

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANODİK OKSİDASYON VE KİMYASAL BANYO TEKNİKLERİ
İLE TiO_2/ZnO NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Selçuk KILIÇ

Danışman: Doç Dr. Çağrı ÇIRAK

Fizik
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2018

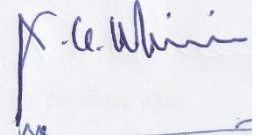
Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK danışmanlığında, Selçuk KILIÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 10/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:



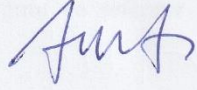
Üye : Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza:

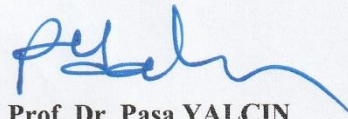


Üye : Doç.Dr. Mehmet YILMAZ

İmza:



Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 27 / 09 / 2018 tarih ve 35 / 17 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Paşa YALÇIN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“Anodik Oksidasyon ve Kimyasal Banyo Teknikleri ile TiO₂/ZnO Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezime tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 13/07/2018

Selçuk KILIÇ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANODİK OKSİDASYON VE KİMYASAL BANYO TEKNİKLERİ İLE TiO₂/ZnO NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Selçuk KILIÇ

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Çağrı Çırak

Bu tez çalışmasında, TiO₂/ZnO nanocomposite filmler başarılı bir şekilde yeni ve efektif bir iki-adımlı rota ile sentezlenmiştir. Öncelikle, TiO₂ nanotüp dizileri anodik oksidasyon ile büyütülmüştür. Sonraki adımda ise pirinç şeklindeki ZnO nanoparçacıklar, kimyasal banyo biriktirme yöntemi kullanılarak TiO₂ nanotüpler üzerine dekore edilmiştir. Sentezlenen nanokompozit filmler XRD, FESEM, XPS ve μ -XRF teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda, anataz fazdaki TiO₂ nanotüplerin üzerine wurtzite fazdaki ZnO nanopirinçlerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bunun yanında, sentezlenen TiO₂/ZnO nanokompozit filmlerin fotokatalitik aktivitesi, UV ışık altında Rhodamine-B boyar maddesinin foto-parçalanması ile belirlenmiştir. Foto-parçalanma sonuçları, kimyasal banyo biriktirme döngülerinin artması ile arttığını göstermiştir. Ayrıca, sentelenen nanokompozit filmlerin fotokatalitik stabilitesi ve farklı dalgaboylu ışıklar altındaki performansı incelenmiştir.

2018, 38 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Anodik oksidasyon, kimyasal banyo biriktirme, nanokompozit, TiO₂ nanotüp, ZnO nano-pirinç,

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂/ZnO NANOCOMPOSITES BY ANODIC OXIDATION AND CHEMICAL BATH METHODS

Selçuk KILIÇ

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Çağrı ÇIRAK

In this thesis study, TiO₂/ZnO nanocomposite films were successfully synthesized via a novel and effective two-step route. Firstly, TiO₂ nanotube arrays were grown by anodic oxidation. Afterwards, ZnO nanoparticles were decorated by successive chemical bath deposition. The synthesized nanocomposite films were characterized by XRD, FESEM, XPS and μ -XRF. The results showed that the rice-shaped wurtzite ZnO nanoparticles were homogeneously distributed on the anatase TiO₂ nanotube arrays. The photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite films were determined by photodegradation of Rhodamine B dye under UV light. The photodegradation results showed that the photocatalytic activity of nanocomposite films was gradually increased in parallel with the number of ZnO deposition cycles. In addition, the photostability and photocatalytic performances under different light sources of nanocomposite films were investigated.

2018, 38 Pages

Keywords: Anodic oxidation, chemical bath deposition, nanocomposite, TiO₂ nanotube, ZnO nano-rice,

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının gerçekleŐtirilmesinde, değerli bilgilerini bizlerle payŐalaŐan, her an yanımızda olan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. ağrı ÇIRAK'a, çalıŐmam boyunca desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ ve Doç.Dr. Bülent AğLAR'a, aileme ve İbrahim Murat'a, sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Selçuk Kılıç

Ağustos, 2018



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. TiO ₂ ' nin Özellikleri ve Üretim Yöntemleri	3
2.2. ZnO' nun Özellikleri ve Üretim Yöntemleri.....	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	10
3.1. Materyaller	10
3.2. TiO ₂ /ZnO Nanokompozit Filmlerinin Fabrikasyonu	11
3.3. Karakterizasyon.....	15
3.4. Fotokatalik Aktivite Testleri	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	19
4.1. Yüzey Morfolojisi ve Kristal Yapısı	19
4.2. XPS ve μ -XRF Analizi.....	22
4.3. Fotokatalitik Aktivite	24
4.4. RhB nin Fotodegradasyon Kinetiği.....	28
5. SONUÇLAR.....	30
KAYNAKLAR	31
EKLER.....	38
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	38
ÖZGEÇMİŞ	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Titanyum (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokit kristal yapısı.....	3
Şekil 2.2. ZnO kristal yapıların gösterimi: (a) kübik kayatuzu (B1), (b) kübik çinko	8
Şekil 3.1. TiO ₂ /ZnO nanokompozit filminin iki aşamalı sentez yolağının şematik gösterimi	11
Şekil 3.2. Temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo	12
Şekil 3.3. TiO ₂ nanotüplerin büyütüldüğü elektrokimyasal üretim düzeneği	13
Şekil 3.4. Tavlama işleminin yapıldığı kül fırını	13
Şekil 3.5. ZnO nanopirinçlerin büyütüldüğü kimyasal banyo biriktirme deney düzeneği	14
Şekil 3.6. Kurutma işleminde kullanılan kül fırını	15
Şekil 3.7. Kristal yapının tayin edildiği XRD difraktometresi	16
Şekil 3.8. Yüzey morfolojisinin karakterize edildiği SEM cihazı	17
Şekil 3.9. Fotokatalitik aktivite testlerinin gerçekleştirildiği fotoreaktör	18
Şekil 3.10. UV-vis fotospektrometresi	18
Şekil 4.1. FESEM images of (a) T, (b) TZN2, (c) TZN4, (d) TZN6, (e) TZN8 üstten görünüşü ve (f) TZN8 nin yandan görünüşü	20
Şekil 4.2. XRD paternleri: (a) T, (b) TZN2, (c) TZN4, (d) TZN6 ve (e) TZN8. (A: Anataz, W: Vürtzit, T: Titanyum).....	21
Şekil 4.3. TZN8 µ-XRF haritalaması: (a) Ti, (b) Zn, (c) O ve (d) örtüşme elementel haritalama görüntüleri.....	23
Şekil 4.4. TZN8 için XPS ölçümü (a) ve HRXPS spektrumları (b) Ti 2p, (c) Zn 2p ve (d) O 1s.....	23
Şekil 4.5. RhB'nin UVA ışığı altında çıplak TiO ₂ nanotüpleri (T), TZN2, TZN4, TZN6 ve TZN8 filmleriyle fotodegradasyonu.....	24
Şekil 4.6. RhB'nin TiO ₂ /ZnO nano kompozit filmleri üzerindeki fotokataliz mekanizmasının şematik diyagramı	25
Şekil 4.7. RhB nin fotodegradasyonu ile TZN8 in fotostabilite testleri	26
Şekil 4.8. 10 dakikalık iradyasyon için UVC, UVB, UVA ve görünür bölge altında RhB'nin TZN8 üzerindeki fotodegradasyonu	27
Şekil 4.9. UVA ışığı altında RhB degradasyonunun reaksiyon kinetiği uyumu.....	29

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. TiO ₂ 'nin yapı parametreleri (Mo ve Ching, 1995).....	4
Tablo 4.1. T ve TZN filmlerinin k _{obs} ve R-kare değerleri	30



