

TiO₂ İnce Filmlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Ali ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Kasım 2020

Investigation of Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films

Ali ŞAHİN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

November 2020

TiO₂ İnce Filmlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Ali ŞAHİN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Suat PAT

Kasım 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Suat PAT danışmanlığında hazırlamış olduğum ‘TiO₂ İnce Filmlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi’ başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 20/11/2020

Ali ŞAHİN

İmza

ÖZET

Tekstil, kağıt ve diğer bazı endüstrilerden çıkan atık sular, biyolojik olarak kolayca parçalanamayan artık boyalar içerir. Gelişmiş Oksidasyon İşlemleri (GOİ' ler), atık su ve atık sulardaki boyaların ve diğer birçok organik maddenin imha edilmesinin alternatif teknikleridir. Bu işlemler genellikle, kirleticilerin oksidatif bozunması için UV/H₂O₂, UV/O₃ veya UV/Fenton' un reaktifini içerir. Yarı iletken fotokataliz, boya kirleticilerine bozunmaları için uygun şekilde uygulanabilen geliştirilmiş bir oksidasyon işlemidir.

Metal oksit fotokatalistleri, çevresel organik kirleticilerin bozunmasına ve güneş enerjisinin kullanılabilmesine olanak sağladığı için artan bir ilgi görmektedir. Titanyum dioksit (TiO₂), düşük maliyeti, düşük toksisitesi, fotokatalitik aktivitesi, konservatif doğası ve ışık aydınlatmasına karşı kararlı olması nedeniyle önemli yarı iletkenlerden biridir. Bu özelliklere ek olarak, organik materyalleri fotokatalitik ayrıştırma yeteneği çevre endüstrisinde, yani organik kirletici arıtmada uygulanmıştır. Anataz, daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir ve diğer iki TiO₂ formuna göre daha fazla çalışılmıştır. Bununla birlikte, TiO₂' nin geniş bant aralığı (3.2 eV) ve yüksek elektron boşluk rekombinasyon oranı kullanımını sınırlar. TiO₂, fotokataliz reaksiyonu için iyi yarı iletkenlerden biridir. Kimyasal ve biyolojik olarak etkisizdir; kimyasal korozyon ve fotokorozyon açısından stabil ve ucuzdur. TiO₂ su ile temas ettiğinde, yüzeyi hidroksile olur ve hidroksil grupları, organik bileşiklerin çoğunu CO₂ ve mineral asitlere oksitleyebilen güçlü hidroksil radikalinin kaynağıdır.

Bu tez çalışmasında cam altlıklar üzerine nano boyutlu TiO₂ ince filmler Termiyonik Vakum Ark Sistemi kullanılarak oluşturulmuştur ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler; Titanyum dioksit, Termiyonik Vakum Ark, İnce film, Yarı iletken, Fotokataliz

SUMMARY

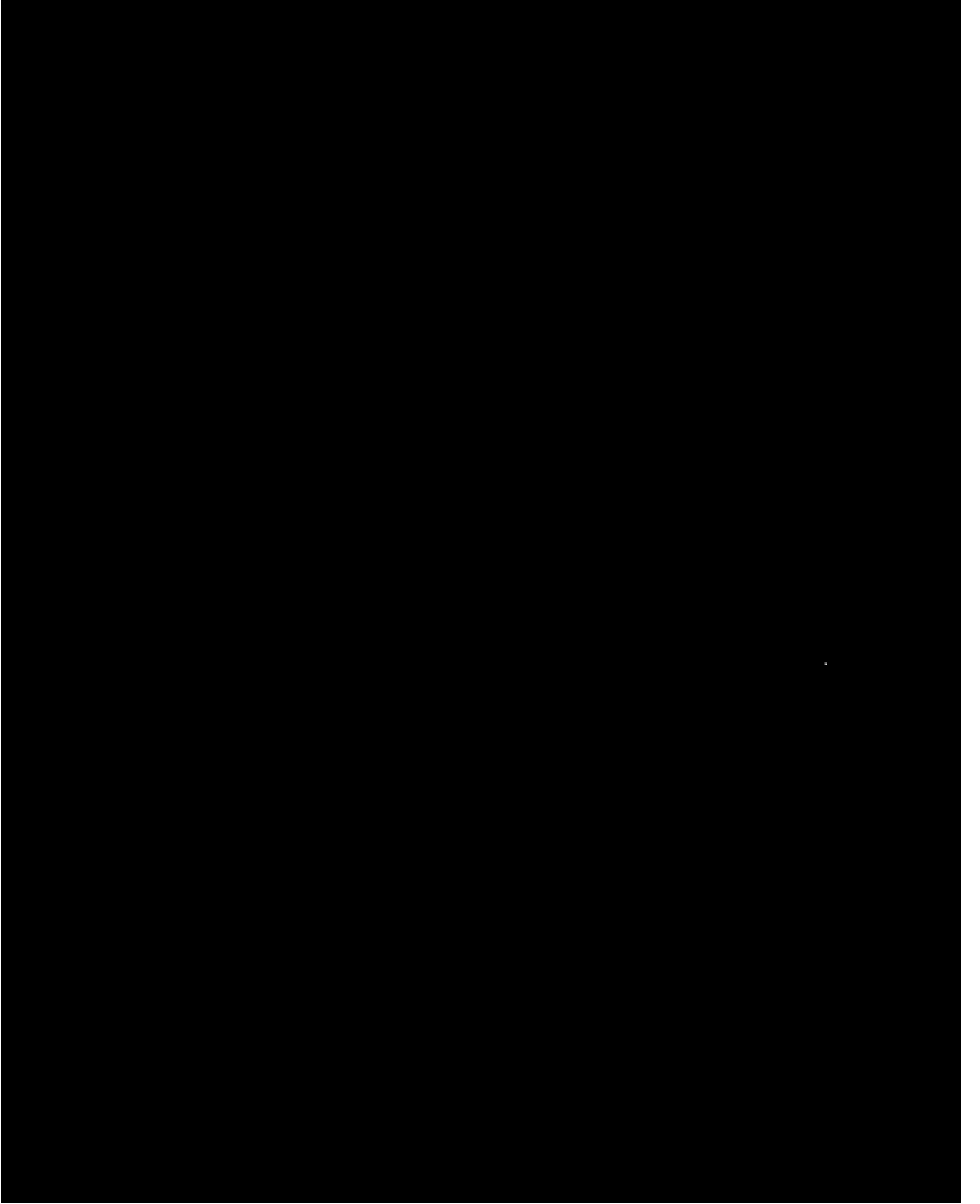
Wastewater from textile, paper, and some other industries contains residual dyes that are not readily biodegradable. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are alternative techniques for destroying dyes and many other organic materials in wastewater. These processes usually involve the reagent of UV/H₂O₂, UV/O₃ or UV/Fenton for oxidative degradation of pollutants. Semiconductor photocatalysis is a newly developed advanced oxidation process that can be properly applied to dye contaminants to degrade.

Metal oxide photocatalysts have received increasing attention due to their possible application to the degradation of environmental organic pollutants and conversion of solar energy. TiO₂ is one of the most important semiconductors due to its low cost, low toxicity, photocatalytic activity, conservative nature and stability against light illumination. In addition to these properties, the ability to photocatalytic decomposition of organic materials has been applied in the environmental industry, namely organic pollutant treatment. Anatase has higher photocatalytic activity and has been studied more than the other two forms of TiO₂. However, the wide band gap (3.2 eV) and high electron-hole recombination ratio of TiO₂ limit its use. Titanium dioxide (TiO₂) is one of the best semiconductors for photocatalysis reaction. It is chemically and biologically ineffective; stable in terms of chemical corrosion and photo-corrosion; and it is cheap. In addition, when TiO₂ comes into contact with water, its surface is hydroxylated and the hydroxyl groups are the source of the strong hydroxyl radical, which can oxidize most organic compounds to CO₂ and mineral acids.

In this thesis, nano-sized TiO₂ thin films on glass substrates were created by using the Thermionic vacuum arc system and their photocatalytic properties were investigated.

Keywords; Titanium dioxide, Thermionic Vacuum Arc, Thin Film, Semiconductor, Photocatalytic

TEŞEKKÜR



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	9
2.1. Fotokataliz	9
2.1.1. Heterojen fotokataliz	9
2.1.2. Fotokatalist seçimi ve TiO ₂	11
2.2. Yarı İletken Fotokataliz Mekanizması	13
2.2.1. Yarı iletken fotokatalizin genel mekanizması	13
2.2.2. Metal oksit yarı iletkenlerin yüzey kimyası	15
2.2.3. Reaktif oksijen türlerinin oluşumu	17
2.3. Yarı İletken Fotokatalizin Kinetik Yönleri.....	19
2.3.1. Yarı iletken fotokatalizin kinetiği.....	19
2.3.2. Yarı iletken fotokatalizin kinetik modeli.....	21
2.4. Organik Kirleticilerin Giderilmesi İçin Yarı İletken Fotokataliz	22
2.5. TiO ₂ Fotokatalistlerinin Özellikleri	23
2.5.1. Yapısal özellikler.....	23
2.5.2. Elektronik özellikler	25
2.5.3. TiO ₂ ' in fotokatalitik özellikleri.....	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.6. TiO ₂ Fotokatalistinin Modifikasyonu	28
2.6.1. Metal iyon yerleştirmesi veya metal katkılama yöntemi.....	29
2.6.2. Metal olmayan katkılama yöntemi	32
2.6.3. Yeni ikili oksitlerin oluşumu	33
2.6.4. Katı çözeltili oluşumu.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği.....	35
3.1.1. TVA sistemi.....	36
3.1.2. TVA deşarj	40
3.1.3. TVA tekniğinin bilimsel özellikleri ve faydaları.....	42
3.1.4. TVA tekniği ile üretilen ince filmlerin özellikleri.....	43
3.2. UV-Vis Spektrofotometre cihazı	43
3.3. Deney Ortamının Hazırlanması	45
4. BULGULAR VE TARTIşMA	48
4.1. 1. Deney.....	48
4.2. 2. Deney.....	49
4.3. 3. Deney.....	51
4.4. 4. Deney.....	52
4.5. 5. Deney.....	54
4.6. 6. Deney.....	55
4.7. 7. Deney.....	57
4.8. 8. Deney.....	58
4.9. 9. Deney.....	60
4.10. 10. Deney.....	61

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR DİZİNİ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Atık su arıtma teknolojileri.....	2
1.2. Elektron boşluk çiftlerinin fotojenerasyonu	5
1.3. Yeryüzünde gözlemlenen güneş enerjisinin spektrumu (Yamashita vd., 2004)	7
2.1. Katı bir yarı iletkende elektronun uyarılması (Linsebigler vd., 1995).....	11
2.2. Uygun dalga boyu ışık ile aydınlatıldığında yarı iletken yüzeyde meydana gelen redoks reaksiyonlarının oluşumu ve elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunun şematik bir gösterimi (Dutta, 2003).....	15
2.3 Elektrik devresine dahil edilmiş ışıklı TiO ₂ parçacığı. (a) : TiO ₂ parçacığı içindeki dirençler ve kapasitörler; (b) : elektrolitin direnci ve redoks reaksiyonlarının. Burada, ψ_{cat} = katodik aşırı gerilim, ψ_{an} = anodik aşırı gerilim, r_i =iç direnç, r = elektrolit direnci; C_{sc} = yarı iletken kapasitesi; E_{cb} = iletim bandı enerjisi; E_{vb} = valans bandı enerjisi; ΔE_g = bant aralığı enerjisi (Palmisano ve Sclafani, 1997).....	20
2.4. (a) rutil (b) anataz (c) brookit [TiO ₆] oktahedron arasındaki bağ yapıları (Cheng vd., 1995).....	24
2.5. PH 1'de sulu elektrolit ile temas halindeki çeşitli yarı iletkenlerin değerlik bandı ve iletim bandı konumu (Hagfeldt ve Gratzel, 1995).....	26
2.6. Schottky bariyeri (Linsebigler vd., 1995).....	28
2.7. İyonize ışın kümesi (ICB) biriktirme yöntemi (A) ve metal iyon implantasyon yönteminin (B) şematik diyagramı (Yamashita vd., 2004)	30
2.8. (A) TiO ₂ (a) ve Fe iyonu katkılanmış TiO ₂ fotokatalizörlerinin ((b) - (e)) UV-Vis spektrumları. İyon ivme enerjisi: 150 keV. İmlante edilen Fe iyonlarının miktarları ($\times 10^{-7}$ mol/g): (a) 0, (b) 2.2, (c) 6.6, (d) 13.2 ve (e) 22.0. (B) TiO ₂ (a) ve sol-jel ((b) - (e)) ile Fe iyonları ile kimyasal olarak katkılı TiO ₂ fotokatalizörlerinin UV-Vis spektrumları. İyon ivme enerjisi: 150 keV. Katkılı Fe iyonlarının miktarları ($\times 10^{-7}$ mol/g): (a) 0, (b) 22, (c) 110 ve (d) 550 (Yamashita vd., 2003).....	31
3.1. TVA' nın şematik gösterimi	37
3.2. TVA sisteminin fotoğrafı	37
3.3. Doğrudan ısıtmalı katodun şematik çizimi.....	38
3.4. Doğrudan ısıtmalı katodun fotoğrafı	38
3.5. TVA sisteminin güç kaynağı	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.6. Ampermetre ve voltmetre sistemleri (a) anot katot arası iyon akımı ve ateşleme potansiyeli ölçümü için ampermetre ve voltmetre (b) Flaman akımını kontrol etmek için kullanılan askı ampermetre.....	40
3.7. Elektrotların düzenlenişinin şematik gösterimi	41
3.8. TVA 'da plazması oluşturulan bazı element ve bileşikler, a) Bakır (Cu), b) Bor (B), c) Magnezyum (Mg), d) Çinko Oksit (ZnO).....	41
3.9. Kullanılan UV-Vis spektrometre cihazı	44
3.10. Spektrofotometrenin şematik gösterimi (UV-4802 UV/Vis Spektrofotometre kullanıcı rehberi)	44
3.11. Işık kaynağının fotoğrafı	46
3.12. Filmlerin üzerine bırakılan MM damlası fotoğrafı.....	46
3.13. Kullanılan ışık kaynağının spektrofotometre sonucu	47
4.1. 1. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	49
4.2. 2. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	50
4.3. 3. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	52
4.4. 4. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	53
4.5. 5. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	55
4.6. 6. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	56
4.7. 7. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	58
4.8. 8. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	59
4.9. 9. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	61
4.10. 10. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Yarı iletken fotokatalistlerin bant aralığı enerjisi	7
2.1. TiO ₂ ' nin bazı temel özellikleri	24
4.1. 1. deney absorbans değerleri	49
4.2. 2. deney absorbans değerleri	51
4.3. 3. deney absorbans değerleri	52
4.4. 4. deney absorbans değerleri	54
4.5. 5. deney absorbans değerleri	55
4.6. 6. deney absorbans değerleri	57
4.7. 7. deney absorbans değerleri	58
4.8. 8. deney absorbans değerleri	60
4.9. 9. deney absorbans değerleri	61
4.10. 10. deney absorbans değerleri	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
μm	Mikrometre
A	Amper
Å	Angström
Ag	Gümüş
Au	Altın
B	Bor
CdS	Kadmiyum sülfür
CdSe	Kadmiyum selenür
Co	Kobalt
CO ₂	Karbon dioksit
e ⁻	Elektron
eV	Elektron volt
Fe	Demir
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit
GaP	Galyum fosfat
h	Planck sabiti
h ⁺	Boşluk
H ₂ O ₂	hidrojen peroksit
In	İndiyum
kcal	Kilo kalori
m _e	Elektronların kütlesi
Mn	Mangan
n ₀	Elektron yoğunluğu
O	Oksijen
O ₃	Ozon
OH [·]	Hidroksil Radikali
Pt	Platin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

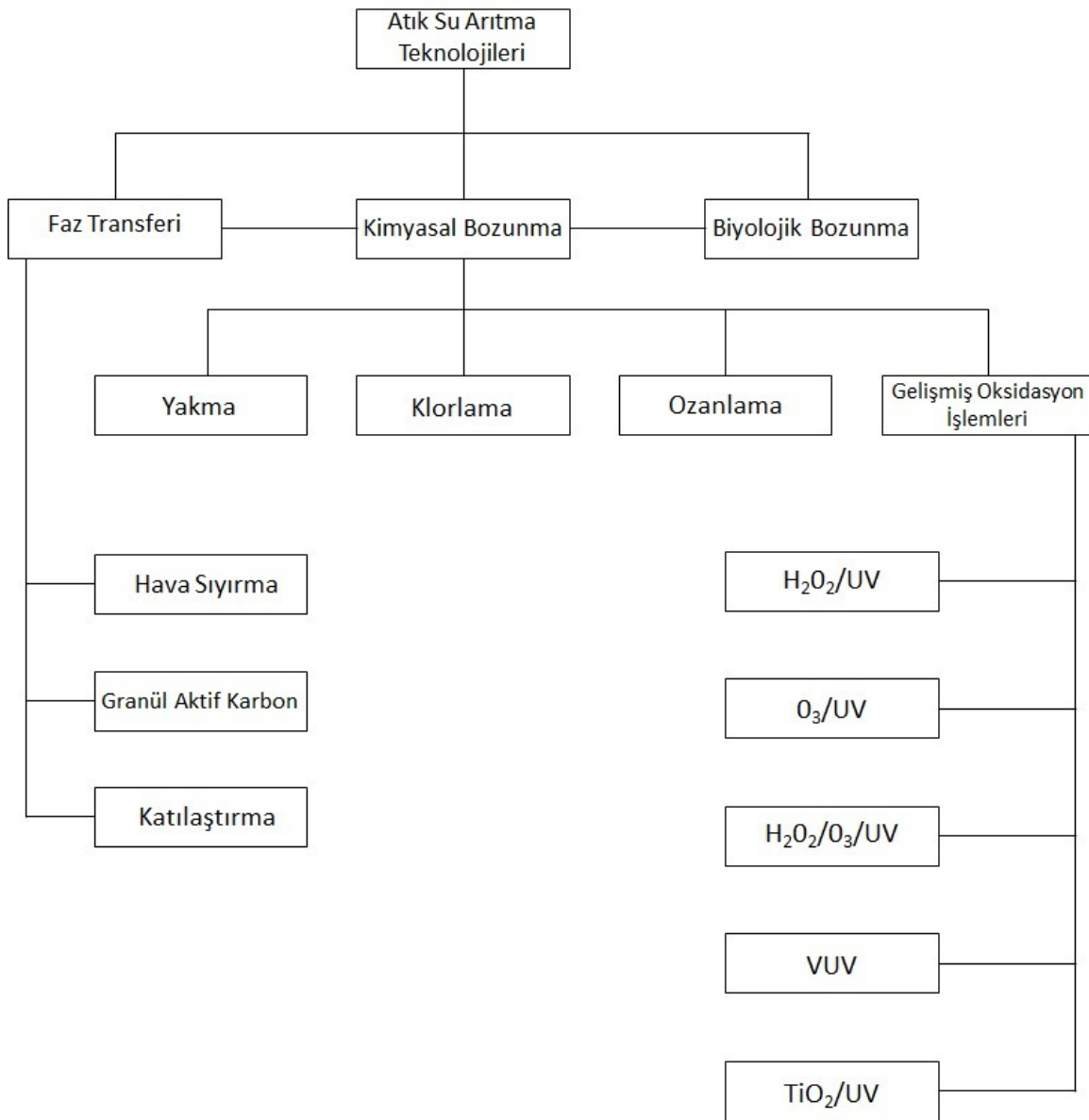
<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Rh	Rodyum
S	Sülfür
SiC	Silisyum karbür
SrTiO ₃	Stronsiyum titanat
TiO ₂	Titanyum dioksit
v	Elektrik yükünün hızı
V	Vanadyum
WO ₃	Tungsten oksit
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit
λ	Dalgaboyu
π	Pi sayısı
σ	İletkenlik

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
GOİ	Gelişmiş oksidasyon işlemleri
GAK	Granül aktif karbon
UV	Ultraviyole
VUV	Vakumlu ultraviyole
TVA	Termiyonik vakum ark
MM	Metilen mavi
dk	Dakika
nm	Nanometre
cm	Santimetre
ml	Mililitre
ppm	Milyonda bir

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bilim ve teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte kimya, petrokimya, ilaç, madencilik, yarı iletken ve mikroelektronik gibi birçok endüstri kurulmuştur. Bu endüstriler, işleme için çokça suya ihtiyaç duyar ve bu endüstrilerde işlenen su, organik kirleticilerle karışır. Buna ek olarak, artan dünya nüfusu, içme ve ev kullanımı için saf su ihtiyacını da arttırmaktadır. Artan nüfus yoğunluğu ve sanayileşme düzeyi, hidrosferin giderek artan oranda inorganik ve organik madde ile kirlenmesine neden olmuştur. Dahası, artan dünya nüfusundan dolayı artan gıda arz talebini karşılamak için, tarımsal amaçlarla çok sayıda böcek ilacı, herbisit kullanılmakta ve bu da temiz su kıtlığını arttırmaktadır. Su kirliliği sorunlarının üstesinden gelmek ve katı çevre düzenlemelerine uymak için bilim adamları ve araştırmacılar, mevcut su arıtma sürecinin yeni geliştirilmesine veya iyileştirilmesine odaklanmaktadır. Tüm dünyada insanlar suyun sınırsız bir kaynak olmadığını farkına varmış ve su kirliliği konusunda farkındalık artmıştır.

İdeal bir su arıtma prosesi, tüm zehirli organik bileşikleri yok etmeli ve herhangi bir zararlı yan ürün bırakmamalıdır. Daha geniş bir sınıflandırmada, termal, biyolojik, mekanik, fiziksel veya kimyasal işlemler veya bunların kombinasyonları, atık suyu arıtmak için uygulanabilir. Doğru su arıtma prosesinin seçimi, arıtılmış sudaki izin verilen kirlilik seviyesine ve suda bulunan kirletici maddelerin doğasına bağlıdır. Su arıtma çalışmasının iki ana amacı vardır; çevre düzenlemesini karşılamak için deşarj akışındaki kirletici seviyesinin azaltılması ve yarı iletken, mikroelektronik ve ilaç endüstrilerinde kullanılabilmesi için suyun ultra saf suya arıtılmasıdır.



Şekil 1.1. Atık su arıtma teknolojileri

Şekil 1.1’ de, farklı atık su arıtma teknolojileri gösterilmektedir (Chandrasekharaiah vd., 1994). Bu süreçlerin bazı eksiklikleri vardır. Sulu ortam için organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılan hava sıyırma işlemleri, organikleri yok etmekten ziyade su fazından hava fazına aktarır. Granül Aktif Karbon (GAK) adsorpsiyonu, organik kirleticileri atık sudan arındırmak için çok kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon sürecinde, harcanan karbon rejenere edilmeli veya yakılmalıdır, bu da adsorbe edilmiş kirleticileri zararsız yan ürüne dönüştürür. Ozon ile arıtma ve klor ile arıtma, yüksek temizlik sağlayan oksidasyon teknolojileridir. Bununla birlikte, klor ile arıtma dezenfeksiyon işlemi, trihalometanlar gibi

zehirleyici yan ürünler oluşturabilir. Ozonlama, klorlu organik bileşiklerle ilişkili dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu engellediği için klorlamaya göre daha iyi bir su arıtma işlemi olarak kabul edilir. Ancak son zamanlarda ozonun kansere neden olan ajan üretebileceği keşfedilmiştir. Organik atıkların yakılması yaygın olarak kullanılmakta, ancak birçok organik tehlikeli bileşiğin yakılması diğer toksik bileşenleri havaya bırakabileceğinden ideal bir su arıtma işlemi olarak kabul edilmemektedir. Araştırma çalışmalarından geliştirilen, Gelişmiş Oksidasyon İşlemi (GOİ) olarak bahsedilen nispeten yeni bir teknoloji sınıfı, geleneksel atık su arıtma işleminin birçok sınırlamasının üstesinden geldiği düşünülmektedir.

