarının (2 m<sup>2</sup>/g den daha az) altında olduğunu göstermiştir. Üretilen ince filmlerin bu özellikleri, film yoğunluğunun yüksek olması ve kaplama sonrası yüzeyde jelleşme aşamasında kuruma işleminin çok yavaş gerçekleşmesi sonucu yüzey alanı düşük, mikro gözenekli camsı yapının oluştuğunu göstermektedir. Sol-gel reçetesini oluşturan su ve alkolün buharlaşarak üç boyutlu yapıdan ayrılması çapraz bağlı polimerik yapıda oldukça yavaş gerçekleşen bir süreçtir. Bu nedenle üretilen ince filmlerin kalsinasyon işlemi öncesinde kurutulması süreci dikkatle gözden geçirilmelidir. Yeterli fotokatalitik etkinliğe sahip ince filmlerin öncelikle yüksek BET yüzey alanına, dolayısı ile mezo gözenekli yapıya sahip olması gerekmektedir. Sol-gel yöntemi ile mezo gözenekli yüzey yapıları için farklı yöntemler mevcuttur. Örneğin;

- 1- Jelleşme-kurutma hızının değiştirilmesi, organik kalıntıların kuruma hızı,
- 2- Kalıp olarak kullanılan, ve kalsinasyon ile ince filmde uzaklaştırılabilen polimerik yapıların eklenmesi (PEG, PVA gibi),
- 3- Silika gibi zaten gözenekli yapı oluşturan ikinci bir oksitle birlikte uygulanması

yöntemleri gözenek yapısı üzerinde etkili olabilmektedir. Ancak, yüksek yüzey alanına sahip ince filmlerin üretilmesinde uygulanacak yöntem ince filmin şeffaflık, ışık geçirgenliği, adhezyon, mekanik mukavemet gibi fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilememelidir. Bu nedenle, jelleşme-kurutma sürecinde değişiklik yapmak önemli bir seçenektir ve bu amaçla bir grup kontrol deneyi tasarlanmıştır.



Şekil 4.8. Beş kat  $TiO_2$  ile kaplı Pyrex cam örneğinde gözeneksiz-yoğun film oluşumu (Erkan 2006).

#### IV.I.III. $TiO_2$ İNCE FİMLERDE KURUTMA SÜRESİNİN YÜZEY YAPISI ÜZERİNDE ETKİSİ

Buna göre, kaplama işlemi ve sol-gel reçetesi aynen korunmuş ve aynı kaplama parametreleri ile  $TiO_2$  ince filmleri üretilmiş olup kalsinasyon öncesinde oda sıcaklığında kurutma süresinin film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu deneylerde kalsinasyon sıcaklığı olarak  $250^{\circ}C$  ve  $400^{\circ}C$  ve kalsinasyon süresi olarak 15 dakika uygulanmıştır. Aynı sol çözeltisi ile kaplanan örnekler 1, 2, 3 ve 4 hafta süreyle oda sıcaklığında kurutma-jelleşme tepkimesi için bekletilmiş ve daha sonra kalsine edilmiştir.

Tablo 4.3 ve 4.4'te sırasıyla kaplama sonrası 1, 2, 3, ve 4 hafta süreyle kurutulmuş  $250^{\circ}C$  ve  $400^{\circ}C$  sıcaklıkta 15 dakika süreyle kalsine edilmiş örnek yüzeylerinde temas açısı ölçümleri verilmektedir. Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'ten de görüleceği gibi kurutma-jelleşme süresinin  $250^{\circ}C$  sıcaklıkta kalsine edilen örneklerin yüzey enerjilerinde dikkate değer bir etkisi olmamakta, ancak  $400^{\circ}C$ 'de kalsine edilen örneklerde temas açısı kurutma süresiyle önemli ölçüde değiştirmekte, kurutma işlemi süresi uzatıldıkça daha hidrofilik yüzeyler elde edilmektedir.

Tablo 4.3. 250°C 15 dakika süreyle kalsine edilmiş örneklerde kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin temas açısı üzerindeki etkisi.

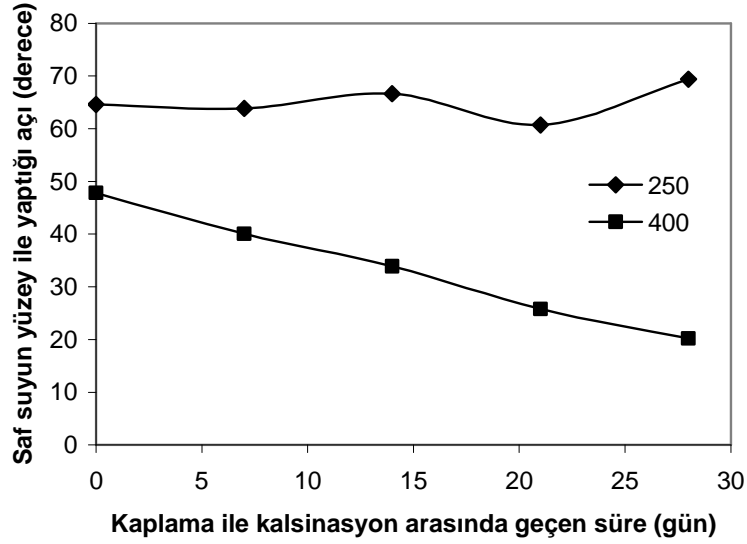
250°C'de kalsinasyon-kaplama sonrası		250°C'de kalsinasyon-1 hafta sonra		250°C'de kalsinasyon-2 hafta sonra		250°C'de kalsinasyon-3 hafta sonra		250°C'de kalsinasyon-4 hafta sonra	
Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ
63.51	62.76	64.50	64.67	68.21	69.68	60.99	62.19	64.85	70.94
64.30	65.02	64.17	64.26	64.74	65.42	60.59	61.11	69.12	69.26
64.82	65.05	63.33	63.88	66.88	67.62	62.98	63.50	69.97	69.92
65.42	63.60	63.81	63.75	67.10	68.10	61.38	56.75	70.32	70.80
65.91	65.44	62.33	63.58	64.04	64.57	58.65	59.09	69.14	69.37
<b>64.79</b>	<b>64.37</b>	<b>63.63</b>	<b>64.03</b>	<b>66.19</b>	<b>67.08</b>	<b>60.92</b>	<b>60.53</b>	<b>68.68</b>	<b>70.06</b>

Tablo 4.4. 400°C 15 dakika süreyle kalsine edilmiş örneklerde kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin temas açısı üzerindeki etkisi.

400°C'de kalsinasyon-kaplama sonrası		400°C'de kalsinasyon-1 hafta sonra		400°C'de kalsinasyon-2 hafta sonra		400°C'de kalsinasyon-3 hafta sonra		400°C'de kalsinasyon-4 hafta sonra	
Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ	Sol	Sağ
49.30	50.26	39.19	39.57	34.35	34.10	23.58	25.74	21.64	21.64
45.90	49.66	38.98	38.26	36.91	35.76	26.57	26.20	19.54	20.03
46.09	46.67	40.60	40.84	35.41	33.70	26.32	26.18	18.27	19.66
44.06	43.67	41.48	41.89	35.42	34.71	24.76	26.90	20.32	20.47
51.15	51.23	40.29	39.34	30.33	28.41	26.06	25.65	19.68	20.82
<b>47.30</b>	<b>48.30</b>	<b>40.11</b>	<b>39.98</b>	<b>34.48</b>	<b>33.34</b>	<b>25.46</b>	<b>26.13</b>	<b>19.89</b>	<b>20.52</b>

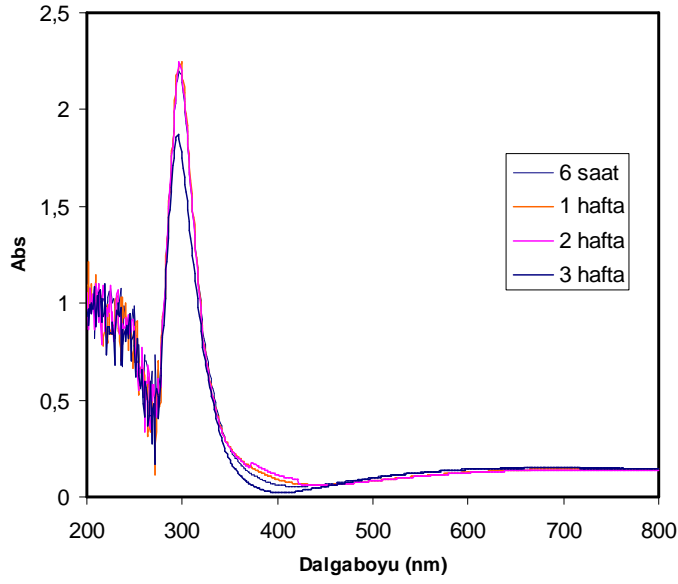
Şekil 4.9'dan da görüleceği gibi 250°C'de kalsine edilmiş ince filmler için yüzeyin hidrofilik yapısında kaplama ile kalsinasyon arasında geçen kurutma ya da jelleşme süresine bağlı olarak bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla beraber, 400°C'de kalsine edilen ince filmlerde yüzey, kurutma süresi ile doğru orantılı bir şekilde daha hidrofilik bir yapıya sahip olmaktadır. Yüzeyin daha hidrofilik olması yüzey aktifliğinin ya da yüzeyde daha fazla hidroksi grubunun bağlanmasını sağlayan aktif yüzey düzensizliklerinin varlığını göstermektedir. Kaplama sonrasında 28 günlük bir kurutma işlemi sonunda 400°C sıcaklıkta

kalsine edilen yüzeyin temas açısı 20 derece olarak ölçülmüştür. 6 saatlik kurutma işlemi ile üretilen filmlerde aynı kalsinasyon işlemi sonunda elde edilen temas açısı 48 derecedir.

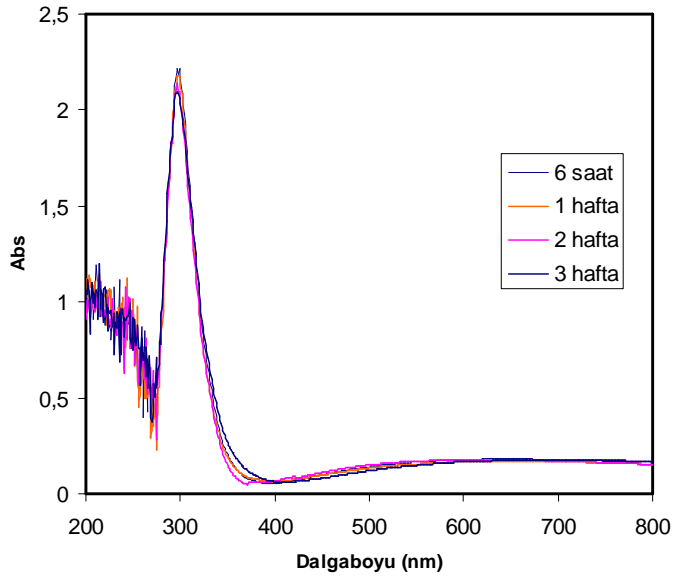


Şekil 4.9. Saf suyun yüzeyle yaptığı açının kaplama ile kalsinasyon arasında geçen süre ile değişimi.

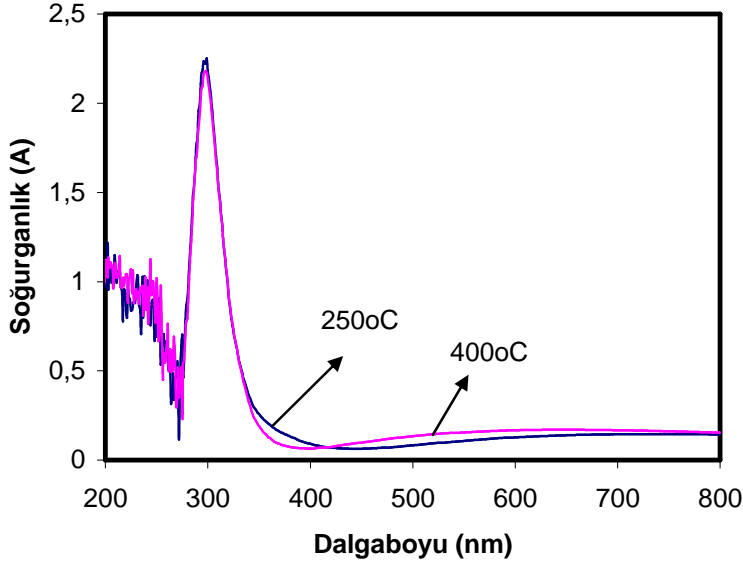
Kurutma işlemi süresinin bant genişliği üzerindeki etkileri UV-Vis spektrofotometrisi yöntemi ile belirlenmiştir. Şekil 4.10'da 250°C'de, Şekil 4.11'de ise 400°C sıcaklıkta 15 dakika süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulan örneklerin kurutma sürelerinin örneklerin UV-Vis spektrumu üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi 350-400 nm aralığında bulunan anatase yapısında (literatür değeri 360nm) TiO<sub>2</sub> için özgün bant genişliği bölgesinde farklılıklar söz konusudur. Tüm örneklerde, artan kurutma süresi ile orantılı bir şekilde bant genişliğinde azalma görülmektedir. Şekil 4.12'de ise 1 haftalık kurutma işlemi uygulanmış örneklerin band genişliğinde kalsinasyon sıcaklığının etkisi gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi yüksek kalsinasyon hızı band genişliği üzerinde kurutma süresine benzer bir etki yapmaktadır. Bu durum her ne kadar kristalinite ve uzun süreli kurutma işlemi sonucunda yüzeyin relaksasyonuna bağlanabilirse de sağlıklı bir yorum ancak geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile gerçekleştirilebilecek detaylı analizlerden sonra yapılabilmesi mümkündür.



Şekil 4.10. Beş kat  $TiO_2$  kaplanmış cam plaka örneklerinin  $250^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyonu; kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin etkisi.



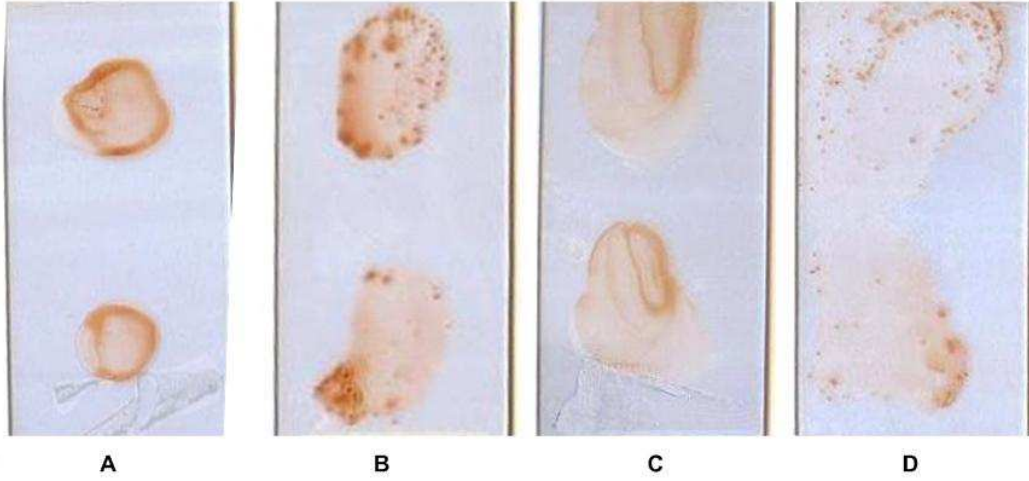
Şekil 4.11. Beş kat  $TiO_2$  kaplanmış cam plaka örneklerinin  $400^\circ C$ 'de 15 dakika kalsinasyonu; kalsinasyon öncesi kurutma-jelleşme süresinin etkisi.



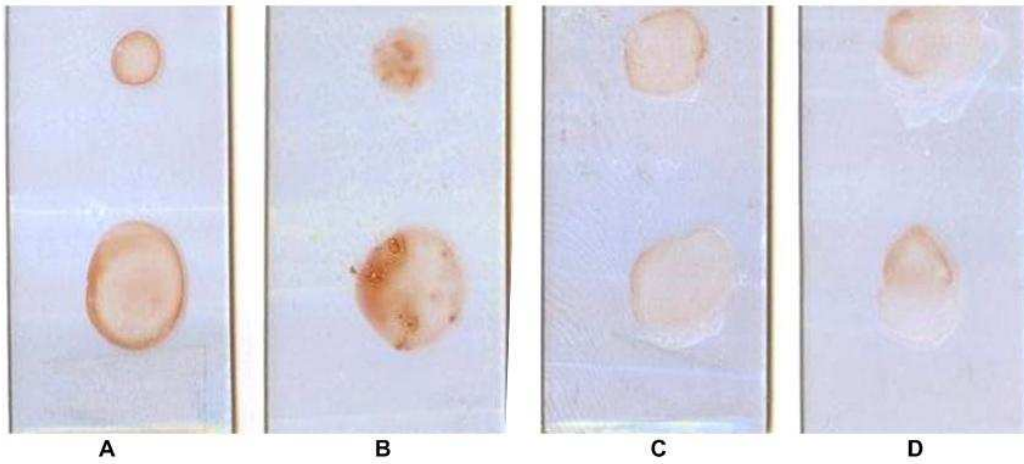
Şekil 4.12. Beş kat  $TiO_2$  kaplanmış cam plaka örneklerinin 1 haftalık kurutma-jelleşme süresi sonunda 250 ve 400°C'de 15 dakika süreyle kalsinasyonu.

Kalsinasyon işlemi öncesi kurutma-jelleşme süresinin ince filmlerin fotokatalitik etkinlikleri üzerindeki etkileri leke testleri ile ölçülmüştür. Daha önceki testlere benzer şekilde,  $300 \text{ W/m}^2$  gücünde suni gün ışığı altında kaplanmış cam plakaların üzerine uygulanmış 20  $\mu\text{l}$  hacmindeki şarap lekesinin 24 saat sonundaki renk haslığı ölçülmüştür. Ayrıca, karanlıkta bekletilen örneklerle kontrol testleri de uygulanmıştır. 24 saat süreyle ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilen cam örneklerinin leke testi sonuçları 6 saat, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta kurutma-jelleşme süresi sırasına göre Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de sunulmuştur. Şekillerden de görüleceği gibi 400°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklerde fotokatalitik etkinlik 250°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklere göre hayli yüksektir. Ayrıca 400°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklerde yüzey yapılarının daha hidrofilik olması nedeniyle örnekler yüzeyde daha geniş bir alanda leke oluşturacak şekilde yayılmaktadır. Bu testlerin en önemli sonuçlarından biri 400°C sıcaklıkta kalsine edilen ve karanlıkta bekleyen kontrol örneklerinin dahi bir miktar katalitik etkiye sahip olmasıdır. Bu etki yüzeyde yer alan ve yüzeye hidrofilik yapı kazandıran hidroksi aktif bileşenlerinin etkinliğinden kaynaklanmaktadır. Söz konusu katalitik etki herhangi bir foton kaynağı olmaksızın, sadece, yüzeydeki hidroksi radikallerinin asidik yapılarından kaynaklanan protonla ile sınırlı bir oksidasyon aktivitesidir (26-27). Ancak yüzeyde bulunan hidroksi aktif bileşenlerinin derişimi sınırlı olduğu için bu etki uzun süreli olamamakta, yüzeyin ışık kaynağı ile etkileşimi sonucunda tekrar yenilenebilmektedir (26). Ayrıca

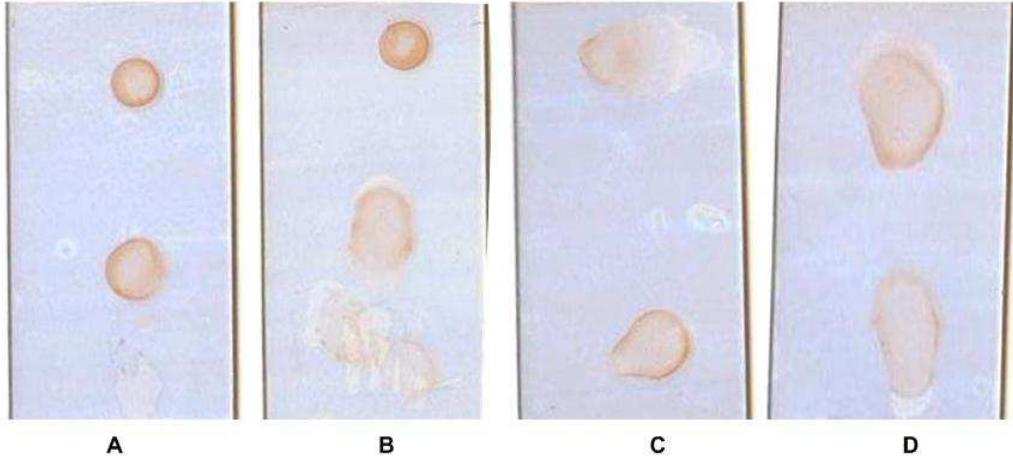
atmosferik oksijenin hidrojen peroksit ile birlikte oksidasyon tepkimesinin gerekleŖtiđi paralel bir tepkime mekanizması da mevcuttur.



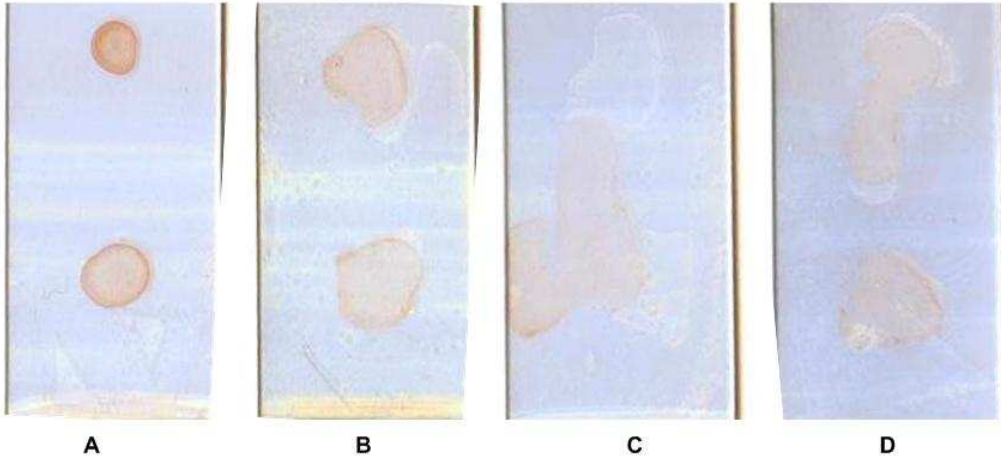
Ŗekil 4.13. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplama sonrası kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplama sonrası kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.