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

μ	Mikro
$^{\circ}C$	Santigrat Derece
K	Kelvin
Å	Angostrom
CO_2	Karbondioksit
e.V	Elektron Volt
g/cm^3	Yoğunluk Birimi
g/mol	Atom Kütlesi
mL	Mililitre
nm	Nanometre
W	Watt
λ	Dalga Boyu

Kısaltmalar

μ -XRF	Mikro X-ray Floresan Spektroskopisi
CBD	Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi
FESEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
HRXPS	Yüksek Çözünürlüklü X-ray Fotoelektron Ölçümleri
pH	Hidrojenin Gücü
TiO_2	Titanyumdioksit
UVA	Ultraviyole A Işını
UVB	Ultraviyole B Işını
UVC	Ultraviyole C Işını
XRD	X Işını Kırınım Cihazı
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
ZnO	Çinkooksit

1.GİRİŞ

Tekstil, deri boyama, plastik, kauçuk sanayi, kağıtçılık, fotoğrafçılık, kozmetik, ilaç ve gıda işleme gibi pekçok sektör, kalıcı insan ve çevre sağlığı için son dercede kanserojen ve toksik boyarmadde kirleticileri dahil atık su üretmektedir (Asiltürk vd. 2006). Toksik boya maddelerinin giderimi ve atık suyun temizlenmesine yönelik, birçok araştırma grubu adsorbsiyon, presipitasyon, biyoslah, flokülasyon, ozonasyon, kimyasal kuagülasyon, ultrasonikasyon ve membran filtrasyonu gibi bazı fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlara odaklanmıştır (Das,2017; Singh 2016). Ancak ara ve sekonder kontaminantların üretilmesi veya bir fazdan diğer faza dönüştürülmesi bu tekniklerin kullanılabilirliğini sınırlamaktadır (Das, 2017; Natarajan, 2011). Bu nedenle yeni bir purifikasyon tekniği sınıfının ortaya çıkmasına yol açan yarı iletken temelli fotokatalizör malzemeler, yüksek aktivite, düşük maliyet, yeniden kullanılabilirlik, uygun operasyon sıcaklığı, farklı kirletici karışımları için eşzamanlı olarak uygulanabilmesi ve işlem kolaylığı açısından sudan kirleticilerin kaldırılmasında yaygın olarak kullanılmıştır (Konstantinou, 2018). Bu fotokatalitik teknik esas olarak TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , CdS , ZnS , Cu_2O , CuO SnO_2 and V_2O_5 gibi UV ışık ile uyarılmış yarı iletkenlerin kullanımıyla etkili oksitleyici hidroksil radikallerinin üretimine dayanır (An, 2015; Lam, 2015; Sood, 2015; Binaeian, 2016; Das, 2017; Wang, 2018). İlk olarak yarı iletken materyaller, boşluklar ve elektron çiftleri üretmek üzere UV ışığıyla aydınlatılır ve daha sonra bu çiftler basit zararsız türlere dönüşüm yoluyla kirleticilerin tam degradasyonunu sağlayan •OH radikallerinin üretimi için yüzey hidroksil ve/veya su türleriyle tepkimeye girerler (Konstantinou, 2018; Linsebigler, 1995). Bu yarı iletkenler arasında nanoyapılı titanyumdioksit (TiO_2), toksisitesi bulunmaması, yüksek fiziksel ve kimyasal stabilitesi, ucuz oluşu ve UV dalgaboyu aralığında yüksek fotokatalitik aktivitesi nedeniyle fotokatalizör hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenidir (Singh, 2016; Rasoulifard, 2014). Bununla birlikte nanoyapılı TiO_2 materyallerin geniş bant aralığı ve yüksek oranda elektron boşluk rekombinasyonu, görünür ışık veya güneş ışığı altında katalitik aktivitelerini sınırlar. Bu nedenle bu kısıtlamanın üstesinden gelmek ve TiO_2 nanoparçacıklarının kirletici degradasyonu üzerindeki katalitik aktivitesini artırmak amacıyla metalik veya metalik olmayan atomların TiO_2 örgüsünün içine katkısı ve inert destek eklenmesi gibi çeşitli çalışmalar yapılmıştır, ancak bu çalışmalar henüz yetersizdir

(Schneider, 2014; Abid, 2017; Colón, 2006; Qiu, 2015). Ayrıca diğ er metal oksit materyaller ile kompozit hale getirilen yeni TiO_2 nanoyapılar, her metal oksitin en iyi özellikleri kullanılarak daha yüksek fotokatalitik etki elde edilebilmesi açısından önemli ilgi çekmiştir (Topkaya, 2014; Dobaradaran, 2018; Wang, 2013; Raghavan, 2015). Bunlar arasında TiO_2 katalizörü için en popüler alternatif aday olan ZnO nanoparçacıkları, TiO_2 ile benzer bant aralığı ve aynı zamanda hem asidik hem de alkalın ortamında boya moleküllerinin degradasyonu için daha iyi katalitik aktivite ve TiO_2 den daha düşük maliyete sahiptir (Thennarasu, 2016; Rajeswari, 2017). Ayrıca bu konuda yapılmış olan birçok çalışmada TiO_2/ZnO ikili nanokompozitinin tek başına TiO_2 ve ZnO'ya kıyasla mükemmel bir fotokatalitik etki gösterdiğini, çünkü birlikte fotouyarılmış boşluk-elektron çiftlerinin ömrünü, arayüz yük transferini ve hibrid nanokompozit fotostabilitesini artırdığı gösterilmiştir. Bu anlamda, sudan gelen boya konkominantlarının fotodegradasyonu için TiO_2/ZnO fotokatalist hazırlama konusunda literatürde çalışmalar da vardır (Liu, 2010; Cheng, 2014; Liao, 2008; Yan, 2012; Xiao, 2014; Gholami, 2016). Bildiğimiz kadarıyla, elektrokimyasal ve kimyasal banyo depozisyon metodlarından oluşan yeni iki aşamalı bir sentez rotası aracılığıyla hazırlanan TiO_2/ZnO nanokompozit filmler kullanılarak Rhofamin B (RhB) boya çözeltisinin fotokatalitik degradasyonunu içeren bir çalışma yoktur.

Bunun yanında, farklı sayıda ZnO kimyasal banyo depozisyon döngüleri, dekore ZnO nanoparçacıklarının boyutu ile homojenliğinden ve sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik performansından yakından alakalıdır.

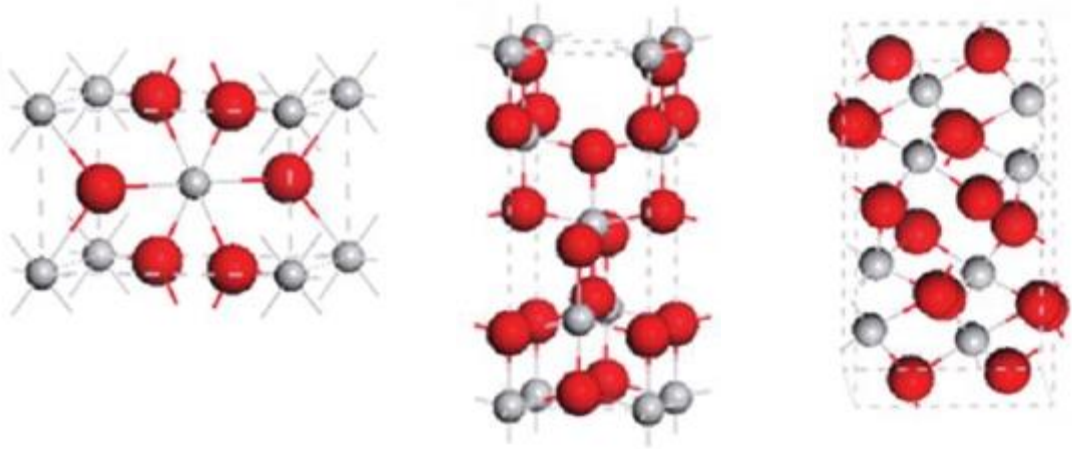
Bu çalışmada TiO_2 nanotüpleri üzerine dekore edilen farklı sayıda ZnO depozisyon döngülerine sahip ZnO parçacıkları, ilk kez iki aşamalı bir sentez rotası ile üretilmiş ve hazırlanan nanoparçacıklar, taramalı elektron mikroskopu (FESEM), X-Ray difraksiyonu (XRD), X-ray fotoelektron spektrometresi (XPS) ve mikro X-Ray floresan spektroskopisi (μ -XRF) teknikleri kullanılarak karşılaştırmalı olarak karakterize edilmiştir. Depozisyon döngülerinin TiO_2/ZnO nanokompozit filmleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, RhB solüsyonunu; fotodegradasyonu aracılığıyla UV irradyasyonu altında model bir konkominant olarak seçilmiş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. TiO₂'nin Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