Kimyasal su arıtma işlemindeki son çalışmalar, katalitik veya fotokatalitik yöntemler uygulanarak sulu ortamda dağılmış veya çözülmüş organik bileşikler için oksidatif bozunma işleminde bir iyileşme sağlamıştır. Genel olarak Gelişmiş Oksidasyon İşlemleri (GOİ) su arıtma işlemlerinde yeni bir yol olarak kabul edilirler. GOİ' ler esas olarak süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) veya hidroksil radikali (OH^{\cdot}) gibi oksijen içeren ara maddelerin oluşumuna dayanır. Hidroksil radikali, üretilmesi kolay, oldukça reaktif, seçici olmayan bir ara maddedir. Bu çözümler, reaktif türler (hidroksil radikalleri) oluşturmak ve maddeleri oksitlemek için ultraviyole (UV) ışık ile birlikte oksidanları (H_2O_2 ve / veya O_3) kullanır. GOİ' ler, diğer yöntemlerle arıtımı zor olan pestisitler ve doymuş organikleri oksitleyebilir. Bu GOİ' ler, vakumlu ultraviyole (VUV), TiO_2/UV O_3/UV , $H_2O_2/O_3/UV$ ve H_2O_2/UV işlemlerini içerir (Legrini vd., 1993). GOİ' ler arasında, birçok benzersiz özelliği nedeniyle TiO_2/UV yarı iletken fotokatalizör tarafından hassaslaştırılan fotokatalitik oksidasyon, toksik organik bileşikler tarafından kirletilen suyun arıtılmasına bir alternatif olarak son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Fotokataliz diğer GOİ' lerden farklıdır çünkü düşük enerjili UV-A ışığı ve yeniden kullanılabilir katalizörler kullanır ve başka herhangi bir güçlü oksidan eklenmesini gerektirmez. Fotokataliz de güneş ışığı da kullanılabilir. Çünkü dünyaya ulaşan güneş ışınlarının yaklaşık %3' ü UV dalga boyu aralığındadır. Fotokatalizin diğer arıtma yöntemlerine göre avantajları aşağıdaki gibidir:

1. Atık sudaki karbon tetraklorür gibi hidroksil radikal dirençli hemen hemen tüm organik kirleticiler mineralize edilebilir.

2. Bu arıtma yöntemi çevreci yöntem olarak bilinir. Çünkü yan ürünler (karbondioksit, su ve mineral asitler) çevreye zararlı değildir.
3. Oksidan olarak sadece atmosferde bulunan oksijene ihtiyaç vardır.
4. Fotokatalizörler zehirli değildir, biyolojik ve kimyasal olarak inerttir ve uygun maliyetlidir. Çoğu koşulda çözünmez ve tekrar kullanılabilirler.
5. Fotokatalizörle arıtma için güneş ışığında da bulunan düşük enerjili UV ışığı kullanılır. (Minero vd., 2000).

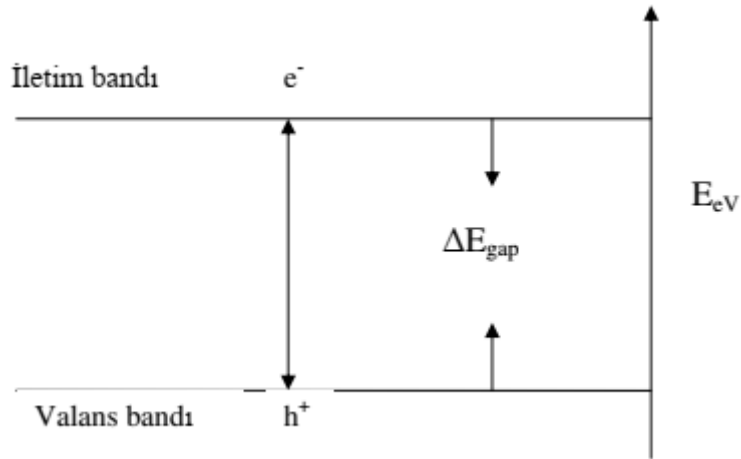
Fotokatalitik reaksiyon, Yarı iletken parçacıkların (TiO_2 , ZnO vb.) bant aralığı enerjisinden daha fazla enerjiye sahip olan UV ışığı ile aydınlatılmasına dayanır. Bant aralığı enerjisi, yarı iletkenin iletkenlik bandı ile değerlilik bandı arasındaki enerji boşluğu olarak tanımlanır. Yarı iletkenin uygun bir ışıkla aydınlatılması sırasında, yarı iletken içinde elektronlar ve boşluklar oluşacaktır. Bu elektronlar ve boşluklar, adsorbe edilmiş organik ve inorganik bileşikler oksitleyebilirler veya azaltabilirler.

Fujishima ve Honda'nın (1972) UV ışıklı TiO_2 elektrotu kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayrıştırma çalışmalarından bu yana, su arıtma konusundaki ilgi çekici avantajları nedeniyle yarı iletken fotokatalizi son yirmi yılda büyük ilgi görmüştür. Ollis ve meslektaşları (Purdan ve Ollis, 1983; Ollis vd., 1984), çok çeşitli organik bileşikler kullanarak, bir su arıtma tekniği olan yarı iletken fotokatalizini gerçekleştirmişlerdir. Fotokatalitik arıtma yönteminde reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceğini belirleyen iki ana değişken vardır. Bunlar yarı iletken fotokatalist ve uygun ışık kaynağıdır.

Yarı iletken malzemeler, elektronik yapı, ışık adsorpsiyon özellikleri, yük taşıma özellikleri ve uyarılmış durumdaki kaldırma süresinin uygun bir kombinasyonu nedeniyle özellikle fotokatalitik işlem için yararlıdır. Yarı iletkenler, boş bir iletim bandına ve dolu bir değerlik bandının elektronik yapısına sahip olduğu için, fotokatalizör olarak kullanılabilirler. Değerlik bandı, düşük enerjili ve tamamen dolu orbitallerden oluşur. İletim bandı ise yüksek enerjili orbitallerden oluşan ve elektronlara uygulanan enerji ile atomdan atoma hareketin

oluşturduğu banttır. Bant aralığı enerjisi, elektronu değerlik bandından iletim bandına yükseltmek için uygulanması gereken enerjidir. Bant aralığı enerjisi her yarı iletken için farklıdır.

Yarı iletkeni etkinleştirmek için yeterli enerjiye sahip bir foton, elektronu düşük enerji değerlik bandından daha yüksek enerjili iletim bandına atlatır. İletim bandı kısmen dolu olduğu için, elektron yarı iletken içinde serbestçe hareket eder. Bir elektronun boşluğu veya yokluğu genellikle boşluğa atıfta bulunur ve h_{vb}^+ ile gösterilir. Yarı iletkenin elektronlarının ve boşluklarının değerlik ve iletim bandındaki oluşma süreci Şekil 1.2' de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Elektron-boşluk çiftlerinin fotojenerasyonu

Belirli bir yarı iletkenin bant aralığı enerjisini bilerek, ışık kaynağının gerekli eşik dalga boyu basit bir denklem (1.1) ile kolayca hesaplanabilir.

$$\lambda_{bg}(\text{nm}) = 1240/E_{bg}(\text{eV}) \quad (1.1)$$

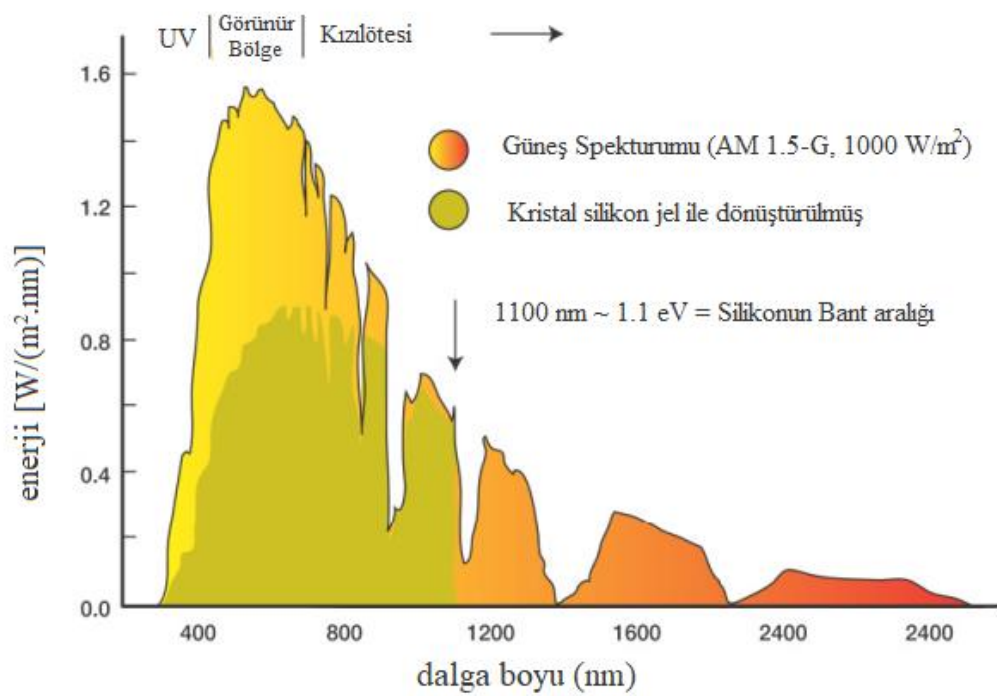
Işık kaynağının dalga boyu, onu etkinleştirmek için karşılık gelen yarı iletkenin eşik dalga boyuna eşit veya bundan küçük olmalıdır. Denklem (1.1)' de yarı iletkenin yüksek dalga boylu görünür ışıkla etkinleştirmek için daha düşük bant aralığı enerjisine ihtiyaç duyduğu görülmektedir.

Özellikle TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , CdS , Fe_2O_3 gibi metal oksitler ve sülfidler gibi birçok yarı iletken (Bekbolet vd., 1996; Keller vd., 2003; Kumar vd., 2003) ticari olarak mevcuttur ve literatürde fotokatalitik işlemde incelenmiştir. Tablo 1.1' de yarı iletken fotokatalizörlerin bant aralığı enerjileri listelenmiştir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalar test edilen tüm yarı iletkenler arasında çevresel uygulamalar için en uygun fotokatalizörün TiO_2 olduğunu kanıtlamıştır (Deng vd., 1998; Bahnemann vd., 2002; Arabatzis vd., 2003). Fotokatalizör olarak TiO_2 yarı iletkeninin kullanılması son zamanlarda üzerine çok fazla araştırma yapılmasına sebep olmuştur fakat buna rağmen, yalnızca 385 nm' den daha kısa ultraviyole (UV) ışığı absorbe edip kullanabilir, bu da görünür ışıkta kullanımını sınırlar. Şekil 1.3, güneş ışığının spektrumunu göstermektedir. Birkaç fotokatalist görünür ışığı absorbe etmeye yetecek kadar küçük bant aralığı enerjisine sahip olmasına rağmen, çoğu çok küçük reaktivite gösterir veya kararlı değildir.

Güneş enerjisini daha verimli kullanmak için, fotokatalizörün elektronik yapısının modifikasyonunun vazgeçilmez olduğu görünür ışık ışıması altında çalışabilen fotokatalizörlerin tasarımına büyük çaba sarf edilmiştir. Yarı iletken fotokatalizörlerin elektronik yapısını kontrol ederken üç yaklaşım dikkate alınır: (1) katı solüsyonlar ile birlikte bant yapısının modifikasyonu ve tasarımı; (2) uygun atomların eklenmesi ile birlikte yeni bir değerlik bandının oluşturulması; (3) bir metal katkısı ile modifikasyonu ve metal iyon implantasyonudur. Ek olarak, fotokatalizör emilimini görünür bölgeye doğru genişletmek için basit ve ilginç bir yaklaşım, uygun bir boya ile ışığa duyarlı hale getirmektir.

Çizelge 1.1. Yarı iletken fotokatalistlerin bant aralığı enerjisi

Yarı iletken	Bant aralığı (eV)	Dalga boyu (nm)	Enerji (kcal/mol)
CdSe	1.7	730	39.2
CdS	2.5	496	57.5
TiO ₂	3.2	388	73.8
ZnS	3.6	344	83.1
WO ₃	3.2	388	73.8
SnO ₂	3.8	326	87.7
SiC	3.0	413	69.2
Fe ₂ O ₃	2.3	539	53.1
ZnO	3.2	388	73.8
SrTiO ₃	3.2	388	73.8
GaP	2.25	551	51.9



Şekil 1.3. Yeryüzünde gözlemlenen güneş enerjisinin spektrumu (Yamashita vd., 2004)

Bu tez çalışmasında, görünür ışığa duyarlı fotokatalizörlerin oluşturulması için TVA (Termiyonik Vakum Ark) yöntemi uygulanmıştır. Bu tez çalışmasının ana amaçları şunlardır:

- Yukarıda bahsedilen yöntem ile bir dizi fotokatalizör üretme ve kristalografik ve elektronik yapılarını gözleme,
- Fotokatalizörlerin organik kirleticilerin bozunması için daha yüksek fotoaktivite sergilemelerinin olası nedenlerinin bulunmasıdır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Fotokataliz

Fotokataliz terimi, ışık ve katalizörün bir kimyasal reaksiyonu desteklemek için gerekli olduğu anlamına gelen fotokimya ve kataliz isimlerinin birleşmesi ile oluşur (Kisch, 1989). Katalitik reaksiyondan farkı, katalizörün ısı dışında ışıkla aktive edilmesidir. Genel olarak, fotokatalitik işlem, katalizörün fazları ve reaksiyona giren türler arasındaki farka bağlı olarak homojen veya heterojen fotokataliz olarak sınıflandırılabilir. Homojen fotokatalizde, bir katalizör görevi gören H_2O_2 , O_3 veya Fe^{3+} varlığında kirlenmiş suyu aydınlatmak için güçlü bir UV lambası kullanılır ve reaksiyon toplu çözelti içinde gerçekleşir. Öte yandan heterojen fotokataliz, yarı iletken malzemelerin yüzeyinde doğru ışıkla elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması ile meydana gelen bir veya daha fazla reaksiyon aşamasının olduğu katalitik süreç olarak tanımlanabilir. Sıvı veya gaz halindeki karışımlarda katı katalizör malzemesinin varlığından dolayı ışık enerjisinin dağılımı ve kullanımı, bu işlemi homojen işleme kıyasla daha karmaşık hale getirir.

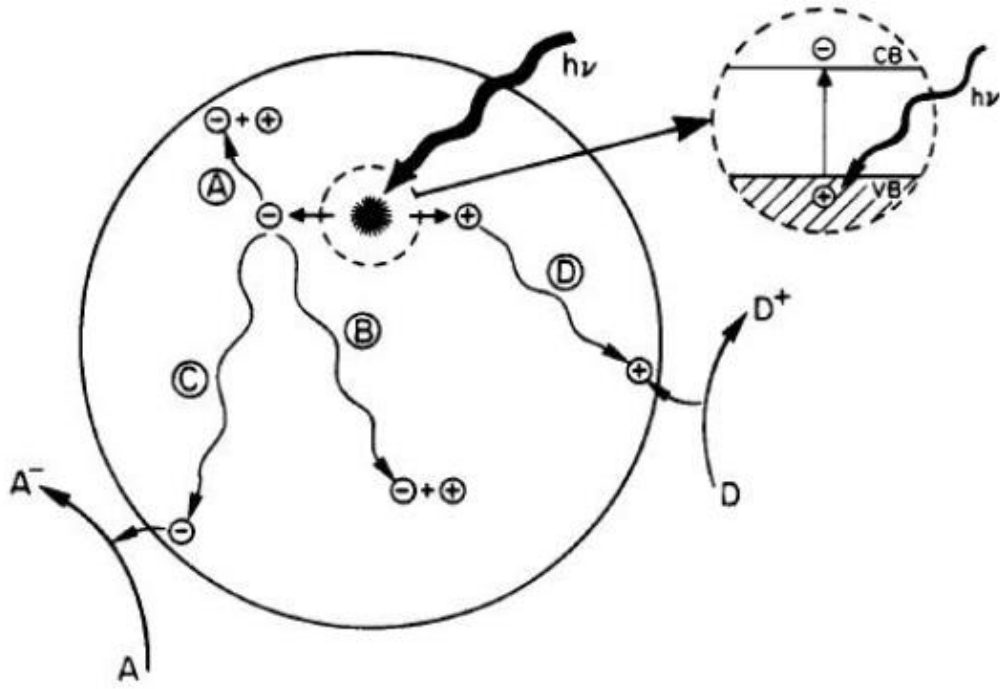
2.1.1. Heterojen fotokataliz

Heterojen fotokatalizde, bu reaksiyonda önemli bir rol oynayan bir redoks reaksiyonuna bir fotokatalizör aracılık eder. Yarı iletken, dolu bir değerlik bandının özel elektronik yapısına ve boş bir iletim bandına sahip olduğundan, fotokatalizör olarak kullanılabilir. İletim bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğuna bant aralığı enerjisi denir. Bir yarı iletken fotokatalizörün aktivasyonu, bir elektronun, e^- 'nin değerlik bandından iletim bandına yükselmesi ile sonuçlanan bir ultra-bant aralıklı enerji fotonunun soğurulmasıyla gerçekleştirilebilir; aynı zamanda değerlik bandında bir boşluk (h^+) oluşturulur (Mills vd., 1993). Yarı iletkenin uyarılması bant aralığı boyunca meydana geldiğinde, nanosaniye rejiminde, oluşturulan elektron deliği çiftinin, çözelti veya gaz fazı temasından yarı iletken yüzeyindeki adsorbe edilmiş türlere yük transferine girmesi için yeterli bir ömür vardır. Heterojen fotokatalizde, yarı iletken adsorbe edilen türlere yük

aktarımı sürekli ve ekzotermiktir. Yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin konsantrasyonu, gelen ışığın yoğunluğuna bağlıdır ve yarı iletkenin elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini önleyen elektronik özelliklerine bağlıdır. Şekil 2.1, yarı iletkenin bant aralığından daha büyük veya eşit enerjili ışık ile elektronun değerlik bandından iletim bandına uyarılmasını göstermektedir. Adsorbe edilmiş organik türlere veya çözücüye ışıkla indüklenen elektron transferi, elektronların ve boşlukların yarı iletken yüzeyine göçünden kaynaklanır. Türler yüzeyde önceden adsorbe edilirse elektron transfer süreci daha verimlidir (Matthews, 1988). Yarı iletken, bir elektron alıcısını azaltmak için elektron verebilir (C yolu). Buna karşılık, bir boşluk, bir donör türünden bir elektronun, verici türleri oksitleyen yüzey deliği ile birleşebileceği yüzeye göç edebilir (D yolu). Elektronlar ve boşluklar için yük transfer işlemlerinin olasılığı ve hızı, iletim ve değerlik bantları için bant kenarlarının ilgili konumlarına ve adsorbat türlerinin redoks potansiyel seviyelerine bağlıdır. Adsorbe edilen türlere yük aktarımı ile rekabet, elektron ve boşluk rekombinasyonudur. Ayrılan elektron ve deliğin rekombinasyonu, yarı iletken partikülün hacminde (B yolu) veya yüzeyde (A yolu) ısının salınmasıyla meydana gelebilir.

Heterojen fotokataliz işlemi, aşağıdaki adımlara ayrıştırılabilir:

- 1) Reaktiflerin sıvıdan katalizörün dış yüzeyine aktarılması;
- 2) Reaktiflerin katalizörün dış yüzeyinden gözenek yapısına aktarılması;
- 3) Reaktanların adsorpsiyonu;
- 4) Adsorbe fazında reaksiyon;
- 5) Desorpsiyon;
- 6) Gözenek yapısından katalizör yüzeyinin dışına aktarılması;
- 7) Katalizörün dış yüzeyinden akışkanın kütlesine aktarılması.



Şekil 2.1. Katı bir yarı iletkende elektronun uyarılması (Linsebigler vd., 1995)

2.1.2. Fotokatalist seçimi ve TiO_2

Bir yarı iletken malzeme tarafından uygun enerjili ışığın adsorpsiyonu, elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunu sağlar. Termodinamiğe göre, bir kimyasal türü foto-oksitlemek için, yarı iletkenin değerlik bandının potansiyeli, kimyasal türün oksidasyon potansiyelinden daha fazla olmalı ve bir kimyasal türü, yani iletken bandın potansiyelini foto-indirgemelidir. Yarı iletken, kimyasal türlerin indirgenme potansiyelinden daha az olmalıdır. Bir yarı iletken, fotokatalitik reaksiyonlarda bir katalizör olarak aktif olabilmesi için, foto indüklenmiş değerlik bandı deliğinin redoks potansiyeli, sonradan organik kirleticileri oksitleyebilen soğurulmuş OH^{\bullet} radikali oluşturmaya yetecek kadar pozitif olmalıdır ve redoks potansiyeli fotojenik iletim bandı elektronu, absorbe edilen O_2 ' yi süperoksite indirgeyebilmek için yeterince negatif olmalıdır.

Enerjinin (UV ışığı veya güneş ışığı) kullanımı açısından, daha düşük bant aralığı enerjisine sahip yarı iletkenler daha çok istenir. Fakat, düşük bant aralıklı yarı iletkenler genel olarak ciddi kararlılık sorunlarına sahiptir. Bu tür yarı iletkenler, fotoanodik korozyona

doğru bir eğilim gösterir. Örneğin, p tipi yarı iletkenler genellikle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Çünkü p-tipi yarı iletkenler fotoanodik korozyona maruz kalırlar ve bant aralıkları genellikle küçüktür. Genel olarak, sadece n-tipi yarı iletken oksitlerin kararlı olduğu bulunmuştur. N-tipi yarı iletkenler sadece UV ışığını emebilecek kadar büyük bant aralıklarına sahiptir (Mills vd., 1993; Mills ve Hunte, 1997). İyi bir fotokatalist olmak için bazı temel gereksinimler karşılanmalıdır: 1) fotoaktif; 2) görünür ve / veya UV ışığından yararlanma yeteneği; 3) biyolojik ve kimyasal olarak inert; 4) fotostabil; 5) ucuz olmasıdır.

Şimdiye kadar araştırılan TiO_2 , ZnS, ZnO, CdS, Fe_2O_3 ve WO_3 vb. yarı iletkenler arasında, çok azı verimli fotokatalitik reaksiyon için uygundur. TiO_2 ' nin yaygın çevresel uygulamalar için en uygun fotokatalizör olduğu kanıtlanmıştır (Hermann vd., 1983). ZnO, $Zn(OH)_2$ ' yi ve ZnO parçacık yüzeyini elde etmek için uygun olmayan çözünme açısından kararsızdır ve bu nedenle zaman içinde katalizör etkisizleşmesine yol açar (Carrway vd., 1994; Hoffmann vd., 1995; Litter, 1999). WO_3 görünür ışıktta 500 nm' ye kadar aktive edilebilmesine rağmen, genellikle TiO_2 ' den daha az fotokatalitik olarak aktiftir (Khalil vd., 1998; Ohno vd., 1998). Hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) TiO_2 ' ye göre çok daha düşük fotokatalitik aktivite gösterir ancak görülebilir dalgaboyu (absorpsiyon başlangıcı = 560 nm) aralığında absorbe edicidir (Fox ve Dulay, 1993). CdS, TiO_2 kadar fotoaktif olmasa da, güneş spektrumunda daha uzun dalga boyuna spektral tepkisi nedeniyle kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Ancak fotoanodik korozyona maruz kalması nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Davis ve Huang, 1991; Reutergardh ve Iangphasuk, 1997). ZnS' nin fotokatalitik aktivitesi, genellikle zayıf katalitik verimliliği ve foto-kararsızlığı nedeniyle TiO_2 kadar ilgi görmemiştir.

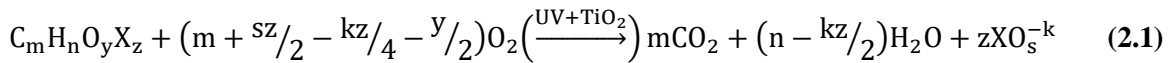
TiO_2 , fotokataliz reaksiyonu için en iyi yarı iletkenlerden biridir. Kimyasal ve biyolojik olarak etkisizdir; kimyasal korozyon ve foto-korozyon açısından stabil ve ucuzdur. Ek olarak, TiO_2 su ile temas ettiğinde, yüzeyi hidroksile olur (Turchi ve Ollis, 1989; Pelizzetti vd., 1993) ve hidroksil grupları, organik bileşiklerin çoğunu CO_2 ve mineral asitlere oksitleyebilen güçlü hidroksil radikalinin kaynağıdır. (Mathews, 1984; Turchi ve Ollis, 1990; Pelizzetti vd., 1993).

Farklı titanyum dioksit örnekleri aynı organik substrata karşı ve aynı reaksiyon koşulları altında farklı fotokatalitik aktiviteler sergileyebilmektedir (Serpone vd., 1996). Bu

tür farklılıklar niteliksel olarak morfoloji, kristal faz, özgül yüzey alanı, yüzeydeki fazla kation veya anyonların neden olduğu yüzey yükü, katkı maddelerinin ve safsızlıkların varlığı, partikül agregat boyutu ve OH gruplarının yüzey yoğunluğundaki farklılıklara atfedilebilir. TiO₂, anataz, rutil ve brookit olarak üç kristal formda bulunur. Bileşimi sıcaklığa bağlıdır. Fotokatalitik çalışmaların çoğunda, anatazın rutil ile kıyaslandığında daha fotoaktif olduğu gösterilmiştir. (Augugliaro vd., 1990; Sclafani ve Herrmann, 1996). Bu nedenle, araştırmacılar, anataz TiO₂'nin özellikleri ve fotoaktivitelerinin araştırılmasına daha çok dikkat ettiler. Burada, ticari ve yaygın olarak kullanılan bir TiO₂ (Degussa P25), UV ışığı ışınlaması altında yüksek fotoaktivitesi nedeniyle belirtilmelidir. Degussa P25, 55 ± 15 m²/g BET yüzey alanı ve 0.1 µm çapındaki agregalarda 30 nm kristalit boyutuna sahip gözeneksiz 70:30 anatazdan rutile karışımdır (Hoffmann vd., 1995).