Ŗekil 4.14. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 1 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 1 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.

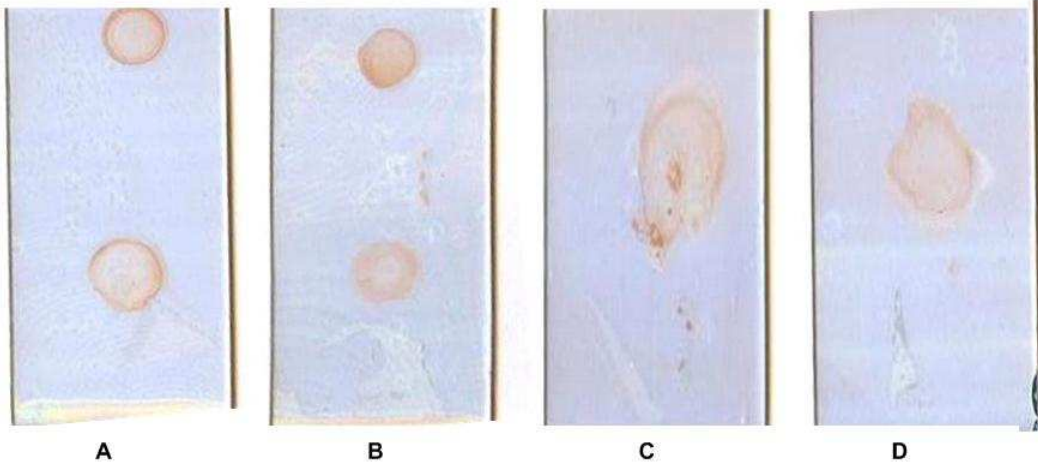


Şekil 4.15. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 2 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 2 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.



Şekil 4.16. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 3 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 3 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.





Şekil 4.17. 24 saat ışık kaynağı altında ve karanlıkta bekletilmiş, kaplama yapılmış cam plakalar: 250°C'de 15 dakika kaplamadan 4 hafta sonra kalsinasyon (A) ışık altında, (B) karanlık; 400°C'de 15 dakika kaplamadan 4 hafta sonra kalsinasyon (C) ışık altında, (D) karanlık.

Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'den de görüleceği gibi 250°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklerin tümü kurutma-jelleşme süresinden bağımsız ve neredeyse yok denilebilecek kadar düşük bir etkinliğe sahiptir. Ancak 400°C sıcaklıkta kalsine edilen örneklerin tamamında 24 saat sonucunda fotokatalitik etkinlik gözlenmiştir. Şarap lekesi ile yapılan bu testlerde fotokatalitik etkinliğin kurutma-jelleşme süresi ile güçlü bir bağlantısı gözlenememiştir. UV-Vis spektrofotometresi ve temas açısı ölçümü sonuçları yüzeyde daha yüksek hidroksi aktif gruplarının varlığını göstermekle birlikte, organik moleküllerin oda sıcaklığında fotokatalitik oksidasyonu (28) tepkimesi yüzey düzensizliklerinin dışında yük taşıyıcı yoğunluğu, mobilite gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellik de rol oynamaktadır.

Bu amaçla hazırlanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerle kaplı cam örnekler fotokatalitik antimikrobiyal aktivite ölçümü ile karakterize edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite testleri *E.coli* kültürü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yüzeye yerleştirilen belirli sayıda hücrenin ışık altında bekletilmesi sonucunda hayatta kalan bakterilerin sayısının belirlenmesi esas alınmıştır. Testlerde iki adet TiO<sub>2</sub> kaplı, iki adet ise temizlenmiş ancak kaplanmamış cam üzerine belirli sayıda canlı *E.coli* hücresi içeren çözeltilerin damlatılması ile deney başlatılmıştır. Kontrol deneyleri için bir adet TiO<sub>2</sub> kaplı cam, 1 adet ise temizlenmiş cam karanlıkta bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde 1 saat süreyle ışık altında bekletilen cam yüzeyinden alınan örnekte canlı *E.coli* sayısı koloni sayımı ile gerçekleştirilerek fotokatalitik antimikrobiyal özellik belirlenmiştir.

Hazırlanan TiO<sub>2</sub> karışımı ince filmle kaplı cam yüzeylerinde 1 saat süreyle 300W/m<sup>2</sup> şiddetinde ışık altında (Işık (+)) ve karanlıkta (Işık (-)) bekletilmesi sonucunda hayatta kalan *E.coli* koloni sayımı sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5'ten de görüleceği gibi hayatta kalan *E.coli* sayıları karşılaştırıldığında, kaplama yapılmış camlarda, temizlenmiş ve boş cama göre üreyen *E.coli* miktarında ortalama %15'lik bir azalma vardır. Bununla beraber, ışık altında ve karanlıkta bekletilen camlar karşılaştırıldığında, üreyen *E.coli* miktarında ortalama %40'lık bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca kurutma-jelleşme süresinin fotokatalitik antimikrobiyal aktivite üzerinde dikkate değer bir etkisi görülmemiştir. Elde edilen bu sonuçlar leke testlerinde elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Tablo 4.5. Bir saat ışık altında ve karanlıkta bekletilen numunelerde üreyen *E.coli* miktarı.

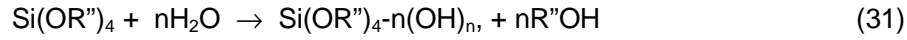
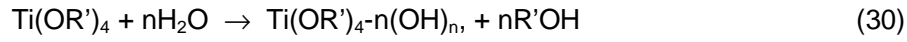
Kaplanmamış Cam		6 Saat		1 Hafta		2 hafta		3 Hafta		4 hafta	
Işık (+)	Işık (-)	Işık (+)	Işık (-)	Işık (+)	Işık (-)	Işık (+)	Işık (-)	Işık (+)	Işık (-)	Işık (+)	Işık (-)
374	586	258	463	281	487	265	473	238	467	277	482
328	517	276	457	297	503	241	465	286	506	269	475
<b>351</b>	<b>552</b>	<b>267</b>	<b>460</b>	<b>289</b>	<b>495</b>	<b>253</b>	<b>469</b>	<b>262</b>	<b>487</b>	<b>273</b>	<b>479</b>

Cam ve seramik yüzeylere uygulanacak TiO<sub>2</sub> ince filmlerin fotokatalitik etkinliğinin artırılabilmesi için tüm heterojen katalizörlerde olduğu gibi yüzey alanının artırılması ve gözenekliliğin sağlanması gerekmektedir. Projenin bu aşamasında saf TiO<sub>2</sub> ince filmleri yüzeye kaplanmış ve şeffaflık, parlaklık gibi istenilen optik özellikler, adhezyon gibi mekanik dayanıklılık, temas açısı, band genişliği gibi istenilen fizikokimyasal özelliklere ulaşılmıştır.

#### IV.II. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> KARIŞIMI İNCE FİMLER

Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin istenilen fiziksel ve optik özelliklere sahip olmasına rağmen sınırlı fotokatalitik etkinlik göstermesi nedeniyle üretilen ince filmlerin yüzey alanlarının ve gözenekliliklerinin artırılması gereklidir (Negishi, 1999; Jiang, 2004; Sopyan 2007). Diğer yandan, yüzeyin daha hidrofilik olması ve, dolayısı ile, daha fazla yüzey hidroksi derişimine sahip olması ve yüzeyde boşluk tutuklanması ile fotokatalitik etkinliğin artırılmasının mümkün olduğu düşünülmüştür (Legrini, 1993; Hoffmann, 1995). Silika, literatürde yüzey özellikleri ve hidrofilitesi oldukça iyi bilinen bir malzemedir. Literatürde silika-titania (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) karışımlarının sinerjik fotokatalitik etkinlik gösterdiği konusunda yayınlar mevcuttur

(Guan 2005; Hsiung 2006; Ohno 2008; Zhang 2006). Bu nedenle, metal katkılı TiO<sub>2</sub> örnekleri sentezlenmeden önce SiO<sub>2</sub> katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmleri denenmiştir ve silika katkısının fotokatalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Yöntem bölümünde de sunulduğu gibi silika kaynağı olarak TEOS (Tetra Etil Orto Silikat) sentez sırasında kullanılarak SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili karışımları sentezlenmiştir. Sentez sırasında titanyum prekürsörü olarak TTIP (titanium tetra isopropoksit) kullanılmıştır. Sol-gel sentezinde hidroliz ve kondensasyon tepkimelerini hatırlarsak silika ve titanyum için her iki alkoksitin tepkime hızlarının farklı olması beklenmelidir; diğer bir ifadeyle, tepkime hızları farklı iki metal alkoksitin oluşturacakları örüntüler tepkime hızlarına göre farklılık gösterecektir.

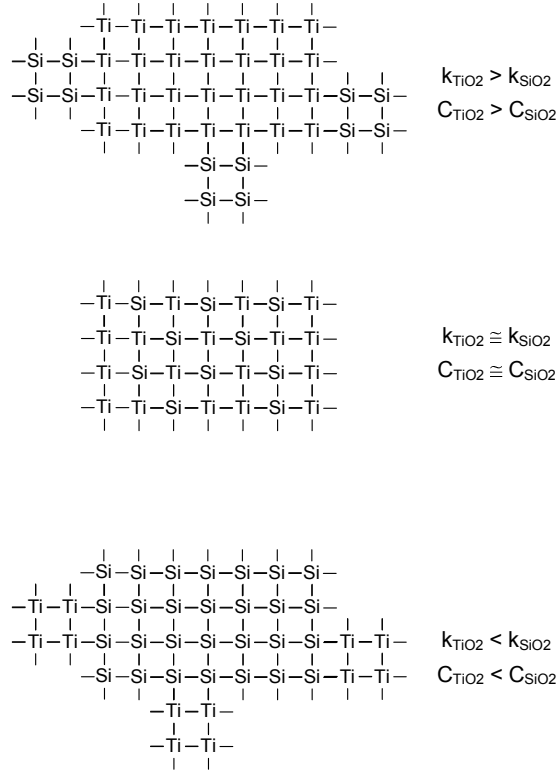


Hidroliz tepkimelerinin hızlarına bağlı olarak iri TiO<sub>2</sub> kristalitleri çevresinde daha küçük SiO<sub>2</sub> kristalitleri, titanium-silisyum homojen örüntüleri, ya da iri silisyum dioksit kristalleri çevresinde küçük titanyum dioksit kristalitleri elde edilebilmektedir (Şekil 4.18). Hidroliz tepkimesinin hızı kullanılan alkoksit ve alkoksitin tepkime ortamındaki derişimine bağlıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda sol-gel yöntemi ile üretilen TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit karışımlarının genellikle amorf yapı gösterdiği ve anatas fazının tam olarak oluşmadığı yer almaktadır (Klein 1996; Mariscal 2000; Aguado 2006). Yine aynı çalışmalarda silika prekürsörlerinin hidroliz tepkimelerinin titanyum dioksitten çok daha yavaş olduğu, bu nedenle, hidroliz tepkimesi sonucunda oluşan titanya kristalitlerinin çevrelerinin silika tarafından örüntülediği ve fotokatalitik etkinliğin amorf yapı ve silika tarafından kaplanan titanyum dioksit kristalitlerinin erişebilirliği nedeniyle daha düşük olduğu yer almaktadır (Aguado). Ancak, oluşan hidrofilik yapıların, yani daha yüksek yüzey hidroksi (OH-) derişimlerinin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi düşünüldüğünde SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> karışımlarının olumlu sonuç verebileceği düşünülmektedir.

TEOS ve TTIP kullanılarak Si:Ti molar oranı 0.75 olacak şekilde ve aynı anda eklenerek sentezlenen sol-gel koloidal çözeltisi ile kaplanan camların yüzeylerinde temas açısı ölçümleri saf su kullanılarak yapılmıştır ve Tablo 4.6'da sunulmuştur. Tablo 4.6'da verilen sonuçlardan da görüleceği gibi yüzeyin gözenekli yapısının artması ve silika yüzeyinin titanyum dioksit yüzeylere kıyasla daha fazla hidroksi (-OH) aktif grupları içermesi nedeniyle oldukça hidrofilik bir yapı haline gelmiştir. Üretilen ince filmler malzeme

sınıflandırmasında 15 dereceden daha düşük temas açısına sahip oldukları için “süperhidrofilik” yüzey sınıfına girmektedir.

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmle kaplı cam yüzeylerinin bant genişliği UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür (Şekil 4.19). Spektrumdan da görüleceği gibi yüzeyde yer alan SiO<sub>2</sub> yapı 200-270 nm arasında soğurma göstermiş, göreceli olarak miktarı azalan TiO<sub>2</sub> ise daha geniş bir kenar bant genişliği ile 300-330 nm aralığında yer almış ve amorf bir yapı sergilemektedir.



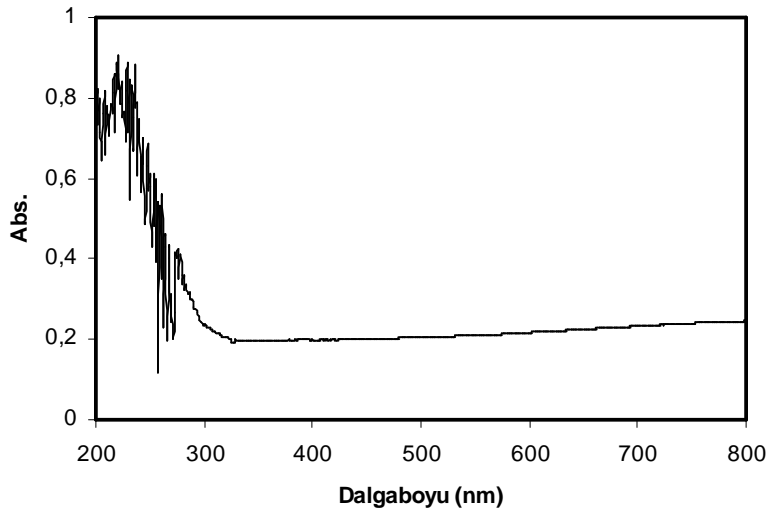
Şekil 4.18. İki bileşenli sol-gel sentezinde farklı hidroliz tepkime hızları ve farklı reaktif derişimlerinin kristalit örüntüleri üzerindeki etkisi.

Gözenekli SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile kaplanmış cam örnekler üzerinde fotokatalitik etkinlik kalitatif leke testleri ile ölçülmüştür. Şekil 4.20’te metilen mavisi, metil oranj ve şarap lekelerinin 72 saat süreyle 300 W/m<sup>2</sup> suni gün ışığı altındaki renk haslığı deneyi sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi azalan TiO<sub>2</sub> miktarına rağmen dikkate değer fotokatalitik etkinlik mevcuttur.

Silika katkısı ile sonuçların olumlu olması ve fotokatalitik etkinliğin ve yüzey hidrofilitésinin arttırılabilmesi ancak silikanın hidroliz tepkimesinin çok yavaş olması dolayısı

Tablo 4.6. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince film ile kaplı cam örneklerinde temas açısı.

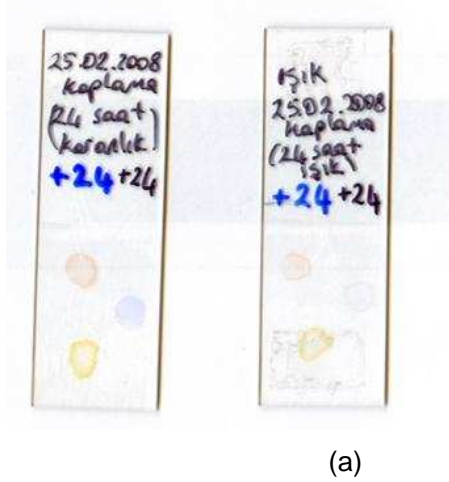
Temas Açısı	
Sol	Sağ
12.01	12.14
11.74	11.07
15.21	16.11
14.89	13.23
13.34	10.07
11.92	11.94
12.67	11.40
<b>13.11</b>	<b>12.28</b>



Şekil 4.19. Üç kat SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış cam plakanın UV-vis spektrumu.

ile TiO<sub>2</sub> kristallerine erişimi kısıtlaması nedeniyle diğer silika katkıları ve yöntemleri araştırılmıştır.

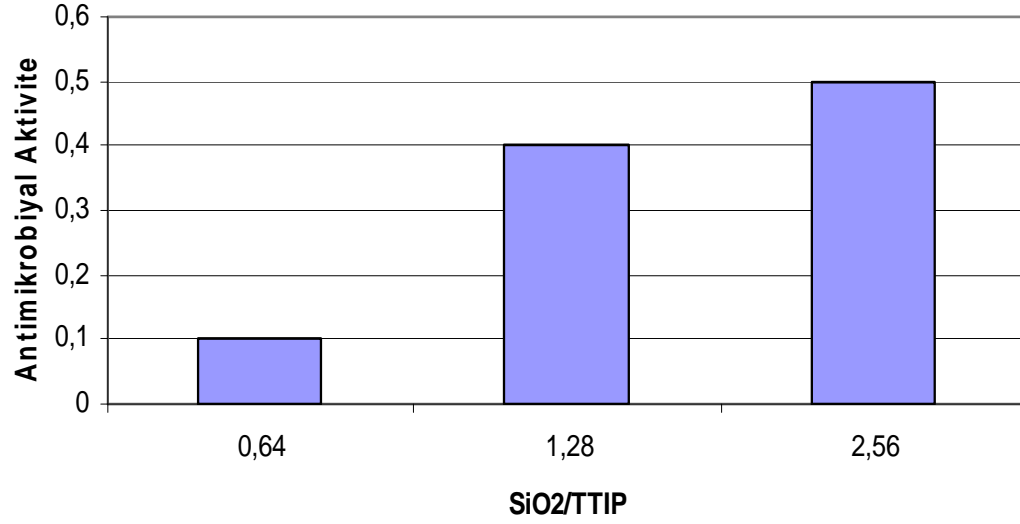
TiO<sub>2</sub> sol-gel sentezinde silika katkısının en azından yüzey hidroksi derişiminin arttırılması ve silisyum dioksitin gözenekli ve yüzey alanı yüksek bir malzeme olması nedeniyle yararlı olduğu ve fotokatalitik aktivite üzerinde etkili olduğu görüldüğünden öncelikli olarak yapıya polietilen glikol (PEG) katılarak yüzey gözenekliliği ve fotokatalitik aktivite üzerindeki etkinliği test edilmiştir. Bu amaçla tasarlanan deneylerde, farklı oranlarda TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve toplam hacminin %10'unu oluşturacak şekilde PEG-4000 içeren sol-gel koloidal çözeltileri hazırlanmış ve daldırma yöntemi kullanılarak ince filmlerle kaplı cam



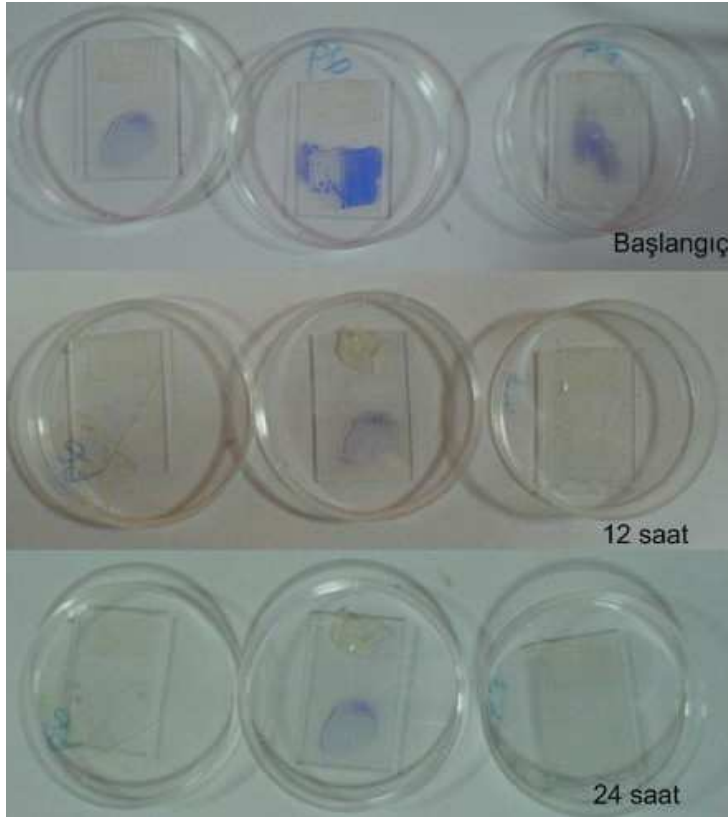
Şekil 4.20. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ince film kaplı cam örneklerinde metilen mavisi, metil oranj ve şarap lekeleri için 72 saat sonunda renk haslığı a) karanlık kontrol deneyi, b) 300 W/m<sup>2</sup> suni gün ışığı altında.

örnekler elde edilmiş, örnekler fotokatalitik antimikrobiyal aktivite ölçümü ile karakterize edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite testleri *E.coli* kültürü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde yüzeye yerleştirilen belirli sayıda hücrenin ışık altında bekletilmesi sonucunda hayatta kalan bakterilerin sayısının belirlenmesi esas alınmıştır. Bu amaçla iki adet TiO<sub>2</sub> kaplı iki adet ise temizlenmiş ancak kaplanmamış cam üzerine belirli sayıda canlı *E.coli* hücresi içeren çözeltinin damlatılması ile deney başlatılmıştır. Kontrol deneyleri için bir adet TiO<sub>2</sub> kaplı cam, 1 adet ise temizlenmiş cam karanlıkta bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde 1 saat süreyle ışık altında bekletilen kaplanmış ve kaplanmamış cam yüzeyinden alınan örnekte canlı *E.coli* koloni sayımı yapılarak kaplamaların fotokatalitik antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir. Hazırlanan TiO<sub>2</sub> karışımı ince filmle kaplı cam yüzeylerinde 1 saat süreyle suni ışık altında (Atlas CPS, Xe 1000W) 250 W/m<sup>2</sup> şiddetinde ışık altında bekletilmiştir. Farklı SiO<sub>2</sub>/TTIP oranlarına karşılık elde edilen fotokatalitik antimikrobiyal aktivite sonuçları Şekil 4.21’de gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi antimikrobiyal aktivite silika miktarı arttıkça yükselmiştir. Bunun nedeni, silika miktarının artması ile yüzeyin daha fazla hidroksi radikali içermesi, bakterinin bulunduğu sıvı ortamdan daha fazla miktarda su soğurarak yüzeyde yük tutuklayıcı olarak kullanabilmesidir. Cam yüzeylerinin aynı miktarda malzeme ile kaplandığı varsayılırsa silika miktarı arttıkça göreceli olarak TiO<sub>2</sub> miktarı azalmaktadır. Bunun etkisi TiO<sub>2</sub> kristalitleri için daha küçük tanecik boyutu ve daha yüksek yüzey alanına sahip olması şeklinde de değerlendirilebilir. Şekil 4.22’de PEG ve silika katkılı örnekler üzerinde metilen mavisi lekelerinin suni gün ışığı altında bozunma görüntüleri sunulmuştur. Şekilde de görüleceği gibi PEG ilavesinin SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> örneklerinin fotokatalitik aktivitesi üzerinde oldukça önemli derecede etkisi olmuştur. Silika katkılı bu örneklerin özgül yüzey alanları metilen mavisi adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi ile 42 cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> olarak

belirlenmiştir. Ölçümlerde metilen mavisinin moleküler yüzey alanı  $1.2 \text{ nm}^2$ , yüzeye bağlanma fonksiyonunun ise 1 olduğu varsayılmıştır (Inel 2000).