TiO₂ periyodik cetvelin IV grubunda yer alan titanyum atomu ile VI grubunda yer alan oksijen atomunun bağ yapmasıyla oluşan yarı iletken bir malzemedir (Koç, 2012). TiO₂ üç farklı kristal ve amorf yapılarda bulunabilir. Kristal yapılar anataz, rutil ve brokit fazlarda bulunur (Koç, 2012). Bu fazlar, Şekil 2.1'de şematize edilmiştir.

Bu yapılar farklı TiO₂⁻⁶ yapılarına sahiptirler ve kristal yapılarında farklılıklar vardır. Üç faz arasında gibbs serbest enerjileri göstermekle birlikte (4-20 kJ mol⁻¹) tanecik boyutunda yüzey-enerji etkileri nedeniyle düşük değerlerde faz kararlılığı değişir. Eğer üç kristalin tanecik boyutları aynı ise anataz boyutları 11 nm 'den daha küçük brokit 11-35 nm arasında rutil 35 nm den daha büyük ise en kararlı hali alırlar (Şan, 1997). Bu rutil anataz, brokit, kristal yapılara ait değerler alttaki çizelgede verilmiştir.



Şekil 2.1. Titanyum (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokit kristal yapısı (Koç, 2012).

Tablo 2.1. TiO₂'nin yapı parametreleri (Mo ve Ching, 1995).

	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapısı	Tetragonal a= 4,584 Å b= 4,584 Å c= 2,953 Å	Tetragonal a= 3,782 Å b= 3,782 Å c= 9,502 Å	Ortorombik a= 9,166 Å b= 5,436 Å c= 5,135 Å
Molekül / Birim hücre	2	4	8
Hacim / Molekül	31,2160 Å ³	34,061 Å ³	32,172 Å ³
Yoğunluk	4,13 g/cm ³	3,79 g/cm ³	3,99 g/cm ³

TiO₂ günlük yaşamımız da önemli bir uygulama alanına sahiptir. Kimyasal yolla elde edilebilen kozmetik, gıda, boya vb. gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Yarı iletken malzemeler (TiO₂, ZnO, ZnS vb.) elektriksel yapısal özelliklerine bağlı olarak fotodegradasyon uygulanmasında katalizör olarak kullanılabilir. Yarı iletkenler arasında TiO₂ en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan bir özelliği ile dikkat çekmektedir (Wauthz ve ark., 1999).

Fotokataliz üzerine çalışmalar yapan bilim adamları Honda-Fujishima 1970 li yıllarda platin ve TiO₂ elektrotlar kullanarak su moleküllerini oksijen ve hidrojene parçalayabilmişlerdir. Işıkla parçalama, bulunan bu olaydan sonra dünyamız da ciddi bir problem haline gelen su kirliliği ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesi adına önemli gelişmeler olmuştur (Watonobe ve ark., 1999). Bu metot kullanılarak zararlı bileşikler CO₂ ve su gibi bileşenlere ayrıştırılmıştır (Vahnemann 2004; Linder ve ark., 1999).

TiO₂ nin en önemli özelliklerinden bir tanesinde bakterileri öldürebilme yeteneğidir. Kikuchi ve arkadaşları TiO₂ nin üzerine kapladıkları E-coli süspansiyonlarını dalga boyları 360 nm ve ışık şiddeti 10 nw/cm² olan ışık ile aydınlatarak hücrelerin bir saat içinde öldüklerini görmüşlerdir.

TiO₂ diğer bir özelliği ise ışık etkisi ile yüzeylerin süper hidrofilik özellik kazanmasıdır. Bu özelliği sayesinde buğulanmayan ve kendi kendini temizleyebilen yüzeylerin elde edilmesine imkan sağlamıştır. (Wang ve ark. , 1997)

TiO₂ maliyeti düşük, dayanıklılığı fazla olan bir maddedir. Optiksel özelliklerinden faydalanılarak (ışığı çok iyi kırma) silikonlu güneş pillerinin yapımında ve ince film optik aletlerde kullanılır (Koç, 2012).

TiO₂ 'nin üretim tekniklerini birkaç ana yöntem ile özetleyebiliriz. Bunlardan ilki gaz fazından üretim tekniğidir.

Nano kristal metal ve bu metallerin alaşımlarının doğrudan yüksek buhar fazından üretiminde kullanılan bir yöntemdir Bu yöntemle seramik metalik ve oksijen gibi bir gaz kullanılarak oksitler ve farklı bileşikler üretilebilir. Bu yöntemde önce sistem vakumlanarak asal gaz ile doldurulup sonrasında herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak gazın buharlaşması sağlanmaktadır. Buharlaşma w-Ta gibi potalarda gerçekleşir. Buharlaşan atom ve moleküller bir araya gelerek kaynağın hemen yakınının da atom kümelerini oluşturur. Buhar kaynağının üzerinde yüksek doygunluğa ulaşan başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içindeki gaz taneciklerinin çarpışması sonucu enerji kaybetmeleri ile çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bir bölgede başlar. Gaz basıncının yüksek olması taneciklerin çarpışma sayısını artıracığı için hızlı soğuma ile küçük partikül oluşmasına neden olur. Nano partiküllerin boyutları malzemenin buharlaşma hızı, ortamın sıcaklığı , sistemde bulunma süreleri , gazın cinsi ve basıncından etkilenebilmektedir. (Gürmen, 2008)

PVD yöntemi kaynaktan alınan malzemenin yoğunlaştırılmasıyla vakum altında buhar taşınımı kullanılarak yapılan bir kaplama yöntemidir. Çok yönlü bir yöntem olmak sureti ile deneysel şartların dikkatle kontrol edilerek atomik veya nanometre boyutlarında ince filmler üretilebilmektedir. Bu yöntem buharlaşma lazer ısıtma , iyon demeti ,sıçratma gibi buhar fazı çeşitlerinin oluşturulmasını bünyesinde bulundurur. Buharlaşma yönteminde atomlar termal yolla kaynaktan ayrılırken sıçratmada yüzey, yüzeye gönderilen iyonların yüzeye çarparak ayrılmaları ile oluşurlar. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma sonucunda altlık malzeme olarak kullanılan madde üzerinde yoğunlaşarak büyüme ve çekirdeklenme durumu ortaya çıkar. PVD yönteminin en büyük avantajı düşük sıcaklıklarda film oluşturma durumu ile yüksek film büyütme durumunu ortaya koymasıdır.