2.2. Yarı İletken Fotokataliz Mekanizması

Organik bileşiklerin bozunması için fotokatalitik işlemin uygulanması, alkanlar, alifatik alkoller, alifatik karboksilik asitler, alkenler, fenoller, aromatik karboksilik asitler, boyalar, basit aromatikler, yüzey aktif madde, halojenli alkanlar, poliklorlu byfeniller (PCB'ler) vb. gibi çok çeşitli bileşikler için başarıyla kullanılmıştır. Yukarıdaki organik bileşiklerin ışıklandırılmış yarı iletken fotokatalizörler üzerindeki reaksiyonu aşağıdaki denklem ile özetlenebilir:



Burada m, n, y, z, organik bileşik C_mH_nO_yX_z'deki C, H, O, X atomlarının karşılık gelen sayılarıdır; k ve s ise XO_s maddesinin karşılık gelen oksijen valansı ve stokiyometrikidir. Yukarıdaki denklemde, X, halojenür, nitrojen, fosfor veya sülfürü temsil eder ve X, bir halojenür olduğunda s sifira eşittir ve k, 1'e eşittir.

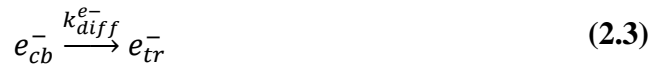
2.2.1. Yarı iletken fotokatalizin genel mekanizması

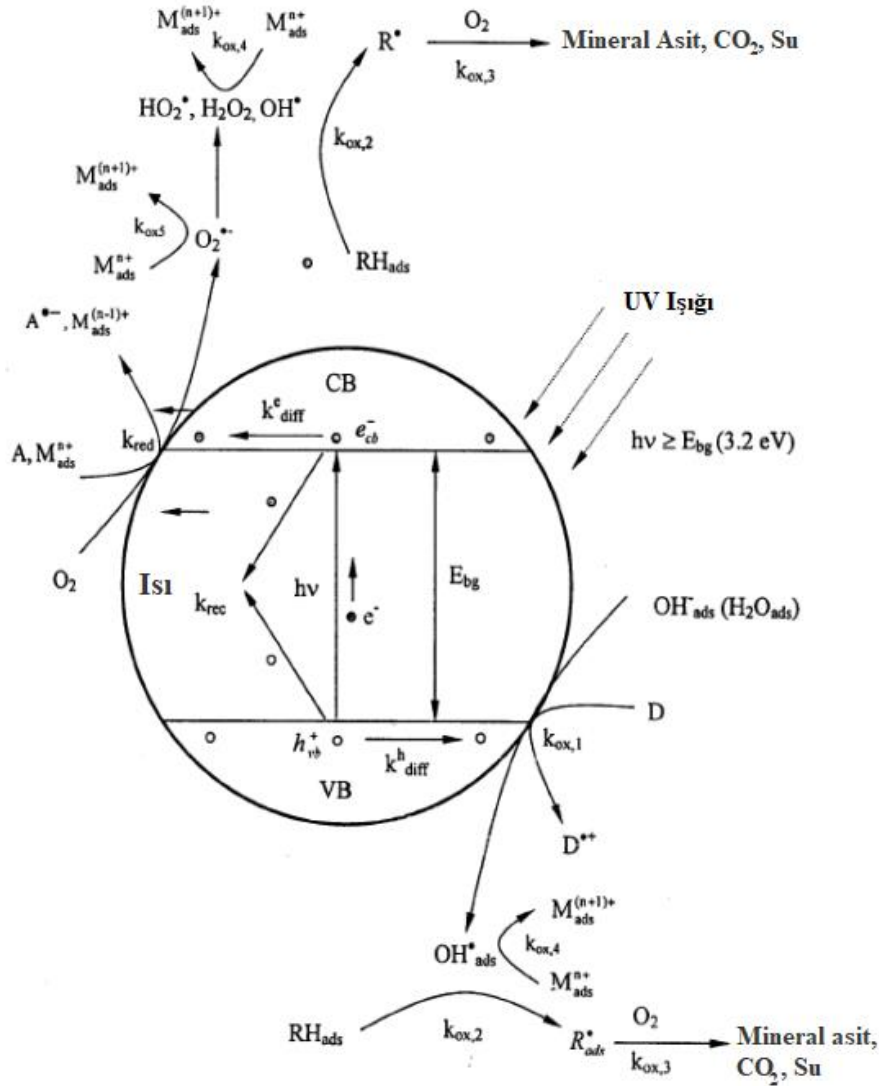
Yarı iletkenin yüzeyinde bir fotokatalitik reaksiyon birkaç adımdan oluşur. Şekil 2.2, uygun ışık dalga boyu ile aydınlatıldığında yarı iletken yüzeyde meydana gelen redoks

reaksiyonlarını ve elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunu göstermektedir. Birçok fotokatalitik mekanizmanın ilk adımı elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulmasıdır. Bir yarı iletken (yani TiO_2), bant aralığı enerjisine eşit veya daha yüksek enerjiye sahip ışıkla aydınlatıldığında, elektron değerlik bandından iletim bandına atlar ve böylece değerlik bandında pozitif boşluklar oluşturur.



Yüzey yük bölgesinde iken, bir yarı iletken sıvı ile temas halinde olduğunda, elektron boşluk çifti, dökme katı ile dış yüzeyi arasındaki potansiyel gradyan nedeniyle ayrılabilir ve yüzeye taşınabilir (Denklem 2.3 ve 2.4). Elektron ve deliğin katalizör yüzeyine taşınması sırasında, aynı zamanda yeniden birleşebilir ve ısı üretebilirler (Denklem 2.5) ve bu rekombinasyon işlemi, fotokatalitik işlem için düşük kuantum verimleri ile sonuçlanır. Alfano vd. (1997) elektron ve boşluk rekombinasyonunun esas olarak katalizör partiküllerinin büyük bölümünde gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Bu rekombinasyon süreci, bu mobil türler ayrılırsa ve daha sonra kusurlar, yüzey adsorbatları veya diğer alanlar tarafından yakalanırsa büyük ölçüde azaltılabilir. Elektron yakalama bir anyon radikali $A^{\cdot-}$ üretirken, Boşluk yakalama bir katyon radikali $D^{\cdot+}$ üretir. Bu radikal iyonlar birkaç reaksiyon yolunu izleyebilir: (1) kendileri veya diğer adsorbatlarla reaksiyona girebilirler, (2) reaktanlardan birinin uyarılmış durumunu oluşturmak için geri elektron transferi ile yeniden birleşebilirler, (3) yarı iletken yüzey ve toplu çözelti içinde kimyasal bir reaksiyona katılır.



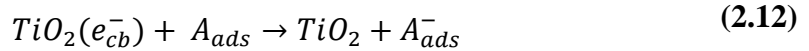
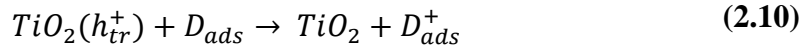
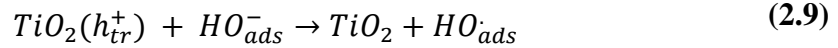
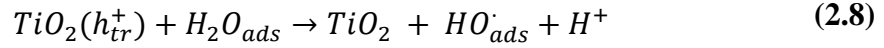


Şekil 2.2. Uygun dalga boyu ışık ile aydınlatıldığında yarı iletken yüzeyde meydana gelen redoks reaksiyonlarının oluşumu ve elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunun şematik bir gösterimi (Dutta, 2003).

2.2.2. Metal oksit yarı iletkenlerin yüzey kimyası

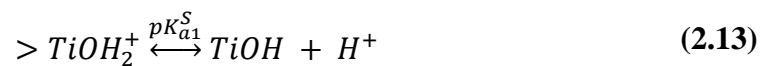
TiO_2 yüzeyinin su ile temas ettiğinde kolayca hidroksile olduğu iyi bilinmektedir. Hem ayrılmış hem de moleküler su TiO_2 yüzeyine bağlanır ve 7-10 OH^-/nm^2 yüzey kapsamı literatürde sıkışmış boşlukların adsorbe edilmiş H_2O ve OH^- ile reaksiyonu deneysel olarak

bildirilmiştir (Morishige vd., 1985; Suda ve Morimoto, 1987; Matthews, 1984; Turchi ve Ollis , 1990; Fox vd., 1991). Sıkışan boşluklar ayrıca adsorbe edilen organik moleküller ile reaksiyona girebilir (Litter, 1999).



HO oluşumuna bağlı olarak organik bileşiklerin oksidasyon sürecinde (2.8) ve (2.9) reaksiyonlarının en önemli olduğu düşünülmektedir. Sulu çözeltide yapılan deneylerde organik bileşiklerin tam mineralizasyonu gerçekleşmiştir (Al-Ekabi vd., 1989; Matthews, 1990; Low vd., 1991). Sudan arındırılmış organik çözücüde yapılan deneylerde ise, yalnızca kısmi oksidasyon gerçekleşmiştir (Fox ve Chen, 1981). Organik bileşiklerin boşluklar tarafından doğrudan oksidasyonu önemli değildir. Bu sonuç fotokatalitik deneylerin su ortamında yapılmasını gerektirir.

Suda süspansiyon edilen metal oksitlerin amfoterik olduğu bilinmektedir. Titrasyon deneylerinde, metal oksitler, Kormann vd. (1988) tarafından da gösterildiği gibi diprotik asitler gibi davranır. ($>TiOH$) yani titenol, TiO_2 durumunda temel amfoterik yüzey işlevselliğidir. TiO_2 yüzeyinde oluşan hidroksil radikalının aşağıdaki asit-baz dengesine uğradığı bilinmektedir (Hoffmann vd., 1995):



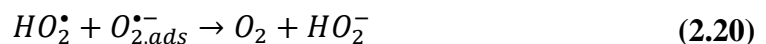
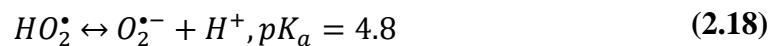
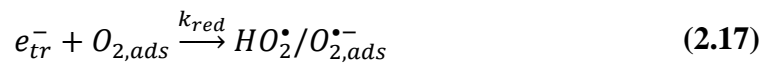
Burada $>TiOH$, "titanol" yüzey grubunu temsil eder, pK_{a1}^S ve pK_{a2}^S , sırasıyla birinci ve ikinci asit ayrışması için mikroskobik asitlik sabitinin negatif loglarıdır. Yüzeyin sıfır yük gösterdiği pH, pH_{zpc} , iki yüzeyin pK_a toplamının yarısı tarafından aşağıdaki gibi verilir:

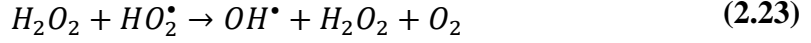
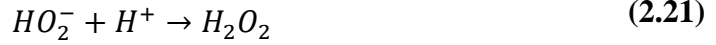
$$pH_{zpc} = 1/2 (pK_{a1}^S + pK_{a2}^S) \quad (2.15)$$

pH_{zpc} , yüzeyin zeta potansiyeli ölçülerek, titrasyon yöntemi veya diğer deneysel yöntemlerle kolayca belirlenebilir. $pH > pH_{zpc}$ ' de, fotokatalitik aktivite için katyonik elektron vericileri ve alıcıları tercih edilirken, $pH < pH_{zpc}$ ' de anyonik elektron vericileri ve alıcıları tercih edilecektir. Fotoaktivite oranını arttırmak ve daha yüksek substrat adsorpsiyonu elde edebilmekte yüzey yükü çok önemli bir rol oynar.

2.2.3. Reaktif oksijen türlerinin oluşumu

Fotojenere elektron katalizör parçacıkları içinde yük oluşumunu önlemek için reaksiyona girmelidir ve kararlı durumda, boşluk ve elektron tüketimi eşit olmalıdır (Al-Ekabi vd., 1989). Eğer işlemin genel hedefi organik bileşiklerin oksidasyonu ise, oksijen yaygın olarak elektron süpürücü olarak kullanılır, çünkü çok az maliyetle veya maliyetsiz olarak mevcuttur, sulu ve diğer çözeltili bileşiklerinde çözünür. pH' a bağlı olarak oksijen, perhidroksil / süperoksit ($HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$) indirgenebilir. Fotojenere elektron, adsorbe edilmiş bileşiklerle aşağıdaki şekillerde reaksiyona girebilir (Matthews, 1984; Okamoto vd., 1985; Al-Ekabi ve Serpone, 1988):



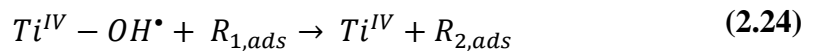


Yukarıdaki yoldan bir hidroksil radikali üretmek için üç elektron gerekmektedir, ancak diğer yarı hücre reaksiyonunda bir hidroksil radikali üretmek için sadece bir boşluk yeterlidir. Hidroksil radikalleri, boşluk reaksiyonları yoluyla üretilir. (2.19) ve (2.21) denklemlerinde üretilen hidrojen peroksit ayrıca hidroksil radikallerine ayrışabilir (Okamoto vd., 1985; Auguliaro vd., 1990; Gerischer ve Heller, 1991).

Hidroksil radikali, kısa ömürlü ve eşleşmemiş bir elektrona sahip çok reaktif bir türdür ve yüksek oksidasyon potansiyeline (2,8 V) sahiptir. Organik kirleticilerle çok hızlı reaksiyona girerek onları okside eder. Yukarıdaki denklemlerde üretilen hidroksil radikallerinin, bu sürecin hız belirleyici adımı olabilecek fotokatalitik süreçteki ana oksidan olduğu öne sürülmüştür (Bard, 1979, Matthews, 1984; Turchi ve Ollis, 1990). Sadece organik bileşiklerin sulu olmayan çözelti, kararlı durum ve yüksek OH^{*} içindeki organik bileşiklerin kısmi mineralizasyonu, ozonlama ile karşılaştırıldığında UV ile aydınlatılmış TiO₂ işleminde, doğrudan H₂O₂ ile fotoliz ve radyoliz işleminde OH^{*} radikalini oran belirleyici adım olarak görmektedir.

Genellikle suda oluşan organik bağıl nem, hidrojen ayırma reaksiyonu ile oksitlenir. Yüzeydeki OH radikalleri veya yüzeydeki boşluklar tarafından organik kirleticiler saldırıya uğrayacaktır. Turchi ve Ollis' in (1990) önerdiği gibi, organik substratların OH radikallerini serbestçe yayarak yığın fazındaki saldırısı da mümkündür. Ollis vd., organik reaktant R'nin OH radikal saldırısına odaklanarak tek partikül TiO₂ başına fotokatalitik reaksiyon oranını araştırdı ve OH radikalinin dört olası reaksiyon vakası ile birincil oksidan olduğunu gösterdi:

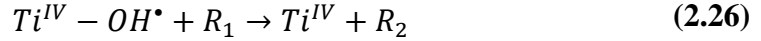
- i. Reaksiyon, her iki tür de adsorbe edilirken gerçekleşir.



- ii. Bağlanmamış bir radikal, adsorbe edilmiş organik bir molekülle reaksiyona girer.



- iii. Katalizör yüzeyine yaklaşan serbest bir organik molekül, adsorbe edilmiş bir radikal ile reaksiyona girer.



- iv. Reaksiyon, sıvı fazda iki serbest tür arasında gerçekleşir.



Kirletici maddelerin hidroksil radikalleri tarafından oksidasyonu, toplu çözelti içinde veya katalizör yüzeyinde meydana gelebilir. Fox (1993), zamanla çözümlenmiş difüzyon ölçümleri ve puls radyoliz ile yüzeydeki hidroksil radikallerinin solüsyon içerisinde daha stabil olduğunu bildirmiştir. Minero vd. (1988), bozunma sürecinin fotokatalitik parçacıkların etrafındaki birkaç tek tabaka içinde veya fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleştiğini bildirmiştir. Bu sonuçlar, yarı iletken malzemenin yüzeyinde fotokatalitik reaksiyonların gerçekleştiğini gösterir. Öte yandan, Langmuir-Hinshelwood kinetiğinin hem çözünen madde yok oluşu hem de CO₂ oluşum hızı için reaksiyon hızının çözünen konsantrasyona bağımlılığını iyi tanımlayabildiği tekrar tekrar gözlemlenmiştir (Herrmann vd., 1983; Ollis, 1985; AlEkabi vd., 1989; Mills ve Morris, 1993).

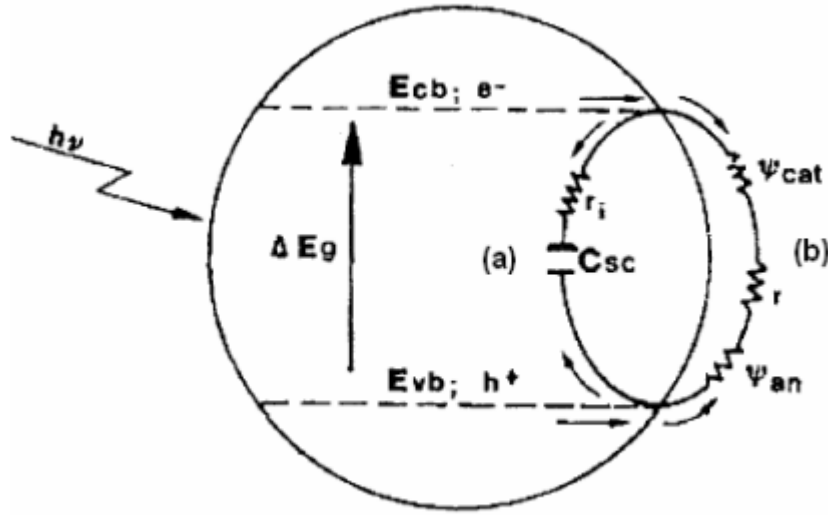
2.3. Yarı İletken Fotokatalizin Kinetik Yönleri

2.3.1. Yarı iletken fotokatalizin kinetiği

Bir fotokataliz sisteminde, reaksiyon hızı yalnızca reaksiyon dirençlerine değil, aynı zamanda uygun enerjili ışık kaynağının radyasyonuna ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızına bağlıdır. Kararlı durumda veya elektron-boşluk çiftlerinin maksimum konsantrasyonuna ulaşıldığında, yarı iletkenin elektronik, kimyasal ve morfolojik özellikleri, fotokatalitik reaksiyon hızı, reaksiyona giren sistemdeki katkı maddelerinin

varlığı, çözeltinin asit-baz özellikleri ve reaksiyon sisteminin sıcaklık ve basıncı vb. faktörlere bağlıdır.

Elektrik devresine dahil edilmiş ışıklı bir yarı iletkenin, yani TiO_2 parçacığının elektron-boşluk çiftleri, Şekil 2.3' te gösterilmiştir. Bir daldaki (b) elektrik yüklerinin mevcudiyetinin, dalın (a) küresel direnci daha önemli hale geldikçe ve / veya dalın (b) küresel direnci daha az önemli hale geldikçe daha yüksek hale geldiği fark edilebilir. Kuantum veriminde bir artışla birlikte foto indüklenmiş çiftlerin daha iyi kullanıldığını gösterir.



Şekil 2.3 Elektrik devresine dahil edilmiş ışıklı TiO_2 parçacığı. (a): TiO_2 parçacığı içindeki dirençler ve kapasitörler; (b): elektrolitin direnci ve redoks reaksiyonlarının. Burada, ψ_{cat} = katodik aşırı gerilim, ψ_{an} = anodik aşırı gerilim, r_i =iç direnç, r = elektrolit direnci; C_{sc} = yarı iletken kapasitesi; E_{cb} = iletim bandı enerjisi; E_{vb} = valans bandı enerjisi; ΔE_g = bant aralığı enerjisi (Palmisano ve Sclafani, 1997)

Şekil 2.3' ün (b) dalındaki r direncinin değerleri, özellikle yarı iletkenler polikristalin formda olduğunda hem katı-sıvı hem de gaz-katı arayüzlerde genellikle önemli değildir. Öte yandan, ψ_{cat} ve ψ_{an} değerleri, partiküllerin yüzey fizikokimyasal özellikleriyle birlikte yarı iletkenin katalitik davranışını güçlü bir şekilde etkiler. Yüklerin adsorpsiyonu, fotoreaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu ve reaktife yük aktarımı temel kinetik adımlardır. Katalizde olduğu gibi her seferinde değerlendirilmelidir. Bu terimler geleneksel olarak ψ_{ads} (adsorpsiyona bağlı aşırı voltaj), ψ_{ct} (yük transferinden kaynaklanan aşırı voltaj) ve ψ_{des} (desorpsiyondan

kaynaklanan aşırı voltaj) olarak belirtilebilir. Yukarıda bahsedilen adımlardan bazılarının modifikasyonu, fotokatalitik prosesin kinetiğini güçlü bir şekilde etkileyebilir ve modifikasyon prosesi, katalizörün uygun kristal fazının sentezini, katalizörün geçiş metal iyonları ile katkılanmasını ve solüsyona uygun katkı maddelerinin eklenmesini içerebilir (Fe^{3+} , Fe^{2+} , H_2O_2 gibi). Ayrıca heterojen fotokatalitik reaksiyonun kinetiği, radyasyon alanının konsantrasyonundan karmaşık bir şekilde etkilenir.

2.3.2. Yarı iletken fotokatalizin kinetik modeli

Işıklı TiO_2 üzerindeki organik kirleticilerin bozunmasının kinetiği kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve Langmuir-Hinshelwood kinetiğinin bu fenomeni iyi bir şekilde tanımlayabileceğinden daha önce bahsedilmiştir. Bu model, aşağıdaki denklemlerle herhangi bir belirli kirleticinin ortadan kalkmasıyla ilk reaksiyon oranını ifade edebilir:

$$r = \frac{-dC_0}{dt} = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \quad (2.28)$$

C, kirletici maddenin başlangıç konsantrasyonu olduğunda, K, TiO_2 yüzeyindeki Langmuir adsorpsiyon sabitini temsil eder; k, kirletici ile foto-aktifleştirilmiş yüzeyin içsel reaktivitesinin bir ölçüsünü sağlayan bir orantı sabitidir. Burada k, ışık yoğunluğu I^β ile orantılıdır, β bir güç terimidir. Ayrıca k' nin O_2 ' nin fraksiyonu ile orantılı olduğu da gözlenir ve şu şekilde tanımlanabilir:

$$f(\text{O}_2) = K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}/(1 + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}) \quad (2.29)$$

K_{O_2} , O_2 için Langmuir adsorpsiyon katsayısıdır.

Kirletici ve OH^\bullet sadece Ti^{IV} kafes bölgelerinde adsorbe olduğu ve O_2 ' nin TiO_2 üzerinde rekabetçi olmayan bir şekilde adsorbe ettiği tahmin edilmektedir. Böylece ilk oran denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$r = k_0 \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \frac{I^\beta K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}} \quad (2.30)$$

burada k_0 orantılı bir sabittir (Mills vd., 1993).

Sıcaklık, reaksiyon hızını etkileyebilecek bir parametre olarak kabul edilirse, Arrhenius denkleminde göre tam bir denklem şu şekilde yazılabilir:

$$r = k_0 \frac{kK C_0}{1 + KC_0} \frac{I^\beta K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.31)$$

Süspansiyon halindeki bir katalizörle çok fazlı bulamaç reaksiyonlarında, reaksiyon hızının, birim hacim çözelti başına birim zaman mol dönüşümü yerine, birim zamanda birim katalizör kütlesi başına bir mol dönüşümü şeklinde yazılması gerektiğine dikkat edilmelidir. Fotokatalizle ilgili açık literatürde, bu tür hız ifadesi yaygın bir özellik değildir. Kinetik tarafından yönetilen hız yalnızca kinetik rejimde gözlenir. Çünkü mol dönüşümü iki katına çıktığında katalizör miktarı da iki katına çıkar. Bu nedenle, bu rejim, birim zamanda birim katalizör kütlesi başına mol dönüşümü olarak ifade edilen hız verilerinin sabitliğinden kolayca belirlenebilir (Mehrotra vd., 2003). Yüksek miktarda fotokatalist yükünün kullanıldığı nakliye sınırlı rejiminde, sıvı fazdaki katı parçacıkların topaklaşması nedeniyle kirlenici (dış ve iç kütle transferi) ve hafif taşıma baskın hale gelir (O'Shea vd., 1999; Fernandez-Ibanez vd., 2003).