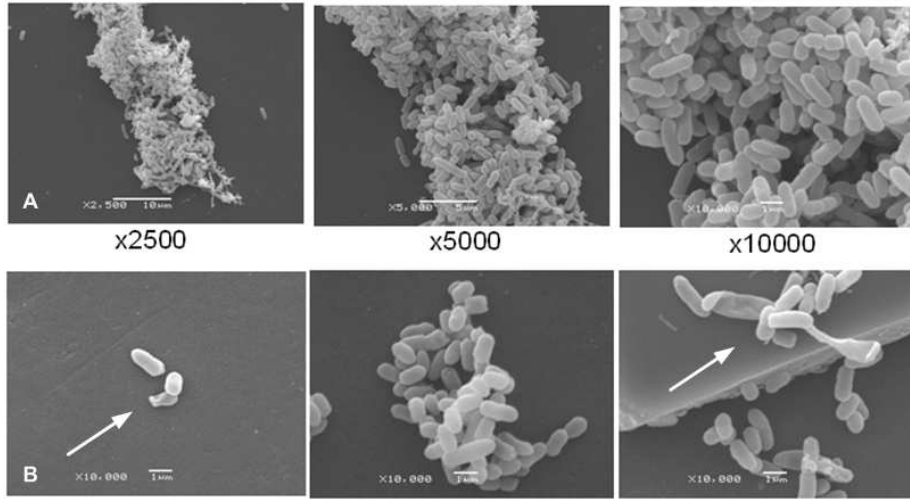


Şekil 4.21. SiO<sub>2</sub>/TTIP oranının Antimikrobiyal aktivite üzerine etkisi.



Şekil 4.22. PEG katkılı SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ile kaplı cam örnekleri üzerinde 20 ppm metilen mavisinin  $300 \text{ W/m}^2$  suni gün ışığı altında giderimi.

PEG katkılı SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> örneklerinin antimikrobik aktivitesinin silika miktarı ile artması üzerine ışık altında bekletilen örnekler belirli sürelerle ayrılarak karanlıkta SEM örnek hazırlama işlemine tabi tutulmuş ve SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 4.23'te verildiği gibi ışık gören yüzeylerdeki *E.coli* hücrelerinde deformasyon ve çökmeler gözlenmiştir. Hücrelerdeki deformasyon ve çökmeler hücre iç basıncının düştüğünü, dolayısı ile hücre duvarının bütünlüğünü kaybettiğini göstermektedir. Kontrol amaçlı olarak aynı yüzeylerde ancak karanlıkta bekletilen örneklerde deformasyona uğramış hücre sayısı daha azdır. Yine ışık altında tutulan örneklerde bölünmek üzere olan hücre sayısı karanlıkta bekletilen örneklerden daha azdır. Fotokatalitik yöntemle mikroorganizmaların etkisizleştirilmesi mekanizmaları üzerinde literatürde bir fikirbirliği mevcut değildir (Huang 2000; Amezaga 2003; Amezaga 2002; Matsunaga 1985). Bu konu daha detaylı araştırılmalıdır.

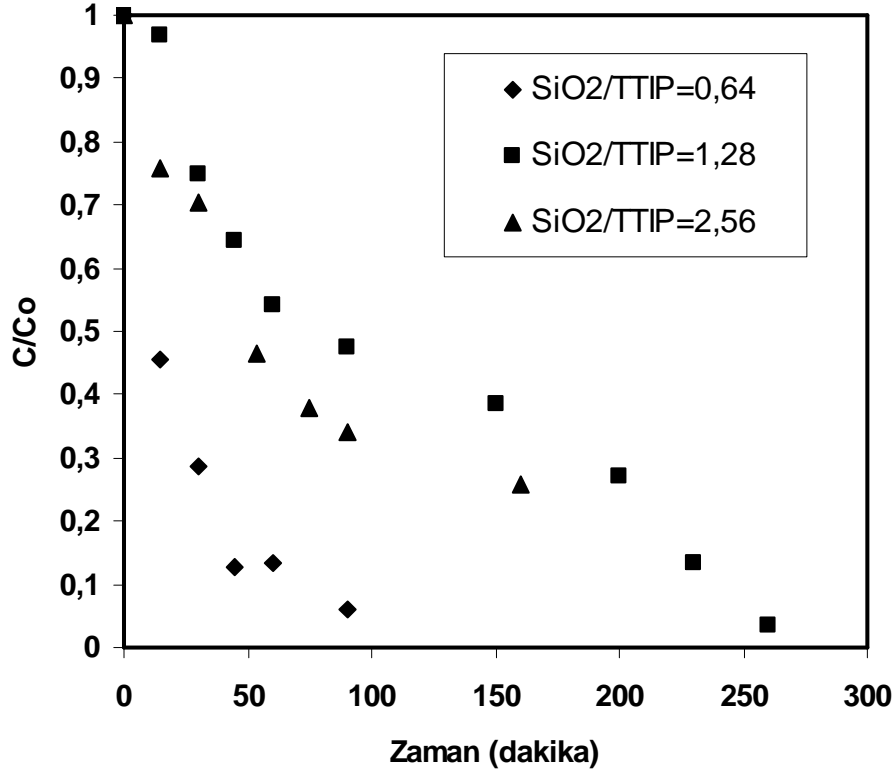


Şekil 4.23. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> kaplı cam yüzeylerde *E.coli* deaktivasyonu SEM görüntüleri A) Karanlıkta, B) İki saat süreyle 300 W/m<sup>2</sup> suni gün ışığı altında.

Silikanın sol-gel sentezi sırasında titanium tetra ethoksit TEOS olarak eklenmesinin ve titanyum tetra iso propoksit ile farklı hidroliz tepkime hızlarına sahip olmaları ya da silikanın titanyumdan çok daha yavaş hidroliz tepkimesine girmesi nedeniyle üretilen titanyum kristalitlerinin dış kısımlarının silika ile örüntülenmesi olasılığı ve, dolayısı ile, aktivite kaybını test etmek amacıyla önceden üretilmiş SiO<sub>2</sub> kolloidal çözeltileri kullanılarak kontrol deneyleri yapılmıştır. Kolloidal nano yapılı, oldukça yüksek yüzey alanı ve fiziko kimyasal özelliklere sahip silika ürünleri bir çok firma tarafından üretilmektedir. Bu projede Grace firması tarafından üretilen Ludox- SM30 kolloidal çözeltileri kullanılmıştır. Ludox SM 30 katkısı başlangıçta sol-gel çözeltisi içerisine katılarak bir dizi sentez çalışması yapılmış



ve sol-gel çözeltisinde farklı  $\text{SiO}_2/\text{TTIP}$  oranlarında üretilen koloidal çözeltileri ile kaplanan cam örnekler  $500^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 20 dakika süreyle kalsine edilmiştir. Örnekler üzerine aynı derişim ve miktarda metilen mavisi damlatılmış ve  $80^\circ\text{C}$  de bir saat etüvde kurutulduktan sonra UV-Vis spektrometresinde 654 nm'de MB derişimi ölçülmüş ve bu değer başlangıç derişimi olarak kabul edilmiştir.  $300 \text{ W/m}^2$  şiddetinde suni gün ışığı altında bekletilen örneklerin üzerindeki lekelerin 654 nm'deki absorpsiyon değeri zaman göre izlenerek fotokatalitik aktivite ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.24'te sunulan deneysel sonuçlardan da görüleceği gibi sol-gel reçetesindeki Ludox katkısı oldukça önemli aktivite artışına neden olmuş, cam örnek üzerindeki lekeler birkaç saat içerisinde tamamen kaybolmuştur. Ancak, reçetedeki Ludox miktarı arttıkça aktivitede belirgin bir azalma gözlenmektedir. Bunun en önemli nedeni birim alan ya da ağırlıkta artan Ludox derişimi ile göreceli olarak azalan  $\text{TiO}_2$  miktarıdır.



Şekil 4.24. Farklı derişim ve oranlarda Ludox katkısının fotokatalitik metilen mavisi degridasyonu üzerindeki etkisi.

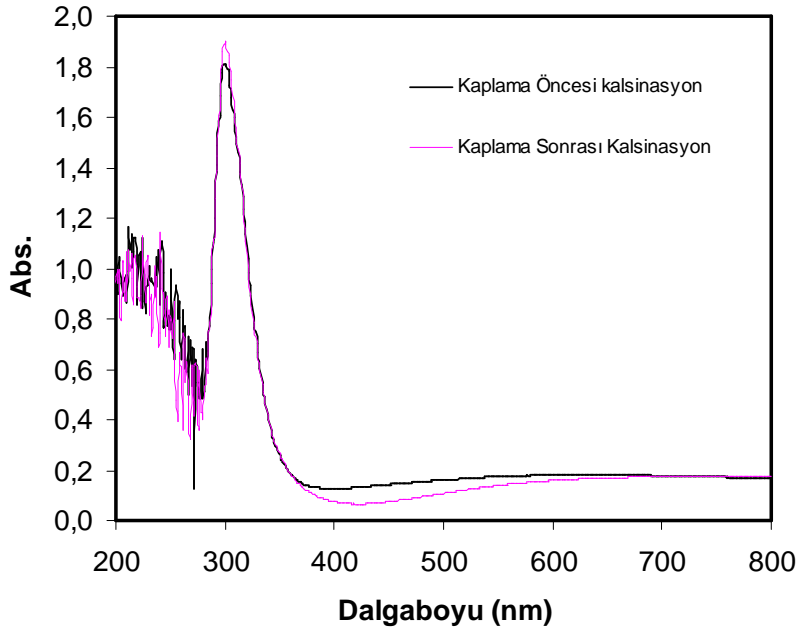
#### IV.III METAL DOPİNGLİ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ İNCE FİLMLER

Geliştirilen ince filmlerin altın (Au), prasedmium (Pr) gibi katalitik özelliklere sahip metallerle dopinglenmesi, elde edilen ince filmlerin fotokatalitik etkinliğinin önemli ölçüde

artmasını sağlayabilir. Bu konuda daha önce yayınladığımız paladyum (Pd) dopingli TiO<sub>2</sub> örnekleri bu tür ince filmlerin fotokatalitik özelliklerinde %50 oranında artış sağlamıştı (Erkan 2006). Bu çalışmada üretilen ince filmlere altın (Au), prasedmium (Pr), gümüş (Ag), paladyum (Pd) ve demir (Fe) iyonlarının katkısı araştırılmıştır. Bu amaçla, temizlenmiş camlar üçer kat silika ve titanyum dioksit sol-gel çözeltileri ile, daha sonra da iki kat altın çözeltisi ile daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Literatürde yaygın olarak kullanılan sitrat yöntemi ile hazırlanan altın koloidal çözeltilerinin birkaç nanometre boyutunda altın tanecikleri içerdiği bilinmektedir. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> kaplı cam örneklerinin altın iyonları ile dopinglenmesinde altın taneciklerinin büyüklüğü önemli rol oynamaktadır. Özellikle kalsinasyon işlemi sırasında altın taneciklerinin yüksek sıcaklık nedeniyle sinterleşmesi, taneciklerin yüzeyde toplanması gibi istenmeyen durumlardan kaçınmak amacıyla; örneklerden biri altın koloidal çözeltisi ile kaplanmadan kalsine edilmiş, diğeri ise altın çözeltisi ile kaplandıktan sonra 500 °C'de 30 dakika süre ile kalsine edilmiştir. Şekil 4.25'te verildiği gibi kaplama sonrasında kalsine edilen örneğin bant genişliğinde saf titanyum dioksit ve kaplama öncesi kalsine edilen örneğe göre önemli değişiklik olmuştur. Metal taneciklerinin kalsinasyon işlemi sonucunda titanyum matrisi içerisine iyonik olarak yayılması sonucunda ince filmin bant genişliği görünür bölgeye (390-420nm) kaymıştır. Bant genişliğinin görünür bölgeye kayması daha düşük enerjiye sahip yüksek dalga boyundaki fotonların elektron (e<sup>-</sup>) ve boşluk (h<sup>+</sup>) yük ayırım tepkimesinde kullanılabilmesi ya da, diğer bir ifadeyle, fotokimyasal yük ayırım tepkimesinin aktivasyon enerjisinin azalması anlamına gelmektedir.

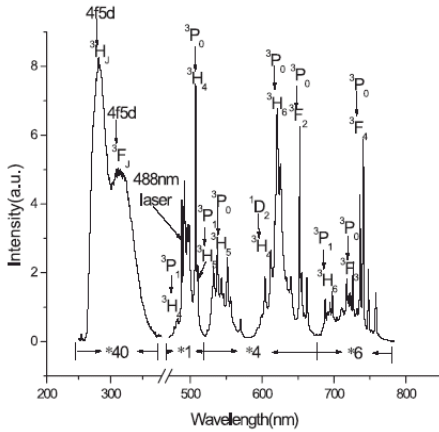
Bu sonuçlar paralel deneylerle tekrarlanmıştır. UV-Vis spektrumunda elde edilen bu sonuçlar temas açısı ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Kaplama sonrası kalsine edilen örneğin temas açısı ölçülemediği (≈ 0 derece) ve süperhidrofilik yüzeyler elde edilmiştir. Kaplama öncesi kalsine edilen örnekte ise temas açısı 69 derecedir.

Prasedmium, altına göre daha kolay oksitlenebilir bir metal olduğu için SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel karışımına hidroliz tepkimesi sırasında kolaylıkla eklenebilmektedir. Prasedmium literatürde fluoresan etkisi ile bilinen bir malzemedir. Bu etki farklı enerji seviyesindeki elektron yörünge ve orbitallerinin fotonlarla uyarılması sonucunda başlayan bir dizi tepkime sonucu elektronların enerji seviyelerindeki farklılığa karşılık gelen fotonların üretilmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Yüksek enerjili bir fotonun malzeme tarafından soğurularak düşük enerjili iki fotonu serbest bırakarak ışınması (DOWN CONVERSION) ya da düşük enerjili iki fotonun soğurularak yüksek enerjili bir fotona dönüştürülmesi (UP CONVERSION) mümkündür. Özellikle up-conversion güneş enerjisinin fotovoltaiik hücreler kullanılarak elektrik enerjisine dönüştürülmesinde gelecek vaat etmektedir. Literatürde metallerle



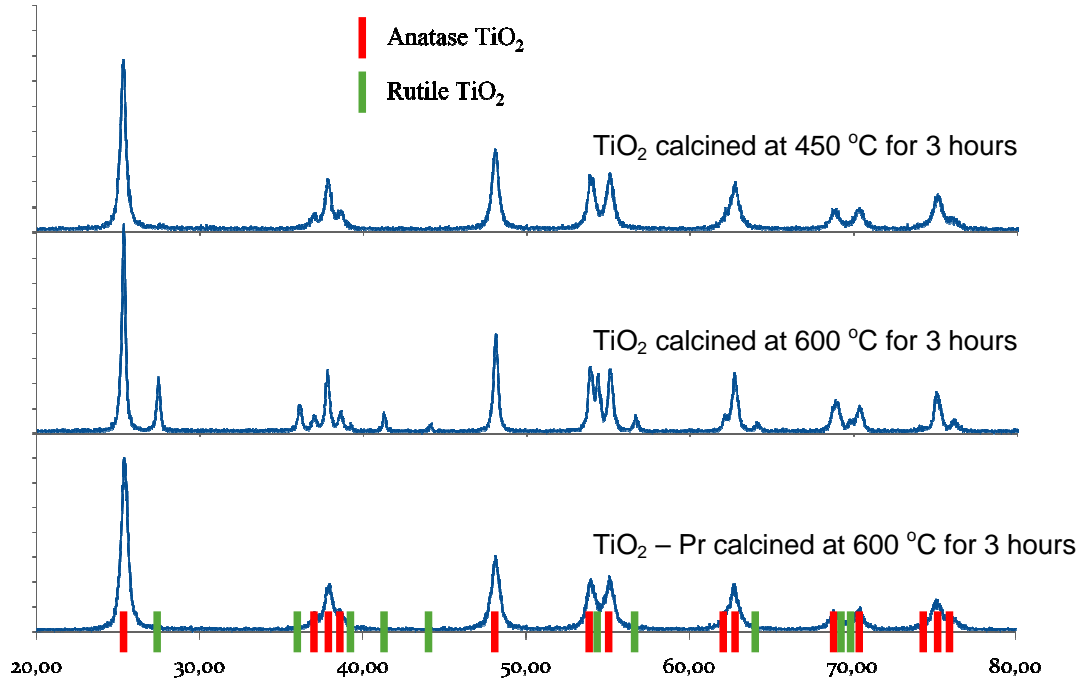
Şekil 4.25. Altın ile dopinglenmiş  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ince filmlerde kalsinasyon işlemi sırasında göre bant genişliği değişimi.

dopinglenmiş yarı iletkenlerin doğrusal olmayan optik özellikleri üzerinde yapılmış çok az çalışma vardır. Prasedmiumun yitrium-silika matrisi üzerinde up conversion etkisi yaptığı literatürde oldukça yeni yer almaya başlamıştır (Sun 2006; Amlouk 2008; Sua 2008) (Şekil 4.26). Ancak, prasedmiumun titanyum dioksitin optik ve elektronik özellikleri üzerindeki etkisi bilinmemektedir. Bu çalışmada prasedmium (%1) ile dopinglenmiş  $\text{TiO}_2$  örnekleri ön karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla toz halinde hazırlanmış ve HeCd lazeri ile floresan spektrumu alınmıştır.



Şekil 4.26. Prasedmium dopingli  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  matrisinde 488 nm uyarım sonucunda 250-300 nm aralığında ışım (Sun 2006).

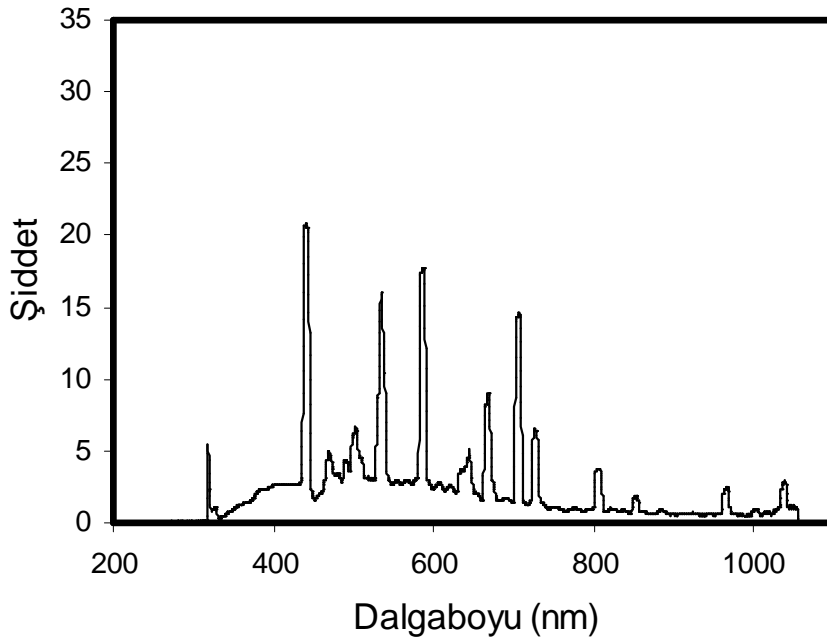
Bu çalışmada sentezlenen saf  $\text{TiO}_2$  (Şekil 4.28) ve %1 prasedmium ile dopinglenmiş  $\text{TiO}_2$  örneklerinin HeCd lazeri ile uyarımı sonucunda floresan spektrumları alınmıştır (Şekil 4.29). Her iki spektrum karşılaştırıldığında, prasedmiumun titanyum dioksit matrisinde 600 nm ve 800-1000 nm aralıklarında ışımaya yaptığı açıkça görülmektedir. Alınan fotonlar fotokatalitik aktivite yaratacak enerjide değildir. Ancak, projenin bundan sonraki aşamasında  $\text{Pr}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  örneklerinde UV bölgesinde (250-300nm) ışımaya alınabileceği beklenmektedir. Prasedmium ile dopinglenmiş titanyum dioksit örneklerinde up-conversion yöntemi ile doğrudan yararlanılamamıştır. Ancak metal dopingli, özellikle kolay oksidasyon-indirgenme özeliğine sahip metallerin fotokatalitik etkileri uzun süredir bilinmektedir. Daha önceki çalışmalarımızda (Erkan 2006) paladyum ile dopinglenmiş titanyum dioksit örneklerinin antimikrobiyal aktivitesi literatürde yer almaktadır. Bu amaçla sıvı fazda 1gr titanyum dioksit ve 1 gr  $\text{Pr}/\text{TiO}_2$  örnekleri metilen mavisinin mineralizasyon tepkimesinde denenmiştir.