CVD çok sık kullanılan bir başka gaz fazında malzeme üretim yöntemidir. En çok yüzeylere ince pil kaplama işlemi için kullanılmaktadır. Bunun yanında saf malzeme ve toz üretiminde kullanılabilir. Gaz veya buhar halindeki maddeler sıcak olan altlık malzeme üzerine taşınırken kimyasal reaksiyonlar sonucu sıcak yüzey üzerinde katı ürünlerin yüzey üzerinde birikmesine neden olur buda ince film olarak karşımıza çıkar. Bu yöntemle çok fazla sayıda malzeme sentezlenebilir. CVD prosesinde yardım alınan

reaktörler sıcak duvarlı soğuk duvarlı, atmosferik basınçlı, yüksek basınçlı, düşük basınçlı vb gibi gruplara ayrılır 473-1873 K sıcaklıkları arasından biriktirme meydana getirilebilir. CVD yönteminde kullanılan enerji kaynakları; foton, lazer plazma ve sıcak fileman olarak sayılabilir. Bu yöntemin avantajları karmaşık yapılar üzerinde aynı kalınlıkta film veya kaplama yapılmasına olanak sağlayan bir yöntemdir. Başka bir avantajı da yüksek saflıkta malzeme elde edilmesine imkan sağlar. Bu yöntem PVD yöntemi gibi yüksek vakuma ihtiyaç duymamaktadır.

Püskürtme proziz, metal-oksit büyütmek için etkili ve ucuz başka bir yöntemdir. Bu yöntemde üretilmek istenen tozun hammaddesini içeren çözelti yüksek sıcaklığa ulaşmış fırın içerisine gaz yardımı ile taşınır sıcaklığın etkisi ile çökme, kuruma ve piroliz reaksiyonları birbirini takip ederek seramik nano partiküllerin oluşmasına neden olur.

Toz partiküllerin 1970'li yıllardan beri mekanik aşındırma yöntemi kullanılarak üretimi geliştirilmiş olup yeni alaşımlar bu yöntemle elde edilmiştir. Üstten alta üretim yaklaşımına sahip olan bu yöntem atom ve moleküllerin kümeler halinde toplanması değil büyük taneli yapıların plastik deformesi sonucunda ayrışmalarıyla ortaya çıkar. Amorf veya nano yapı malzemelerin geniş bir birleşim aralığında üretimleri bu yöntemle sağlanabilmektedir. Endüstriyel alanda kullanılan kolaylıkla kırılabilen sert ve kırılğan özellik malzemeler kullanılmaktadır. Tozların küçük partikül boyutuna indirilebilmesi için yüksek frekans ve küçük genlikli titreşimlerden elde edilebilmektedir. Bu amaç için birçok farklı öğütücü vardır. Bunlar aşındırma öğütücüler, gezegen öğütücüler, titreşimli öğütücüler, yüksek enerjili değirmenler olarak sıralanabilir.

2.2. ZnO' nun Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

Günümüzde, geleceğin teknolojisi olarak adlandırılan nano teknoloji ile metal ve metal oksit partiküllerinin yardımı ile geliştirilen teknolojik malzeme üretimi giderek yaygınlaşmıştır. Nano boyutlu bu parçacıklar birçok alanda kullanılmaktadır. Nano teknolojinin buradaki amacı bu yapıların elektriksel, optiksel ve manyetik özelliklerini araştırarak bunların üstün özelliklerini ortaya çıkarıp daha dayanıklı, mukavemeti yüksek, hafif ve daha az enerji harcamak süreti ile yeni yapıların ortaya çıkmasına yardımcı olmaktır (Arıç, 2010).

ZnO bu malzemelerde bir tanesi olup önemli bir yere sahiptir. ZnO' nun keşif zamanı tam olarak bilinmemekle birlikte M.Ö 500 lü yıllarda bulunan bir madde olduğu iddia edilir (Çalışkan, 2014).

Doğada zincite minerali olarak da bilinen bu madde kimyasal yöntemlerle de elde edilebilmektedir. ZnO yarı iletken malzemenin optiksel, elektriksel özellikleri, örgü yapıları ve titreşimsel durumların yıllar önce bir çok bilim adamı tarafından incelenmiştir (Bunn, 1935; Heller, Mc Gannon ve Weber, 1950 ; Reeber, 1970).

Bu yapılan araştırmalar ZnO yarı iletken ince filmlerinin çok önemli bir materyal olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek özellikli ZnO ince filmler 60 MeV gibi büyük bir bağlanma enerjisine sahip olup 3.4 eV gibi geniş bir iletim bant aralığında bulunan ve 700 °C den daha düşük sıcaklıklar da büyütülebilirler (Özgür, Alivov, Liu ve ark , 2005 ; Arıĝ , 2010 ; Çalışkan, 2014).

Atom ağırlığı 81.048 gr / mol , yoğunluğu 5606 gr/cm³ ve ısı sığası 40.3 j/mol x K olan bu maddenin ergime noktası 1975 °C olarak bulunmuştur (Arıĝ, 2010).

ZnO' nun geniş yasak enerji aralığına sahip olması sonucu diğer yarı iletkenlerden farkı 3 kat daha büyük bağlanma enerjisine sahip olmasıdır (Liongdyoffe, 1968).

60 MeV bağlanma enerjisine sahip olan bu yarı iletkenin yüksek sıcaklıklarda verimli ışımalar ortaya koyabilmektedir (Nohociva ve Gladkov, 2010).

Ve böylelikle verimi yüksek olan lazer, diyot ve led gibi sistemlerin soğutulmaya ihtiyaç duymadan çalıştırılabilmelerini sağlamıştır.

ZnO yarı iletkenler içerisinde piezo elektrik özelliğini tek başına gösterebilen bir malzemedir (Thota ve ark, 2006).

ZnO malzemeler yüksek geçirgenliğe sahip olup yarı iletken bant aralığı geniş olan malzemelerdir. Oda sıcaklığında ferromanyetik madde olarak da davranabilen kimyasal kararlılığı oldukça yüksek olan malzemelerdir (Arıĝ, 2010).

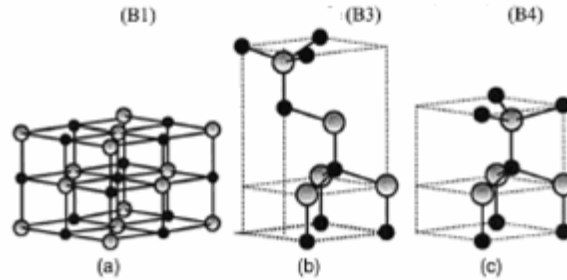
Bu üstün özelliklerinden dolayı ZnO uzay araştırmalarında kullanılabilir bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır (Look, Reynolds ve ark 1999; Polyokov, 2003).

Bu bölümde ZnO nun kristal yapıları, elektriksel özellikleri, mekanik özellikleri, örgü dinamiği titreşimler yöntemle ve termal özelliklerinden bahsedeceğiz.

ZnO iyonik yarı iletken iyonik kovalent bağ arasında yer alan I,II,V,VI grubu bileşiklerinden olup üç yapıda karşımıza çıkmaktadır. ZnO 3,34 eV gibi geniş bant aralığına sahip, optik geçirgenliği görünür bölgede iyi olan, kırıcılık indisleri piezo elektrik sabitleri iyi olan bu malzemelerin wurtzite ZnO dış hidrostatik basınç altında kaya tuzuna dönüştüğü görülmüştür (Özgür ve ark, 2005; Kusuv, 2007).

ZnO yapısında oksijen atomları (O) Zn bulunduran hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahip bir yarı iletkendir. Kristal yapılar;

- Kübik kaya tuzu
 - Kübik çinko sülfür
 - Hekzagonal wurtzite
- olarak üçe ayrılır.