2.4. Organik Kirlenicilerin Giderilmesi İçin Yarı İletken Fotokataliz

TiO₂' e dayalı fotokatalitik işlem, çoğunlukla çok çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonu ile bilinir. Bu süreç, diğer işlemlere göre ilgi çekici avantajları nedeniyle son birkaç yılda organik bileşiklerin işlenmesi için büyük ilgi gördü. Organik kirlenicilerin tam mineralizasyonu ve oksidan olarak atmosferik oksijenin kullanılması bu işlemin ana avantajlarıdır. Tablo 2.1, çok çeşitli organik kirlenicilerde tamamen mineralizasyon olmasa da TiO₂ fotooksidasyon kapasitesini göstermektedir. Diğer arıtma teknolojilerine göre bu süreci değerli bir alternatif haline getiren birçok avantaj vardır (Matthews, 1992):

(i) fotokatalizörler tehlikeli değildir.

(ii) fotokataliz için sadece UV ışığı gereklidir.

(iii) fotokatalitik reaksiyonu güneş ışığı kullanarak yürütmek mümkündür.

(iv) organik ve atık suyun çoğunun tam mineralizasyonu çevreye zarar vermez.

Ekonomik hususlar açısından, TiO_2 fotokatalizinin, bu yaklaşımı diğer teknolojilere gerçekçi bir rakip haline getirmesi için sermaye maliyetleri, yinelenen işletim ve bakım maliyetleri açısından uygun maliyetli olması gerekir. Alfano vd. (2000), çeşitli ekonomik analizleri karşılaştırmış. Arıtma maliyetinin büyük ölçüde fotoreaktör tasarımına, atık akışının türüne, tesis işletiminin istenen moduna ve gerçek çalışma koşulları altında elde edilen güvenilir verilere bağlı olacağını özetlemiştir.

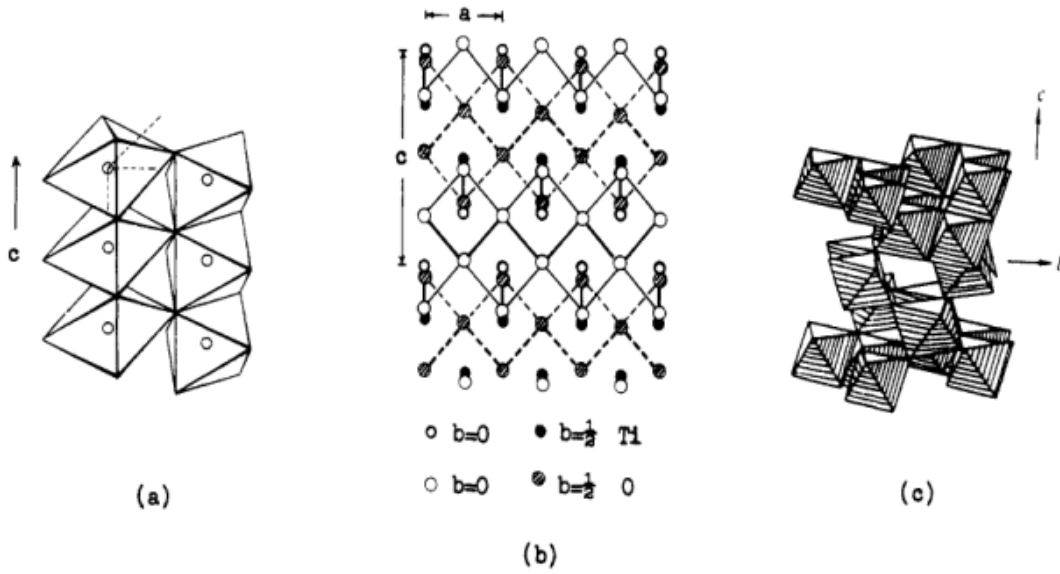
2.5. TiO_2 Fotokatalistlerinin Özellikleri

TiO_2 ' e dayanan heterojen fotokataliz yöntemi, toksik olmayan doğası, düşük maliyetli ve kararlı malzeme yapısından dolayı en aktif ve umut verici gelişmiş oksidasyon süreçlerinden biri olmuştur. Bu nedenle, yapısal, elektronik ve fotokatalitik özelliklerini vb. incelemek büyük bir gerekliliktir.

2.5.1. Yapısal özellikler

Titanya olarak da bilinen titanyum dioksitin üç kristal fazı olduğu bilinmektedir. Bunlar brookit, anataz ve rutildir. Brookit ve anataz yarı kararlıdır ve ekzotermik ve geri döndürülemez bir şekilde bir dizi sıcaklıkta rutile dönüşür. TiO_2 bileşimi sıcaklığa bağlıdır; 900 K üzerindeki kalsinasyon sıcaklığında anataz fazı rutile aktarılır. Bu üç TiO_2 kristalindeki temel yapı $[TiO_6]$ oktahedraldir. Ancak bunların bağlantıları ve düzenlemeleri farklıdır (Şekil 2.4). $[TiO_6]$ oktahedra oluşturmak için rutilde, c eksenini boyunca bir kenar paylaşarak bağlanır ve ardından zincirler arasında köşe paylaşımına bağlanır bu da üç boyutlu bir çerçeveye sebep olur. Anatazda, üç boyutlu bir çerçevenin oluşumu, $[TiO_6]$ oktahedra arasında kenar paylaşımına bağlanır. Brookitin yapısı biraz karmaşıktır ve kenar paylaşımına ve köşe paylaşımına bağlanır (Cheng vd., 1995). Brookit formu, geniş bir

sıcaklık aralığında kararsızlığı nedeniyle araştırmacılardan herhangi bir ilgi görmemiştir (So vd., 2001). Fotokatalitik çalışmaların çoğunda, anataz titanya diğer iki fazdan en yüksek fotoaktiviteyi gösterir. Bu, şunlara atfedilir: (1) rutile kıyasla kararsız yapısı; (2) iletim bandı enerjilerindeki küçük farklılıklardan kaynaklanan anataz (3.2 eV) ile karşılaştırıldığında rutilin küçük bant aralığı enerjisi (3.0 eV). Bu nedenle, rutil tozlarında elektron-boşluk rekombinasyonu olasılığı anataz tozlarına göre daha fazladır.



Şekil 2.4. (a) rutil (b) anataz (c) brookit [TiO₆] oktahedron arasındaki bağ yapıları (Cheng vd., 1995)

Çizelge 2.1. TiO₂' nin bazı temel özellikleri (Reyes vd., 2008)

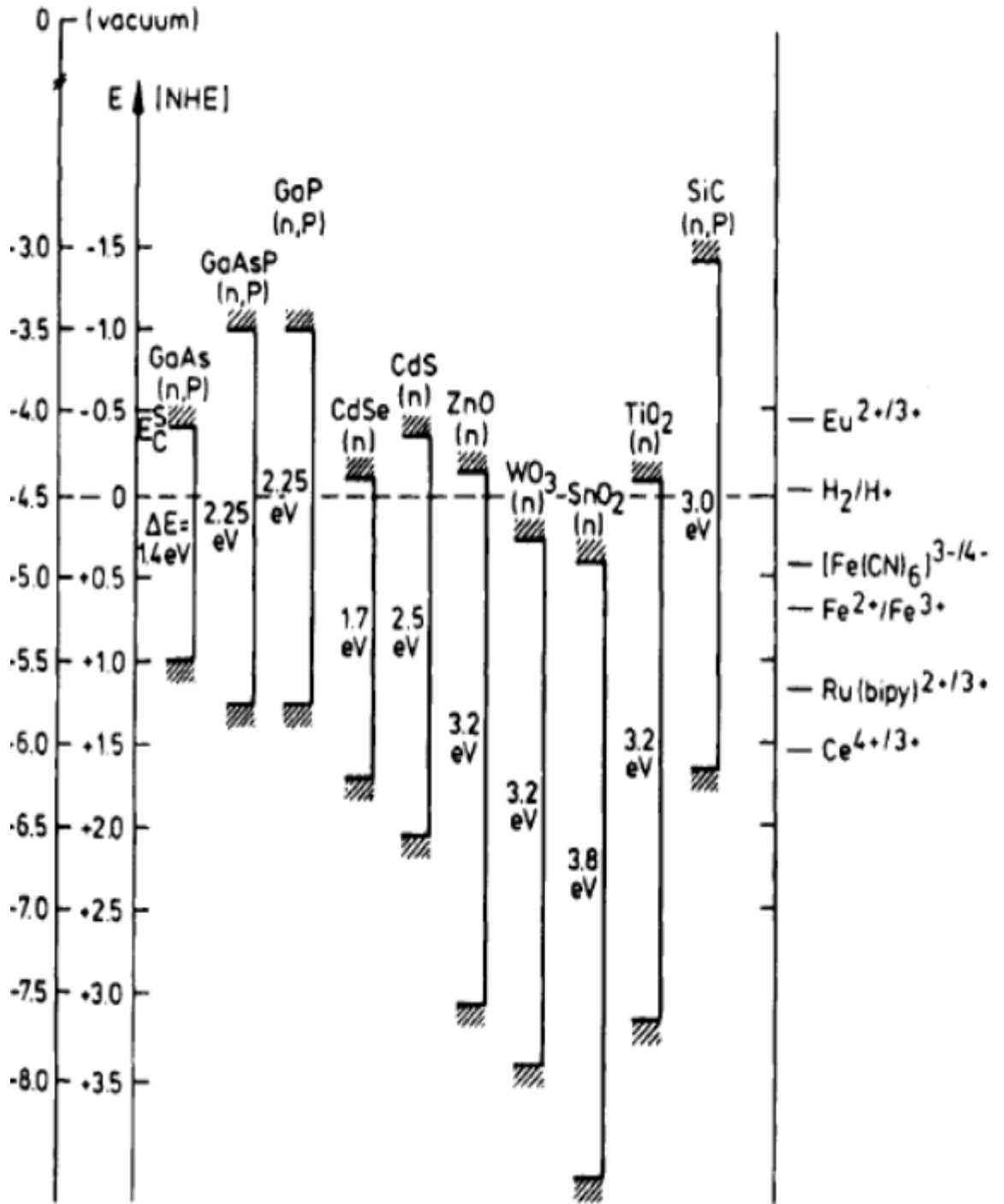
	Rutil	Anataz	Brookit
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	ortorombik
Yoğunluk (g/cm³)	4.13	3.79	3.99
Kafes sabiti (Å)	a=4.5936	a=3.784	a = 9.184
	-	-	b = 5.447
	c=2.9587	c=9.515	c = 5.145
Fotokatalitik aktivitesi	Düşük	Yüksek	Bazen
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1.949	1.937	1.87-2.04
	1.980	1.965	-
O-Ti-O bağ açısı (deg)	81.2	77.7	77.0-105
	90.0	92.6	-
Yasak enerji aralığı (eV)	2.98	3.05	3.26
Erime sıcaklığı (°C)	1825	Rutile dönüşür	Rutile dönüşür

2.5.2. Elektronik özellikler

Bant kenar konumu, bir yarı iletkenin en önemli parametrelerinden biridir. Düz bant potansiyelleri ve bant konumlarının bilgisi, termodinamik sınırlamaları gösterdikleri kadar yük taşıyıcıları ile gerçekleştirilebilen fotoreaksiyonlar için yararlıdır. Örneğin, elektrolit içerisindeki türlerde bir indirgeme yapılacaksa, yarı iletkenin iletim bandı konumu, ilgili redoks seviyesinin üzerinde konumlandırılmalıdır. Şekil 2.5' de, çeşitli yarı iletkenlerin iletim bandı ve değerlik bandı konumu pH 1' de sulu elektrolit ile temas halinde iken gösterilmiştir. Değerlik bandı konumu ne kadar pozitifse, yarı iletken oksidatif kapasitesi o kadar güçlüdür. TiO_2 ' in değerlik bandının nispeten pozitif bir konumuna sahip olduğu ve bu yüzden de güçlü oksidatif kapasiteye sahip olması gerektiği görülmüştür. Yarı iletkenin fotokatalitik özelliklerini etkileyebilecek başka bir faktör ise, ışık kaynaklı yük ayrımıdır. Işıkla indüklenen yük ayrımında, bir yığın yarı iletken ile bir sıvı ortam arayüzündeki tükenme katmanı önemli bir rol oynamaktadır. Tükenme katmanında bulunan yerel elektrostatik alan, yarı iletkenin aydınlatılmasıyla üretilen elektron-boşluk çiftlerini ayırmaya yarar. TiO_2 gibi n-tipi malzemeler için elektronlar, yarı iletkenin arka yüzeyi ve daha sonra dış devre boyunca karşı elektrotlara toplu olarak sürüklenirken, alanın yönü, kimyasal bir reaksiyona girdiklerinde boşlukların yüzeye göç edeceği şekildedir. Elektron boşluk çiftlerinin ömrü, düşük kusur konsantrasyonuna sahip katılarda bazı azınlık taşıyıcıların rekombinasyon olmadan önce tükenme katmanına yayılabilecek kadar uzundur.

2.5.3. TiO_2 ' in fotokatalitik özellikleri

Farklı titanyum dioksit örnekleri aynı organik substrata karşı ve aynı reaksiyon koşulları altında farklı fotokatalitik aktiviteler sergileyebilmektedir (Serpone vd., 1996). Bu tür farklılıklar niteliksel olarak morfoloji, kristal faz, özgül yüzey alanı ve gözeneklilikteki farklılıkların yanı sıra gözeneklerin şekil ve dağılımına (Corma, 1997), yüzeydeki fazla kation veya anyonların neden olduğu yüzey yüküne, katkı maddelerinin ve safsızlıkların varlığı, TiO_2 partikül agrega boyutu ve OH^- gruplarının yüzey yoğunluğuna bağlanabilir.



Şekil 2.5. PH 1'de sulu elektrolit ile temas halindeki çeşitli yarı iletkenlerin değerlik bandı ve iletim bandı konumu (Hagfeldt ve Gratzel, 1995)

Titanya yüzeyinin dokusu ve morfolojisi çok önemli parametrelerdir ve fotokatalitik aktiviteyi etkileyebilir. Yüksek özgül yüzey alanlı bir titanya substratının 3,5-diklorofenol ve ilgili bileşiklerin fotodegradasyonu için son derece verimli olduğu kanıtlanmıştır (Arabatzis vd., 2002). Yin vd. (2001), fotokatalitik aktivitenin normal yüzeylere sahip anatazın, düzensiz yüzeylere sahip olanlardan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bunun

nedeni, elektron-boşluk çifti rekombinasyonu sayesinde yüksek verimli fotokataliz oluşması ve düzenli bir yüzeye sahip anataz TiO_2 nanokristalinin yüzey kusurlarının az olmasıdır.

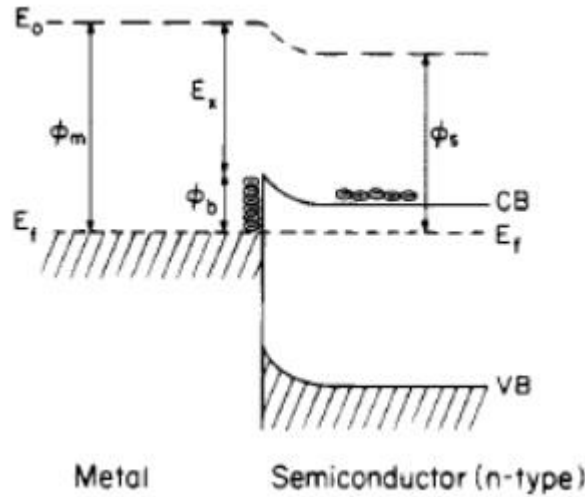
TiO_2 ' in fotokatalitik aktivitesinde partikül boyutunun etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Zhang vd., 1998; Xu vd., 1999; Maira vd., 2000; Almquist vd., 2002). 10 nm' den küçük nano boyutlu yarı iletken TiO_2 partiküllerinin, kuantum boyutu etkisine atfedilebilecek olan fotokatalitik reaktivitede önemli bir artış gösterdiği bulunmuştur (Hoffmann vd., 1995). Bu fenomen, fotokatalizörlerin elektronik modifikasyonunun yanı sıra, ışıkla oluşturulmuş elektron ve boşluk çiftlerinin yakın mevcudiyeti ve bunların reaksiyona etkin katkılarından kaynaklanmaktadır, bu da yarı iletken TiO_2 tozlarına göre çok daha gelişmiş bir performansla sonuçlanmaktadır. Yani fotokatalizörlerin yüzeylerinin kütleyle oranının artması partikül boyutu azalmasıyla sağlanmaktadır. Sonuç olarak, fotokatalitik tepkimelerin indüklendiği aktif bölgeleri oluşturmak için, fotojenere edilmiş elektron-boşluk çiftleri katalizörlerin yüzeyine hızlı bir şekilde yayılabilir. Bununla birlikte, diğer raporlar, fotokatalitik verimliliğin, partikül boyutunun azaltılmasıyla monoton bir şekilde artmadığını göstermiştir (Hoffman vd., 1992; Giuseppe vd., 1993). Yaklaşık 10 nm' lik optimum parçacık boyutlu nanokristal TiO_2 fotokatalizörler, kloroformun sıvı faz ayrışmasında kullanılmıştır (Wang vd., 1997; Zhang vd., 1998). Bu fenomen, ultra yüksek yüzey alanının faydalarını dengeleyen artan yüzey elektron-boşluk rekombinasyon oranına atfedildi.

Metal / metal iyonlarının bir yarı iletkene eklenmesinin hem fotofiziksel davranışını hem de fotokimyasal reaktivitesini etkilediği bilinmektedir (Hoffmann vd., 1995; Herrmann vd., 1997). Metal, yarı iletkenin yüzeyiyle temas halindeyken elektron tuzağı görevi gören bir Schottky bariyeri oluşturarak yüzey özelliklerini etkiler. Şekil 2.6, uzay yükü katmanlarının, bant bükülmesinin ve Schottky bariyerinin oluşumunun gösterildiği iyi bir metal yarı iletken sistemi örneğini göstermektedir. Farklı Fermi seviyesi pozisyonlarına sahip metal ve n-tipi yarı iletkenler, birbirinden izole edilmiş ve elektriksel olarak nötrdür (Rhoderick vd., 1988). Yarı iletkenin iş fonksiyonu (ϕ_s) metalin iş fonksiyonundan (ϕ_m) daha düşüktür. Şekil 2.6' da gösterildiği gibi iki madde elektriksel olarak bağlandığında, metal olana yarı iletkenin elektron geçişi, iki Fermi seviyesi de hizalanana kadar gerçekleşir. Aşırı negatif yük metal yüzeyi tarafından alınırken, aşırı pozitif yük ise yarı iletken tarafından, bariyer bölgesinden uzağa ve elektron göçünün bir sonucu olarak alınır. Yarı

iletkenin bantları yüzeye ve yukarıya doğru bükülür ve tabakanın tükendiği söylenir. Metal-yarı iletken arasında oluşan bariyer Schottky bariyeri olarak bilinir. Bariyerin yüksekliği, ϕ_b , şu şekilde verilir:

$$\phi_b = \phi_m - E_x \quad (2.27)$$

burada E_x iletim bandı kenarından yarı iletkenin vakum seviyesine kadar ölçülen elektron afinitesidir. Şekil 2.6' da, ideal bir metal-yarı iletkeni gösterilmektedir. Fotokatalitik reaktivite, TiO_2 yarı iletkeninin UV ışınımı ile üretilen elektronların TiO_2 yüzeyinde yüklü metal parçacıklara hızlı bir şekilde aktarıldığı bir fotoelektrokimyasal mekanizma ile açıklanmıştır. Bu metal partiküller, fotokatalitik performansı arttırmak için elektron ve deliğin yük ayrımını etkili bir şekilde geliştirir.



Şekil 2.6. Schottky bariyeri (Linsebigler vd., 1995)

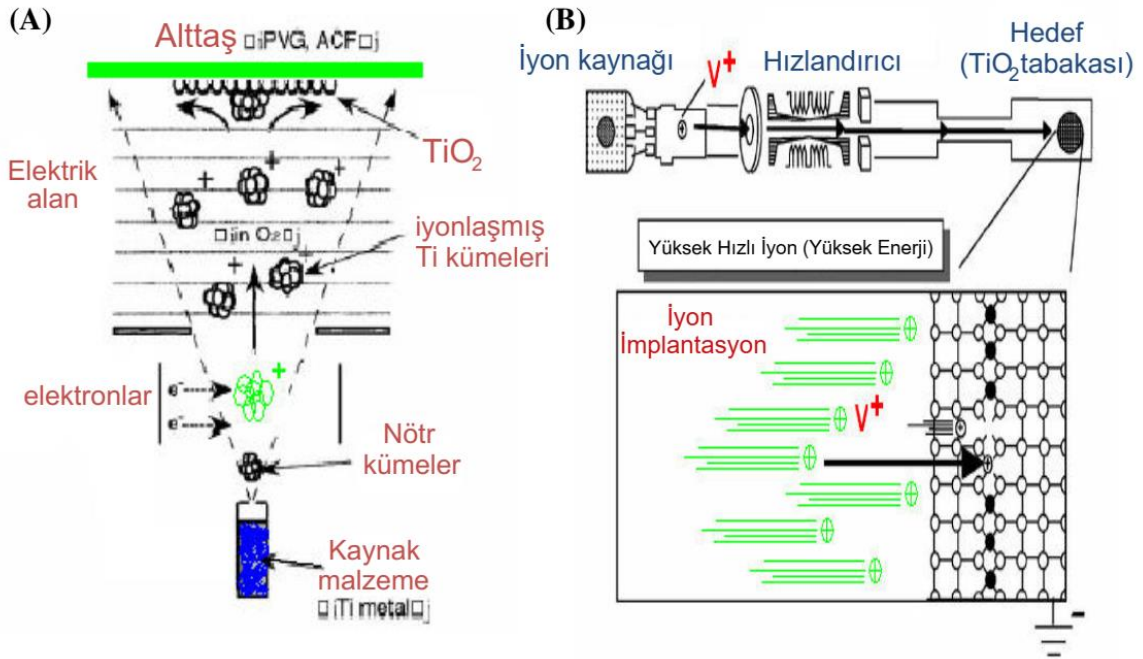
2.6. TiO_2 Fotokatalistinin Modifikasyonu

TiO_2 bazlı yarı iletken fotokataliz, benzersiz fotokatalitik etkinliği, düşük maliyeti, toksisitesizliği ve yüksek stabilitesi sayesinde büyük ilgi görmüştür. Bant aralığı (~ 3.2 eV) nispeten büyük olan TiO_2 yarı iletkeni, yalnızca yüksek enerjili, 385 nm' den daha az dalga boyuna sahip UV ışığı ile aktifleşebilir. Bu nedenle, güneş ışığının etkili bir enerji kaynağı

olarak kullanımı sağlanamamaktadır. Güneş enerjisini daha verimli kullanmak için, TiO_2 bazlı materyalin yararlı tepkisini, TiO_2 bazlı materyalin elektronik yapısının modifikasyonunun vazgeçilmez olduğu görünür bölgeye genişletmek için büyük çabalar sarf edilmiştir.

2.6.1. Metal iyon yerleştirmesi veya metal katkılama yöntemi

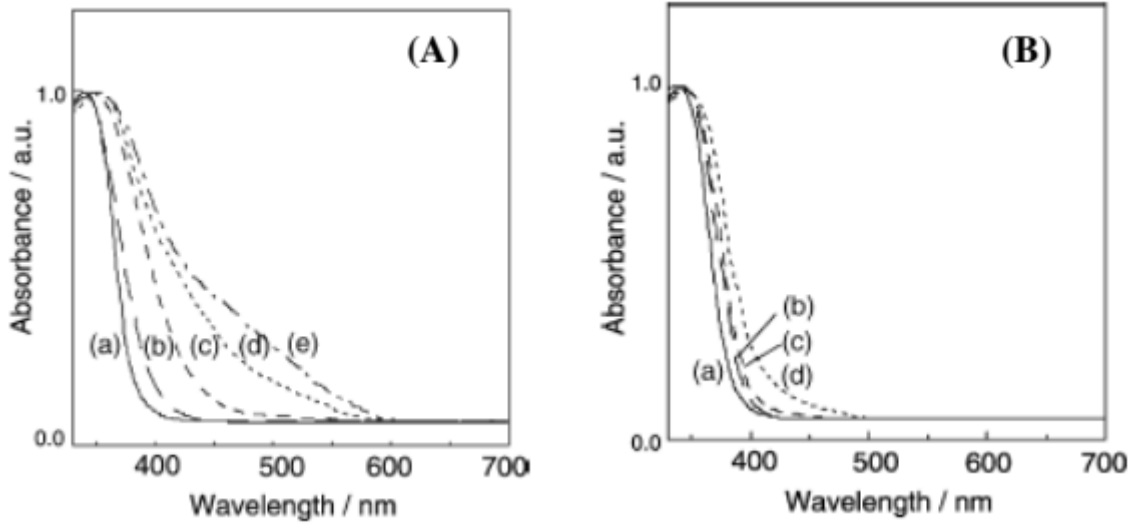
TiO_2 fotokatalizörü hızlandırılmış metal iyonlarının kullanılmasıyla oluşturulan iyon ışını teknolojisi ile tasarlamak, daha verimli bir fotokatalitik sistemin geliştirilmesine ve bu sayede güneş ışığı enerjisinin de kullanımını sağlamaktadır. İyonize Küme Işını (ICB) yöntemi ve iyon yerleştirilmesi yöntemi gibi teknikler, metal iyonlarının benzersiz özellikleri sayesinde oluşturulan hızlandırılmış metal iyon demetlerini kullanmaktadır. Bu yöntemlerle metal iyonları elektronik alanda hızlandırılır ve bir iyon ışını olarak numune hedefe enjekte edilir (Şekil 2.7' de gösterilmiştir). Kinetik enerjilerine bağlı olarak bu metal iyonları, hedef numune ile farklı bir şekilde etkileşime girmektedir. İyon yerleştirme yönteminde, metal iyonları yüksek kinetik enerjiye (50-200 keV) sahip olana kadar hızlandırılır ve numunelerin büyük bir bölümüne yerleştirilebilir. Öte yandan ICB yönteminde metal iyonları (iyonize kümeler) düşük kinetik enerjiye (0.2-2 keV) sahip olacak şekilde hızlandırılır. Bu iyonlar, numunenin üst yüzeyinde ince film oluşturacak şekilde biriktirilir. İyon ışını tekniklerinin bu benzersiz özellikleriyle, iyi yarı iletken malzemeler ve ince filmler geliştirilmiştir.