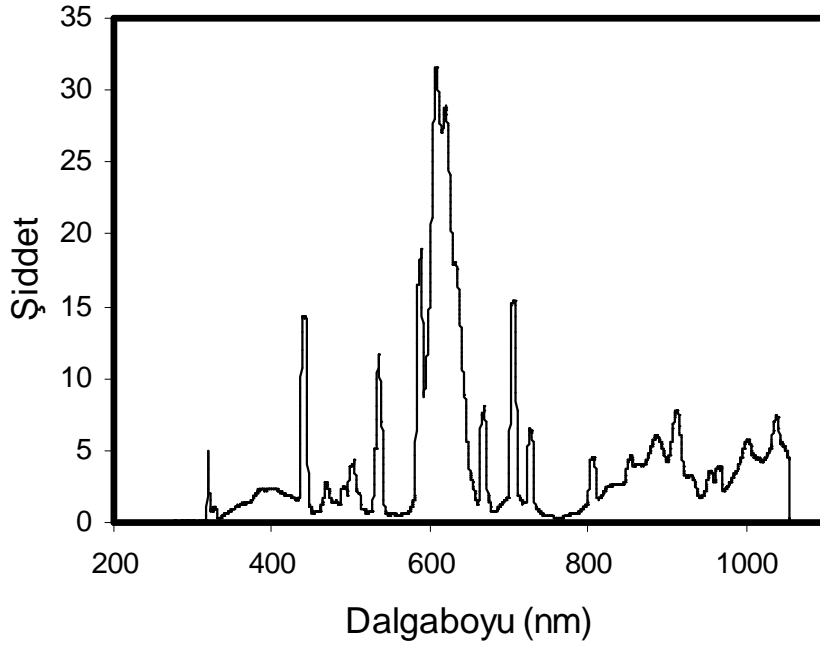
Şekil 4.27. Prasedmium dopingli örneklerin X-Işını kırınım spektrumları.

Titanyum dioksitin metallerle dopinglenmesinin kristal yapısında bir değişikliğe yol açıp açmadığı literatürdede tartışılan bir konudur. Beklenenden daha olumlu ve yüksek aktivite gözlenmesi sonucunda prasedmium ile dopinglenmiş örnekler X-Işını difraktometresi

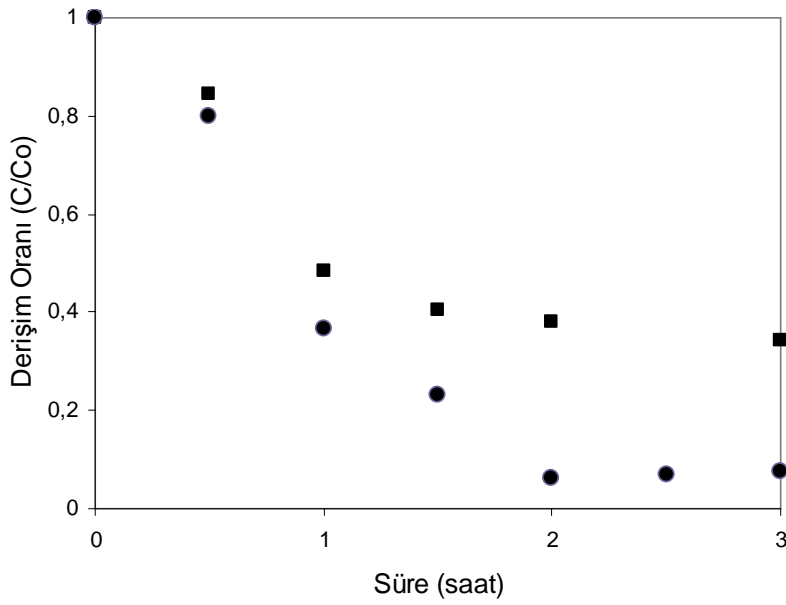
ile analiz edilmeye çalışılmıştır. Ancak cam üzerinde yer alan birkaç mikrogram düzeyindeki ince filmlerin X-Işını difraktometersi ile analizi mümkün olmamıştır. Bunun üzerine, aynı reçete ile elde edilen toz örnekler analiz edilmiş ve sonuçları Şekil 4.27'de sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi prasedmium eklenmeden 450°C'de sentezlenen örnek tamamen anatas ( $2\theta=25$ ) fazından oluşmakta iken 600°C'de rutil ( $2\theta=28$ ) oluşumu gözlenmektedir. Ancak, prasedmium katkılı örneklerde 600°C'de dahi rutil fazı görülmemektedir. Bu durum prasedmium katkısının rutil fazının oluşumunu baskıladığı ya da geciktirdiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Kristal fazındaki saflığın etkisi fotokatalitik aktivite testlerinde de gözlenmiş ve Şekil 4.30'dan da görüleceği gibi %1 oranında eklenen prasedmium ile metilen mavisi çözeltisinin 300 W/m<sup>2</sup> suni ışık kaynağı kullanılarak 3 saatin sonunda neredeyse tamamı bozunmuştur. Saf titanyum dioksit kullanıldığında aynı sürede ancak %60 dönüşüm elde edilebilmiştir. Bu deneylerde prasedmium ile dopinglenen titanyum dioksit fotokatalitik etkinliğinde önemli artış olduğu açıkça görülmektedir. Katalizöre SiO<sub>2</sub> eklenmesi ve beklenen foton up-conversion etkisinin görülmesi yani UV bandında ışımaya görülmesi halinde fotokatalitik etkinliğin prasedmium ilavesi ile sinerjik artması beklenmektedir.



Şekil 4.28. TiO<sub>2</sub> örneğinin HeCd lazeri ile floresan spektrumu.



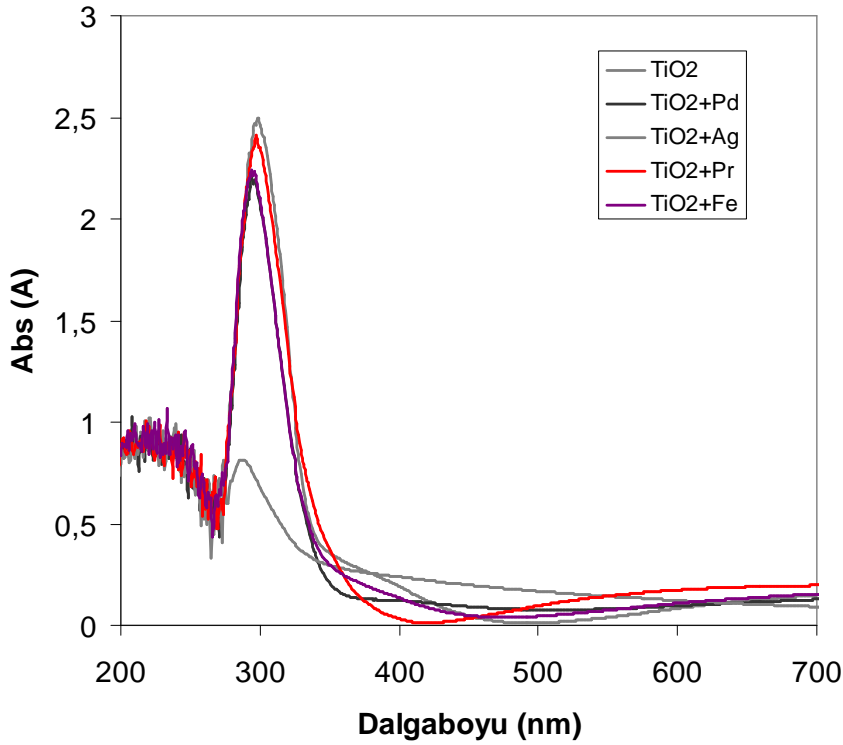
Şekil 4.29. %1 Prasedmium ile dopinglenmiş  $\text{TiO}_2$  örneğinin HeCd lazeri ile floresan spektrumu.



Şekil 4.30. Saf  $\text{TiO}_2$  (■) ve %1Pr/ $\text{TiO}_2$  (●) örneklerinin  $300 \text{ W/m}^2$  ışımaya ve 1gr/lit derişiminde sıvı faz 10 mg/litre metilen mavisi degradasyonu.

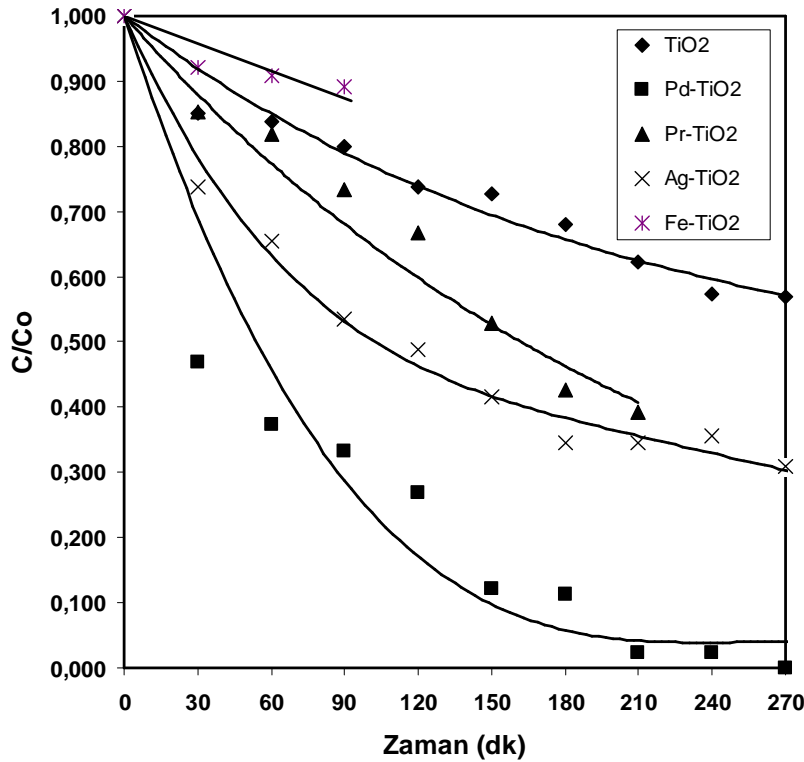
Benzer şekilde gümüş (Ag), paladyum (Pd), ve demir (Fe) metal iyonları eklenerek hazırlanmış sol-gel ile kaplanan cam yüzeylerinin bant genişliği UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür (Şekil 4.31). Spektrumdan da görüleceği gibi yüzeyde yer alan  $TiO_2$  yapı 300-350 nm arasında soğurma göstermiştir.

Metal iyonu dopingli  $TiO_2$  ince filmleri ile kaplanmış cam örnekler üzerinde fotokatalitik etkinliği, 240 mg/lt konsantrasyonunda hazırlanmış metilen mavisini UV-Vis spektrofotometrisinde 654 nm dalgaboyunda ölçülen absorbans değerlerine bağlı kalarak kantitatif olarak ölçülmüştür. Deneylerde camlar öncelikli olarak hazırlanmış 240 mg/lt derişimde metilen mavisini çözeltisine daldırılıp 1 saat süreyle karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra, çözeltiden çıkartılan camlar, 2 saat süreyle yine karanlıkta kurumaya bırakılmıştır. Bunun sonucunda, camların soğurganlığına 654 nm'de bakılmış ve ölçülen derişim 0 (sıfır) anı olarak kabul edilmiştir. Metilen mavisine daldırılıp daha sonra kurutulan kaplamalı örnekler ışık kaynağına konmuş ve sonuçların takibi açısından kısa aralıklarla UV-vis spektrofotometrisinde soğurganlıklarına bakılmıştır. Bu aşamada yarım saat  $600 W/m^2$  ışık altında bekletilen örnekler, metilen mavisinin Leuco formunun oluşması olasılığına karşı ölçümlerin doğruluğunu sağlamak amacıyla 1.5 saat de karanlıkta bekletilerek derişim ölçümü yapılmıştır.



Şekil 4.31. Beş kat  $TiO_2$ +%1 Metal iyonları ile kaplanmış cam plakaların UV-vis spektrumu.

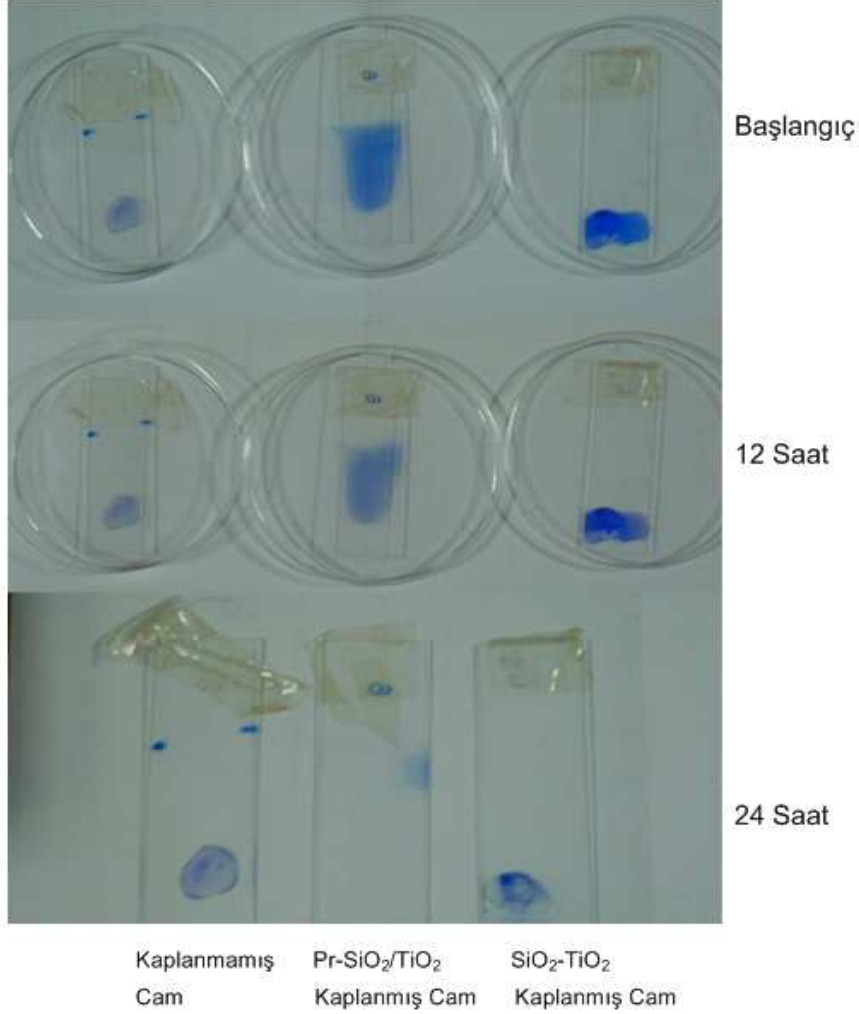
Şekil 4.32'de metilen mavisinin,  $600 \text{ W/m}^2$  suni gün ışığı altında yarım saatlik bekletilmeleri sonucu ölçülen soğurganlık değerleri sunulmuştur. Bu ölçümlerin sonucunda özellikle paladyumun etkisinin çok yüksek olduğu, demirin ise fotokatalitik etkinliği olumsuz yönde değiştirdiği gözlenmiştir. Bunda Fe iyonlarının  $\text{Fe}^{2+}$  değerlikte olmasının rol oynadığı ve titanyum kristal yapısını deforme ederek bozduğu düşünülmektedir. Test sonuçlarına göre en yüksek etkinlik paladyum (Pd), daha sonra gümüş (Ag) olarak ölçülmüştür. Metal iyonları ile dopinglenen  $\text{TiO}_2$  örneklerinde optik özellikler de farklılık göstermiştir. Özellikle gümüş dopingli örnekte renk griye kaymakta, paladyum dopingli örnekte ise kahverengi bir renklenme söz konusudur. Metal dopingli iyonlarla kaplanmış cam örneklerinin UV-Vis spektrumları Şekil 4.31'de sunulmuştur. Spektrumdan da görüleceği gibi özellikle gümüş (Ag) dopingli örnekte ışık geçiriminde azalma söz konusudur. Tüm örneklerde  $500 \text{ nm}$ 'den itibaren yüzey plazmonlarının etkisi görülmektedir. Örnekler içinde bant genişliği en yüksek olan örnek prasedmium dopingli örnektir ve önemli ölçüde kırmızıya kayma söz konusudur. Bu da yapılan dopingleme işleminin başarısını göstermektedir. Prasedmium ile dopinglenmiş cam yüzeyindeki metilen mavisi lekesi 24 saat içerisinde tamamen kaybolmaktadır (Şekil 4.33).



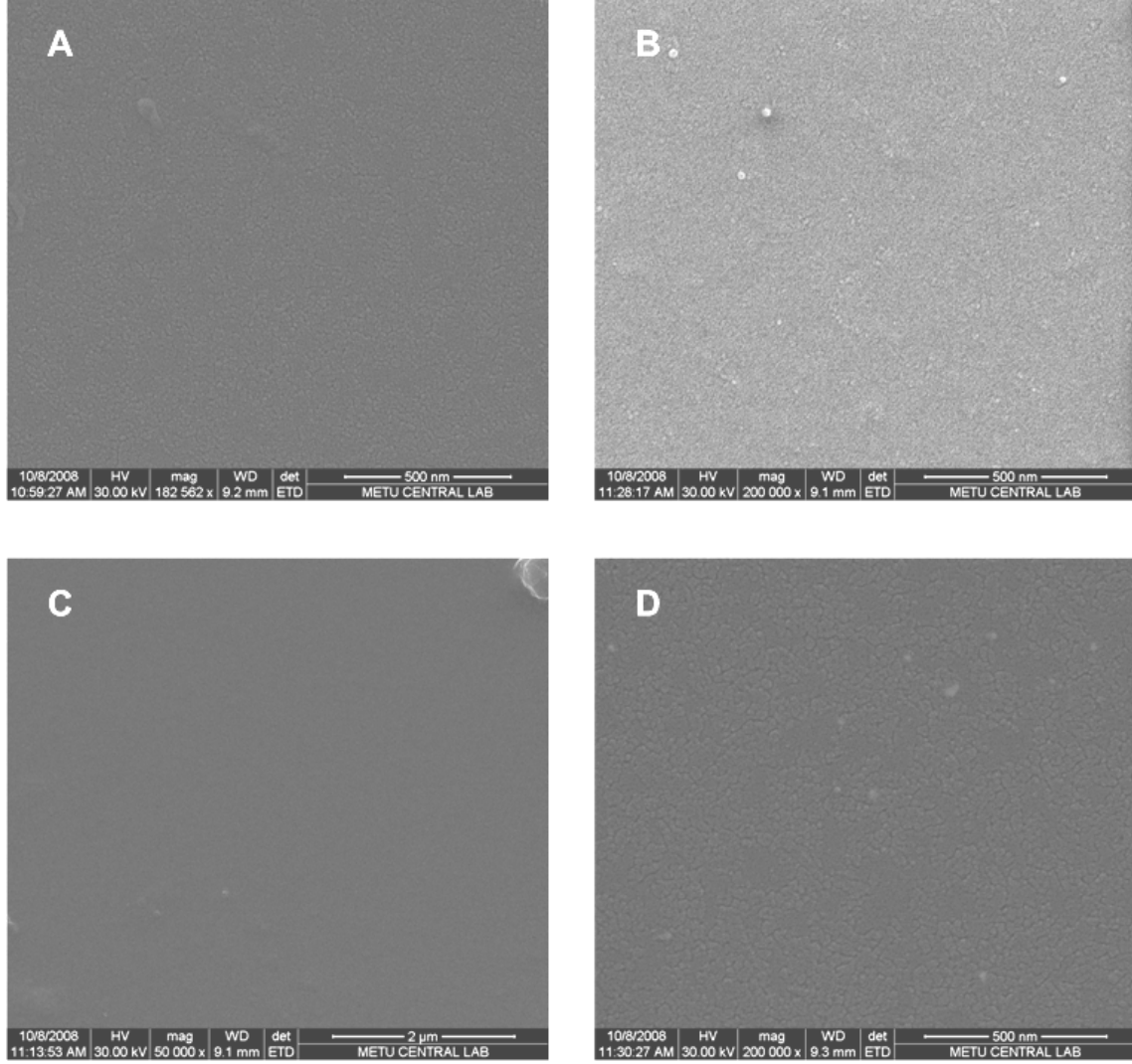
Şekil 4.32. Metal iyonu dopingli  $\text{TiO}_2$  ince film kaplı cam örneklerinde metilen mavisinin  $600 \text{ W/m}^2$  suni gün ışığı altında soğurganlığının değişimi.



Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edilmiştir. Bu aşamada 5 kat titanyum dioksit ve metal iyonu dopingli titanyum dioksit ile kaplanan ve 500°C sıcaklıkta 15 dakika süreyle kalsine edilen örnek yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Şekil 4.34'te titanyum dioksitin prekürsör olduğu kaplamalara ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerden de görüldüğü gibi titanyum dioksitin olduğu kaplamalarda gözenekli yapı gözlenmemektedir.



Şekil 4.33. Prasedmium ile dopinglenmiş TiO<sub>2</sub> kaplı cam örnek üzerinde 300 W/m<sup>2</sup> suni gün ışığı altında metilen mavisinin degradasyonu.



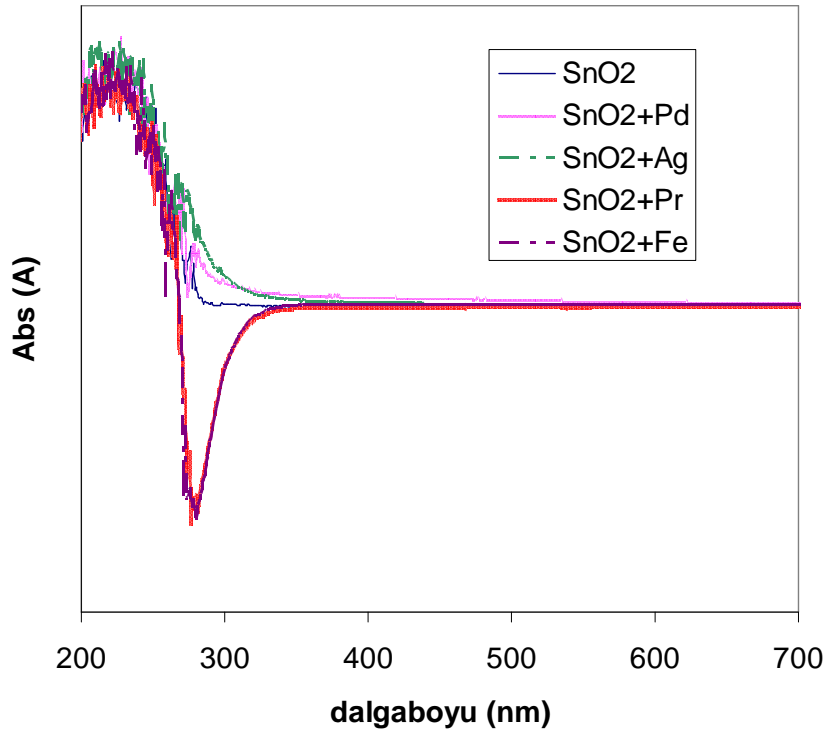
Şekil 4.34. Metal iyonu dopingli TiO<sub>2</sub> kaplı örneklerin SEM görüntüleri; (A): TiO<sub>2</sub>, (B): TiO<sub>2</sub>+Pd, (C): TiO<sub>2</sub>+Ag, (D): TiO<sub>2</sub>+Pr.