Şekil 2.2. ZnO kristal yapılarının gösterimi: (a) Kübik kayatuzu (B1), (b) Kübik çinko sülfür (B3), (c) Hekzagonal wurtzite (B4) (Burada gri küreler Zn, siyah küreler ise O atomlarını ifade etmektedir) (Özgür, Alivov, Liu ve ark, 2005)

ZnO'nun örgü parametreleri Bond'un 1960 da ortaya koyduğu metot la yüksek çözünürlüklü X ışını kırınımı ile incelenmiştir. Malzemenin genellikle örgü parametreleri

- Serbest elektron konsantrasyonu
- Yabancı atom ve kusurların konsantrasyonu
- Dış gerilmeler

- Sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir.

Malzemenin en önemli mekaniksel özellikleri sağlamlık, sertlik piezzo elektrik sabitleri ve gerilme gibi durumları çok önemli bir yer teşkil etmektedir. Hekzagonal yapılarda beş bağımsız elastik sabit vardır (Polian,1996). Sertlik ölçümleri elmas uç tip kullanılarak yapılabilmektedir. Metaryalin bu özelliği ile derinliğe duyarlı içerik ölçümlerinden elde edilebilir.

Maddenin ısı iletkenliği (K) dönme ve serbestlik derecesi ile titreşimine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Büyük sıcaklıklarda elektronik aletlerde kullanılmaya elverişi olduğu için bu özellik önemli bir yer teşkil eder.

ZnO' nun birçok uygulama da önemli bir yer almasının temel nedenlerinden bir tanesi 3,34 eV gibi geniş bir bant aralığına sahip olması optoelektronik uygulamalar için önemli bir kazanımdır (Reynold ve Collins, 1969).

Elektronların sahip oldukları ısısal enerjileri düşük elektrik alanlarda kazanılan enerji ile kıyaslanıldığında bu alandan etkilenmedikleri ortaya çıkmaktadır. Elektronların sahip oldukları saçılma oranları elektrik alandan ve mobilitelerinden bağımsız olarak Ohm yasasına uygun fakat elektron dağılım fonksiyonlarına uygun olmadığı görülmüştür.

Bu yöntemde deney maddeleri ve çözücü olarak kullanılan maddeler, kap içerisine konularak önceden belirlenen sıcaklık değerlerine kadar ısıtılarak hazır hale getirilir.

Çözücü olarak su seçildiği için hidrotermal yöntem kullanılır. Bunun dışında alkol ve benzeri çözücüler kullanılır ise solvotermal yöntemlerde başvurulabilir.

Çözücü istenilen çözünmeyi gerçekleştirmediği takdirde diğer parametrelerin kontrolü sağlanarak sıcaklık (Ph) istenilen şartlara getirilebilir.

Hidrotermal yöntem deneysel avantajlar sunabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda üretimin önünü açarak kimyasal yönü aynı anda kontrol edilerek dağılımı düzgün malzeme üretimi yapılabilir. Mekanik öğütme ve kalsinasyon gibi işlemlerde ihtiyaç duyulmadığı için bu yöntem başarılı olarak karşımıza çıkar (Xu, 2006).

Soljel yöntemi ile sentezlemenin yapılmasına kolayca olanak sağlamaktadır. Fakat sentezleme hidrotermal yöntemle daha pahalıya mal olmaktadır. Bunun nedeni daha yüksek sıcaklıklara sahip otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Fakat günümüzde bu sistem laboratuvar ortamlarında bulunmamaktadır. Fırında sentezler yaklaşık 150 °C - 250°C sıcaklıklarda gerçekleştirileceği için nano boyuta sahip taneciklerin anfililik özelliğine sahip olmasını gerektirir. Bunu sonucunda sentez için kullanılan çözücüler tekrar tekrar deneylerde kullanılabilir. Bu avantajları beraberinde sunan hidrotermal yöntem polar ve apolar çözücü sistemlerinde fotokatalitik şeffaf ince film üretiminin tercih edilmesine neden olur (Esen, 2011).

ZnO uygun fiyatı, çok miktarda bulunabilmesi, zararlı etkilerinin olmaması, iyi bir geçirgenliğinin olması, geniş bant aralığı 300 k de $e_g=3.37$ ev enerji değerine sahip olması, 60 MeV gibi bağlanma enerjisine oda sıcaklığında sahip olmasından dolayı bir çok bilim adamının dikkatini çeken malzemedir. ZnO ince filmleri sol-gel, sprey proliz mikrodalga destekli kimyasal banyo depolama, kimyasa banyo depolama, moleküler demet epitaksi ve kimyasal buhar depolama teknikleri ile elde edilebilmektedir. Bu teknikler içerisinde hızlı bir senteze sahip olan mikrodalga destekli kimyasal depolama (MW-CBD) tekniği kısa depolama zamanı düşük sıcaklığı ve mikrodalga tarafından oluşturulan elektromanyetik alanın alt malzeme ile etkileşimi gibi avantajlarını ortaya koymaktadır. Bu getirilerinden dolayı kimyasal banyo depolama yöntemi tercih edilir.

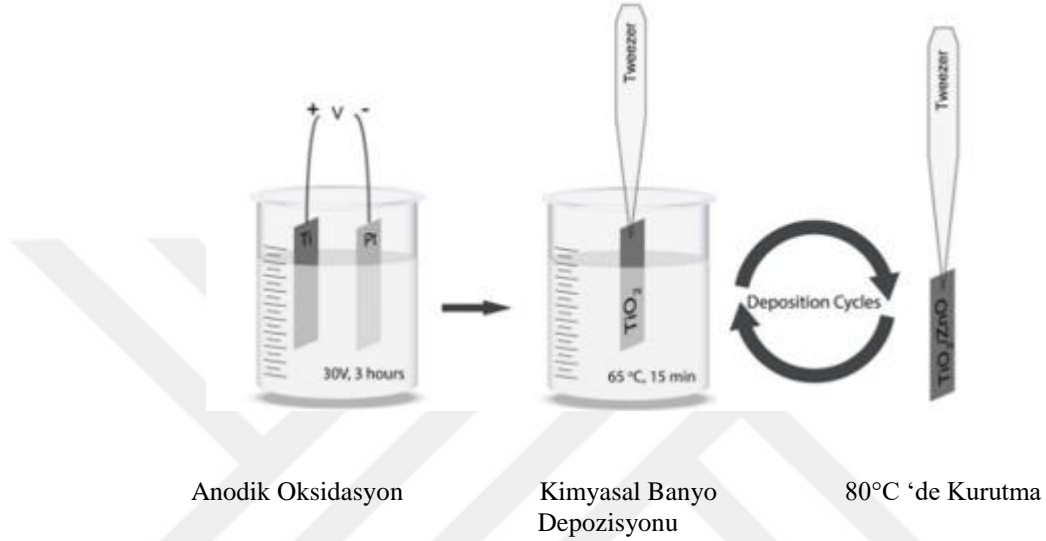
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, daha fazla saflaştırma yapılmadan alındığı şekilde kullanılmıştır. Titanyum folyo (kalınlık 0,25 mm, saflık %99,7), etilen glikol (saflık %99,8), amonyum florür (saflık %98), çinko nitrat heksahidrat (saflık %98), heksametilentetramin (saflık %99,5) ve Rodamin B (saflık %97) Sigma-Aldrich'den (Darmstadt, Germany) tedarik edilmiştir

3.2. TiO₂/ZnO Nanokompozit Filmlerinin Fabrikasyonu

TiO₂/ZnO nanokompozit filmler elektrokimyasal ve kimyasal banyo depozisyon metodları olmak üzere iki aşamalı sentez rotası ile üretilmiştir. Şekil 3.1’de TiO₂/ZnO nanokompozit filmlerinin şematik fabrikasyon metodu görülmektedir.