Şekil 2.7. İyonize ışın kümesi (ICB) biriktirme yöntemi (A) ve metal iyon implantasyon yönteminin (B) şematik diyagramı (Yamashita vd., 2004)

TiO₂ fotokatalizörleri görünür ışığı absorbe edemezler ve dünyaya ulaşan güneş ışınlarının sadece %3-5' ini kullanırlar, bu da ultraviyole ışık kaynağının kullanılmasını gerektirir. Fe iyonlarının, büyük bir kısmı içine yerleştirildiği TiO₂ ince filmin, TiO₂' in katmanlarının elektronik özelliklerini değiştirebileceği söylenmektedir. Absorpsiyon bandında görünür ışık bölgesine büyük bir kayma yapmak için; Mn, Fe, V ve Co gibi diğer geçiş metal iyonları ile iyon yerleştirmesi, TiO₂' in özelliklerini değiştirmek için etkili olabilecektir. Bununla birlikte, Ar, Mg veya Ti iyonu implante edilmiş TiO₂, absorpsiyon spektrumlarında hiçbir kayma sergilememiştir, bu da böyle bir kaymanın yüksek enerjili implantasyon işleminin kendisinden değil, geçiş metal iyonları ve TiO₂ katalizörü arasındaki bazı etkileşimlerden kaynaklandığını göstermiştir. Fe iyonu implante TiO₂' in absorpsiyon bandı, Şekil 2.8' den görülebileceği gibi absorpsiyon maksimum ve minimum değerler her zaman sabit kalacak şekilde, implante edilen metal iyonlarının miktarına ve türüne bağlı olarak kırmızı kaymanın görünür ışık bölgesine doğru yumuşak bir şekilde kayar. Kırmızıya kaymadaki etkinlik sırası şu şekilde bulunmuştur: V > Cr > Mn > Fe > Ni iyonları. Böyle bir değişim, metal iyon yerleştirilmiş TiO₂' in güneş ışınımını %20-30 aralığında daha etkin bir şekilde kullanmasına izin verir. Şekil 2.8' den görülebileceği gibi, Fe iyonu katkılı katalizörler ile TiO₂' in soğurma kenarında hiçbir kayma görülmemiştir. Bu sonuçlar ile,

katkılama yönteminden sonra TiO_2 ' in elektronik özelliklerinin farklı bir şekilde değiştirilmesine sebep olduğu görülmüştür. TiO_2 ' in Fe, V, Cu, Mn, Co, Ni ve Cr gibi geçiş metal iyonları ile katkılandırılması, görünür ışık aydınlatması altında fotokatalitik reaksiyonu verimli bir şekilde oluşturmak için başarısızdır, çünkü katkı alanları hızlı şarj rekombinasyonu için reaktif merkezler haline gelebilir. Bununla birlikte, TiO_2 ' in asil metal iyonları (Klorlu Pt^{4+} , Rh^{3+} ve Au^{3+}) tarafından yüzey veya toplu modifikasyonu, 4-klorofenol gibi organik kirleticilerin parçalanması için görünür-aktif bir merkez oluşturabilir (Kisch vd., 1998; Zang vd., 1998; Li ve Li, 2001). Görünür aktivite, indirgenmiş metal iyonları ve klor atomlarını oluşturmak için metal klorür bağının ışıkla indüklenen hemolitik bölünmesi ile oluştuğu aktivitedir. Elektronlar, azaltılmış iyonlar aracılığıyla TiO_2 ' in iletim bandına aktarılır ve klor atomları sayesinde kirletici maddelerden bir elektron olarak kirleticilerin bozunmasına sağlanır.



Şekil 2.8. (A) TiO_2 (a) ve Fe iyonu katkılanmış TiO_2 fotokatalizörlerinin ((b) - (e)) UV-Vis spektrumları. İyon ivme enerjisi: 150 keV. İmplant edilen Fe iyonlarının miktarları ($\times 10^{-7}$ mol/g): (a) 0, (b) 2.2, (c) 6.6, (d) 13.2 ve (e) 22.0. (B) TiO_2 (a) ve sol-jel ((b) - (e)) ile Fe iyonları ile kimyasal olarak katkılı TiO_2 fotokatalizörlerinin UV-Vis spektrumları. İyon ivme enerjisi: 150 keV. Katkılı Fe iyonlarının miktarları ($\times 10^{-7}$ mol/g): (a) 0, (b) 22, (c) 110 ve (d) 550 (Yamashita vd., 2003)

2.6.2. Metal olmayan katkılama yöntemi

Asahi vd. (2001), hem sulu hem de gaz fazında metal katkılı olmayan TiO_2 tozlarının görünür ışık aktivitesi sergilediğini gözlemlemiş ve görünür ışığa duyarlı metal katkılı olmayan TiO_2 üzerine birçok araştırmaya aktarmışlardır. İlk olarak raporlarında, elektronik bant aralığı yapısı üzerinde katkıların (C, N, F, P ve S) etkisini, durum yoğunluğu ile ilgili teorik hesaplamalar ile bulmuşlardır. Azot katkısının, enerji bandının kenarı (sıg yüzey durumları) ile oldukça örtüşen bant içi boşlukları oluşturabildiğini ve yük rekombinasyonunu önlediğini, C ve P ile katkılamanın ise boşlukta derin konumlara yol açmasının enerji bandıyla örtüşmek amacıyla olduğunu buldular. Ayrıca, geçişli N- katkımasının verimli görünür aktiviteye sahip olma ihtimalinin düşük olduğunu, çünkü oluşan durumların iyi tarandığını ve TiO_2 bant durumlarıyla neredeyse hiç etkileşmediğini belirtmişlerdir. Böylece, ikame N katkısının fotokatalizde önemli bir rol oynadığı sonucuna vardılar. Asahi' nin raporunun aksine Khan vd. (2002), görünür ışık altında C katkılı TiO_2 ' nin suyu verimli bir şekilde oksijen ve hidrojene ayırabildiğini gözlemledi. C katkılı TiO_2 , kontrollü miktarlarda oksijen ile doğal gaz alevinde Ti metal levhanın alev pirolizi ile sentezlendi ve bu verimlilik bazı bilim adamları tarafından sorgulanmasına rağmen maksimum %8,35' lik foto dönüşüm verimliliği elde edildi. Rapor, suyun bölünmesine ve görünür ışıkla fotoelektrokimyasal dönüşüme odaklansa da, bunu çevresel kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunmasına uygulamak olasıdır. Lettmann vd. (2001), farklı alkoksit öncüleri kullanılarak bir sol-jel prosesi ile hazırlanan ve 250 °C' de 3 saat süreyle kalsine edilen karbon içeren TiO_2 ' in, görünür ışık ışıması altında p-klorofenölü fotodegrade edebildiğini bulmuşlardır.

TiO_2 ' in görünür ışık tepkilerini genişletmek için, TiO_2 ' in iki katkı maddesi ile modifikasyonu sağlanabilir (Zhao vd., 2004). Hem metal olmayan bir element, boron hem de bir metal oksit olan Ni_2O_3 ile doping yapılarak hazırlanan modifiye TiO_2 , görünür ışık ışıması altında triklorofenol, 2,4-diklorofenol ve sodyum benzoat gibi organik kirleticileri verimli bir şekilde fotodegrade edebilir. Saf TiO_2 , B katkılı TiO_2 ve B-Ni katkılı TiO_2 için bant aralığı enerjilerinin sırasıyla 3.18, 2.93 ve 2.85 eV olduğu tahmin edildi. •OH redikallerinin kirletici fotodegradasyonu sırasında iki katkılı sistemde olduğu görülmüştür. Bu sistemde, B' un TiO_2 ' e dahil edilmesi ile görünür bölgede bir spektral tepki oluşturulabilir.

2.6.3. Yeni ikili oksitlerin oluşumu

Oksit yarı iletkenlerinin görünür tepkisini genişletme stratejisi, O 2p oksit yarı iletkenlerinden başka bir yörüngeden oluşan bir değerlik bandının eklenmesiyle de gerçekleştirilebilir. Birçok oksit yarı iletkeninin değerlik bandı, O 2p orbitallerinden meydana gelir. Değerlik bandı seviyesi, H₂O'yu O₂'e oksitlemek için yeterince derin olan yaklaşık 3 V' tur. Bu durum, oksit yarı iletkenlerinin bant aralığının geniş olmasına sebep olmaktadır. Görünür ışıkta fotokatalizörler geliştirmek için O 2p dışında bir orbitalden meydana gelen bir değerlik bandı oluşturmak gerekir. BiVO₄'ün görünür ışık altında fotokatalitik reaktivite sergilediği gözlenmiştir (Kudo vd., 1999). Böyle bir değerlik bandı oluşturmak için, 6s² konfigürasyonlu Bi³⁺ iyi bir seçenektir. Şelit (monoklinik) ve zirkon tipi (tetragonal) yapılara sahip yüksek kristalli BiVO₄ tozları, sulu bir işlemle seçici olarak sentezlendi. Şelit yapısına sahip BiVO₄ tozu, görünür ışık ışıması ($\lambda > 420$ nm) altında bir reaktif (Ag⁺) varlığında O₂ oluşumu için yüksek fotokatalitik aktivite gösterdi. 2.9 eV bant aralığına sahip olan zirkon tipi BiVO₄, UV soğurma bandı göstermiştir. 2.4 eV bant aralığına sahip olan şelit BiVO₄ ise UV soğurma bandı ve karakteristik bir görünür ışık soğurma bandına da sahip olduğu görülmüştür. Görünür ışık absorpsiyonu, Bi 6s ve O 2p hibrit yörüngesinin oluşturduğu değerlik bandından V 3d' den oluşan iletim bandına geçişten kaynaklanması, zirkon tipi ve scheelite BiVO₄' te gözlenen UV absorpsiyon bantları O 2p' den V 3d' ye bant geçişine bağlanmıştır. Sulu yöntemle oluşturulan BiVO₄ tozunun fotokatalitik aktivitesi, katı faz tepkimesi ile hazırlanan BiVO₄' ün kinden çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Önemli kusur oluşumu olmaksızın yüksek kristal toz ve yüzey alanında azalma, oda sıcaklığında sulu işlemle elde edilebilir, bu da görünür ışık ışıması altında verimli fotoreaktiviteye yol açar.

2.6.4. Katı çözelti oluşumu

Görünür duyarlı fotokatalist geliştirmek için bir başka strateji, geniş ve dar bant boşlukları olan yarı iletken fotokatalist arasında sağlam çözümler oluşturularak enerji yapısını kontrol etmektir. ZnS, H₂ üretmesinden dolayı ilgi çeken bir fotokatalizör malzemedir. Geniş bant aralığından (3,5 eV) dolayı, Pt yardımcı katalizörler olmadan bile ultraviyole ışık altında H₂ üretimi için oldukça aktif bir fotokatalizördür. Bunun sebebi ise, iletim bandının

H₂O' nun indirgeme potansiyeli olan H₂' yi oluşturabilecek kadar yüksek olmasıdır. Bu nedenle, geniş bant aralığına sahip ZnS fotokatalist ile dar bant aralığına sahip fotokatalist olan AgInS₂ arasında katı çözeltili oluşumu gözlenmiştir (Kudo vd., 2002; Tsuji vd., 2004). Katı çözeltili yöntemiyle yapılan bu fotokatalizörler, Pt kokatalizörleri olmadan bile görünür ışık ışınması altında, kurban reaktifler, SO₃²⁻ ve S²⁻ içeren sulu çözeltilerden H₂ evrimi için yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. DFT hesaplamaları, Ag ve In' in sırasıyla değerlik bandı oluşumunda ve iletim bandı oluşumunda yer aldığını gösterdi. Bu sonuçlar, enerji yapısının kontrolünün, görünür ışıkla çalışan bir fotokatalizör geliştirilmesi için faydalı bir yöntem olduğunu göstermektedir. Katı çözeltili oluşumunun bir diğer örnekleri ise, Nb₂O₅-Bi₂O₃, Ga₂O₃-In₂O₃, SnO₂-TiO₂ ve ZnS-CdS' dir (Harriman vd., 1988; Kudo vd., 1998; Lin vd., 1999; Inoue vd., 1995). Bunların fotofiziksel özellikleri ve fotokatalitik aktiviteleri, bileşimlerine bağlıdır ve görünür ışık ve UV ışığı altında farklı fotokatalitik özellikler sergilemektedirler.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde ince film kaplama yöntemlerinden olan Termiyonik Vakum Ark (TVA) sisteminden detaylı bir şekilde bahsedilecektir. Bu tez kapsamında Termiyonik Vakum Ark (TVA) tekniği kullanılarak cam taban üzerine Titanyum Dioksit (TiO_2) ince filmi üretilmiştir. Cam taban üzerine yapılan ince film üretiminde vakum odası içerisindeki akım sabit olup bu değer 6×10^{-5} Torr' dur. Elde edilen TiO_2 ince filmlerin üzerine Metilen mavisi boyar maddesi damlatılmış ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir.

3.1. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği

TVA teknolojisi çok çeşitli metallerin, oksitlerin ve karbonun ince film olarak üretilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Bu zamana kadar yayınlanmış makaleler ve patentler finanse edilen projelerle kanıtlanmıştır. TVA yöntemi, çok çeşitli uygulamalar için nanometre ölçeğinde ince film kaplama yapabilen, alaşım veya kompozit ince filmler gibi çok malzemeli kaplama elde etmek için çok yönlü, güvenilir ve uygun maliyetli bir yöntemdir.

TVA yönteminde, TVA deşarjını ateşleyen ve destekleyen bir yüksek voltaj kaynağı ve plazmanın ateşlenmesi için sisteme verilen enerji yani sıcak katoda güç veren bir düşük voltaj kaynağı tarafından sağlanır. Isıtılmış katot filaman elektronundan termiyonik olarak yayılan elektronlar, anot ve katot arasına uygulanan yüksek voltajla hızlandırılır. Elektronlar biriktirilecek materyali, örneğin karbonu bombardıman eder. Anot malzemesinin artan sıcaklığı buhar basıncını artırır. Yeterli buhar basıncında, sıcak katot ve anot arasında vakum arkı tutuşturulur. Buharlaşan nötr atomların yaklaşık %10' unu oluşturan önemli bir kısmı iyonize olur. Sonuç olarak, bir substrat üzerindeki ince film hem nötr atomların hem de çökeltme materyalinin iyonlarının bombardımanı nedeniyle büyür. Bu, yüksek saflıkta ince filmlerin elde edilmesinde büyük bir avantajdır, çünkü deşarj yüksek vakumda yanar ve film, büyümesi sırasında iyonize olan kendi atomlarıyla bombardımana tutulur. İyonlar, duvara

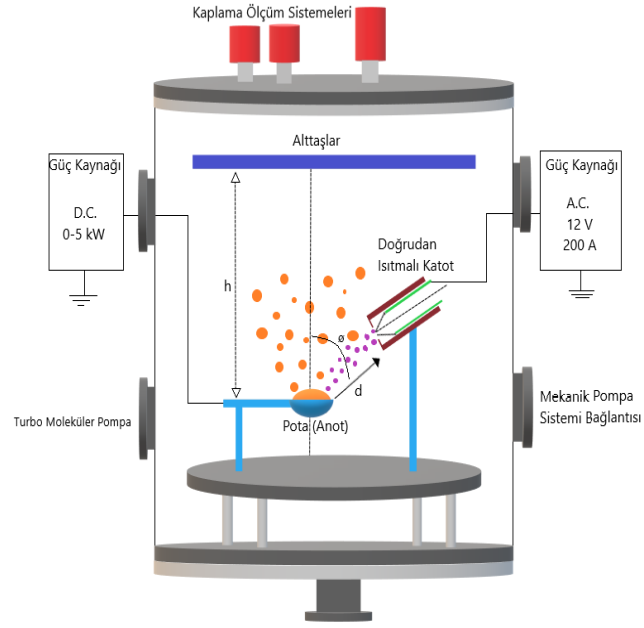
doğru çok daha yüksek yönlendirilmiş bir enerji üzerine bindirilmiş rastgele bir termal enerjiye sahiptir. İyonların yönlendirilmiş enerjisi kontrol edilebilir ve 500 V' a kadar değerlere ulaşabilir. Biriktirme sırasında biriktirilen filmin kalınlığı bir monitör ile kontrol edilebilir ve istenen uygulamaya bağlı olarak onlarca nm' den mikrona kadar değişken olabilir.

3.1.1. TVA sistemi

TVA sistemi aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır;

- 1- TVA vakum odası
- 2- Elektrotlar sistemi
- 3- Güç kaynağı
- 4- Vakum sistemleri
- 5- Basınç ölçüm sistemi
- 6- Akım ve voltaj ölçüm sistemi

Şekil 3.1' de sistemin şematik gösterimi, Şekil 3.2' de ise bu sistemin fotoğrafı gösterilmiştir.



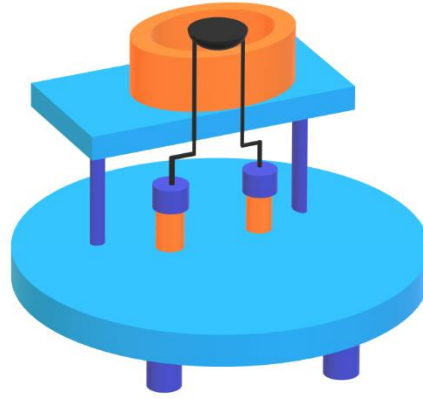
Şekil 3.1. TVA sisteminin şematik gösterimi



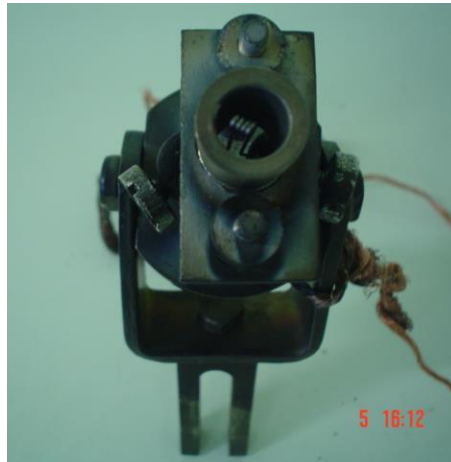
Şekil 3.2. TVA sisteminin fotoğrafı

TVA sisteminin vakum odası, paslanmaz çelikten ve yüksek vakum değerlerinde çalışabilecek şekilde özel olarak imal edilmiştir. Şekil 3.2' deki görsel, sistemin ana merkezini oluşturmaktadır. Diğer bölümlerin bu sistemle bağlantıları sağlanmıştır.

Doğrudan ısıtılmalı katot, tungsten telden yapılan bir elektron tabancasıdır ve üzerinden akım geçirilerek elektron emisyonu sağlar. Oluşturulan elektron emisyonu Wehnelt silindiri yardımıyla ince filmi oluşturulacak malzemenin üzerinde odaklanacak şekilde gönderilir. Wehnelt silindiri ile pota arasındaki mesafe anotla katot arasındaki uzaklığı ifade eder ve d ile gösterilir. Şekil 3.1’deki \emptyset ise elektron tabancasından çıkan elektron demetinin doğrultusu ile kaplanacak malzemeden indirilen düşey eksen arasındaki açıdır. \emptyset ve d ; en önemli iki parametredir. Şekil 3.3’de doğrudan ısıtılmalı katodun şematik çizimi, Şekil 3.4’de ise doğrudan ısıtılmalı katodun fotoğrafı gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Doğrudan ısıtılmalı katodun şematik çizimi



Şekil 3.4. Doğrudan ısıtılmalı katodun fotoğrafı

Pota, yüksek erime sıcaklığına sahip malzemelerden yapılmıştır. Yapılacak ince film kaplama malzemesine göre uygun pota kullanılmalıdır. Bunun sebebi pota ve ince film malzemesinin alaşım yapma olasılığıdır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan güç kaynağı, 12 V - 200 A AC ayarlanabilir çıkış voltajlı (varyaklı) katot akımıdır. Anot potansiyeli güç kaynağı olarak, DC, 0 – 5 kV kapasiteli ayarlanabilir çıkış voltajlı (varyaklı) yüksek voltaj güç kaynağı kullanılmıştır. Katot akımı güç kaynağı ve anot potansiyeli güç kaynağı Şekil 3.5’ deki fotoğrafta görüldüğü gibi TVA sistemi için aynı pano üzerine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.5. TVA sisteminin güç kaynağı

Pompa sistemleri olarak, Edwards EM40EH250 marka mekanik pompa ve Edwards Diffstack M100 marka difüzyon pompası kullanılmıştır. Bu iki pompanın birlikte çalışması ile vakum odasının basıncı 10^{-6} Torr’ a düşmektedir. Mekanik pompa ile vakum odasının basıncı 10^{-4} Torr’ a kadar inmekte, daha sonra difüzyon pompasının devreye girmesiyle de vakum odasının basıncı 10^{-6} Torr’ a ulaşmaktadır. Basınç ölçer olarak, Edwards marka hassas basınç ölçerler (10^{-3} ve 10^{-6} Torr) kullanılmıştır.

Özel olarak tasarlanmış ampermetre ve voltmetreler yardımı ile kaplanacak malzemelerin, termiyonik vakum arklarının oluşturulduğu anot ve katot arasındaki iyon

akımı ve ateşleme potansiyelleri ölçülebilmektedir (Şekil 3.6a). Şekil 3.6b' de ise filament akımını kontrol etmek amacı ile kullanılan bir askı ampermetre fotoğrafı görülmektedir. İnce film kalınlık ölçüm cihazı olarak 0,1 nm hassasiyetinde ölçüm yapabilen kuartz kristalli Cressington MTM10 cihazı kullanılmaktadır.



(a)

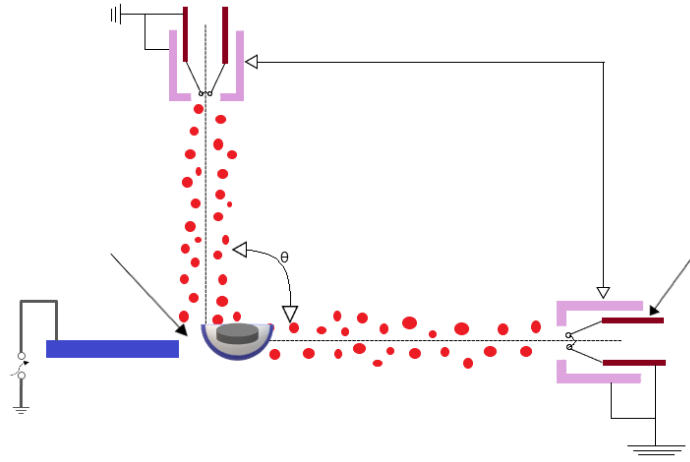


(b)

Şekil 3.6. Ampermetre ve voltmetre sistemleri (a) anot katot arası iyon akımı ve ateşleme potansiyeli ölçümü için ampermetre ve voltmetre (b) Flaman akımını kontrol etmek için kullanılan askı ampermetre

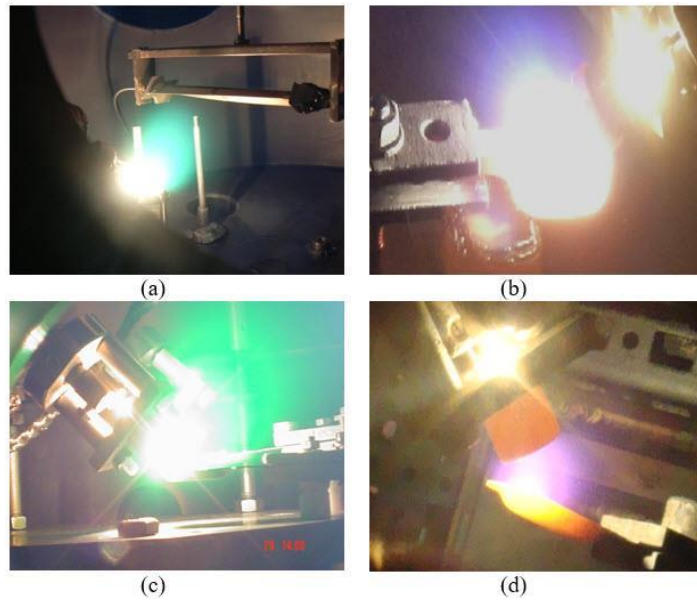
3.1.2. TVA deşarj

TVA' daki deşarj, plazmanın oluşması esnasında meydana gelen yük boşalması olarak adlandırılır ve diğer vakum arklardan farklı olarak anodik vakum ark meydana gelir. Şekil 3.7' de TVA sisteminin elektrotlarının farklı iki pozisyonda ($\theta=0^\circ$ ve $\theta=90^\circ$) düzenlenişi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Elektrotların düzenlenişinin şematik gösterimi

TVA sistemi ile birçok materyalin (gümüş, bakır, kalay, alüminyum, alümina, altın, nikel, bor, zirkonyum oksit, karbon, molibden, renyum, tantalum, berilyum, tungsten, gibi) plazması ve ince film kaplamaları üretilmiştir. Ayrıca TVA sistemi ile alaşım, yarı iletken ya da süper iletken ince filmler üretilmektedir (Özkan 2010). Şekil 3.8’ de TVA sisteminde oluşturulan bazı element ve bileşiklerin plazmaları görülmektedir.