#### IV.IV. METAL İYONU DOPİNGLİ SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLERİ İLE KAPLI CAM ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU

Titanyum dioksitten sonra bant boşluğu görünür dalga boyuna en yakın olan yarı iletken metal oksit, kalay oksittir. Bu çalışmada kalay oksit perkürsörü olarak SnCl<sub>3</sub> kullanılmış ve sol-gel sentezi sırasında etil alkolle tepkimeye sokularak kalay tetraetoksit çevrilerek hidroliz ve kondensasyon işlemlerinden geçirilerek koloidal çözelti haline getirilmiştir. Kalay oksitin bilinen tek kristal yapısı yine anatase yapısı olup kasiterit adıyla bilinmektedir. Bu çalışmada kalay oksit ve metal dopingli kalay oksit örnekleri sentezlenmiş

ve titanyum dioksit esaslı örneklerle kıyaslanamıştır. Bu amaçla kullanılan metaller Pd, Ag, Fe ve Pr'dir.

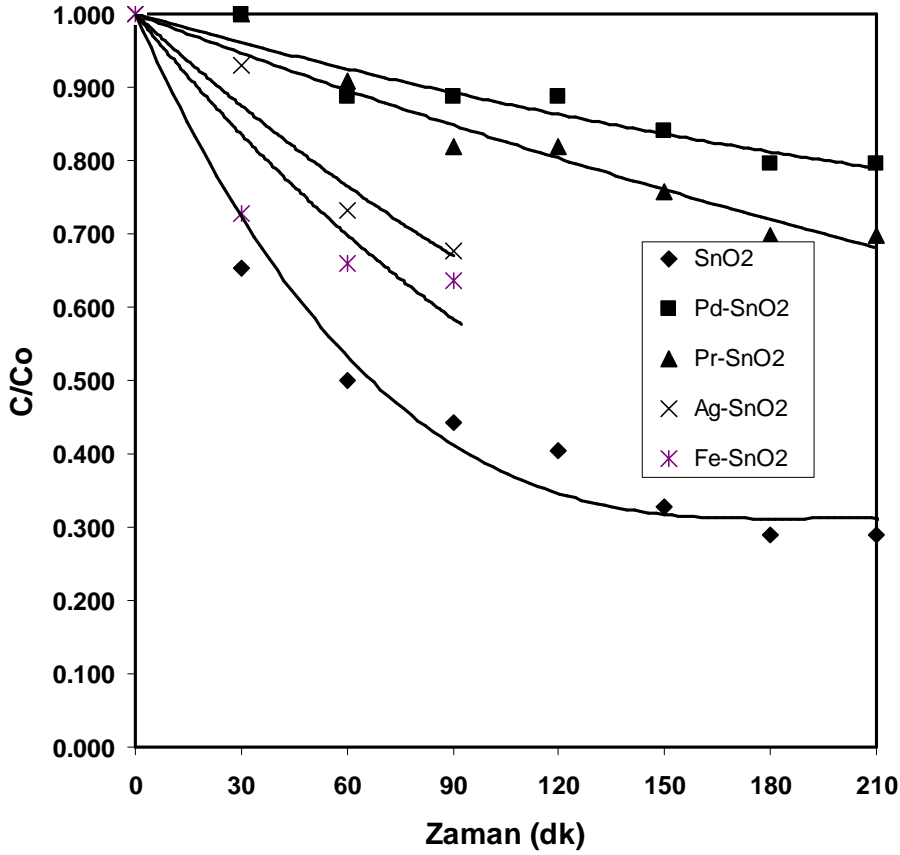
Metal iyonları eklenerek hazırlanmış sol-gel ile kaplanan cam yüzeylerinin bant genişliği UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür (Şekil 4.35). Spektrumdan da görüleceği gibi yüzeyde yer alan SnO<sub>2</sub> yapı 200-260 nm arasında soğurma göstermiştir. Bu değer kalay oksitin bant genişliği 3.7 eV değeri ile uyumludur ve literatürde de yer almaktadır (Benedix 2000).



Şekil 4.35. Beş kat SnO<sub>2</sub>+%1 Metal iyonları ile kaplanmış cam plakaların UV-vis spektrumu.

Metal iyonu dopingli SnO<sub>2</sub> ince filmleri ile kaplanmış cam örnekler üzerinde fotokatalitik etkinliği, 240 mg/lit konsantrasyonunda hazırlanmış metilen mavisini UV-Vis spektrofotometrisinde 654 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerine bağlı olarak kantitatif olarak ölçülmüştür. Fotokatalitik etkinliğin incelenmesi için, titanyum dioksit ile kaplı örneklerle aynı şekilde camlar öncelikli olarak hazırlanmış metilen mavisi çözeltisine daldırılıp 1 saat süreyle karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra, çözeltiden çıkartılan camlar, 2 saat süreyle yine karanlıkta kurumaya bırakılmıştır. Bunun sonucunda, camların soğurganlığına 654 nm'de bakılmış ve başlangıç derişimi ve 0 (sıfır) anı olarak kabul edilmiştir. Metilen mavisine daldırılıp daha sonra kurutulan kaplamalı örnekler ışık kaynağına konmuş ve

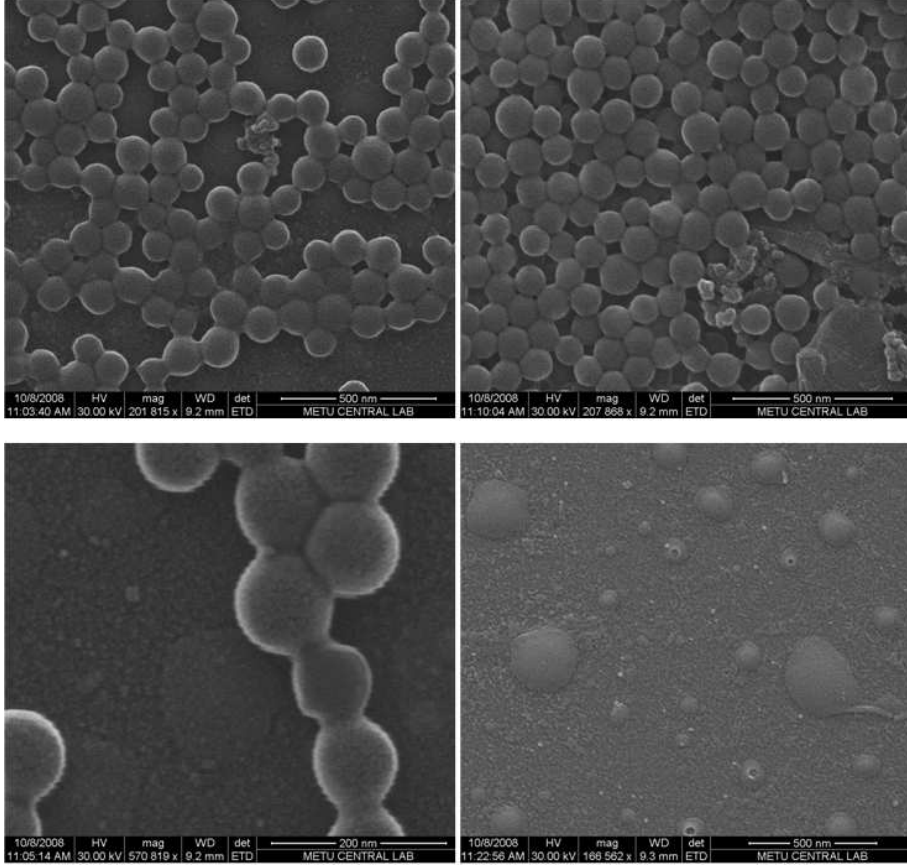
sonuçların takibi açısından kısa aralıklarla UV-vis spektrofotometrisinde absorbands değerleri Leuco formlarının oluşumu ihtimalide değerlendirilerek ölçülmüştür. Şekil 4.36'da metilen mavisinin,  $600 \text{ W/m}^2$  suni gün ışığı altında yarım saatlik bekletilmeleri sonucu ölçülen soğurganlık değerleri sunulmuştur.



Şekil 4.36. Metal iyonu dopingli SnO<sub>2</sub> ince film kaplı cam örneklerinde metilen mavisinin  $600 \text{ W/m}^2$  suni gün ışığı altında konsantrasyonunun değişimi.

Şekilden de görüleceği gibi kalay oksit örneklerde metallere dopinglemenin fotokatalitik etkinliği azalttığı gözlenmiştir. Titanyum dioksit örneklerle tam tersi bir durum gözlenmiştir. Hazırlanan örneklerin yüzey yapılarında ve hidrofilik özelliklerinde de benzeri gözlemler sözkonusudur. Saf kalay oksitin fotokatalitik etkinliği yine saf TiO<sub>2</sub> ile kıyaslandığında titanyum dioksitten daha yüksek bir etkinliğe sahip olduğu görülmektedir. Her iki metal oksitin bant genişlikleri göz önüne alındığında titanyum dioksitin 3.4 eV ile görünür ışığa daha yakın dalga boyunda fotonlarla uyarılabildiği ve kalay oksitin 3.7 eV bant boşluğu ile çok daha yüksek enerjili UV bölgesindeki fotonlarla uyarılabildiği düşünülebilir. Ancak bant genişliği dışında fotokatalitik etkinliğin de oldukça önemli olduğu bu noktada

ortaya çıkmaktadır. SEM analizleri yapıldığında kalay oksit örneklerin yaklaşık olarak 50 nm çapında oldukça homojen tanecik dağılımına sahip olduğu, yüzey alanının camsı ve amorf titanyum dioksit örneklerle göre çok daha yüksek olduğu ve gözenekli bir yapı bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. SnO<sub>2</sub> kaplı örneklerin SEM görüntüleri.

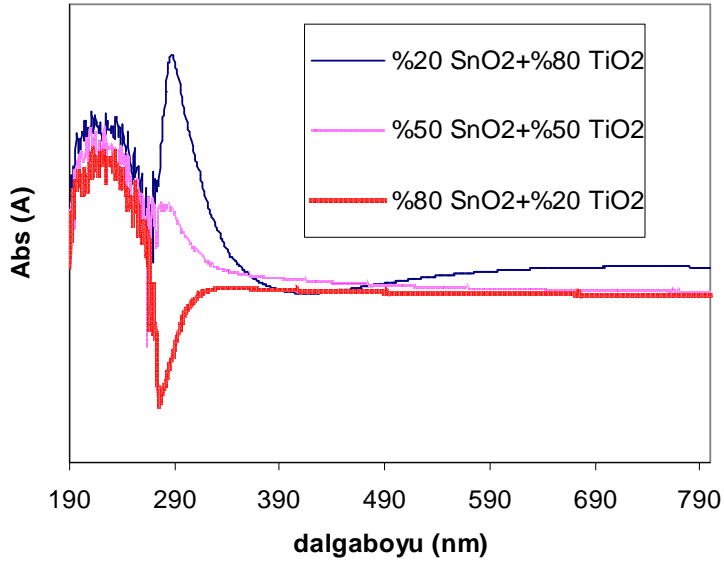
Metal dopingli kalay oksit örneklerinin de metallerin fotokatalitik aktivite üzerindeki olumsuz etkisinin nedeni eklenecek metal iyonlarının kalay oksit sinterlenme sıcaklığını düşürmesi olabilir. Şekil 4.35'ten de görüleceği gibi özellikle paladyum, praseodym ve gümüş metalleri ile sinterlenme oldukça düşük bir sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir. SEM örneklerinde de sinterlenme gözlemlenmiş ve yüzey alanındaki kayıp doğrudan fotokatalitik aktiviteyi etkilemiştir.

Yine farklı kristallerin yüzey hidroksillerinden yararlanmak ve kristal düzensizliği yaratarak katalitik aktiviteyi arttırmak amacıyla kalay oksit ve titanyum dioksit farklı oranlarda karışımları sentezlenmiş ve fotokatalitik etkinlikleri ölçülmüştür. Bu çalışmada 3 değişik oran kullanılmıştır:

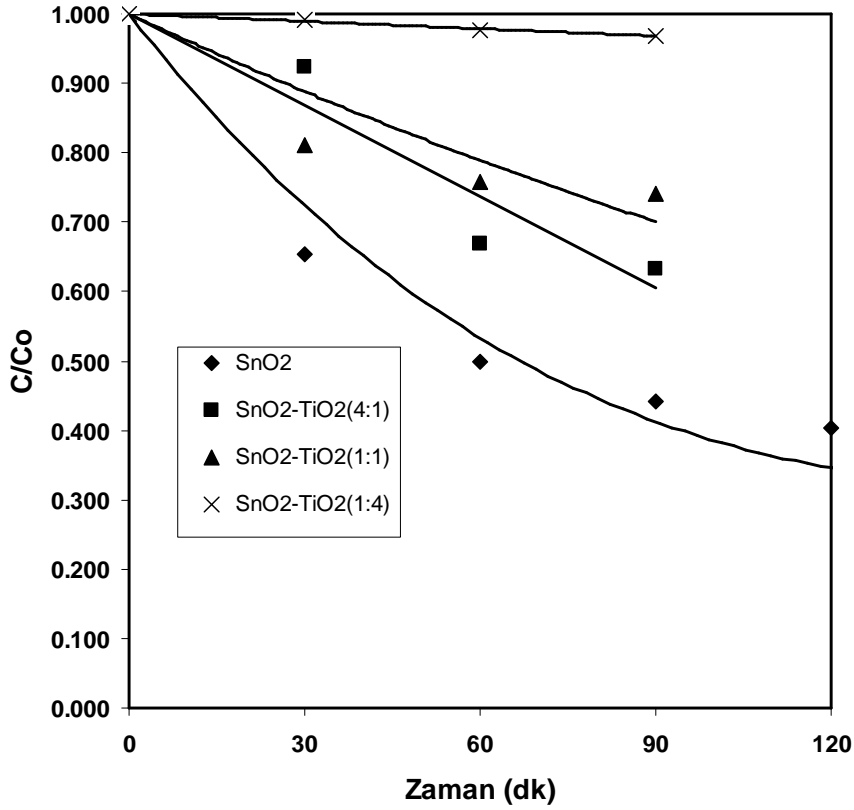
- %20 SnO<sub>2</sub> + %80 TiO<sub>2</sub>
- %50 SnO<sub>2</sub> + %50 TiO<sub>2</sub>
- %80 SnO<sub>2</sub> + %20 TiO<sub>2</sub>

Kalay oksit ve titanyum dioksit prekürsörleri aynı prosedürle hazırlanmış olup sol- gel ile sentez sırasında kaslnasyon işlemi sonucunda yukarıdaki oksit oranlarını verecek şekilde sentez reçeteleri hazırlanmış ve örnekler üretilmiştir. Daha sonrasında, camlar koloidal çözelti ile 5 kat kaplanıp 500°C'de 15 dakika süreyle kalsine edildikten sonra karakterizasyon aşamasına geçilmiştir. Kaplanan cam yüzeylerinin bant genişliği UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür (Şekil 4.38). Spektrumdan da görüleceği gibi yüzeyde yer alan SnO<sub>2</sub> yapı 200-260 nm arasında soğurma gösterirken, TiO<sub>2</sub> yapı 300-360 nm arasında soğurma göstermiştir. UV spektrumlarının genel görüntüsü fiziksel bir karışımın olduğu şeklindedir.

Kaplanmış cam örnekler üzerinde fotokatalitik etkinliği, 240 mg/lit konsantrasyonunda hazırlanmış metilen mavisinin UV-Vis spektrofotometrisinde 654 nm'de ölçülen absorpsiyon değerlerine bağlı kalarak kantitatif olarak ölçülmüştür. Bu testlerde de metal dopinglemeye benzer sonuçlar alınmıştır. Kalay oksit içerisinde titanyum dioksit miktarı arttıkça katalitik etkinlik önemli ölçüde azalmaktadır. Bu konuda elde edilen bulgular fotokatalitik etkinliğin azalmasını açıklamak için yeterli değildir. Projenin bu aşamasındaki sonuçlara göre kalay oksit katalizörlerde fotokatalitik etkinlik saf kalay oksit ile elde edilmiş, metallerle dopinglemenin ya da daha aktif olan titanyum dioksit eklemenin katalitik aktivite üzerinde olumsuz etkiye neden olduğu görülmüştür.



Şekil 4.38. Beş kat farklı oranlarda  $TiO_2+SnO_2$  ile kaplanmış cam plakaların UV-vis spektrumu.



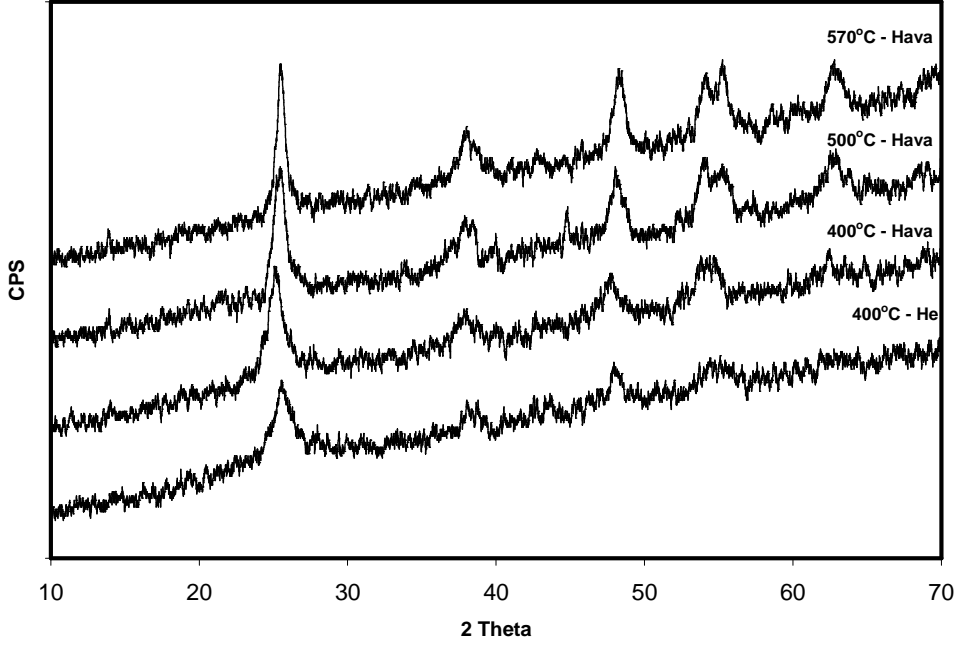
Şekil 4.39. Beş kat farklı oranlarda  $TiO_2+SnO_2$  ile cam örneklerinde metilen mavisinin  $600 W/m^2$  suni gün ışığı altında konsantrasyonunun değişimi.

#### IV.V. TİTANYUM DİOKSİT-KARBON NANOTÜP KARIŞIMI İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİ

Bu proje kapsamında yürütülen tüm deneysel çalışmalarda yarı iletken metal oksit ince filmlerde fotokatalitik etkinliği belirleyen en önemli faktörün gözeneklilik ve kristalinite olduğu, yüzeyde bulunan  $\text{SiO}_2$  gibi yüzeyinde hidroksi iyonları bulunduran oksitlerin etkinlik ve morfoloji açısından olumlu etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Projenin bu bölümünde gözenekliliğin artırılması için sol-gel koloidal çözeltisine karbon nanotüp çözeltisi ilave edilmiş ve sonuçlar Ludox ( $\text{SiO}_2$ ) katkısı ile kıyaslanmıştır. Bu amaçla, titanyum dioksit sol-gel koloidal çözeltisi hazırlandıktan sonra ağırlıkça %20 sulu çözelti halinde temin edilen karbon nanotüp koloidal çözeltisi 70:30 hacimsel oranda eklenerek ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 5 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daldırma yöntemi ile kaplanan örnekler ve karakterizasyon için toz halinde üretilmek üzere kurutulan örnekler kalsinasyon işleminden geçirilmişlerdir. Kalsinasyon için 2 saat süreyle 400, 500, 570°C sıcaklıkta oksijenli koşulda hava ile, oksijensiz koşullarda ise helyum akışı altında kalsine edilmiştir. Karbon nanotüpler sıcaklığa oldukça dayanıklı malzemelerdir. Bu nedenle, kalsinasyon işleminde oksijenli ortamda karbon nanotüplerin tamamen oksidasyonu sonucunda nano gözenekli örnekler, inert atmosfer altında kalsinasyon işlemi sonucunda ise karbon nanotüpler üzerinde titanyum dioksit kristalitlerinin katalitik etkinliği araştırılmaya çalışılmıştır. Oksijenli ortamda karbon nanotüplerin oksidasyonunu sağlamak amacıyla sodyum (Na), kobalt (Co) ve demir (Fe) katalizörleri denenmiştir. Katalitik kalsinasyon işleminin amacı karbon nanotüplerin 600°C civarında olan oksidasyon sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çekebilmektir. Bu amaçla hava ve helyum olmak üzere iki farklı atmosfer altında karbon nanotüp içeren toz örnekler kalsine edilmiş ve X-Işını difraktometresi ile kristal yapıları araştırılmıştır. Şekil 4.40' da %20 oranında karbon nanotüp içeren sentez ürünlerinin kristal yapıları ve kalsinasyon sıcaklığı ve atmosfer yapısının etkisi sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi sıcaklık artışı ya da oksijenin varlığı titanyum dioksitin kristal yapısında önemli bir değişikliğe yol açmamıştır. Ancak artan sıcaklıkla, anatas yapısındaki kristalitlerin büyüdüğü ( $2\theta=25$ ) açıkça görülmektedir. Toz halindeki bu örneklerin yüzey alanları BET yöntemi ile ölçüldüğünde ise karbon nanotüplerin etkisi ortaya çıkmaktadır. Karbon nanotüplerin farklı kalsinasyon koşullarında yüzey alanına etkisi Tablo 4.7'de sunulmuştur. Tablodan da görüleceği gibi karbon nanotüp eklenmesinden sonra titanyum dioksit örneklerin yüzey alanlarında önemli artışlar görülmektedir.  $\text{TiO}_2$  sıradan yöntemlerle sentezlendiğinde yüzey alanı 15-40  $\text{m}^2/\text{g}$  aralığında gerçekleşmektedir. Ancak, karbon nanotüplerin ilavesi ile özellikle oksijen varlığında dikkate değer yüzey alanları elde edilmiştir. Karbon nanotüplerin oksitlenmesi için düşük bir sıcaklık olan 400°C'de elde edilen yüzey alanları karbon nanotüplerin titanyum dioksit varlığında daha düşük sıcaklıkta oksitlenebileceği olasılığını



düşündürmektedir. Bu nedenle, sol-gel sentezi sonrasında etüvde kurutulan örneklerin kalsinasyon eğrileri TGA-DSC analizi ile araştırılmıştır.