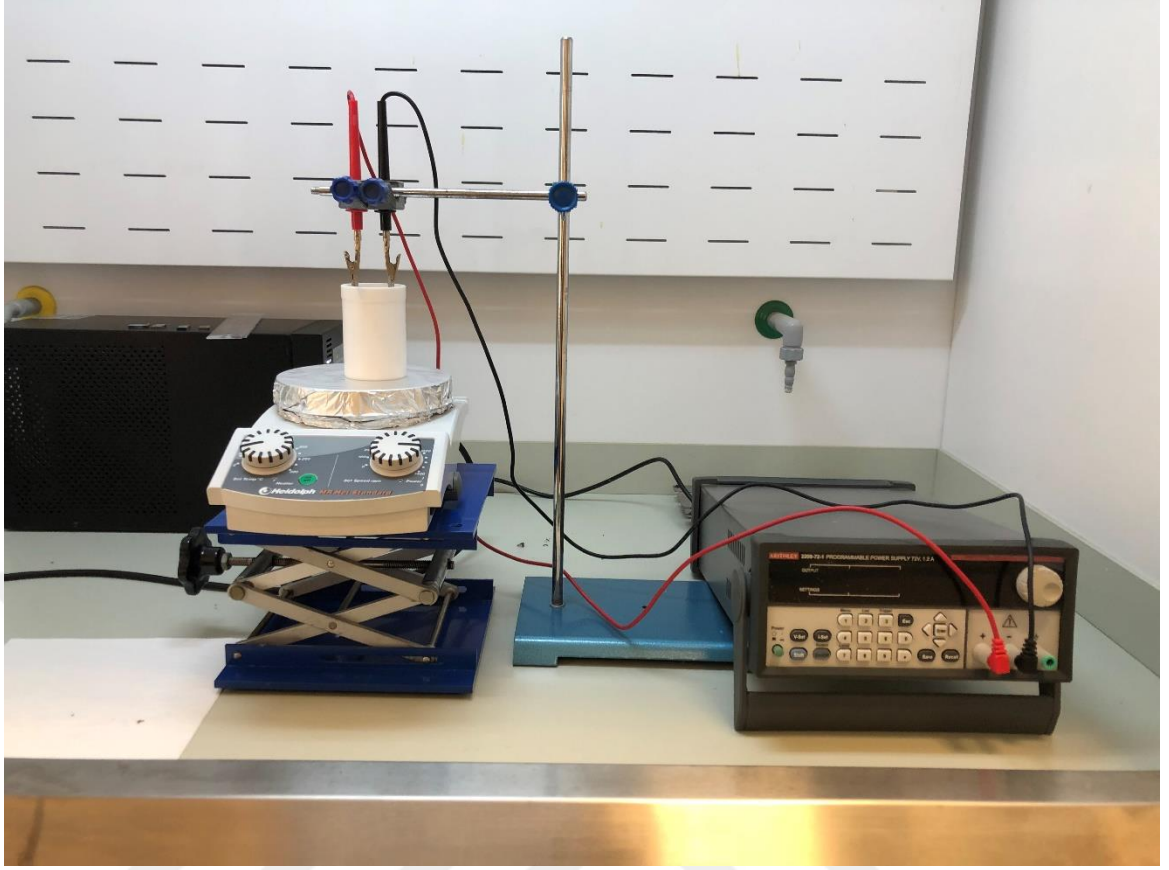
Şekil 3.1 TiO₂/ZnO nanokompozit filminin iki aşamalı sentez rotası şematik gösterimi.

Öncelikle, TiO₂ nanotüp dizileri Ti folyolar üzerinde daha önceki çalışmamızda açıklandığı gibi anodik oksidasyonla sentezlenmiştir (Çırak, 2017). 0,9 x 4 cm’lik Ti folyo parçaları 30 dakika boyunca ultrasonikasyonla sırasıyla aseton, 2-propanol ve deiyonize suda temizlenerek daha sonra nitrojen gazıyla kurutulmuştur. Temizleme işleminde kullandığımız ultrasonik banyo Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Temizleme işleminde kullanılan ultrasonic banyo.

Ti folyolar ve Pt elektrot sırasıyla çalışan ve karşı elektrot olarak teflon elektrokimyasal hücre sine yerleştirildi. Anodik oksidasyon işlemi etilen glikol, %0,4 wt NH_4F ve %5 wt deiyonize su içeren elektrolit içerisinde 30 V altında 3 saat boyunca yapılmıştır. Elektrokimyasal işlemlerinin tümü oda sıcaklığında ve manyetik karıştırma ile yapılmıştır. Elektrokimyasal işlem den sonra artıkların uzaklaştırılması için TiO_2 nanotüp dizileri, metanol içinde ultrasonik banyoda bir dakika boyunca tutulmuş ve nitrojen gazıyla kurutulmuştur. Şekil 3.3’de elektrokimyasal deney düzeneğimiz görülmektedir.



Şekil 3.3 TiO₂ nanotüplerin büyütüldüğü elektrokimyasal üretim düzeneği.



Şekil 3.4 Tavlama işleminin yapıldığı kül fırını.

İkinci aşamada önceki çalışmalarımızda olduğu gibi elde edilen TNT dizilerinin yüzeyine ZnO nanoparçacıklarını dekore etmek amacıyla kimyasal banyo deposisyonunu (CBD) metodu uygulanmıştır (Morkoç, 2016; Karadeniz, 2016). 25 mM çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve 100 mM heksametilentetraminden ($C_6H_{12}N_4$) 20 ml lik prekürsör solüsyonlar farklı beherlerde hazırlanmıştır. Daha sonra solüsyonlar karıştırılarak TNT dizileri Şekil 3.5'deki gibi behere yerleştirilmiştir. Her bir kimyasal banyo deposisyon döngüsü, 65 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıcı bir manyetik karıştırıcıyla uygulanmıştır.

Bu çalışmada farklı boyut ve yoğunluktaki ZnO nanoparçacıklarının TNT dizileri üzerinde dekore edilmesi amacıyla 0 (T), 2 (TZN2), 4 (TZN4), 6 (TZN6) ve 8 (TZN8) deposisyon döngüleri uygulanmıştır. Her döngüden sonra Ti folyo deiyonize suyla daldırılarak 80 °C kurutulmuştur.



Şekil 3.5 ZnO nanoparçacıkların büyüdüğü kimyasal banyo biriktirme deney düzeneği.

Daha sonra bu TZN filmleri hava ambiyansında bir saat boyunca 450 C'de (ramp 15 °C/min) tavlama işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.6 Kurutma işleminde kullanılan etüv.

3.3. Karakterizasyon

TiO₂ nanotüp dizilerinin yüzey morfolojisi ve nanokompozit TiO₂/ZnO filmler alan salınımlı taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI Quanta 450) kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 3.7 Kristal yapının tayin edildiği XRD difraktometresi.