Şekil 3.8. TVA’da plazması oluşturulan bazı element ve bileşikler, **a)** Bakır (Cu), **b)** Bor (B), **c)** Magnezyum (Mg), **d)** Çinko Oksit (ZnO)

3.1.3. TVA tekniğinin bilimsel özellikleri ve faydaları

TVA tekniği ile ince film kaplama işleminin diğer ince film kaplama tekniklerine göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlardan dolayı da II – VI grubu yarı iletken bileşiklerin (CdZnS, ZnS, ZnO, CdS, CdSe,) ince film kaplamalarında bu teknik kullanılmıştır.

TVA tekniği ile çok yüksek vakum şartlarında çalışılabilmektedir. Bu vakum şartları sayesinde kaplanan ince filmin kalitesi artmakta ve oksitlenme veya bazı gazlardan dolayı kaplanan film üzerinde oluşabilecek etkiler en aza indirilebilmektedir. Diğer tekniklerin bazılarında yüksek vakum şartlarına ulaşamamaktadır. TVA tekniğinde kaplama işlemi yapılırken herhangi bir gaza ihtiyaç duyulmamaktadır. Bundan dolayı da diğer tekniklere göre çok daha iyi vakum şartlarında ve diğer tekniklerde kullanılan gazların safsızlıklarına rastlanmadan sadece kaplama yapılabilecek materyalin yüksek saflık ile kaplamasının yapılması mümkün hale gelmektedir. Özellikle saçırma (sputtering) tekniğinde bir süpürücü gaz kullanılmaktadır. Bu süpürücü gaz yüzünden üretilen ince filmlerin analizleri sırasında istenmeyen safsızlıklar görülebilmektedir. Bundan dolayı da TVA tekniğinin safsızlık açısından önemli bir yeri bulunmaktadır. TVA tekniği ile yapılan ince film üretimlerinde elektrotlar arası mesafe, açı ve katot sıcaklığı, filament akımı (I_f) ve voltaj değiştirilerek, üretilen filmlerin iyonlarının enerjileri kontrol altına alınabilmekte ve bu sayede yüksek iyon enerjileri elde edilebilmektedir.

TVA tekniği ile herhangi bir malzeme istenilen yüzey üzerinde biriktirilebilmektedir. Erime noktası çok yüksek olan seramikler de dahil olmak üzere istenilen her malzeme TVA tekniği ile kolaylıkla istenilen malzeme üzerinde biriktirilebilmektedir. Diğer ince film kaplama tekniklerinde her materyali biriktirmek mümkün olmamaktadır. Aynı zamanda TVA tekniğinde bağımsız güç kaynaklarının kullanımı ile eşzamanlı olarak birden fazla materyalin biriktirilmesi de mümkündür (Balbağ 2009).

3.1.4. TVA tekniği ile üretilen ince filmlerin özellikleri

TVA sistemi ile oluşturulan ince film kaplamaların özellikleri aşağıdaki gibidir.

- 1) Oluşturulan ince filmler yüksek saflıklardadır (Balbağ 2009).
- 2) İnce filmlerin yüzey tutunmaları oldukça yüksek olmaktadır. Bu tutunmalar TVA tekniği ile ayarlanabilmektedir. TVA plazmalarının iyon enerjileri kontrol altında tutulabildiği için üretilen ince filmlerin kaplanacak malzeme üzerine olan etkisi isteğe bağlı olarak değiştirilebilmektedir (Pat vd. 2005, Akan vd. 2007).
- 3) TVA sistemi ile üretimi yapılan ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün çok düşük olduğu gözlenmiştir (bor ince filmlerde yüzey pürüzlülüğü 10 nm' nin altında bulunmuştur) (Ekem vd. 2008).
- 4) TVA ile üretilen ince filmlerin oldukça sıkı bir yapıda olduğu gözlenmiştir (Ekem vd. 2008).
- 5) TVA ile üretilen ince filmlerin TEM analizleri sonucunda, nano boyutlarda olduğu gözlenmiştir (Akan vd. 2007, Musa vd. 2006).
- 6) TVA sistemi ile istenilen her malzeme üzerine biriktirme yapılabilmektedir. Örneğin; bugüne kadar silisyum, çelik, bakır, alüminyum, cam, krom ince filmler, NaCl kristali ve plastik gibi çeşitli malzemeler üzerine kaplamalar gerçekleştirilmiştir (Akan vd. 2006).

3.2. UV-Vis Spektrofotometre cihazı

Üretilen TiO₂ ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlikleri ölçülmektedir. Bu ölçümler 190 – 1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapan Unico UV-4802 Spektrofotometresi ile yapılmaktadır. Şekil 3.9' da geçirgenlik ve absorbans ölçümleri için kullanılan UV-Vis spektrometrenin fotoğrafı gösterilmiştir.

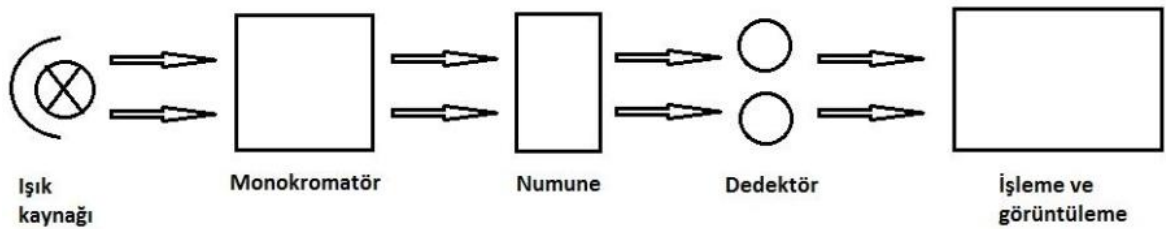


Şekil 3.9. Kullanılan UV-Vis spektrometre cihazı

Spektrofotometre beş parçadan oluşmaktadır. Bunlar;

- 1) Işık kaynağı olarak halojen veya döteryum lambalar,
- 2) Monokromatör,
- 3) Numune tutucu
- 4) Dedektör,
- 5) Absorbans ve geçirgenliği gösteren dijital bir gösterge.

Parçalar arasındaki ilişki Şekil 3.10’de verilmiştir.

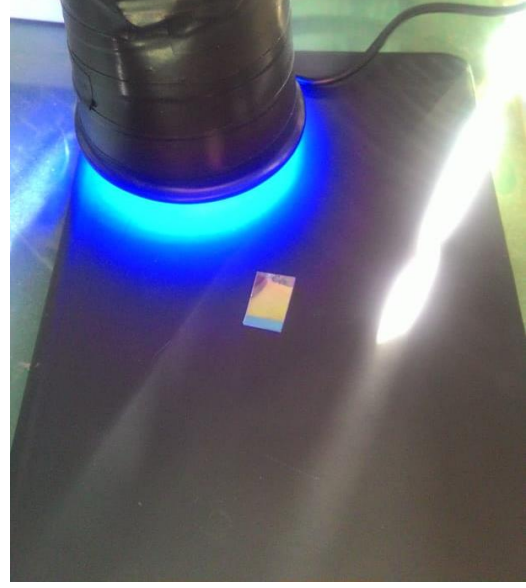


Şekil 3.10. Spektrofotometrenin şematik gösterimi (UV-4802 UV/Vis Spektrofotometre kullanıcı rehberi)

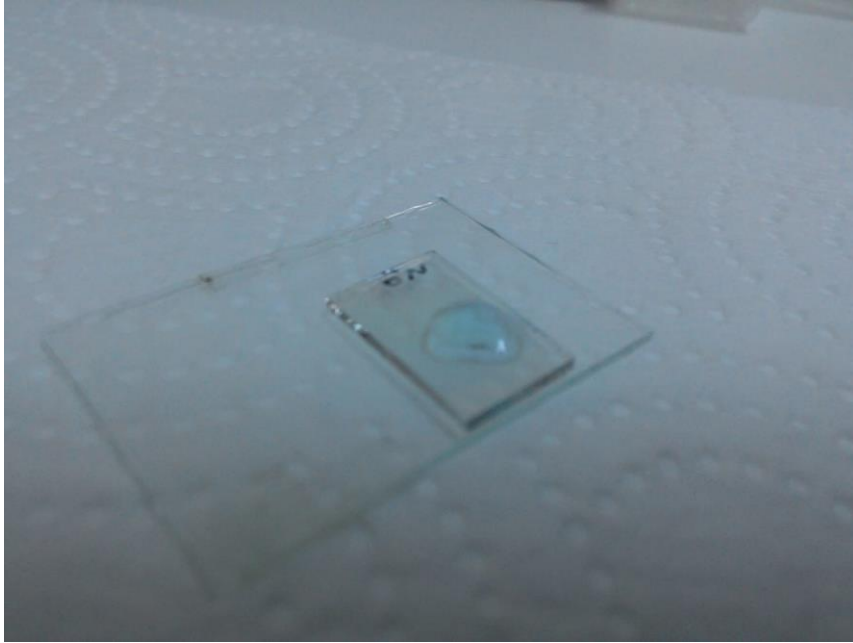
Spektrofotometrede, lambadan gelen ışık, yön veren aynanın ışını ızgaraya yönlendirdiği monokromatörün giriş yarığına odaklanır. Izgara, bir kısmı yön verme aynası ile monokromatörün çıkış yarığına odaklanan spektrumu üretmek için ışık huzmesini dağıtır. Buradan ışın, filtrelerden biri aracılığıyla numune bölmesine geçirilir ve bu, kırınım ızgarasından istenmeyen ikinci dereceden radyasyonun ortadan kaldırılmasına yardımcı olur. Numune bölmesinden çıktıktan sonra ışın, silikon fotodiyot dedektörüne geçirilir ve dedektörün dijital ekranda görüntülenen bir elektrik sinyali üretmesine neden olur (UV-4802 UV/Vis Spektrofotometre kullanıcı rehberi).

3.3. Deney Ortamının Hazırlanması

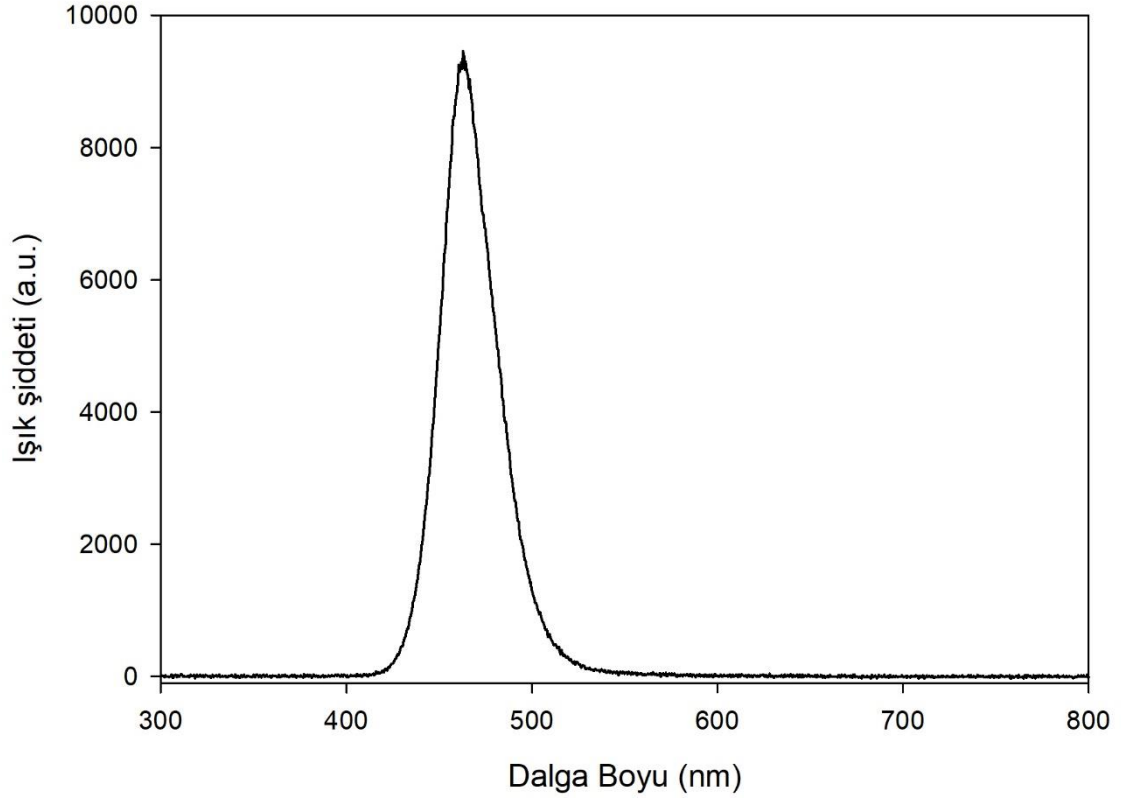
Üretilen filmlerin fotokatalitik özelliklerinin belirlenebilmesi için iyi bir indikatör olan metilen mavisi kullanılmıştır. Metilen mavisi, thiazin boya serisinin bir cinsi olup endüstride oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Metilen mavisi (MM) aromatik heterosiklik kimyasal bileşimindedir ve kimyasal formülü $C_6H_8ClN_3S$ şeklindedir. Deneyler için seçilen MM' nin derişimi 5 ppm ve 50 ppm olacak şekilde sulu çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 0,2 ml hacime sahip damlalar filmlerin üzerine bırakıldı ve kendimiz tarafından hazırlanan ışık kaynağının altına yerleştirilerek parçalanma işlemi sağlanmıştır. Işık kaynağı için şerit led kullanılmıştır. Işık kaynağının spektrofotometre sonuçları Şekil 3.13' de gösterilmiştir. Şekil 3.11.' de hazırlanan ışık kaynağının fotoğrafı gösterilmiştir. Şekil 3.12.' de filmlerin üzerine bırakılan MM damlasının fotoğrafı gösterilmiştir. Filmlerin fotokatalitik performanslarının kontrolü ise Uv-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Işık kaynağının fotoğrafı



Şekil 3.12. Filmlerin üzerine bırakılan MM damlası fotoğrafı



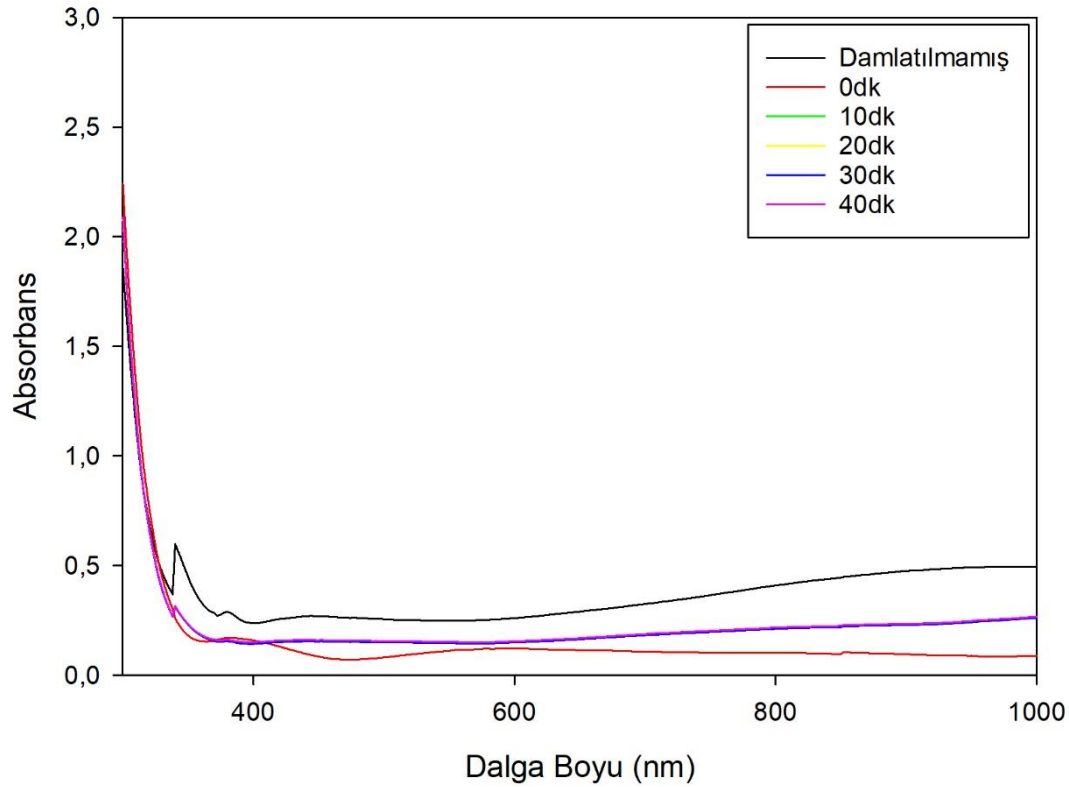
Şekil 3.13. Kullanılan ışık kaynağının spektrofotometre sonucu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada cam numuneler üzerine Termiyonik Vakum Ark tekniği ile Titanyum dioksit (TiO_2) ince film kaplaması gerçekleştirilmiştir. Referans olması amacıyla fotokataliz testleri öncesinde kaplanan ince filmlerin UV-Vis spektrometre cihazı ile absorbanı ölçülmüştür. Toplamda 10 deney gerçekleştirilmiştir. Aşağıda her deneyde uygulanan parametreler ve sonuçları verilmiştir.

4.1. 1. Deney

Metilen mavisi TiO_2 filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbanı ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbanı değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbanı değerleri sırasıyla 0,2366, 0,2544, 0,2596 ve 0,3241 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbanı ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbanı değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1579, 0,0804, 0,1198 ve 0,1067 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 10 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 10 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbanı ölçümleri alındı. Absorbanı değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1435, 0,1511, 0,1511 ve 0,183 olarak ölçülmüştür. İkinci 10 dakikalık periyot sonrasında ise absorbanı değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1457, 0,1531, 0,1521 ve 0,1853 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 10 dakikalık periyot sonrasında ise absorbanı değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1422, 0,1495, 0,1486 ve 0,1813 olarak ölçülmüştür. Dördüncü ve son periyotta ise 10 dakikalık periyot sonrasında ise absorbanı değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1501, 0,1555, 0,1544 ve 0,1871 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.1.' de verilmiştir.



Şekil 4.1. 1. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

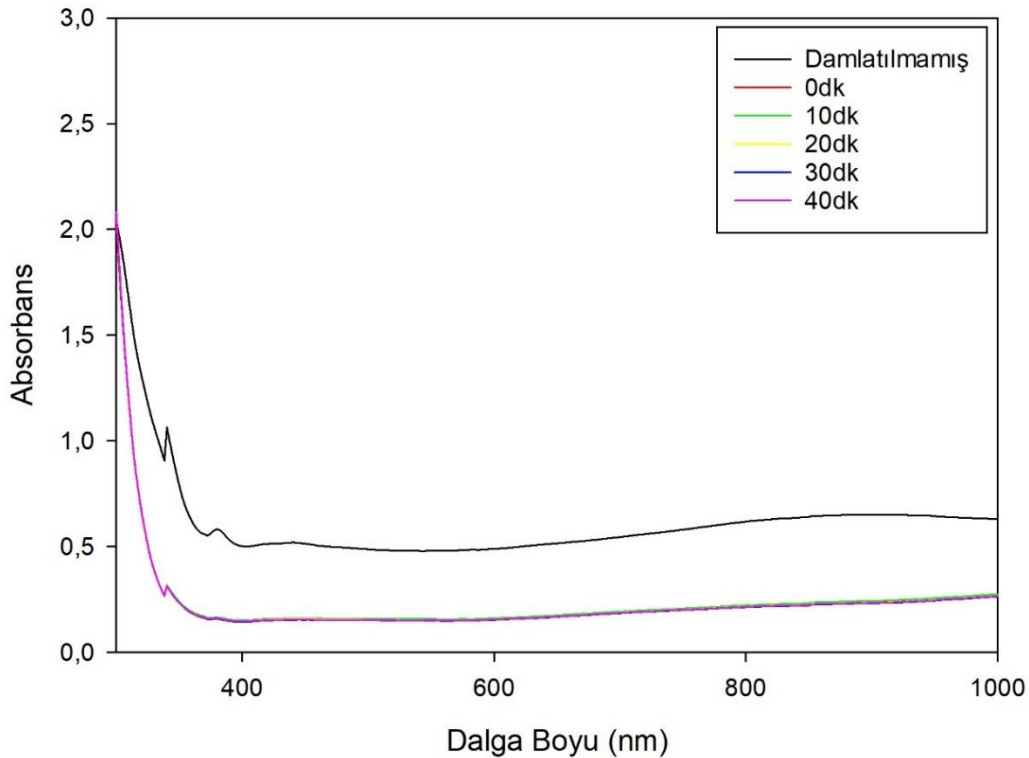
Çizelge 4.1. 1. deney absorbanans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.2366	0.2544	0.2596	0.3241
0 dk	0.1579	0.0804	0.1198	0.1067
10 dk	0.1435	0.1511	0.1511	0.1830
20 dk	0.1457	0.1531	0.1521	0.1853
30 dk	0.1422	0.1495	0.1486	0.1813
40 dk	0.1501	0.1555	0.1544	0.1871

4.2. 2. Deney

Metilen mavisi TiO_2 filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbanans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbanans değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbanans değerleri sırasıyla 0,5007, 0,4867, 0,4879 ve 0,5442 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik

metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1485, 0,1551, 0,1557 ve 0,1876 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 10 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 10 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbans ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1509, 0,1581, 0,1605 ve 0,1918 olarak ölçülmüştür. İkinci 10 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1455, 0,1530, 0,1520 ve 0,1852 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 10 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1434, 0,1512, 0,1532 ve 0,1844 olarak ölçülmüştür. Dördüncü ve son periyotta ise 10 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1458, 0,1515, 0,1543 ve 0,1851 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.1.' de verilmiştir.



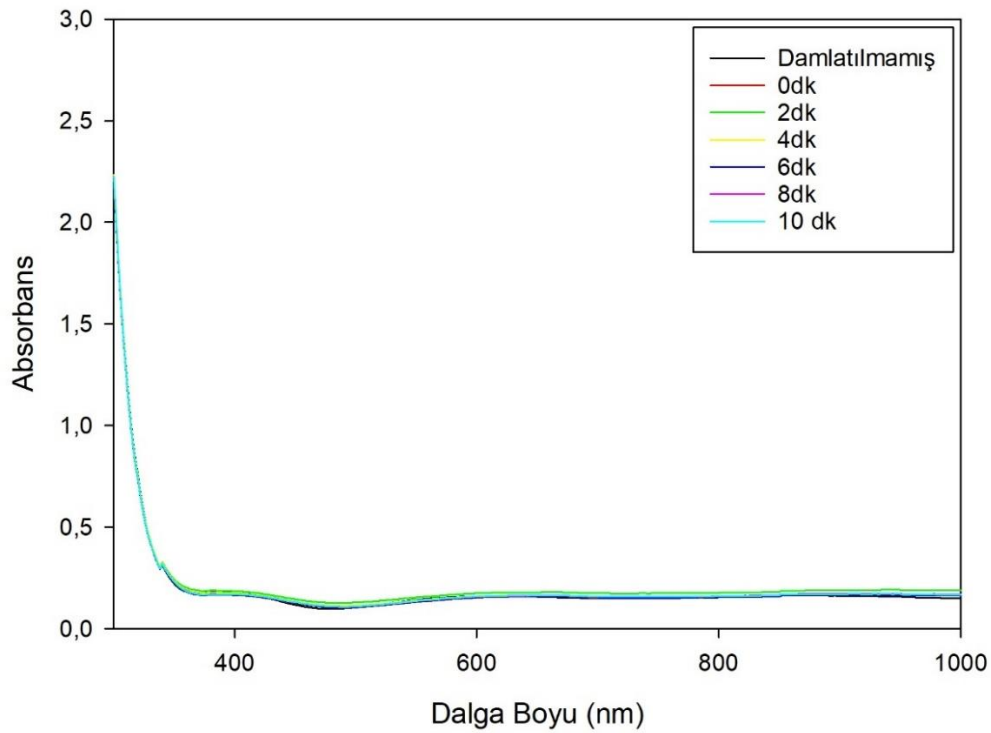
Şekil 4.2. 2. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

Çizelge 4.2. 2. deney absorbands değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.5007	0.4867	0.4879	0.5442
0 dk	0.1485	0.1551	0.1557	0.1876
10 dk	0.1509	0.1581	0.1605	0.1918
20 dk	0.1455	0.1530	0.1520	0.1852
30 dk	0.1434	0.1512	0.1532	0.1844
40 dk	0.1458	0.1515	0.1543	0.1851

4.3. 3. Deney

Metilen mavisi TiO₂ filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbands değerleri sırasıyla 0,1811, 0,1046, 0,1589 ve 0,1495 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1646, 0,1057, 0,1519 ve 0,1523 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbands ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1838, 0,1285, 0,1736 ve 0,1738 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1743, 0,1138, 0,1590 ve 0,1578 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1643, 0,1065, 0,1536 ve 0,1534 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1685, 0,1094, 0,1569 ve 0,1573 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1677, 0,1097, 0,1576 ve 0,1578 olarak ölçülmüştür Ölçüm sonuçları şekil 4.3.' de verilmiştir.