Şekil 4.40. Karbon nanotüp katkılı titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.

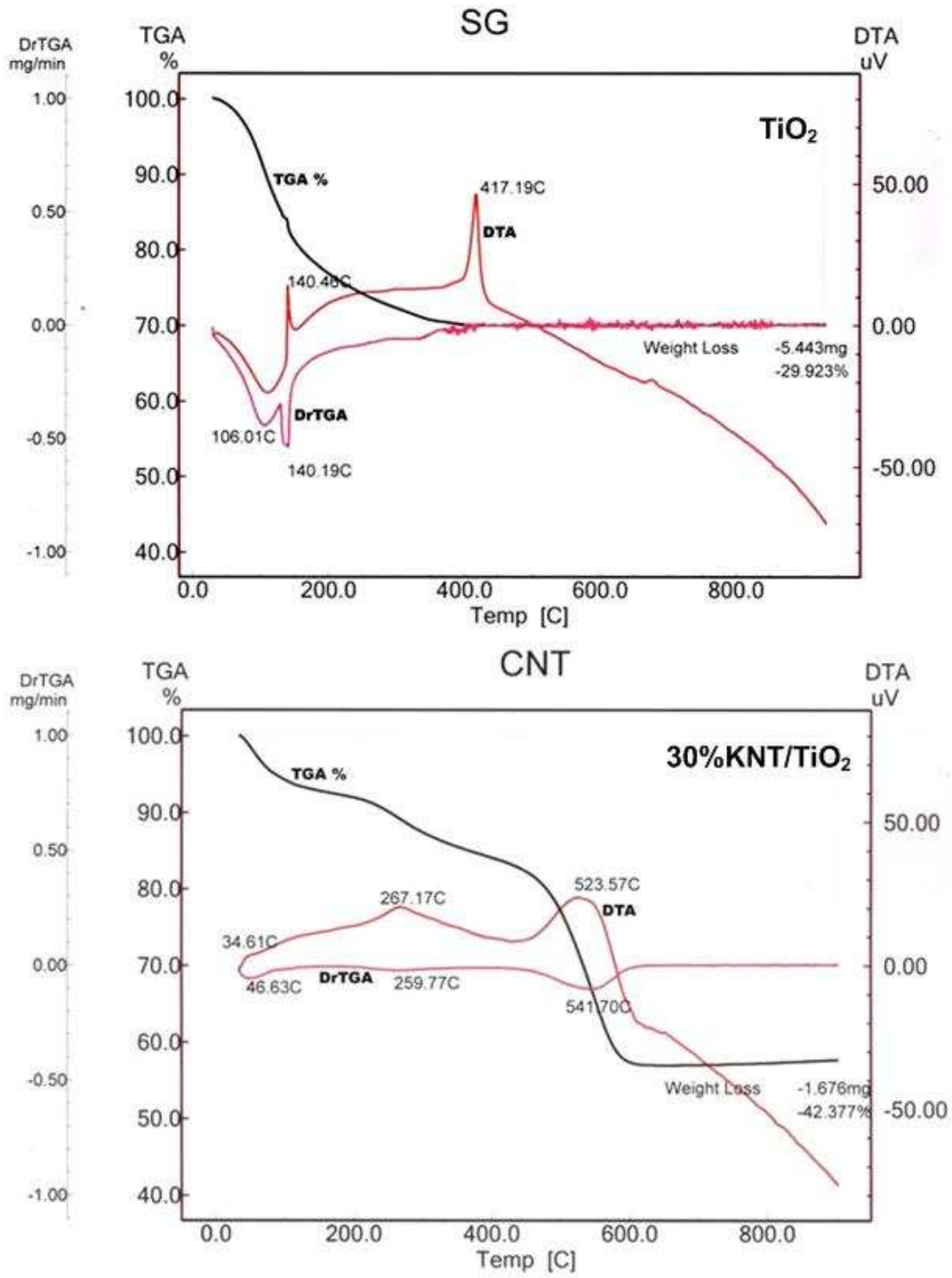
Tablo 4.7 Farklı koşullarda ve farklı oksidasyon katalizörleri ile kalsine edilen karbon nanotüp katkılı  $TiO_2$  örneklerinin yüzey alanları.

Kalsinasyon Koşulu	$TiO_2$	30%KNT/ $TiO_2$	1%Na-29%KNT/ $TiO_2$	1%Co-29%KNT/ $TiO_2$	1%Fe-29%C/ $TiO_2$
400°C Hava		105 m <sup>2</sup> /g	162 m <sup>2</sup> /g	191 m <sup>2</sup> /g	133 m <sup>2</sup> /g
400°C He		96 m <sup>2</sup> /g	153 m <sup>2</sup> /g	146 m <sup>2</sup> /g	135 m <sup>2</sup> /g
500°C Hava	20 m <sup>2</sup> /g	55 m <sup>2</sup> /g		68 m <sup>2</sup> /g	73 m <sup>2</sup> /g
570°C Hava		46 m <sup>2</sup> /g	58 m <sup>2</sup> /g	63 m <sup>2</sup> /g	

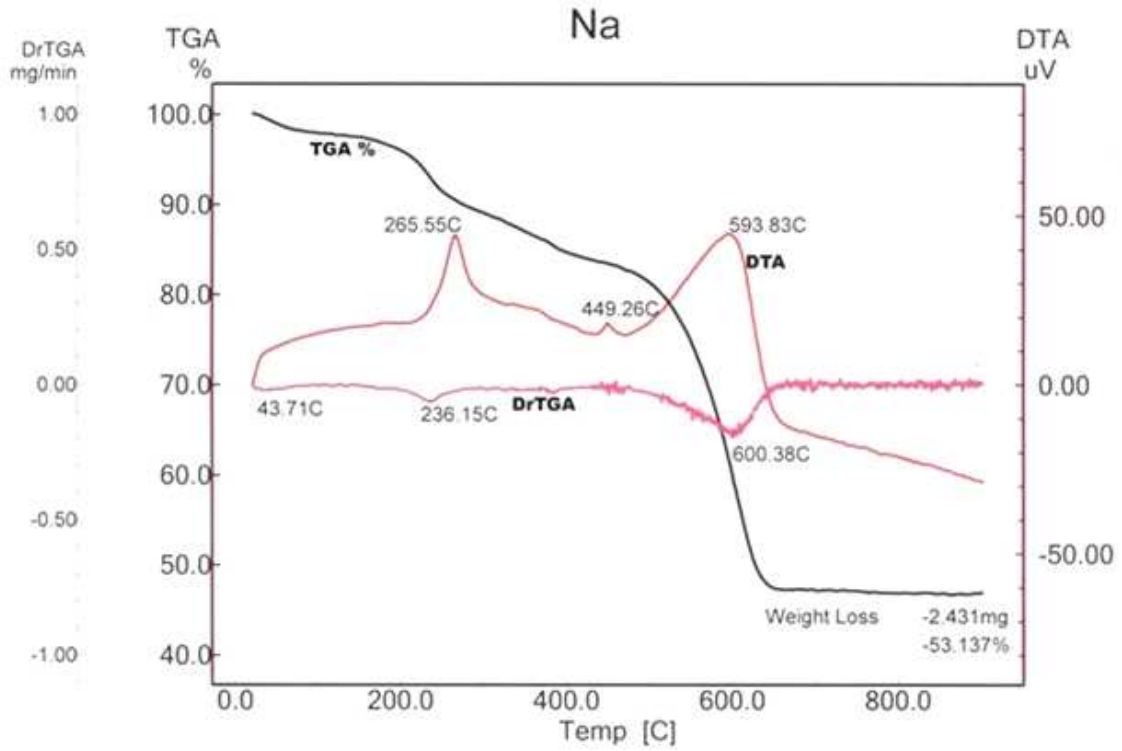
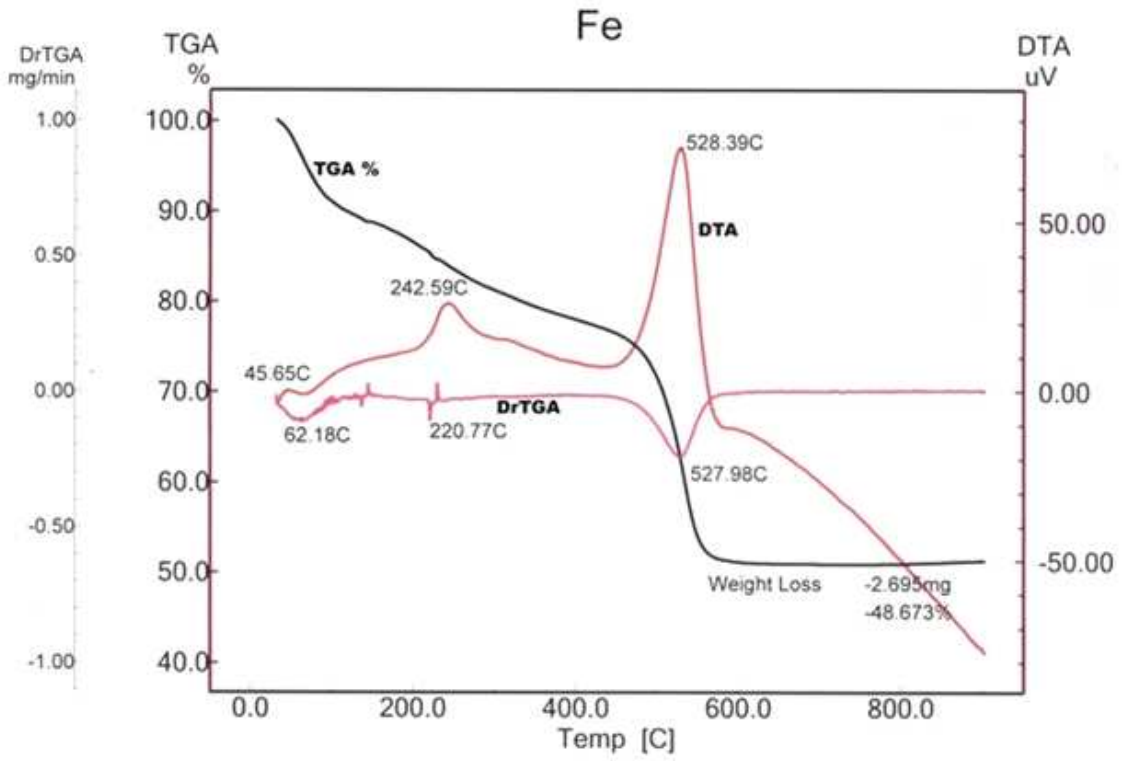
TGA-DSC analizinde öncelikli olarak saf  $TiO_2$  jeli daha sonra ise karbon nanotüp katkılı jel analiz edilmiş ve TGA eğrileri Şekil 4.41'de sunulmuştur. Termogravimetrik analiz

sonuçlarına göre oksijenli ortamda  $TiO_2$  jeli öncelikle  $140^\circ C$ 'de hızlı bir ağırlık kaybı göstermekte, daha sonra  $400^\circ C$  civarında kristalizasyon gerçekleşmektedir. Karbon nanotüp katkılı jelde ise daha yavaş bir ağırlık kaybı gerçekleşmekte ve  $520^\circ C$  sıcaklıkta karbon nanotüp oksitlenerek bozunmaktadır. Karbon nanotüp içeren örnekteki ağırlık kaybı yüzdesi (%42) saf  $TiO_2$  jelinin ağırlık kaybı (%30) ile kıyaslandığında reçeteye eklenen %30 karbon nanotüpün tamamının oksitlendiğini doğrulamaktadır. Ancak, karbon katkılı jelin kalsinasyonunda  $250^\circ C$  civarında sıcaklıkta bir tepkime daha mevcuttur. Termogramların incelenmesi sonucunda karbon nanotüp ve  $TiO_2$  jellerinin kalsinasyon sırasında etkileşime girdikleri ve fiziksel bir karışım olmadığı ortaya çıkmaktadır. Benzer termogravimetrik ölçümler sonucunda Fe ve Na iyonlarının varlığında  $250^\circ C$  sıcaklıktaki tepkimenin daha belirgin olduğu görülmüştür (Şekil 4.42). Özellikle sodyum katkılı örnekte  $250^\circ C$  civarında daha belirgin bir ağırlık değişimi gözlenmektedir. Bu sonuçlardan titanyum dioksit jelinin karbon nanotüplerin oksidasyonunu katalize ettiği ve sodyum, demir gibi iyonların varlığında daha yüksek aktivite gösterdiği sonucuna varılabilir. Ayrıca demir (Fe), sodyum (Na) ve kobalt (Co) iyonlarının varlığında farklı koşullarda kalsine edilen örnekler için X ışını difraktogramları alınmış ve Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45'te sunulmuştur. X ışını difraktogramları dikkatle incelendiğinde özellikle sodyum (Na) katalizörünün kristal yapısında önemli farklılık olduğu,  $500^\circ C$  ve daha yüksek sıcaklıkta kristalinitenin önemli ölçüde arttığı ve anatas fazı dışında bir yapı oluşmadığı gözlenmektedir. Demir (Fe) ile dopinglenen örneklerde ise hiç katalizör kullanılmamış örneklerden dahi daha düşük kristalinite gözlenmiştir (Şekil 4.43). Bu sonuçlardan  $Fe^{+2}$  iyonu bulunan sistemlerde daha öncede demir dopingli  $TiO_2$  örneklerinde gözlemlenmiş anatas fazının oluşumunun baskılandığı sonucu çıkmaktadır. Ayrıca demir (Fe) ve kobalt (Co) katalizörleri kullanılan örneklerde  $570^\circ C$ 'de oksijenli ortamda yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda bir miktar rutil fazı oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.43 ve 4.44).

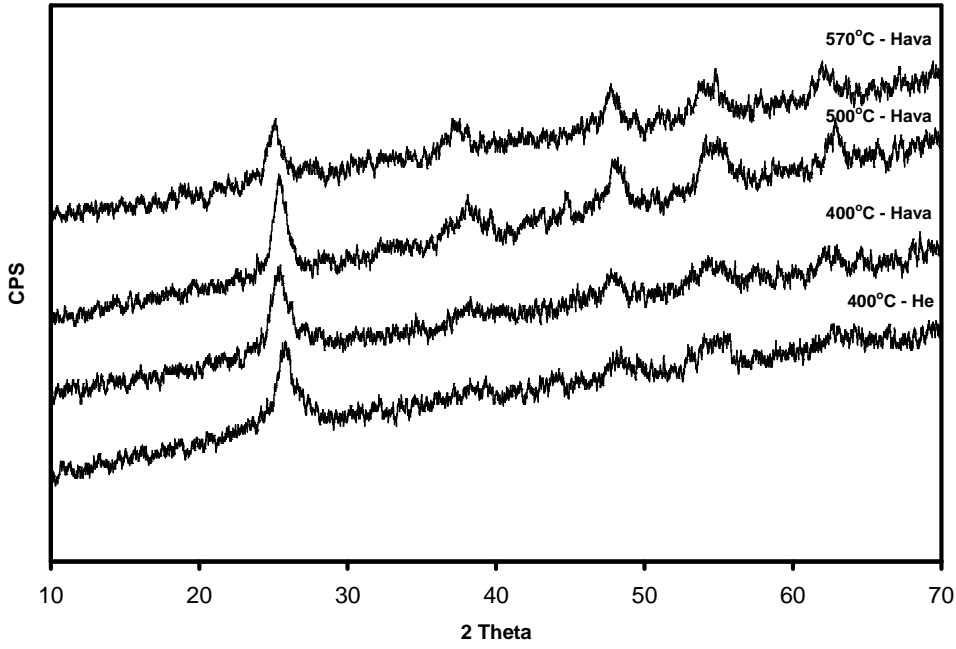
Karbon nanotüplerle birlikte sentezlenen ve Na, Fe, Co iyonlarının varlığında farklı ortamlarda kalsine edilen toz örneklerin fotokatalitik etkinliği sıvı fazda, karıştırılmalı bir reaktörde 2 ppm metilen mavisi sulu çözeltisinin degradasyonu ölçülerek karakterize edilmiştir. Tepkime süresince metilen mavisinin oksitlenebilmesi ve kütle transferi kısıtlı koşulların oluşmaması için sıvı içerisine kuru hava beslenmiş ve karıştırma uygulanmıştır. Tepkime sırasında  $300W/m^2$  suni gün ışığı uygulanmıştır. Belirli aralıklarla alınan örneklerin  $654nm$ 'deki absorbanı UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülerek metilen mavisi derişiminin zamana göre değişimi izlenmiştir. Deney sonuçları metilen mavisi derişiminin zamana göre değişimi olarak Şekil 4.46'da karbon nanotüp katkılı ve farklı koşullarda kalsine edilmiş örnekler için fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları sunulmuştur. Bu sonuçlardan düşük sıcaklıkta kalsine edilen örneklerin daha yüksek etkinlik gösterdikleri görülmektedir.



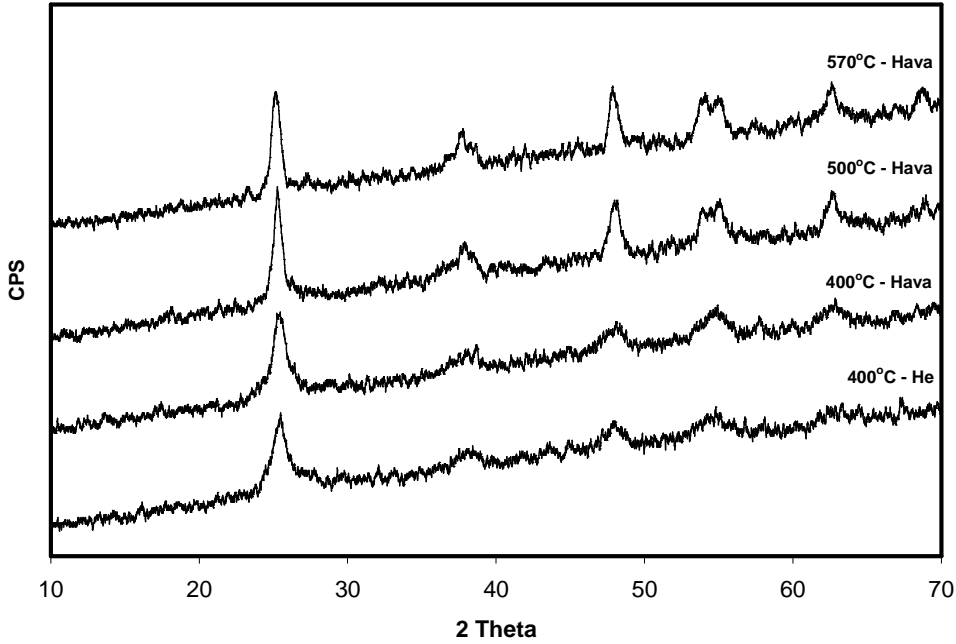
Şekil 4.41. TiO<sub>2</sub> ve %30 karbon nanotüp katkılı TiO<sub>2</sub> jellerinin kalsinasyon termogravimetrisi



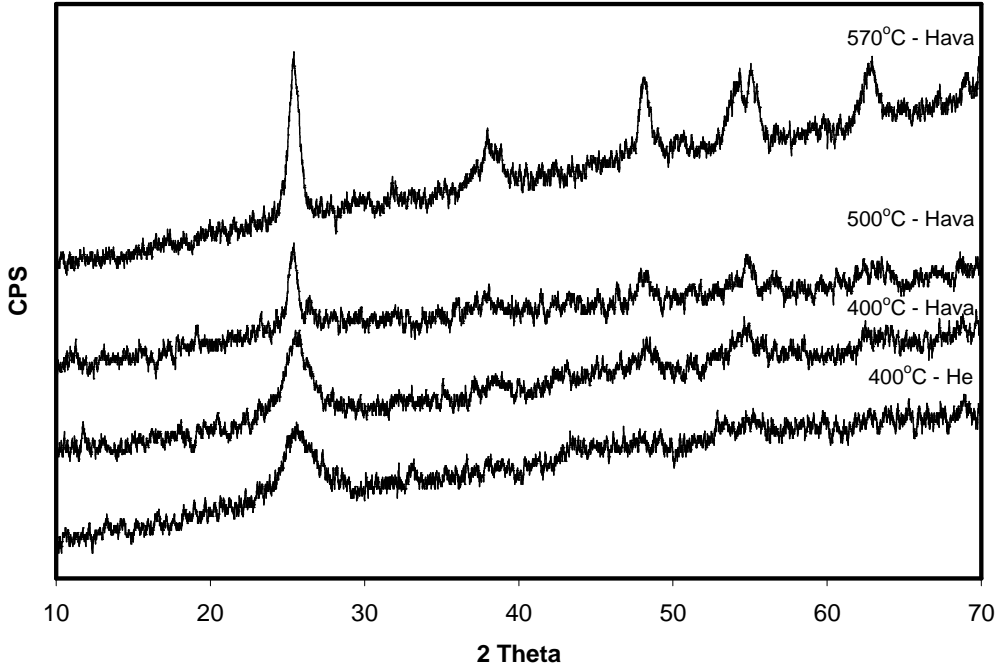
Şekil 4.42. Karbon nanotüp katkılı  $\text{TiO}_2$  jellerinin demir (Fe) ve sodyum (Na) iyonları varlığında kalsinasyon termogravimetrisi.



Şekil 4.43. demir (Fe) ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkılı titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.