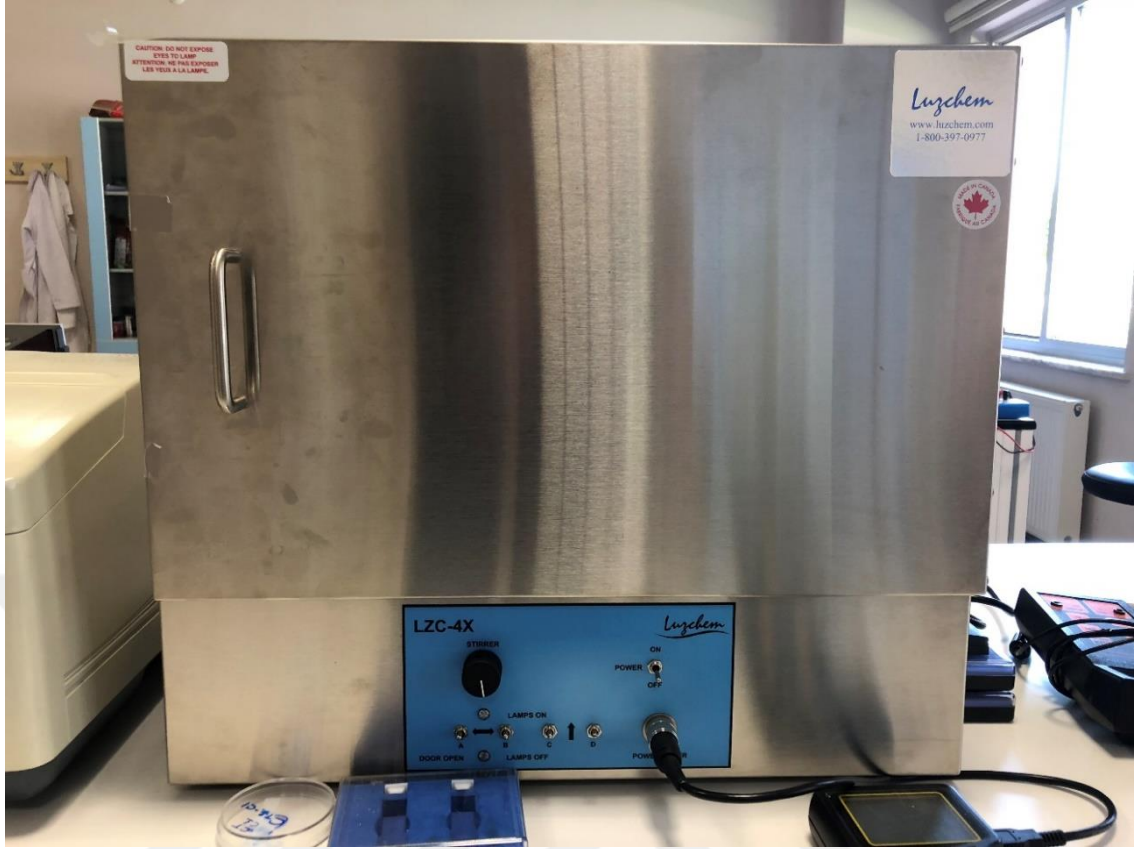
Numunelerin X-Ray difraksiyon (XRD) paternleri Cu K α radyasyonu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 45 mV and 40 mA) kullanılarak X-Ray difraktometresiyle (PANalytical, Empyrean) toplanmıştır. μ -XRF haritalama ve XPS spektrumları bir Micro X-Ray floresan spektrometresiyle (Röntgenanalytik GmbH, Eagle III μ -XRF) yapılmıştır. X-Ray fotoelektron (XPS) ve yüksek çözünürlüklü X-Ray fotoelektron (HRXPS) ölçümleri (Thermo Scientific, K-Alpha) monokromatik Al anot X-Ray tabancası (1486.6 eV) kullanılarak yapılmıştır. Spektrumların bağlama enerjileri $^{\circ}\text{C}$ 1s çekirdek düzey pik pozisyonu 284.8 eV ye ayarlanarak kalibre edilmiştir.



Şekil 3.8 Yüzey morfolojisinin karakterize edildiği SEM cihazı.

3.4. Fotokatalik Aktivite Testleri

TiO₂/ZnO nanokompozit filmlerin fotokatalitik performansı, RhB'nin fotodegradasyonu ile incelenmiştir. TZN filmlerinin fotokatalitik aktivite testleri kuartz bir küvette Marien ve ark. nın tarif ettiği akıllıca bir yaklaşımla gerçekleştirilmiştir (Marien,2016). TZN filmleri, 3 ml RhB sulu çözeltisi ile (5 mg/l) dolu küvete'e batırılmış ve 30 dakika boyunca karanlıkta bırakılmıştır. Sırasıyla 254 nm, 313 nm, 350 nm ve 420 nm dalga boylarında UVC, UVB, UVA ve görünür gölge lambaları bulunan fotoreaktör bir cihaz (Luzchem, LZC-4X) ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. RhB fotodegradasyonu UV-Vis spektrofotometresi (PG Instruments, T80+) kullanılarak değerlendirilmiş ve 554 nm de kalan RhB konsantrasyonları Beer-Lambert yasası kullanılarak tanımlı zaman aralıkları için belirlenmiştir.



Şekil 3.9 Fotokatalitik aktivite testlerinin gerçekleştirildiği fotoreaktör.

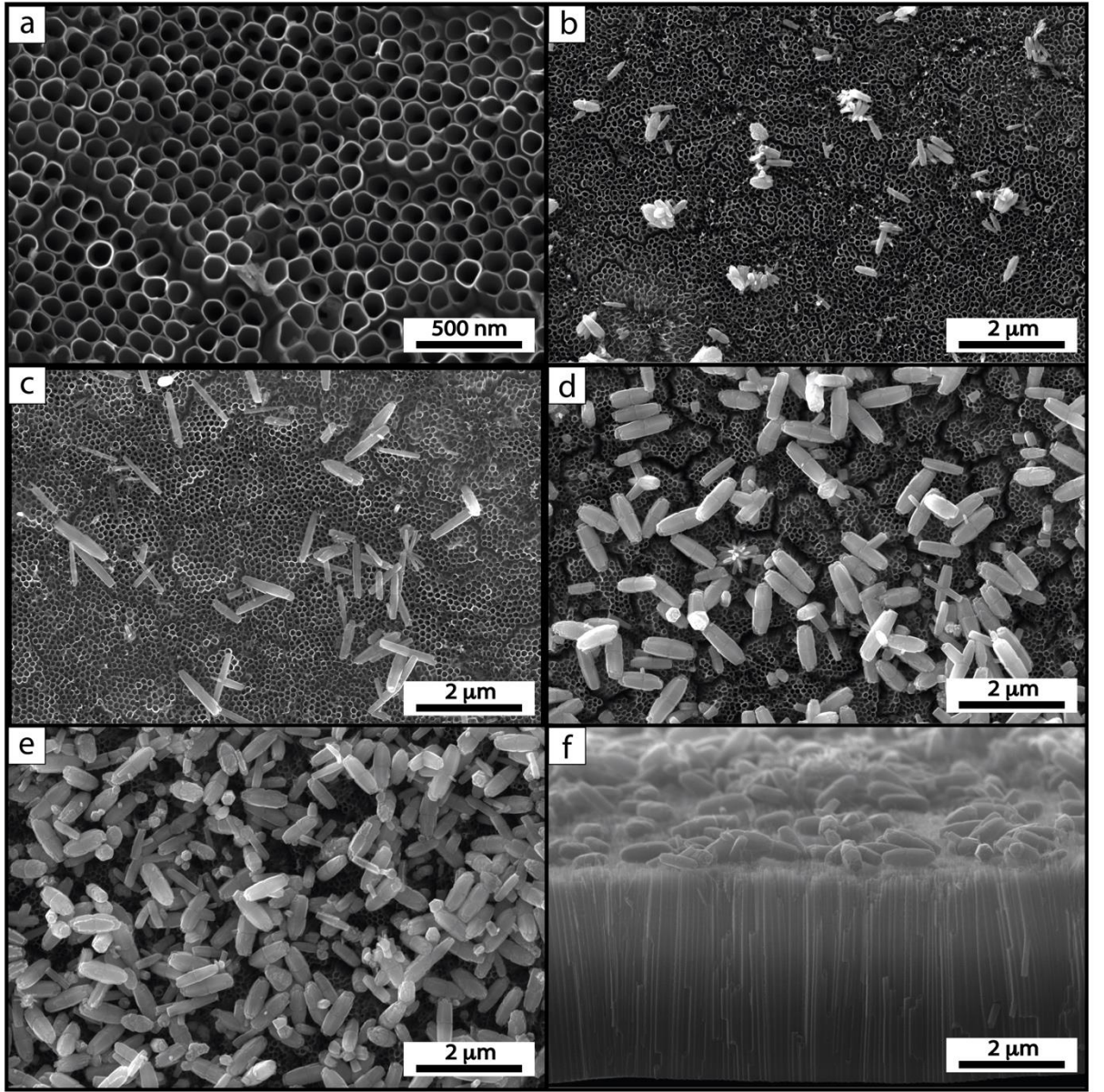


Şekil 3.10. UV-vis fotospektrometresi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yüzey Morfolojisi ve Kristal Yapısı