Şekil 4.3. 3. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

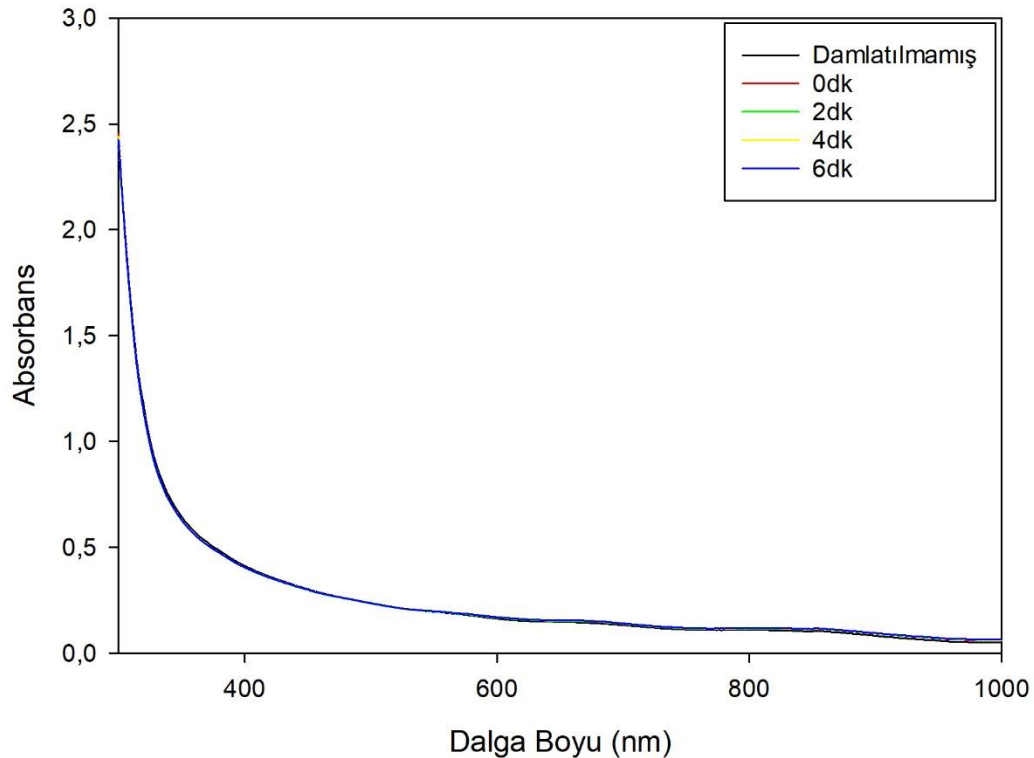
Çizelge 4.3. 3.deney absorbans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.1811	0.1046	0.1589	0.1495
0 dk	0.1646	0.1057	0.1519	0.1523
2 dk	0.1838	0.1285	0.1736	0.1738
4 dk	0.1743	0.1138	0.1590	0.1578
6 dk	0.1643	0.1065	0.1536	0.1534
8 dk	0.1685	0.1094	0.1569	0.1573
10 dk	0.1677	0.1097	0.1576	0.1578

4.4. 4. Deney

Metilen mavisi TiO_2 filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbans değerleri sırasıyla 0,4109, 0,2346, 0,1623 ve 0,1316 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis

spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4028, 0,2341, 0,1675 ve 0,1373 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbands ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4029, 0,2343, 0,1676 ve 0,1378 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4042, 0,2368, 0,1712 ve 0,1406 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4042, 0,2356, 0,1695 ve 0,1399 olarak ölçülmüştür. Maalesef 3 tekrardan sonra ölçüm cihazındaki hatadan kaynaklı ölçümlere devam edilememiştir. Ölçüm sonuçları şekil 4.4.' de verilmiştir.



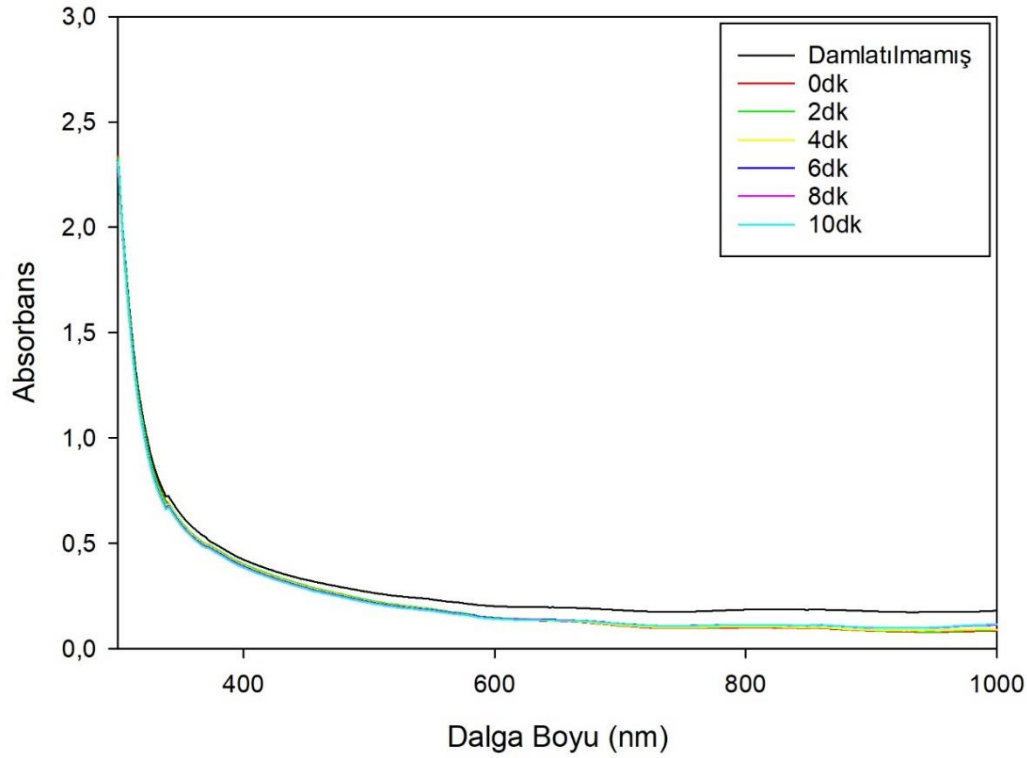
Şekil 4.4. 4. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

Çizelge 4.4. 4. deney absorbands değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.4109	0.2346	0.1623	0.1316
0 dk	0.4028	0.2341	0.1675	0.1373
2 dk	0.4029	0.2343	0.1676	0.1378
4 dk	0.4042	0.2368	0.1712	0.1406
6 dk	0.4042	0.2356	0.1695	0.1399

4.5. 5. Deney

Metilen mavisi TiO₂ filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbands değerleri sırasıyla 0,4217, 0,2676, 0,2009 ve 0,182 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3996, 0,2274, 0,1435 ve 0,1095 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numunedan ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbands ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4003, 0,2289, 0,1467 ve 0,1138 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3944, 0,2236, 0,1427 ve 0,1118 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3897, 0,2212, 0,1443 ve 0,1187 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3877, 0,2195, 0,1433 ve 0,1187 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,383, 0,216, 0,1407 ve 0,1178 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.1.' de verilmiştir.



Şekil 4.5. 5. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

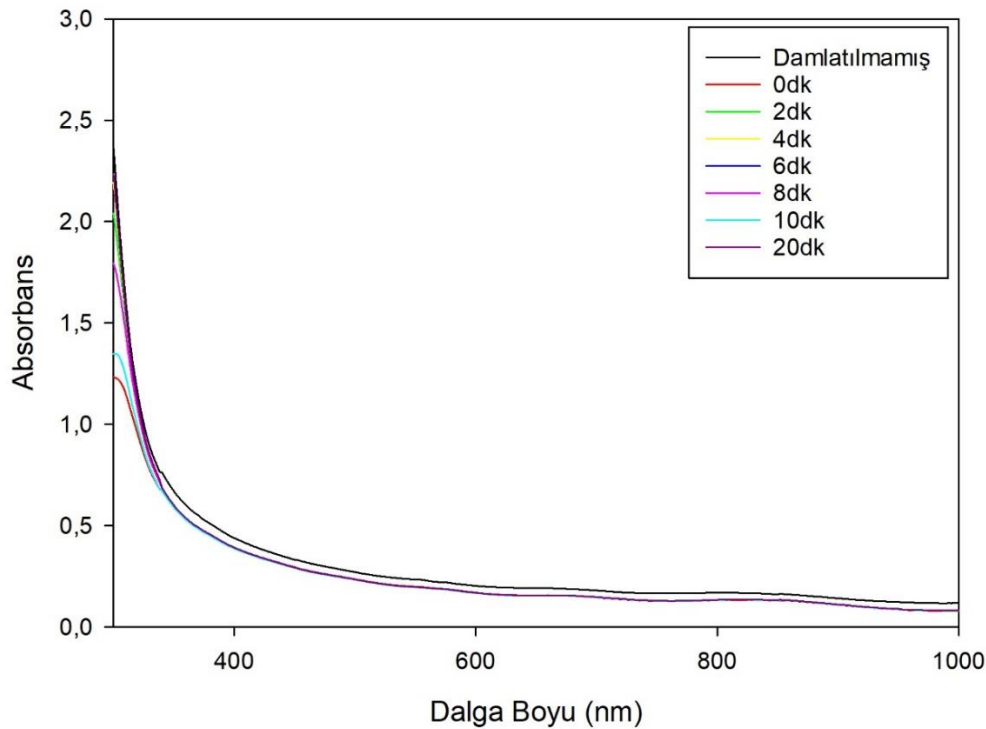
Çizelge 4.5. 5. deney absorbanans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.4217	0.2676	0.2009	0.182
0 dk	0.3996	0.2274	0.1435	0.1095
2 dk	0.4003	0.2289	0.1467	0.1138
4 dk	0.3944	0.2236	0.1427	0.1118
6 dk	0.3897	0.2212	0.1443	0.1187
8 dk	0.3877	0.2195	0.1433	0.1187
10 dk	0.383	0.216	0.1407	0.1178

4.6. 6. Deney

Metilen mavisi TiO_2 filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbanans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbanans değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbanans değerleri sırasıyla 0,4385, 0,2696, 0,2025 ve 0,1788 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için

1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3908, 0,2348, 0,1683 ve 0,1449 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbans ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3914, 0,2335, 0,1675 ve 0,1459 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3912, 0,2338, 0,1675 ve 0,1455 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3911, 0,2338, 0,1679 ve 0,1469 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3912, 0,2336, 0,1677 ve 0,1463 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,387, 0,232, 0,1666 ve 0,1452 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.6.' da verilmiştir.



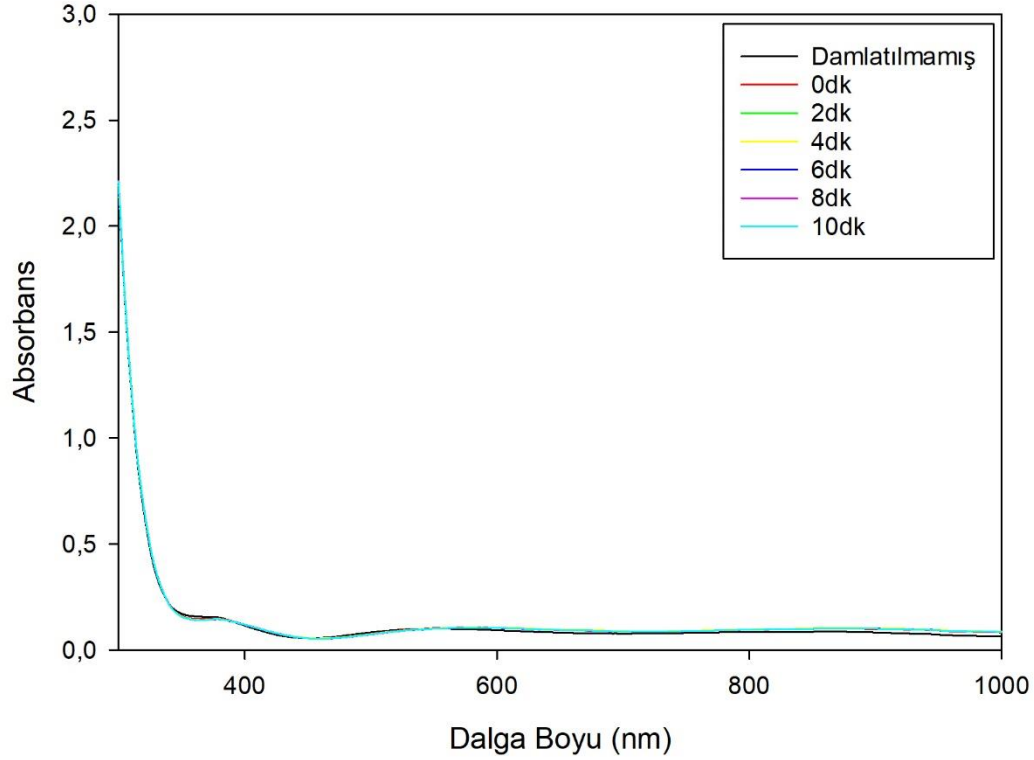
Şekil 4.6. 6. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

Çizelge 4.6. 6. deney absorbans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.4385	0.2696	0.2025	0.1788
0 dk	0.3908	0.2348	0.1683	0.1449
2 dk	0.3914	0.2335	0.1675	0.1459
4 dk	0.3912	0.2338	0.1675	0.1455
6 dk	0.3911	0.2338	0.1679	0.1469
8 dk	0.3912	0.2336	0.1677	0.1463
10 dk	0.387	0.232	0.1666	0.1452

4.7. 7. Deney

Metilen mavisi TiO₂ filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbans değerleri sırasıyla 0,1145, 0,0824, 0,093 ve 0,077 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1194, 0,0758, 0,1046 ve 0,0871 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbans ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1183, 0,0729, 0,1029 ve 0,0865 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1184, 0,0744, 0,1047 ve 0,0885 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1181, 0,0731, 0,1028 ve 0,0866 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1188, 0,0728, 0,103 ve 0,0865 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,1186, 0,0734, 0,1031 ve 0,0868 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.7.' de verilmiştir.



Şekil 4.7. 7. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

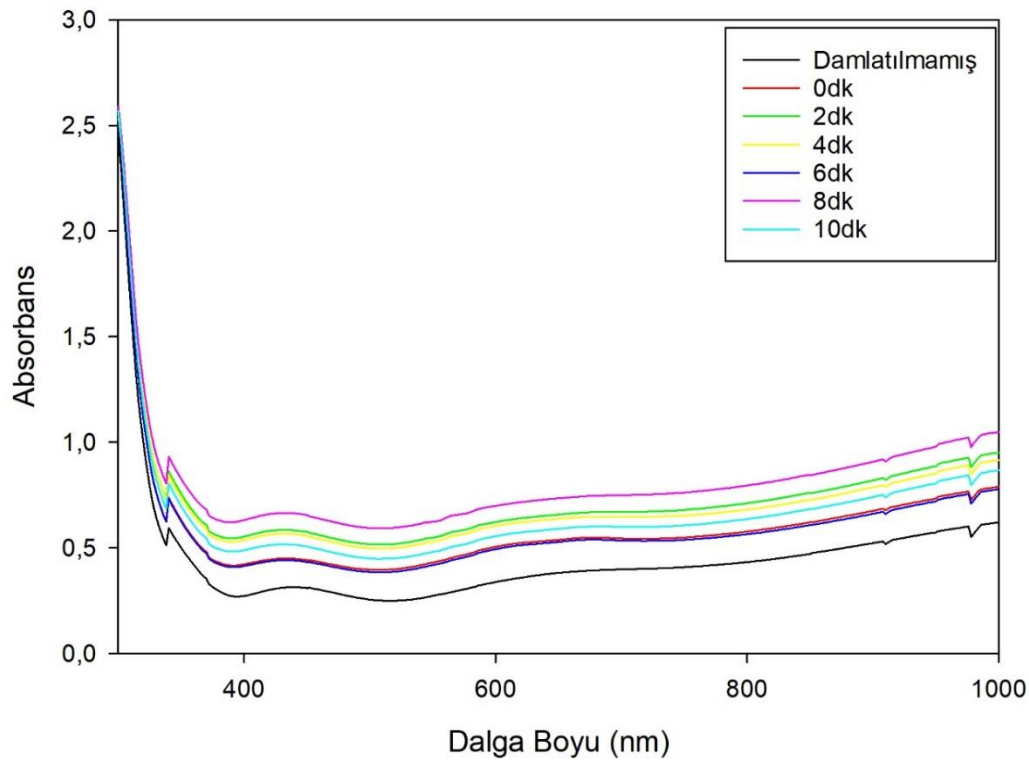
Çizelge 4.7. 7.deney absorbans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.1145	0.0824	0.093	0.077
0 dk	0.1194	0.0758	0.1046	0.0871
2 dk	0.1183	0.0729	0.1029	0.0865
4 dk	0.1184	0.0744	0.1047	0.0885
6 dk	0.1181	0.0731	0.1028	0.0866
8 dk	0.1188	0.0728	0.103	0.0865
10 dk	0.1186	0.0734	0.1031	0.0868

4.8. 8. Deney

Metilen mavisi TiO_2 filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbans değerleri sırasıyla 0,2713, 0,2542, 0,3374 ve 0,397 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için

1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4212, 0,396, 0,5043 ve 0,5437 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbans ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,5527, 0,5167, 0,6217 ve 0,6693 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,5358, 0,4977, 0,6031 ve 0,6462 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4134, 0,3849, 0,4934 ve 0,5341 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,6306, 0,5933, 0,6982 ve 0,7843 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4885, 0,4492, 0,5545 ve 0,5992 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.8.' de verilmiştir.



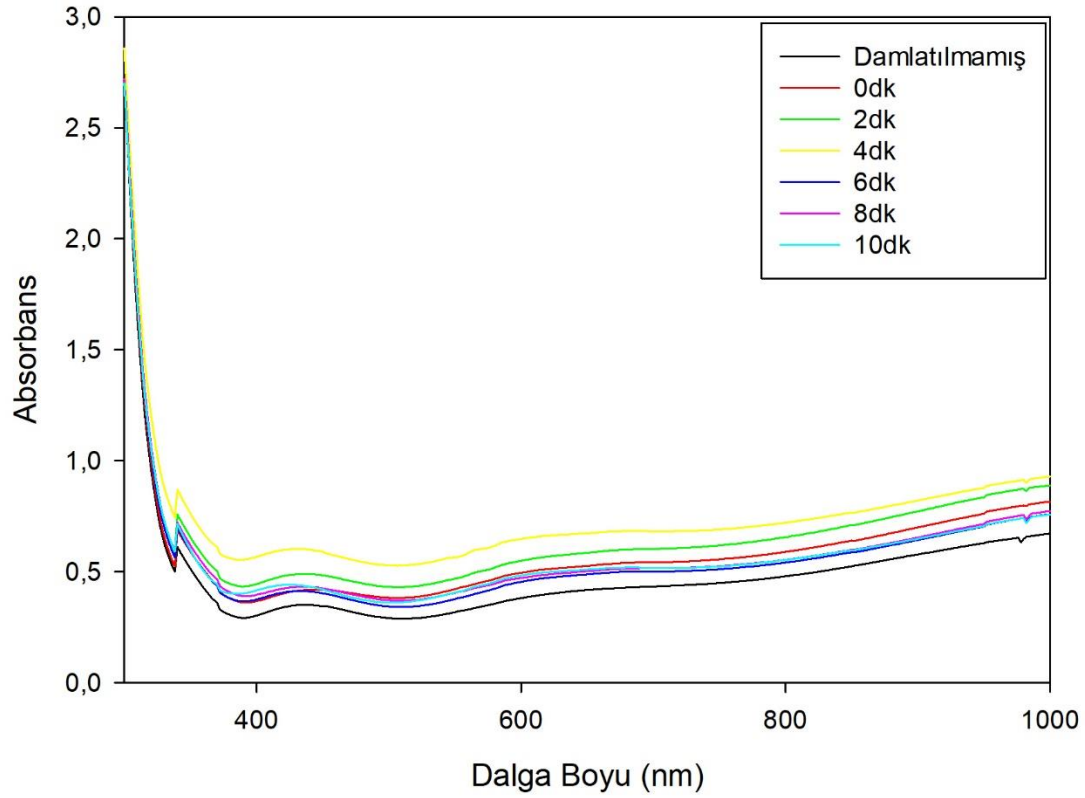
Şekil 4.8. 8. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

Çizelge 4.8. 8. deney absorbands değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.2713	0.2542	0.3374	0.397
0 dk	0.4212	0.396	0.5043	0.5437
2 dk	0.5527	0.5167	0.6217	0.6693
4 dk	0.5358	0.4977	0.6031	0.6462
6 dk	0.4134	0.3849	0.4934	0.5341
8 dk	0.6306	0.5933	0.6982	0.7483
10 dk	0.4885	0.4492	0.5545	0.5992

4.9. 9. Deney

Metilen mavisi TiO₂ filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbands değerleri sırasıyla 0,3018, 0,2903, 0,3805 ve 0,4328 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için 1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbands ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktiveleştirilmemiş yüzeylerin absorbands değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,367, 0,3823, 0,4944 ve 0,5421 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbands ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4442, 0,4311, 0,5486 ve 0,6023 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,5667, 0,5278, 0,647 ve 0,6813 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3748, 0,3428, 0,4536 ve 0,5004 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,3956, 0,371, 0,4713 ve 0,5153 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbands değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,4157, 0,3606, 0,4824 ve 0,5169 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.9.' da verilmiştir.