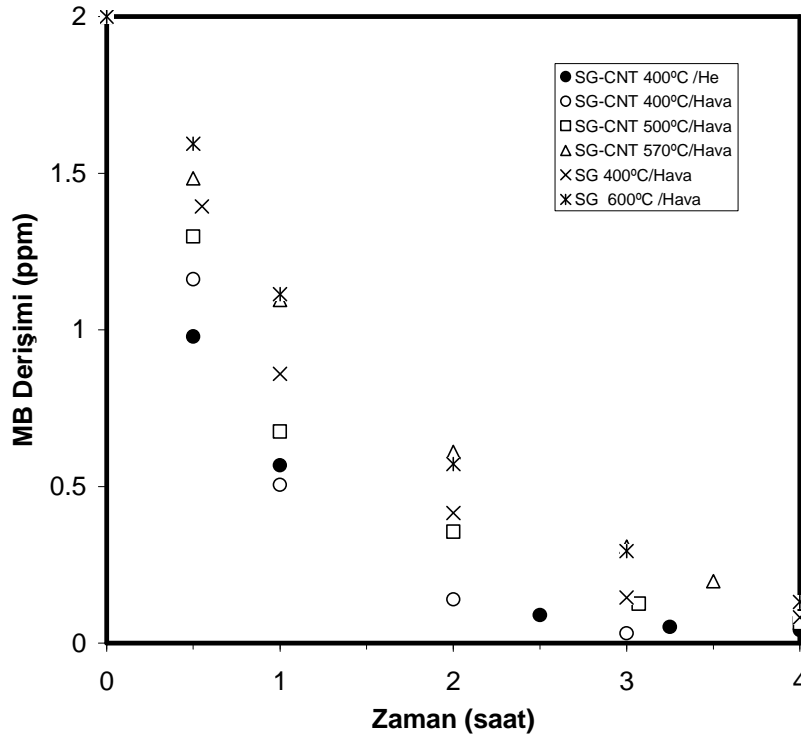


Şekil 4.44. Kobalt (Co) ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkılı titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.

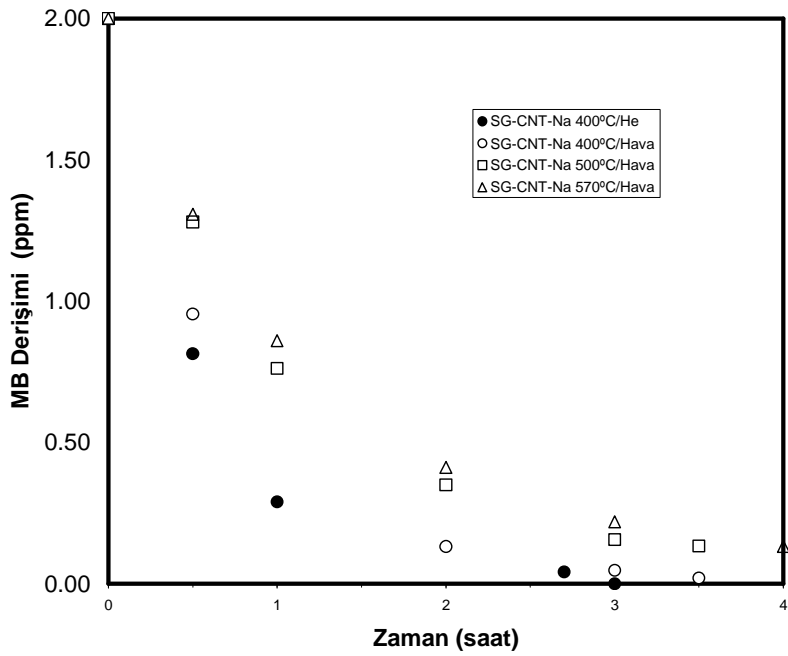


Şekil 4.45. Sodyum (Na) ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkılı titanyum dioksit sol-gel ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinin kristal yapısına etkisi.

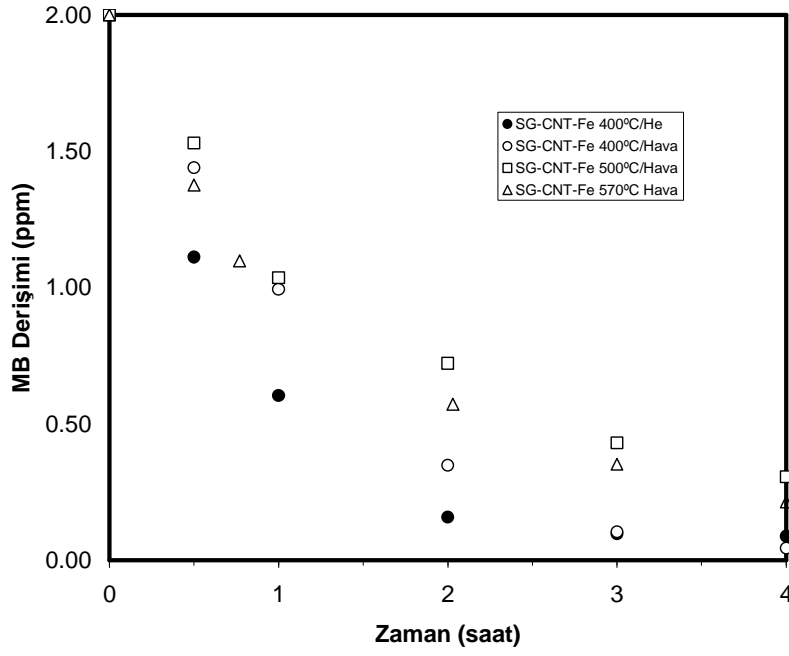
Özellikle karbon nanotüp katkılı ve 400°C'de kalsine edilen örneklerin fotokatalitik etkinliklerinde önemli artışlar gözlenmiştir. 400°C sıcaklıkta oksijenli ortamda sentezlenen karbon nanotüp katkılı örneklerin fotokatalitik aktivitesi yine aynı sıcaklıkta kalsine edilen saf TiO<sub>2</sub> katalizörden yaklaşık olarak iki kat fazladır. Ancak karbon nanotüp katkılı örneklerin kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında aktivitelerinde azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni, karbon nanotüpler tarafından TiO<sub>2</sub> kristalitlerine katılan sinerjik etkinin gözenek yapısından ve yüzey alanından daha yüksek olmasıdır. Benzeri şekilde sodyum iyonları ile katalize edilen karbon nanotüp katkılı örneklerde gözlenen fotokatalitik aktivite çok daha yüksektir (Şekil 4.47). Benzeri şekilde demir ve kobalt katalizörler ve elde edilen X-ışını kırınımı sonuçları ve termogravimetri sonuçları bir arada değerlendirildiğinde karbon nanotüplerin titanyum dioksitin fotokatalitik etkinliğini arttırdığı, ancak kalsinasyon sıcaklığı ile bu katkının azaldığı, sodyum, kobalt gibi iyonların varlığında karbon nanotüplerin kalsinasyon sırasında kısmen değişikliğe uğradığı ve daha aktif bir ikinci fazın 250°C civarında oluştuğu ve bu fazın varlığının fotokatalitik aktivite üzerinde önemli etkisi bulunduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.48, 4.49). Bu etki demir ve kobaltta en düşük, sodyumda ise en yüksektir. Sodyum karbon oksidasyonunda önemli bir katalizördür.



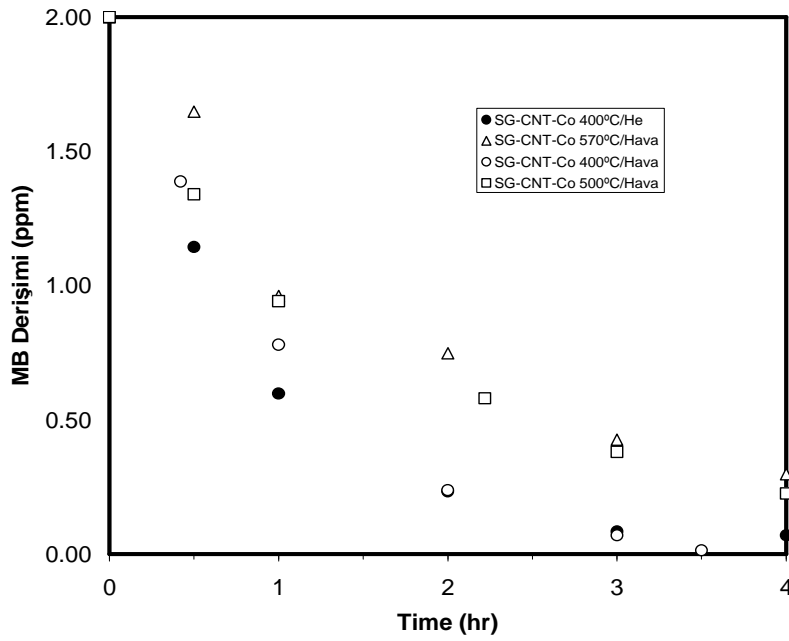
Şekil 4.46. Karbon nanotüp katkılı titanium dioksitin fotokatalitik etkinliği.



Şekil 4.47. Sodyum (Na) iyonları ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkılı titanium dioksitin fotokatalitik etkinliği.



Şekil 4.48. Demir (Fe) iyonları ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkılı titanium dioksitin fotokatalitik etkinliği.

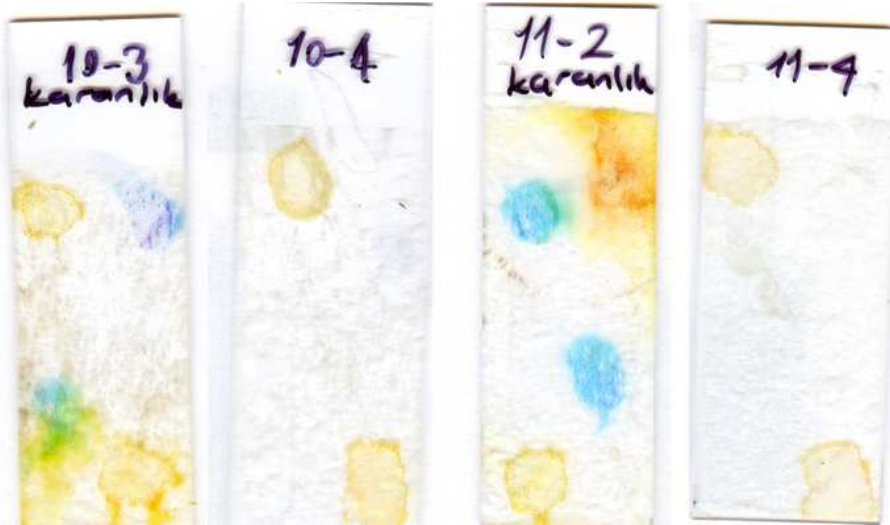


Şekil 4.49. Kobalt (Co) iyonları ile katalize edilmiş karbon nanotüp katkılı titanium dioksitin fotokatalitik etkinliği.



#### IV.VI. GÖZENEKLİ TİTANYUM DİOKSİT İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ İÇİN MİKROORGANİZMALARIN KALIP OLARAK KULLANILMASI

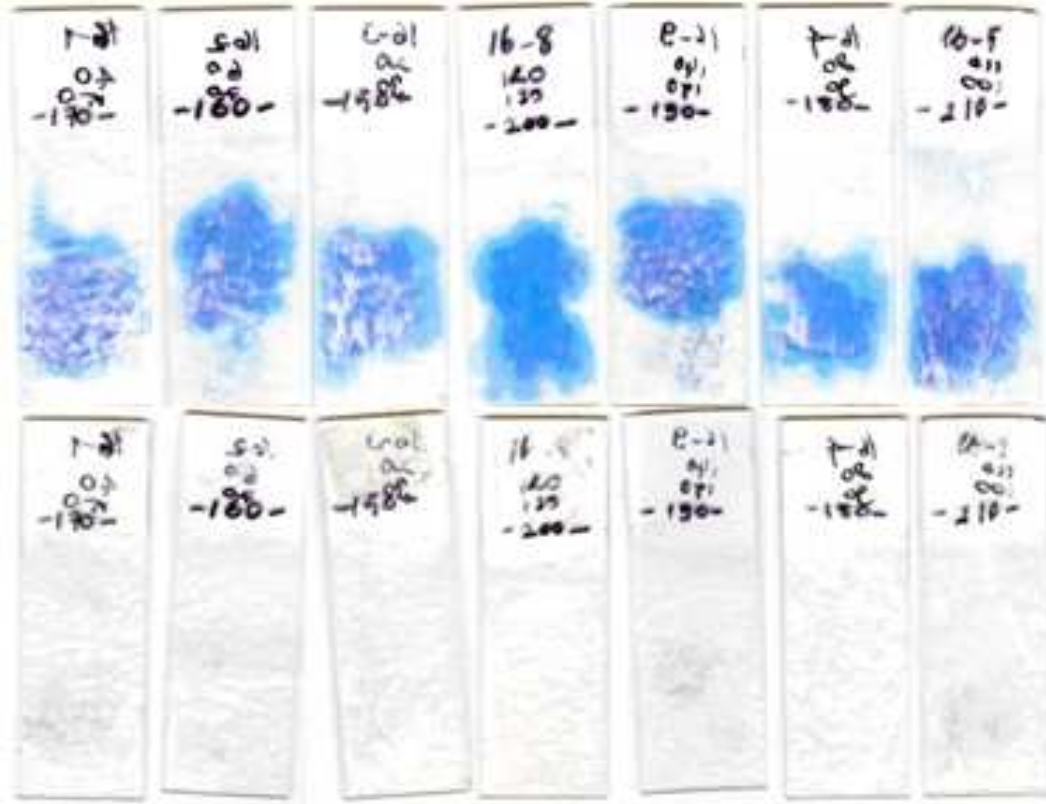
Projenin önceki safhalarında öncelikle saf titanyum dioksit ince filmler üretilmiş ve sınırlı aktiviteleri, silika ( $\text{SiO}_2$  ve Ludox) ilavesi ile yüzey alanları artırılarak ve daha gözenekli bir yapı elde ederek artırılmıştı. İnce filmlerin mikro ve mezo gözenekliliğinin artırılması için ayrıca karbon nanotüpler kalıp olarak denenmiş ve önemli sonuçlar alınmıştır. Projenin son aşamasında mikroorganizmalar kalıp olarak kullanılmış ve sentez sırasında jel yapısına ilave edilen *E.coli* süspansiyonları ile gözenekli yapı oluşturulmaya çalışılmıştır. Amaç *E.coli* hücrelerinin bulunduğu jellerin cam yüzeyine kaplanarak kurutulması ve kalsinasyon sırasında mikroorganizma artıklarının yüzeyden ayrılması sonucunda gözenekli bir film elde etmektir. Bu yönde yürütülen pilot çalışmada *E.coli* süspansiyonunun pH değerine hassas olması nedeniyle biraz daha farklı bir yöntem izlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ -Silika Ludox sol hazırlama prosedüründe katalizör olan nitrik asit miktarı ve dolayısı ile çözeltinin pH değeri değiştirilerek *E.coli* kültürünün jel içerisindeki kararlılığı ve gözenekliliğe katkısı ölçülmüştür. Hazırlanan çözelti, santrifüj edilerek konsantre hale getirilmiş *E.coli* kültürü ile katkılıandırdıktan sonra kaplama işlemi yapılmıştır. Santrifüj edilen *E.coli* kültürü hacimsel olarak jel içerisine ilave edildiği için jel içerisine eklenen *E.coli* miktarı 0.5x, 1x ve 2x şeklinde adlandırılmıştır.



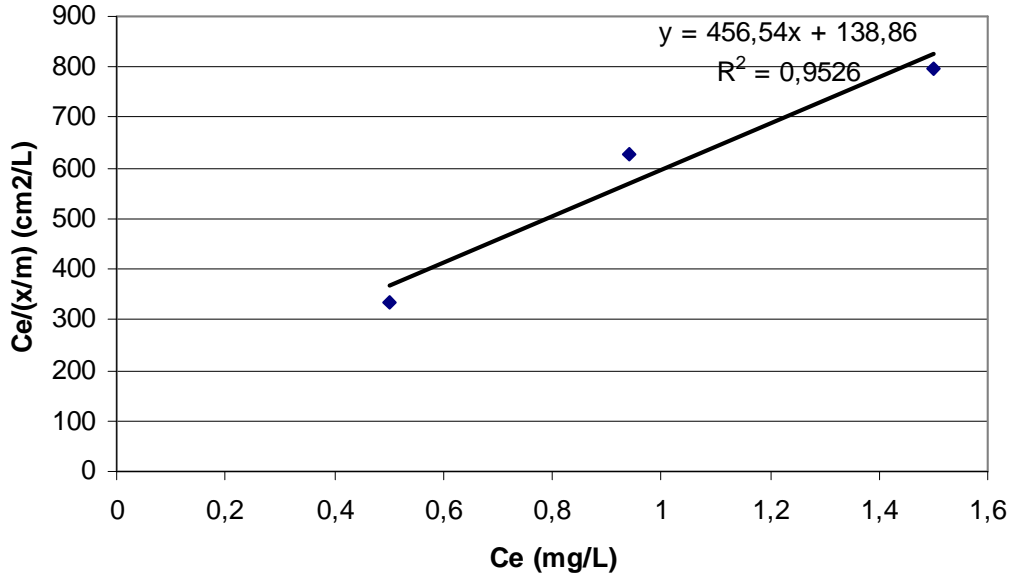
Şekil 4.50. *E.coli* katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmlerinde nitrik asit miktarının etkisi.

Farklı miktarlarda *E.coli* eklenerek hazırlan jellerle 5 kat kaplanmış camlar  $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Şekil 4.50'de farklı miktarlarda nitrik asit eklenerek

hazırlanmış örnekler üzerinde metil oranj ve metilen mavisinin deaktivasyonu görülmektedir. Şekilde, 10 numaralı örnek 0,525 ml HNO<sub>3</sub> kullanılarak, 11 numaralı örnek ise 5,25 ml HNO<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanmıştır. 10-3 ve 11-2 nolu örnekler kontrol amaçlı karanlık koşullarda, 10-4, 11-4 nolu örnekler ise 300 W/m<sup>2</sup> suni gün ışığı altında aynı sürede bekletilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi asit miktarı arttırıldığında daha yüksek aktivite elde edilmektedir. Şekil 4.51'de ise yüksek nitrik asit derişiminde sentezlenmiş ve 150-200ppm arasında farklı derişimlerde metilen mavisi ile lekelenmiş örneklerin 24 saat sonundaki görüntüleri verilmektedir. Sonuçlardan da görüleceği gibi *E.coli* katkısı ile yeterli gözeneklilik ve aktivite sağlanabilmektedir. *E.coli* hücrelerinin jel içerisindeki kararlılığı pH ile değiştirilebilmekte ve farklı gözeneklilikte ince filmler üretilebilmektedir. Üretilen ince filmlerin yüzey alanları yöntem bölümünde sunulan Langmuir adsorpsiyon izotermlerine göre ölçülmüş ve sonuçları Şekil 4.52'de sunulmuştur. Yapılan ölçümlerde cam yüzeylerde özgün yüzey alanının ortalama 60cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> olduğu hesaplanmıştır. Hesaplamalarda metilen mavisinin moleküler yüzey alanı 1.2 nm<sup>2</sup>, yüzeye bağlanma fonksiyonunun ise 1 olduğu varsayılmıştır (Inel 2000).



Şekil 4.51. *E. Coli* ile gözeneklilik kazandırılmış filmlerle kaplı cam örneklerinde 150-200 ppm metilen mavisinin fotokatalitik giderimi.



Şekil 4.52. *E.coli* ile gözeneklilik kazandırılmış örneklerde metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (20°C).

## V. SONUÇ

Proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda  $TiO_2$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $SnO_2-TiO_2$  yarı iletken metal oksitleri ve bunların prasedmium (Pr), paladyum (Pd), gümüş (Ag), ve demir (Fe) metal katalizörleri ile dopinglenmiş eşlenikleri sol gel yöntemi ile sentezlenmiş ve pyrex cam örnekler üzerine ince film halinde uygulanmıştır. İnce filmlerin katalitik aktiviteleri metilen mavisinin fotokatalitik degradesyonu ile ölçülmüş ve antimikrobik özellikleri yüzeyde hayatta kalan *E.coli* kolonilerinin sayımı ile karakterize edilmiştir. Çalışmada XRD, SEM, UV-Vis, AFM, temas açısı ölçümleri (CAM), Langmuir İso termis/BET teknikleri ile yüzey alanı ölçümleri ve TGA-DSC teknikleri kullanılarak malzeme ve yüzey karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır.

Elde edilen örneklerin fotokatalitik etkinlikleri ve yüzey özellikleri araştırıldığında saf  $TiO_2$  ile kaplı örneklerin fotokatalitik etkinliklerinin sınırlı olduğu ve bunun en büyük nedeninin yüzeyin camsı ve amorf bir yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmalarda, titanyum dioksit ile eş anlı sol-gel yöntemi ile sentezlenen  $SiO_2-TiO_2$  örneklerinde katkısız  $TiO_2$  örneklere göreceli daha yüksek etkinlik elde edilmiş ve silika katkısının yüzey alanının, yüzey hidroksi derişimini ve dolayısı ile yüzey hidrofilititesini arttırdığı anlaşılmıştır. Ancak, titanyum alkoksitlerin silika alkoksitlere göre daha hızlı hidroliz tepkimelerine girmeleri nedeniyle su ve oksijenin  $TiO_2$  kristalitlerine erişiminin sınırlı olduğu, bunun da fotokatalitik etkinliği sınırladığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, hazır  $SiO_2$  koloidal çözeltisi (Ludox) ile hazırlanan örneklerde oldukça yüksek katalitik etkinlik gözlenmiştir. Metal dopingleyiciler içerisinde prasedmium (Pr), gümüş (Ag) ve paladyum (Pd) katkısı fotokatalitik etkinliği oldukça arttırmış ve umut verici sonuçlar alınmıştır.

Katkısız kalay oksitin küresel nano taneciklerden oluşan oldukça yüksek yüzey alanı ve gözenekli bir yapıya sahip olması nedeniyle katkısız titanyum dioksitten daha aktif olduğu ancak metal katalizörlerle dopinglendiğinde kalsinasyon sırasında sinterleşme sonucunda yüzey alanını kaybettiği ve metal dopingleyicilerin kalay oksit üzerinde bu nedenle olumsuz etkisi olduğu görülmüştür. Aynı etki, kalay oksit örneklerine farklı oranlarda eklenen  $TiO_2$  örneklerinde de gözlenmiş, artan  $TiO_2/SnO_2$  oranı ile fotokatalitik etkinlik azalmıştır.

Saf titanyum dioksitin gözeneklilik ve yüzey alanını arttırmak amacıyla karbon nanotüpler ve *E.coli* gibi mikroorganizmaların kalıp olarak kullanıldığı deneylerde oldukça olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu deneylerde karbon nanotüplerin fotokatalitik etkinliği iki kat arttırdığı ve, özellikle, sodyum iyonlarının varlığında gerçekleştirilen kalsinasyon koşullarında fotokatalitik aktivite üzerinde sinerjik etki yaptığı gözlenmiştir. *E.coli* kültürünün yüzey alanı üzerinde oldukça etkili olduğu ve birim cam yüzeyinde özgül alanın  $60cm^2/cm^2$  gibi oldukça yüksek yüzey alanları elde edilebildiği görülmüştür.

## VI. KAYNAKLAR

Albery W.J., Barlett P.N. *The Recombination of Photogenerated Minority Carriers in the Depletion Layer of Semiconductor Electrodes*, Journal of The Electrochemical Society 130(8), 1699-1706, (1983).

Aguado J., VanGrieken R., Lopez-Munoz M.J., Marugan J., *A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO<sub>2</sub> and mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalysts*, Applied Catalysis A: General 312, 202–212 (2006).

Amezaga-Madrid P., Nevarez Moorillon G.V., Orrantia-Borunda E., Miki-Yoshida M., *Photoinduced Bactericidal Activity Against Pseudomonas aeruginosa by TiO<sub>2</sub> Based Thin Films*, FEMS Microbiology Letters, 211, 183–188, (2002).

Amezaga-Madrid P., Silveyra-Morales R., Cordoba-Fierro L., Nevarez-Moorillo'n G.V., , Miki-Yoshida M., Orrantia-Borunda E., Solis F.J., *TEM Evidence of Ultrastructural Alteration on Pseudomonas Aeruginosa by Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Thin Films*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 70, 45–50, (2003).

Amlouk A., Mir, L, Kraiem S., Saadoun M., Alaya S., Pierre A.C., *Luminescence of TiO<sub>2</sub>:Pr Nanoparticles Incorporated in Silica Aerogel*, Materials Science and Engineering:B 146(1-3), 74-79, (2008).

Arabatzi I.M., Stergiopoulos T., Andreeva D. Kitova S, Neophytides S.G., Falaras P., *Characterization and Photocatalytic Activity of Au/TiO<sub>2</sub> Thin Films for Azo-Dye Degradation*, Journal of Catalysis, 220(1), 127-135, (2003).

Bandara J., Ranasinghe R., *The effect of MgO Coating on Photocatalytic Activity of SnO<sub>2</sub> for the Degradation of Chlorophenol and Textile Colorants; the Correlation Between the Photocatalytic Activity and the Negative Shift of Flat b and Potential of SnO<sub>2</sub>*, Applied Catalysis A-General, 319, 58-63, (2007).

Bard A.J., *Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductors*, Journal Of Photochemistry, 10(1), 59-75, (1979).

Beganskiene A., Raudonis R., Jokhadar S.Z. Batista U., Kareiva A., *Modified sol-gel coatings for biotechnological applications, Functional Materials and Nanotechnologies*, Journal of Physics: Conference Series 93, 012050, 1-6, (2007).

Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M., *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials*, LACER, 5, 157-167, (2000).

Brinker C.J., Hurd A.J., Schunk P.R., Frye G.C., Ashley C. S., *Review of Sol-Gel Thin Film Formation*, Journal of Non-Crystalline Solids, 147-48, 424-436, (1992).

Carp, O., Huisman C.L., Reller A., *Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32(1), 331-177, (2004).

Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffmann M.R., *Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids*, Environmental Science and Technology, 28(5), 786-793 (1994).

Cheng, S., Tsai S.J., Lee Y.F., *Photocatalytic Decomposition of Phenol over Titanium Oxide of Various Structures*, Catalysis Today, 26(1), 87-96 (1995).

Chang H.T., Wu N.M., Zhu F.Q., *A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in a Thin-Film TiO<sub>2</sub> Catalyst*, Water Research, 34(2), 407-416, (2000).

Chang C.C., Chen J.Y., Hsu T.L., Lin C.K., Chan C.C., *Photocatalytic properties of porous TiO<sub>2</sub>/Ag thin films*, Thin Solid Films, 516 1743-1747, (2008).

Chiou C.H., Wu C.Y., Juang R.S., *Photocatalytic Degradation of Phenol and m-Nitrophenol Using Irradiated TiO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions*, Separation and Purification Technology, 62(3), 559-564, (2008).

Coleman, H.M., Abdullah M.I., Eggins B.R., Palmer F.L., *Photocatalytic degradation of 17- $\beta$ -oestradiol, oestriol and 17- $\alpha$ -ethinyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy*, Applied Catalysis, B:Environmental, 55(1), 23-30, (2005).

Cunningham J., Tobin J:P.J., Meriaudeau P., *Oxygen Migration and isotope Exchange During Photoassisted Splitting of Water-Vapor on TiO<sub>2</sub>-Carbon Mixtures*, Surface Science, 108(3), L465-L469, (1981).

Curri M.L., Comparelli R., Cozzoli P.D., Mascolo G., Agostiano A., *Colloidal Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Dye*, Materials Science and Engineering: C, 23(1-2), 285-289, (2003).

Dagan G., Tomkiewicz M, *TiO<sub>2</sub> Aerogels for Photocatalytic Decontamination of Aquatic Environments*, Journal of Physical Chemistry, 97(49), 12651-12655, (1993).

Davis S.A., Burkett S.L., Mendelson N.H., Mann S., *Bacterial Templating or ordered macrostructures in silica and silica surfactant mesophases*, Nature, 385, 420–423, (1997).

Deiss J.L., Anizan P. El Hadigui S., Wecker C., *Steric Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Dispersions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 106(1), 59-62, (1996).

Deng, X., Yue Y., Gao Z., *Gas-Phase Photo-Oxidation of Organic Compounds over Nanosized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts by Various Preparations*, Applied Catalysis B: Environmental, 39(2), 135-147, (2002).

Derfus A.M., Chan W.C.W., Bhatia S.N., *Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots*, Nano Letters, 4(1), 11-18, (2004).

Diebold U., *The Surface Science of Titanium Dioxide*, Surface Science Reports, 48, 53-229, (2003).

Dionysiou D.D., Burbano A.A., Suidan M.T., Baudin I., *Effect of Oxygen in a Thin-Film Rotating Disk Photocatalytic Reactor*, Environmental Science and Technology, 36(17), 3834-3843 (2002).

Dunlop P.S.M., Byrne J.A., Manga N., Eggins B.R., *The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148(1-3), 355-363, (2002).

Erkan A., *Investigation of thin semiconductor coatings and their antimicrobial properties*, MSc Thesis, METU, (2005).

Euvananont C., Junin C., Inpor K., , Limthongkul P., Thanachayanont C., *TiO<sub>2</sub> Optical Coating Layers for Self-Cleaning Applications*, *Ceramics International*, 34(4), 1067-1071, (2008).

Feng X, Zhai J., Jiang L., *The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO<sub>2</sub> Nanorod Films*, *Angewandte Chemie*, 44(32), 5115 – 5118, (2005).

Fujishima A., Rao T.N., Try D.A., *Titanium dioxide photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews* 1, 1-21, (2000).

Gan W. Y., Chiang, K., Brungs, M., Amal, R. Huijun Z., *Dense TiO<sub>2</sub> thin film: photoelectrochemical and photocatalytic properties*, *International Journal of Nanotechnology*, 4(5), 574-587, (2007).

Gandhe A.R., Naik S.P. Fernandes J.B., *Selective synthesis of N-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> phases having enhanced photocatalytic activity*, *Microporous and Mesoporous Materials* 87(2), 103-109, (2005).

Garcia, J.C., Takashima K., *Photocatalytic Degradation of Imazaquin in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 155(1-3), 215-222, (2003).

Giraudon J.M., Nguyen T.B., Leclercq G., Siffert S., Lamonier J.F., Aboukais A., Vantomme A., Su B.L., *Chlorobenzene Total Oxidation Over Palladium Supported on ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> Nanostructured Supports*, *Catalysis Today*, 137(2-4), 379-384, (2008).

Gratzel, M., *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press Inc. (1983).

Grela, M.A., Coronel M.E.J., Colussi A.J., *Quantitative Spin-Trapping Studies of Weakly Illuminated Titanium Dioxide Solutions: Implications for the Mechanism of Photocatalysis*, *Journal of Physical Chemistry*, 100(42), 16940-16946 (1996).



Goto H., Hanada Y., Ohno T., Matsumura M., *Quantitative Analysis of Superoxide ion and Hydrogen Peroxide Produced from Molecular Oxygen on Photoirradiated TiO<sub>2</sub> Particles*, Journal of Catalysis, 225(1), 223-229 (2004).

Guan K.H., *Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films*, Surface & Coatings Technology, 191(2-3), 155-160, (2005).

Guillard C., Debayle D., Gagnaire A., Jaffrezic H., Herrmann J.M., *Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> films prepared by PECVD and sol-gel methods*, Materials Research Bulletin, 39, 1445-1458, (2004).

Harbour, J.R., Hair, M.L., *Transient radicals in heterogeneous systems: detection by spin trapping*, Advances in Colloid and Interfaces Science, 24, 103-141, (1986).

Ho W., Yu J.C., Yu J., *Photocatalytic TiO<sub>2</sub>/Glass Nanoflake Array Films*, Langmuir, 21, 3486-3492, (2005).

Hsiao C.Y., Lee C.L., Ollis D.F., *Heterogeneous Photocatalysis - Degradation of Dilute-Solutions of Dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Chloroform (CHCl<sub>3</sub>), and Carbon-Tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) with Illuminated TiO<sub>2</sub> Photocatalyst*, Journal of Catalysis, 82(2), 418-423, (1983).

Hsiung T.L., Wanga H.P., Wang H.C., *XANES Studies of Photocatalytic Active Species in nano TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>*, Radiation Physics and Chemistry, 75, 2042-2045, (2006).

Huang, C.R., Shu H.Y., *The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, Journal of Hazardous Materials, 41(1), 47-64 (1995).

Huang Z., Maness P.C., Blake D.M., Wolfrum E.J., Smolinski S., Jacoby W.A., *Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 130(2-3), 163-170, (2000).

İnel O., Tumsek F., *The Measurement of Surface Areas of Some Silicates by Solution Adsorption*, Turkish Journal of Chemistry, 24, 9-20, (2000).

Jaeger, C.D., Bard, A.J., *Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photo decomposition of water at TiO<sub>2</sub> particulate systems*, Journal of Physical Chemistry, 83, 3146–3152, (1979).

Jiang D.L., Zhao H.J., Zhang S.Q., John R., *Kinetic Study of Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Carboxylic Acids at TiO<sub>2</sub> Porous Films by Photoelectrolysis*, Journal of Catalysis, 223(1), 212-220, (2004).

Jing L.Q., Qu Y.C., Wang B.Q., Li S.D., Jiang B.J., Yang L.B., Fu W., Fu H.G., Sun J.Z., *Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and its Relationships with Photocatalytic Activity*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(12), 1773-1787, (2006).

Kamat P.V., Murakoshi K., Wada Y., Yanagida S., *Semiconductor Nanoparticles, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Volume 3: Electrical Properties*, H.S. Nalwa, Academic Press, 129, (2000).

Kikuchi Y., Sunada K., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., *Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO<sub>2</sub> Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible for the Effect*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 106(1-3), 51-56, (1997).

Y. Koizumi, R. Yamada, M. Nishioka, Y. Matsumura, T. Tsuchido, M. Taya, *Deactivation Kinetics of Escherichia coli Cells Correlated with Intracellular Superoxide Dismutase Activity in Photoreaction with Titanium Dioxide Particles*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 671-677, (2002).

Klein S., Thorimbert S., Maier W.F., *Amorphous Microporous Titania–Silica Mixed Oxides: Preparation, Characterization, and Catalytic Redox Properties*, Journal of Catalysis, 163(2), 476-488, (1996).

Kuhn K.P., Chaberny I.F., Massholder K., Stickler M., Benz V.W., Sonntag H.G., Erdinger L., *Disinfection of Surfaces by Photocatalytic Oxidation with Titanium Dioxide and UVA Light*, Chemosphere 53, 71–77, (2003).

Li D, Xia Y., *Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning*, Nano Letters, 3 (4), 555 - 560, (2003).

Li W., Ni C., Lin H. Huang C. P., Ismat S.S., *Size Dependence of Thermal Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*, Journal of Applied Physics, 96(11), 6663-6668, (2004).

Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanism, and Selected Results*, Chemical Reviews, 95(3), 735-758 (1995).

Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., *Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: Toward an Understanding of Its Killing Mechanism*, Applied and Environmental Microbiology, 65(9), 4094-4098, (1999).

Mariscal R., López-Granados M., Fierro J.L.G., Sotelo J.L., Martos C., VanGrieken R., *Morphology and Surface Properties of Titania-Silica Hydrophobic Xerogels*, Langmuir, 16 (24), 9460 -9467, (2000).

Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H., *Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders*, FEMS Microbiol. Lett., 29(1-2), 211-214, (1985).

Mellott N.P., Durucan C., Pantano C.G., *Commercial and Laboratory Prepared Titanium Dioxide Thin Films for Self-Cleaning Glasses: Photocatalytic Performance and Chemical Durability*, Thin Solid Films, 502 (1-2), 112-120, (2006).

Nam W., Han G.Y., *Preparation and Characterization of Anodized Pt-TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Water Splitting*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 40(3), 266-269, (2007).

Negishi N., Taguechi K., *Structural Changes of Transparent TiO Thin Films with Heat Treatment*, Materials Letters, 38, 150-153, (1999).

Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K., *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 401-425, (2007).

Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M., *Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*, Journal of Catalysis, 203(1), 82-86 (2001).

Pascual J., Camassel J., Mathieu H., *Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B, 18, 5606 (1978).

Prairie M.R., Evans L.R., Stange B.M., Martinez S.L., *An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals*, Environmental Science and Technology, 27(9), 1776-1782 (1993).

Que W., Zhou Y., Lam L.Y., Chan Y.C., Kam C.H., *Preparation and Characterizations of TiO<sub>2</sub>/Organically Modified Silane Composite Materials Produced by the Sol-Gel Method*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 20(2), 187-195 (2001).

Rao N.N., Dubey A.K., Mohanty S., Khare P., Jain R., Kaul S.N., *Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: A study of kinetics, intermediates and biodegradability*, Journal of Hazardous Materials, 101(3), 301-314 (2003).

Reddy K.M., Reddy C.V.G., Manorama S.V., *Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub>*, Journal of Solid State Chemistry 158, 180-186 (2001).

Rivera A.P., Tanaka K., Hisanaga T., *Photocatalytic degradation of pollutant over TiO<sub>2</sub> in different crystal structure*, Applied catalysis, B:Environmental, 3(1), 37-44, (1993).

Saito T., Iwase T., Horie J., Morioka T., *Mode of Photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutans streptococci*, J. Photochem. Photobiol. B 14, 369–379. (1992).

Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Ochoa F.G., *Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst*, Chemical Engineering Science, 60(17), 4866-4878, (2005).

Schwartz J., Contescu C., Contescu A., *Methods for Preparation of Catalytic Materials*, Chemical Reviews, 95, 477-510, (1995).

Sivakumar T., Shanthi K., *Kinetic studies on the photo decolourisation of textile dyes (reactive) using ZnO catalyst*, Indian Journal of Chemical Technology, 7(3), 121-126, (2000).

Sopyan I., *Kinetic Analysis on Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde, Ammonia and Hydrogen Sulfide on Nanosized Porous TiO<sub>2</sub> Films*, Science and Technology of Advanced Materials, 8(1-2), 33-39, (2007).

Sonawane R.S., Kale B.B., Dongare M.K., *Preparation and photo-catalytic activity of Fe–TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel dip coating*, Materials Chemistry and Physics, 85, 52–57, (2004).

Sua W., Chen J., Wu L., Wang X., Wang X., Fu X., *Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO<sub>2</sub> prepared by an ultrasound method*, Applied Catalysis B: Environmental, 77(3-4), 264-271, (2008).

Sun, L. and J.R. Bolton, *Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub> Suspensions*, Journal of Physical Chemistry, 100(10), 4127-4134, (1996).

Sun Q., Vrieling E.G., Vansanten R.A., Sommerdijk N.K.A.J.M., *Bioinspired synthesis of mesoporous silicas*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, 111–120, (2004).

Sun C.L., Li J.F., Hu C.H., Jiang H.M., Jiang Z.K., *Ultraviolet Upconversion in Pr :YSiO Crystal by Ar laser (488 nm) Excitation*, European Physics Journal:D, 39, 303-306, (2006).

Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A., *Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> film photocatalysts*, Environmental Science and Technology 32, 726–728, (1998).

Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K., *Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156(1-3), 227-233, (2003).

Tahiri H., Serpone N., Mao R.L., *Application of Concept of Relative Photonic Efficiencies and Surface Characterization of a New Titania Photocatalyst Designed for Environmental Remediation*, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 93(2-3), 199-203, (1996).

Tian Z.R.R., Voigt J.A., Liu J., Mckenzie B., Zhengrong R., Xu H., *Large Oriented Arrays and Continuous Films of TiO<sub>2</sub>-Based Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc., 125 (41), 12384 - 12385, (2003).

Trapalis C.C., Keivanidis P., Kordas G., Zaharescu M., Crisan M., Szatvanyi A., Gartner M., *TiO (Fe<sup>3+</sup>) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties*, Thin Solid Films, 433 186–190, (2003).

Tsai S.J., Cheng S., *Effect of TiO<sub>2</sub> Crystalline Structure in Photocatalytic Degradation of Phenolic Contaminants*, Catalysis Today, 33(1-3), 227-237, (1997).

Tsai C.C., Teng H., *Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO<sub>2</sub> with Different Post-Treatments*, Chemistry of Materials, 18, 367-373, (2006).

Tseng J.M., Huang C.P., *Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation*, Water Science and Technology, 23(1-3), 377-387, (1991).

Tsuge Y., Kim J., Sone Y., Kuwaki O., Shiratori S., *Fabrication of Transparent TiO<sub>2</sub> film With High Adhesion by Using Self-Assembly Methods: Application to Super-Hydrophilic Film*, Thin Solid Films, 516(9), 2463-2468, (2008).

Uhlmann D.R., Suratwala T., Davidson K., Boulton J.M., Teowee G., *Sol-gel derived coatings on glass*, Journal of non-crystalline solids, 218, 113-122, (1997).

Vonach W., Getoff N., *Photocatalytic Splitting of Liquid Water By N-TiO<sub>2</sub> Suspension*, Zeitschrift Fur Naturforschung, Section A-A Journal of Physical Sciences, 36(8), 876-879, (1981).

Wang J.H., Ray M.B., *Application of Ultraviolet Photooxidation to Remove Organic Pollutants in the Gas Phase*, Separation and Purification Technology, 19(1-2), 11-20, (2000).

Wang C.Y., Tang H.J., Pang S.H., *Enhancing Sunlight Photocatalytic Efficiency of Self-Cleaning Glass by Coating ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Film*, Rare Metal Materials and Engineering, 37, 548-551, (2008).

Watson, S.S., Beydoun D., Scott J.A., Amal R., *The Effect of Preparation Method on the Photoactivity of Crystalline Titanium Dioxide Particles*, Chemical Engineering Journal, 95(1-3), 213-220, (2003).

Wong M.S., Cha J.N., Choi K.S., Deming T.J., Stucky G.D., *Assembly of nanoparticles into hollow spheres using block copolypeptides*, Nano Letters, 2(6), 583–7, (2002).

Wu K.R., Wang J.J., Liu W.C., Chen Z.S. Wu J.K., *Deposition of Graded TiO<sub>2</sub> Films Featured Both Hydrophobic and Photo-Induced Hydrophilic Properties*, Applied Surface Science, 252, 5829–5838, (2006).

Yang X.M., Wang X.N., Liang C.H., Sub W., Wanga C., Fengb Z., Lib C., Qiua J., *Aerobic Oxidation of Alcohols over Au/TiO<sub>2</sub>: An Insight on the Promotion Effect of Water on the Catalytic Activity of Au/TiO<sub>2</sub>*, Catalysis Communications, 9(13), 2278-2281, (2008).

Yogi C., Kojima K., Wada N., Tokumoto H., Takai T., Mizoguchi T., Tamiaki H., *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by TiO<sub>2</sub> Film and Au Particles-TiO<sub>2</sub> Composite Film*, Thin Solid Films, 516(17), 5881-5884, (2008).

Zhang F., Zhao J., Shen T., Hidaka H., Pelizzetti E., Serpone N., *TiO<sub>2</sub>-Assisted Photodegradation of Dye Pollutants II. Adsorption and Degradation Kinetics of Eosin in TiO<sub>2</sub> Dispersions Under Visible Light Irradiation*, Applied Catalysis B Environmental, 15(1-2), 147-156, (1998).

Zhang X., Fujishima A., Jin M., Emeline A.V., Murakami T., *Double-Layered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanostructured Films with Self-Cleaning and Antireflective Properties*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 25142-25148, (2006).

Zhou Y, Antonietti M., *Synthesis of Very Small TiO<sub>2</sub> Nanocrystals in a Room-Temperature Ionic Liquid and Their Self-Assembly toward Mesoporous Spherical Aggregates*, Journal of American Chemical Society, 125, 14960-14961, (2003).

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No: 106M168</b>
<b>Proje Başlığı:</b> <b>Çok İşlevli Cam Ve Seramik Ürünleri İçin</b> <b>Yarı İletken Fotokatalitik İnce Filmlerin Geliştirilmesi</b>
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> <b>Prof.Dr. Gürkan Karakaş</b> <b>Prof.Dr. Ufuk Bakır</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> <b>ODTÜ Kimya Müh. Böl. 06531 Ankara</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> <b>TUBİTAK</b> <b>Atatürk Bulvarı No:221 06100 Kavaklıdere Ankara</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Eylül 2006-1 Eylül 2008</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu projede titanyum dioksit, ve kalay oksit gibi geniş bant boşluğuna sahip yarı iletken metal oksitler ve paladyum, prasedmium, demir ve gümüş metal katalizörleri ile dopinglenmiş eşlenikleri sol-gel yöntemi kullanılarak cam örnekler üzerinde ince film halinde uygulanmış ve fotokatalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Fotokatalitik aktivite testleri yüzey karakterizasyonu testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca silisyum dioksit, karbon nanotüp çözeltileri ve mikroorganizma kültürlerinin gözeneklilik üzerindeki etkisi araştırılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, kendini temizleyen yüzeyler, İnce filmler, sol-gel</b>
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b>