Şekil 4.9. 9. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

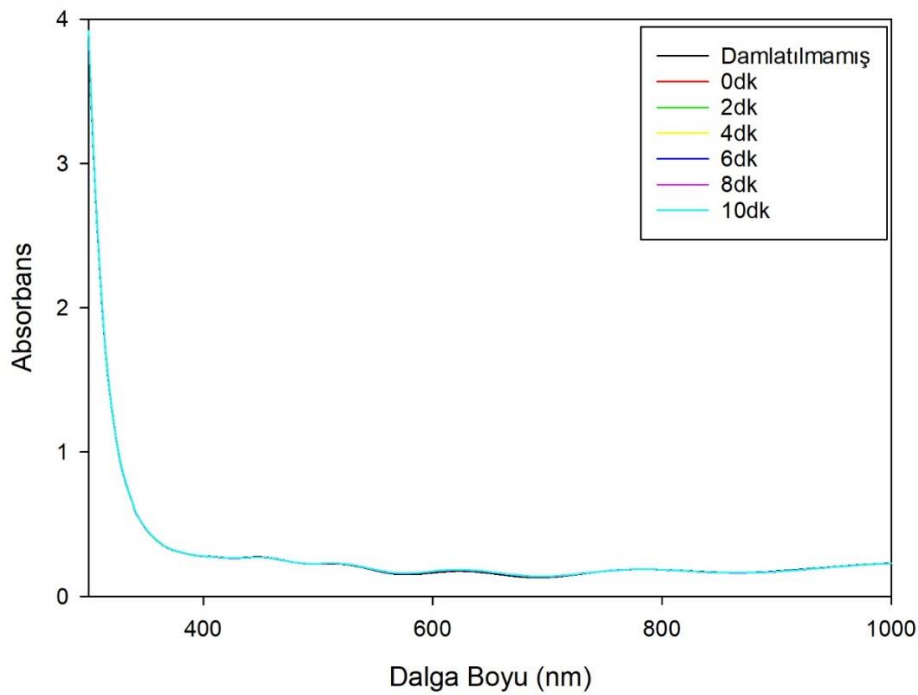
Çizelge 4.9. 9. deney absorbans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.3018	0.2903	0.3805	0.4328
0 dk	0.367	0.3823	0.4944	0.5421
2 dk	0.4442	0.4311	0.5486	0.6023
4 dk	0.5667	0.5278	0.647	0.6813
6 dk	0.3748	0.3428	0.4536	0.5004
8 dk	0.3956	0.371	0.4713	0.5153
10 dk	0.4157	0.3606	0.4824	0.5169

4.10. 10. Deney

Metilen mavisi TiO_2 filmin üzerine damlatılmadan önce referans olması amacıyla UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmamış numunenin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600nm ve 700 nm için absorbans değerleri sırasıyla 0,2793, 0,2249, 0,1632 ve 0,1323 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 ppm' lik metilen mavisi çözeltisinden 0,2 ml' lik damla kaplamanın üzerine bırakıldı. Kuruması için

1 saat açık havada bekletildi. Numune üzerindeki damla kuruduktan sonra tekrar UV-Vis spektrometresi ile absorbans ölçümü alındı. Üzerine metilen mavisi damlatılmış fakat ışık kaynağı tarafından aktifleştirilmemiş yüzeylerin absorbans değerleri 400 nm, 500 nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,2778, 0,2254, 0,1731 ve 0,1376 olarak bulunmuştur. Sonrasında ise numune ışık kaynağının altına koyuldu. Numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm olacak şekilde 2 dakikalık periyotlarla numuneden ölçüm alındı. İlk 2 dakikalık periyotta numune ışık kaynağının altından alınarak absorbans ölçümleri alındı. Absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,2778, 0,2258, 0,1734 ve 0,1379 olarak ölçülmüştür. İkinci 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,2783, 0,2262, 0,1729 ve 0,1376 olarak ölçülmüştür. Üçüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,2788, 0,2263, 0,1737 ve 0,1302 olarak ölçülmüştür. Dördüncü 2 dakikalık periyot sonrasında ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,2783, 0,2255, 0,172 ve 0,1371 olarak ölçülmüştür. Beşinci ve son periyotta ise absorbans değerleri 400 nm, 500nm, 600 nm ve 700 nm için sırasıyla 0,2789, 0,2263, 0,1737 ve 0,1382 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları şekil 4.10.' da verilmiştir.



Şekil 4.10. 10. deneyin UV-Vis spektrometresi sonuçları

Çizelge 4.10. 10. deney absorbans değerleri

	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Damlatılmamış	0.2793	0.2249	0.1632	0.1323
0 dk	0.2774	0.2254	0.1731	0.1376
2 dk	0.2778	0.2258	0.1734	0.1379
4 dk	0.2783	0.2262	0.1729	0.1376
6 dk	0.2788	0.2263	0.1737	0.1382
8 dk	0.2783	0.2255	0.172	0.1371
10 dk	0.2789	0.2264	0.1737	0.1382

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, çevre için zararlı olan tekstil endüstrisi atık suları içinde bulunan organik boyar maddelerin giderilmesi için kullanılan arıtım yöntemi fotokataliz kullanılmıştır. Bu çalışma için üzerinde 20 yılı aşkın süredir çalışılan TiO₂ fotokatalisti seçilmiştir. TiO₂ fotokatalisti Termiyonik Vakum Ark kaplama cihazı kullanılarak ince film şeklinde cam alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Üretilen ince filmlerin, endüstride çokça kullanılan metilen mavisi boyasının bozunumu için kendi tasarımı olan ışık kaynağı altında fotokatalitik aktivitesi incelendi.

UV-Vis spektrofotometre ölçümleri sonucunda en iyi fotokatalitik aktivite ilk 2 deney için 400 nm’ de gerçekleşmiştir. 10 dakika, 20 dakika, 30 dakika ve 40 dakikadaki absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri sırasıyla ilk deney için 9,12%, 7,73%, 9,94% ve 4,94% kadar azalmıştır. İkinci deney için ilk 10 dakikada 1,62% bir artış görülmüş 20 dakika, 30 dakika ve 40 dakikada ise sırasıyla 2,02%, 3,43% ve 1,82% kadar azalmıştır. Üçüncü deneyde ise 400 nm için 6 dakika sonra 0,18% bir azaltma olmuştur ve bu değer anlamlı bir değer değildir. Dördüncü deney sırasında ölçüm cihazında yaşanan aksaklık nedeniyle istenilen süre kadar ölçüm alınamamıştır. Beşinci deneyde 400 nm ve 500 nm’ de istenilen azalma görülmüştür. 400 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri 4 dakika, 6 dakika, 8 dakika ve 10 dakikada sırasıyla 1,30%, 2,48%, 2,98% ve 4,15% kadar azalmıştır. 500 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri 4 dakika, 6 dakika, 8 dakika ve 10 dakikada 1,67%, 2,73%, 3,47%, 5,01% kadar azalmıştır. Altıncı deneyde istenilen 500 nm ve 600 nm’ de istenilen azalma değerleri ilk dakikalardan itibaren görülmeye başlanmıştır ama değişim yüzdeleri çok azdır. 500 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri 2 dakika, 4 dakika, 6 dakika, 8 dakika ve 10 dakikada sırasıyla 0,55%, 0,43%, 0,43%, 0,51% ve 1,19% kadar azalmıştır. 600 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri 2 dakika, 4 dakika, 6 dakika, 8 dakika ve 10 dakikada sırasıyla 0,48%, 0,48%, 0,24%, 0,36% ve 1,01% kadar azalmıştır. Yedinci deneyde 400 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri 2 dakika, 4 dakika, 6 dakika, 8 dakika ve 10 dakikada sırasıyla 0,92%, 0,84%, 1,09%, 0,50% ve 0,67% kadar azalmıştır. Yedinci deneyde 500 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri 2 dakika, 4 dakika, 6 dakika, 8

dakika ve 10 dakikada sırasıyla 3,83%, 1,85%, 3,56%, 3,96% ve 3,17% kadar azalmıştır. Yedinci deneyde 600 nm için absorbans değerlerindeki değişim yüzdeleri ilk 2 dakikada 1,63% kadar azalmıştır fakat sonraki 4 dakikada 0,10% kadar artmıştır. 6 dakika, 8 dakika ve 10 dakikada sırasıyla 1,72%, 1,53% ve 1,43% kadar azalmıştır. Daha sonraki 3 deneyde de istenilen azalma değerleri görülememiştir. Bunun sebebinin kaplama öncesi yüzey temizliğinin istenilen düzeyde yapılamamış olduğu düşünülmektedir ve bunun sonucu olarak TiO₂ kaplamasının homojenliği sağlanamamıştır. Ölçülen değişimler 460 nm' de ışınım yapan led ışık kaynağı kullanılması ve deney sürelerinin kısıtlı olmasına rağmen görünür bölgede fotokataliz için oldukça umut vadetmektedir. TVA tekniği ile üretilen TiO₂ lerin görünür bölgede fotokatalizi için daha detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akan, T., Balbag, M.Z., Ekem, N., Karakaş, E., Pat, S., Cenik, M.İ. ve Musa, G. (2006). Bor Termiyonik Vakum Ark Deşarjda Gaz Depolama Etkisinin İncelenmesi. UGHEK': I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Akan, T., Ekem, N., Pat, S., Issever, U.G., Balbag, M.Z., Cenik, M.I., Vladoiu, R. ve Musa, G. (2007). Boron Thin Film Deposition By Using Thermionic Vacuum Arc (TVA) Technology. *Materials Letters*, **61**: 23–26
- Al-Ekabi, H. and N. Serpone. Kinetic studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ supported on a Glass Matrix, *J. Phys. Chem.*, 92, pp.5726-5731. 1988
- Al-Ekabi, H., N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox and R. B. Draper. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis: 2. TiO₂-mediated Degradation of 4-chlorophenol Alone and in a Three-component Mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in Air-equilibrated Aqueous Media, *Langmuir*, 5, pp.250-255. 1989.
- Alfano, O. M., D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert and R. Goslich. Photocatalysis in Water Environments using Artificial and Solar Light, *Catalysis Today*, 58, pp.199-230. 2000.
- Alfano, O. M., M. I. Cabera and A. E. Cassano. Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. 1: Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Adsorption Effects, *J. Catal.*, 172, pp.370-379. 1997.
- Almquist, C. B. and P. Biswas. Role of synthesis method and particle size of nanostructures TiO₂ on its photoactivity, *J.Catal.*, 212, pp.145-156. 2002.
- Arabatzis, I. M.; S. Antonaraki; T. Stergiopoulos; A. Hiskia; E. Papaconstantinou; M. C. Bernard and P. Falaras, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 149, pp.237-245. 2002.
- Arabatzis, I. M.; T. Stergiopoulos; D. Andreeva; S. Kitova; S. G. Neophytides and P. Falaras. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *J. Catal.*, 220, pp.127-135. 2003.
- Asahi, R.; T. Morikawa; T. Ohwaki; K. Aoki and Y. Taga, Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides. *Science*, 293, pp.269-271. 2001.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Augugliaro, V.; E. Davi; L. Palmisano; M. Schiavello and A. Sclafani. Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion. *Appl. Catal.*, 65, pp.101-116. 1990.
- Bahnemann, D. W.; S. N. Kholuiskaya; R. Dillert; A. I. Kulak and A. I. Kokorin. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles. *Appl. Catal. B: Environ.*, 36, pp.161-169. 2002.
- Balbağ, Mustafa Zafer. 2009. 'Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği İle Magnezyum, Bor and Magnezyum Borür İnce Filmlerinin Üretilmesi and Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi'.
- Bard, A. J. Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductors. *J. Photochem.*, 10, pp.59-75. 1979.
- Bekbolet, M., M. Linder, D. Weichgrebe and D. W. Bahnemann. Photocatalytic Detoxification with the Thin-Film Fixed-bed Reactor: Clean-up of Highly Polluted Landfill Effluents using a Novel TiO₂ Photocatalyst. *Sol. Energy*, 56, pp.455-469. 1996.
- Butler, E.C. and A. P. Davis. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 70, pp.273-283. 1993.
- Carraway, E.R., A.J. Hoffmann and M.R. Hoffmann. Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environ. Sci. Tech.* 28, pp.786-793. 1994.
- Chandrasekharaiah, M. S., S. S. Shukla, J. L. Margrave and S. C. Niranjana. Photocatalytic degradation of hazardous wastes. In *process engineering for pollution control and waste minimization*, ed by D. L. Wise and D. J. Trantolo, pp.377-403. New York: Marcel Dekker, Inc. 1994.
- Cheng, H.; J. Ma; Z. Zhao and L. Qi. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chem. Mater.*, 7, pp.663-671. 1995.
- Choi, W.; A. Termin and M. R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98, pp.13669-13679. 1994.
- Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chem. Rev.*, 97, pp.2373-2419. 1997.
- Davis, A. P. and C. P. Huang. The Photocatalytic Oxidation of Sulfur-containing Organic Compounds Using Cadmium Sulfide and the Effect on CdS Photocorrosion. *Water Res.*, 25, pp.1273-1278. 1991.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deng, N. S., F. Wu, F. Luo and M. Xiao. Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solution, *Chemosphere*, 36, pp.3101-3112. 1998.
- Di Paola, A. ; G. Marci; L. Palmisano; M. Schiavello; K. Uosaki; S. Ikeda and B. Ohtani. Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions : characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. *J. Phys. Chem. B*, 106, pp.637-645. 2002b.
- Di Paola, A.; E. Garcia-Lopez; S. Ikeda; G. Marci; B. Ohtani and L. Palmisano. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂. *Catal. Today*, 75, pp.87-93. 2002a.
- Dutta, P. K. Few aspects of semiconductor photocatalysis for water purification, M.Eng. Thesis, National University of Singapore. 2003.
- Ekem, N, G Musa, S Pat, Z Balbag, I Cenik, and R Vladoiu. 2008. 'Carbon thin film deposition by Thermionic Vacuum Arc (TVA)', *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10: 672-74.
- Fernandez-Ibanez, P., J. Blanco, S. Malato and F.J. Nieves. Application of the Colloidal Stability of TiO₂ Particles for Recovery and Reuse in Solar Photocatalysis, *Water Res.*, 37, pp.3180-3188. 2003.
- Fox, M. A. and C. Chen. Mechanistic Features of the Semiconductor Photocatalyzed Olefin-to-carbonyl Oxidative Cleavage, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, pp.6757-6759. 1981.
- Fox, M. A. and M. T. Dulay. Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93, pp.341- 357. 1993.
- Fox, M. A., R. B. Draper, M. Dulay and K. O'Shea. Control of Photocatalytic Oxidative Selectivity on Irradiated TiO₂ Powders: A Diffuse Reflectance Kinetic Study. In *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Edited by E. Pelizzetti and M. Schiavello, pp.323-335. Dordrecht, Kluwer. 1991.
- Fujishima, A. and K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature (London)*, 238, pp.37-38. 1972.
- Furube, A.; T. Asahi; H. Masuhara; H. Yamashita and M. Anpo. Charge carrier dynamics of standard TiO₂ catalysts revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 103, pp.3120-3127. 1999.
- Gerischer, H. and A. Heller. The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor particles, *J. Phys. Chem.*, 95, pp.5261-5267. 1991.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Giuseppe, P. L., C. H. Langford, J. Vichova and A. Vleck. Photochemistry and picosecond absorption spectra of aqueous suspensions of a polycrystalline Titanium dioxide optically transparent in the visible spectrum, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 75, pp.67-75. 1993.
- Hagfeldt, A. and M. Gratzel. Light-induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.*, 95, pp.49-68. 1995.
- Harriman, A., J. M. Thomas, W. Zhou and D. A. Jefferson. A new family of photocatalysts based on Bi₂O₃, *J. Solid State Chem.*, 72, pp.126-130. 1988.
- Hermann, J. M.; M. N. Mozzanega and P. Pichat. Oxidation of oxalic Acid in Aqueous Suspensions of Semiconductors Illuminated with UV or Visible Light. *J. Photochem.*, 22, pp.333-343. 1983.
- Herrmann, J. M.; H. Tahiri; Y. Ait-Ichou; G. Lassaletta; A. R. Gonzalez-Elipe and A. Fernandez. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz. *Appl. Catal., B : Environ.*, 13, pp.219-228. 1997.
- Hoffman, A. J., H. Yee, G. Mills and M. R. Hoffmann. Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate using Q-sized zinc oxide colloids, *J. Phys. Chem.*, 96, pp. 5540-5546. 1992.
- Hoffmann, M. R.; S. T. Martin; W. Choi and D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, pp.69-96. 1995.
- Inoue, H., H. Moriwaki, K. Maeda and H. Yoneyama. Photoreduction of carbon dioxide using chalcogenide semiconductor microcrystals, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 86, pp.191-196. 1995.
- Keller, V., P. Bernhardt and F. Garin. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J.Catal.*, 215, pp.129-138. 2003.
- Khalil, L. B.; W. E. Mourad and M. W. Rophael. Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr (VI) over some Semiconductors under UV/Visible Light Illumination. *Appl. Catal. B: Environ.*, 17, pp.267-273. 1998.
- Khan, S. U. M.; M. Al-Shahry and W. B. Ingler Jr. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂, *Science*, 297, pp.2243-2245. 2002.
- Kisch, H. What is Photocatalysis. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, ed by N. Serpone and E. Pelizzetti, pp.1-7. New York: Wiley. 1989.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kisch, H., L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius and D. Meissner. Modified, Amorphous Titania-A Hybrid Semiconductor for Detoxification and Current Generation by Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, pp.3034-3036. 1998.
- Kormann, C., D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann. Preparation and Characterization of Quantum-size Titanium Dioxide, *J. Phys. Chem.*, 92, pp.5196- 5201. 1988.
- Kudo, A. and I. Mikami. Photocatalytic activities and photophysical properties of Ga₂-xIn_xO₃ solid solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, pp.2929-2932. 1998.
- Kudo, A.; I. Tsuji and H. Kato. AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light irradiation. *Chem. Commun.*, pp. 1958-1959. 2002.
- Kudo, A.; K. Omori and H. Kato. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, pp.11459-11467. 1999.
- Kumar, A. and A. K. Jain. Photophysics and photocatalytic properties of Ag⁺- activated sandwich Q-CdS-TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 156, pp.207- 218. 2003.
- Lergini, O.; E. Oliveros and A. M. Barun. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93, pp.671-710. 1993.
- Lettmann, C., K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk and W. F. Maier. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 32, pp.215-227. 2001.
- Li, X. Z. and F. B. Li. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp.2381-2387. 2001.
- Lin, J., J. C. Yu, D. Lo and S. K. Lam. Photocatalytic Activity of Rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions, *J. Catal.*, 183, pp.368-372. 1999.
- Linsebigler, A.; G. Lu and J. T. Yates. Photocatalysis of TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 95, pp.735-758. 1995.
- Litter, M. I. Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, pp.89-114. 1999.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Low, G. K.-C., S.R. McEvoy and R.W. Matthews. Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds containing Nitrogen atoms, *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp.460-467. 1991.
- Maira, A.J., K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue and C.K. Chan. Size effect in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts. *J.Catal.*, 192, pp.185-196. 2000.
- Matthews, R. W. and S. R. McEvoy. Photocatalytic Degradation of Phenol in the Presence of Near-UV Illuminated Titanium Dioxide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64, pp.231-246. 1992.
- Matthews, R. W. Hydroxylation Reactions Induced by Near-ultraviolet Photocatalysis of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 80, pp.457-471. 1984.
- Matthews, R.W. Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide, *J. Catal.*, 111, pp.264-272. 1988.
- Matthews, R.W. Purification of Water with Near-UV Illuminated Suspensions of Titanium Dioxide, *Water Res.*, 24, pp.653-660. 1990.
- Mehrotra, K., G. S. Yablonsky and A.K. Ray. Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO₂ Slurry System: Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pp.2273-2281. 2003.
- Mills, A. and S. Morris. Photomineralization of 4-chlorophenol Sensitized by Titanium Dioxide : A Study of the Initial Kinetics of Carbon Dioxide Photogeneration, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 71, pp.75-83. 1993.
- Mills, A. and S.L. Hunte. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108, pp.1-35. 1997.
- Mills, A.; R. H. Davies and D. Worsley. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 22, pp.417-426. 1993.
- Minero, C., F. Catozzo and E. Pelizzetti. Role of Adsorption in Photocatalytic Water Decontamination : Degradation of Atrazine, *Sol. Energy*, 56, pp.411-419. 1988.
- Minero, C.; G. Mariella; V. Maurino; D. Vione and E. Pelizzetti. Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Ions. 2. Competitive Reactions of Phenol and Alcohols on a Titanium Dioxide-Fluoride System, *Langmuir*, 16, pp.8964-8972. 2000.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Morishige, K., F. Kanno, S. Ogawara and S. Sasaki. Hydrated Surface of Particulate Titanium Dioxide Prepared by Pyrolysis of Alkoxide, *J. Phys. Chem.*, 89, pp.4404-4408. 1985.
- Musa, G., Vladiou, R., Ciupina, V., Lungu, C.P., Mustata, I., Pat, S., Akan, T. ve Ekem, N., (2006). Characteristics of boron thin films obtained by TVA technology, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **8(2)**: 617-620.
- O'Shea, K. E., E. Pernas and J. Sakers. The Influence of Mineralization Products on the Coagulation of TiO₂ Photocatalyst, *Langmuir*, 15, pp.2071-2076. 1999.
- Ohno, T.; F. Tanigawa; S. Izumi and M. Matsumura. Photocatalytic Oxidation of Water on TiO₂-coated WO₃ Particles by Visible Light Using Iron (III) Ions as Electron Acceptor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 118, pp.41-44. 1998.
- Okamoto, K., Y. Yamamoto, H. Tanaka and A. Itaya. Kinetic of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, 58, pp.2023-2028. 1985.
- Ollis, D. F. Contaminant Degradation in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 19, pp.480- 484. 1985.
- Ollis, D. F., C. Hisao, L. Budiman and C. L. Lee. Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversion of perchloroethylene, dichloroethylene, chloroacetic acids, and chlorobenzene, *J. Catal.*, 88, pp.89-96. 1984.
- Ollis, D. F., E. Pelizzetti and N. Serpone. Heterogeneous photocatalysis in environment: Application to water purification. In *photocatalysis: Fundamentals and applications*, ed by N. Serpone and E. Pelizzetti, Wiley Interscience, New York, pp.603-637, 1989.
- Özkan, M. 2010. 'Termoionik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile II-VI Grubu Bazı Yarıiletken Bileşiklerin İnce Filmlerinin Üretilmesi and Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi', Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Palmisano, L. and A. Sclafani. Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic progress. In *heterogeneous photocatalysis*. Edited by M. Schivello, pp. 109-131. Chichester: John Wiley&Sons. 1997.
- Pat, S, N Ekem, T Akan, O Kusmus, S Demirkol, R Vladiou, CP Lungu, and G Musa. 2005. 'Study on thermionic vacuum arc—a novel and advanced technology for surface coating', *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7: 2495-99.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pelizzetti, E.; C. Minero; V. Maurino; A. Sclafani; H. Hidaka and N. Serpone. Photocatalytic Degradation of Nonylphenol Ethoxylated Surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp.1380-1385. 1993.
- Pruden, A. L. and D. F. Ollis. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of TiO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 17, pp.628-631. 1983.
- Reutergardh, L. B. and M. Iangphasuk. Photocatalytic Decolorization of Reactive Azo Dye: A Comparison between TiO₂ and CdS Photocatalysis. *Chemosphere*, 35, pp.585-596. 1997.
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., Coss, R. D., Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), 145605
- Rhoderick, E. H. and R. H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd Ed., Oxford University Press: New York, 1988.
- Sakthivel, S. and H. Kisch, *Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, pp.4908-4911. 2003.
- Sclafani, A. and J. M. Herrmann. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, 100, pp.13655- 13661. 1996.
- Serpone, N.; G. Sauve; R. Koch; H. Tahiri; P. Pichat; P. Piccinini; E. Pelizzetti and H. Hidaka. Standardization Protocol of Process Efficiencies and Activation Parameters in Heterogeneous Photocatalysis: Relative Photonic Efficiencies. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106, pp.191-203. 1996.
- So, W.W., S.B. Park, K.J. Kim, C.H. Shin and S.J. Moon. The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 36, pp.4299-4305. 2001.
- Suda, Y. and T. Morimoto. Molecularly Adsorbed H₂O on the Bare Surface of TiO₂ (rutile), *Langmuir*, 3, pp.786-788. 1987.
- Tsuji, I., H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo. Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(2-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-light Response and Their Surface Nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp.13406-13413. 2004.
- Turchi, C. S. and D. F. Ollis. Mixed Reactant Photocatalysis. *J. Catal.*, 119, pp.483- 496. 1989.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Turchi, C. S. and D. F. Ollis. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.*, 122, pp.178-192. 1990.
- Wang, C. C.; Z. Zhang and J. Y. Ying. Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. *Nanostruct. Mater.*, 9, pp.583-586. 1997.
- Xu, Z.; J. Shang; C. Liu; C. Kang; H. Guo and Y. Du. The preparation and characterization of TiO₂ ultrafine particles. *Mater. Sci. Eng., B*, 56, pp.211-216. 1999.
- Yamashita, H. and M. Anpo. Application of an Ion Beam Technique for the Design of Visible Light-Sensitive, Highly Efficient and Highly Selective Photocatalysts: Ion Implantation and Ionized Cluster Beam Methods, *Catal. Surv. Asia*, 8, pp.35-45. 2004.
- Yamashita, H.; M. Harada; J. Misaka; M. Takeuchi; B. Neppolian and M. Anpo. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂. *Catal. Today*, 84, pp.191-196. 2003.
- Yamashita, H.; M. Takeuchi and M. Anpo. Visible-light-sensitive photocatalysts. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, pp.639-654. 2004a.
- Yin, H., Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata and S. Yanagida. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂, *J. Mater. Chem.*, 11, pp.1694-1703. 2001.
- Zang, L., C. Lange, I. Abraham, S. Storck, W. F. Maier and H. Kisch. Amorphous Microporous Titania Modified with Platinum(IV) Chlorides A New Type of Hybrid Photocatalyst for Visible Light Detoxification, *J. Phys. Chem. B*, 102, pp. 10765-10771. 1998.
- Zhang, Z., C. C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 102, pp.10871-10878. 1998.
- Zhao, W.; W. Ma; C. Chen; J. Zhao and Z. Shuai. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xB_x under visible irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp.4782-4783. 2004.
- Zou, Z.; J. Ye; K. Sayama and H. Arakawa. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 414, pp.625-627. 2001.