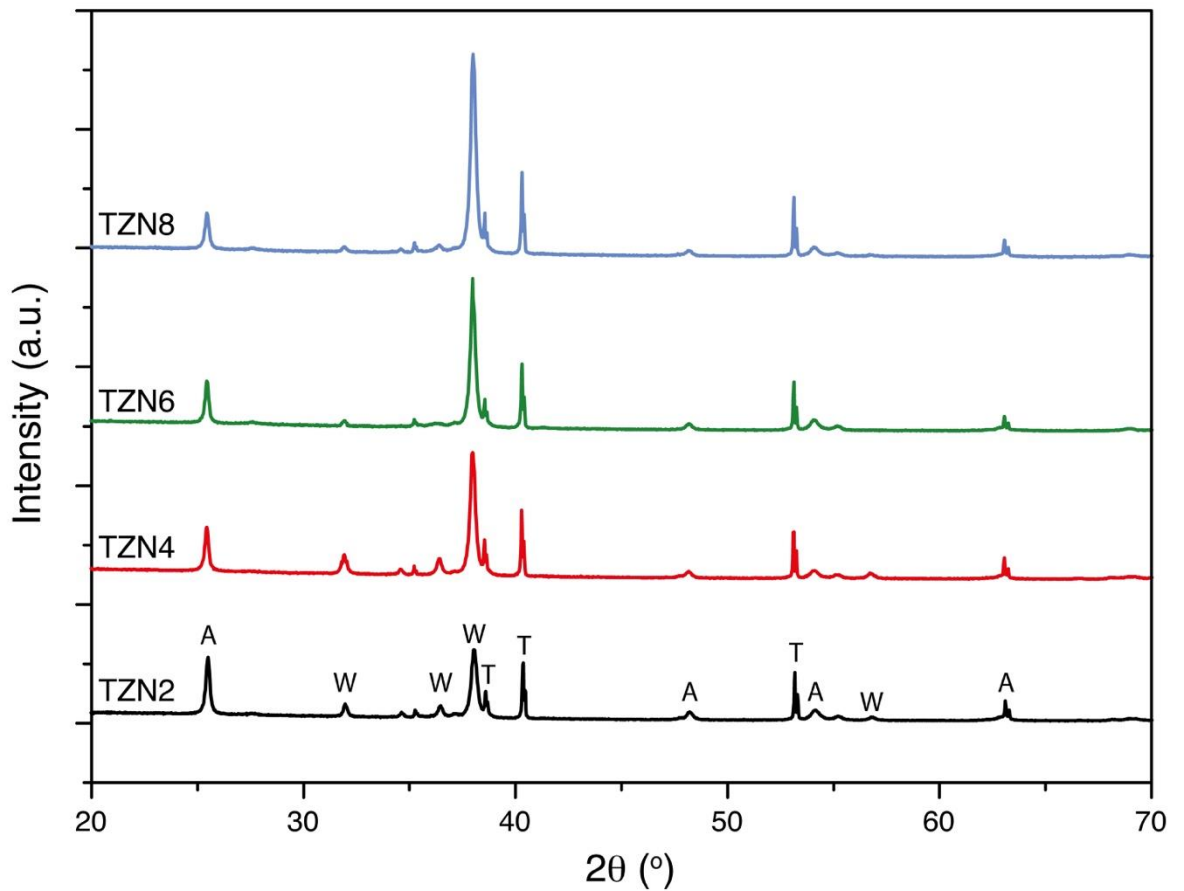
Kendinden organize olmuş ve tek boyutlu TNT dizileri Ti folyosu üzerinde anodik oksidasyonla yetiştirilmiştir. Önceki çalışmamızda TNT dizilerinin oluşum mekanizması ve yüzey özellikleri ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır (Çırak,2017). Bu çalışmada TNT dizilerinin ortalama çap ve uzunluğu sırasıyla 90 nm ve 4 µm dir. Daha sonra TZN nanokompozit filmleri üzerinde, çeşitli depozisyon döngüleri ile kimyasal banyo depozisyon (CBD) kullanılarak ZnO pirinç şeklinde nanoparçacıkların dekorasyonu ile sonuçlanmıştır. FESEM görüntülerine göre ZnO nanoparçacıklarının boyutu ve miktarı CBD döngülerinin artışıyla birlikte artmıştır. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 8 CBD döngüsü için ZnO nanoparçacıkları TiO₂ nanotüp yüzeyinin tamamını kaplamıştır. TZN8 için ZnO nanoparçacıklarının boyutları yaklaşık 1 µm x 100 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca 8’den fazla CBD döngüsünde aglomerasyon nedeniyle çok büyük ZnO kümeleri oluşmuştur. Bu nedenle yüzey üzerinde baskın bir ZnO tabakasının oluşmasına ve TiO₂ nanotüpleri ile ZnO nanoparçacıkları arasında sinerjik etkinin kaybına neden olmaktadır. Prekürsör konsantrasyonu, ZnO nanoparçacık morfolojisinin belirlenmesi için bir diğer temel noktadır. Bu çalışmada çinko nitrat: HMT molar oranı 1:4 olarak seçilmiştir. Sabit çinko nitrat konsantrasyonunda artan HMT konsantrasyonu, OH⁻ iyonlarında artışa yol açar. Böylelikle sterik hinderance etkisi nedeniyle daha küçük ve daha homojen ZnO nanoparçacıkları büyütülebilmektedir. Çinko nitrat ve HMT nin molar oranının ZnO nanoparçacıkları üzerindeki etkisi Roza ve ark. tarafından ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.1. FESEM görüntüleri (a) T, (b) TZN2, (c) TZN4, (d) TZN6, (e) TZN8 üstten görünüşü ve (f) TZN8 nin yandan görünüşü.

Kimyasal banyo depozisyon döngülerinin TZN filmlerinin kristal yapısı üzerindeki etkisi XRD ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Hazırlanan TNT dizileri elektrokimyasal işlem sonrası amorf yapıda olup, elektron transportasyonu ile ilgili uygulamalar için etkili bir materyal değildir (Alivov, 2009; Pan, 2011). TNT dizileri ile ZnO nanoparçacıklar arasındaki elektriksel bağlantıyı güçlendirmek için CBD işleminden sonra numunelerin tavlama gerçekleştirilmiştir (Alivov, 2009). Anataz TNT dizilerinin (T) ve 2,4,6 ve 8 (TZN 2-TZN8) depozisyon döngüleriyle üretilen TZN filmlerinin XRD spektrumları Şekil 4.2’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tavlama TZN filmleri spektrumlarında hem anataz TiO_2 hem de würtzit ZnO fazı difraksiyon pikleri göstermektedir. XRD

paternlerinde 3,50 Å, 2,37 Å, 1,89 Å, 1,70 Å, 1,67 Å ve 1,48 Å d-mesafeleriyle 25.3° , 37,9°, 48.1°, 54.1°, 55.2° ve 63.5° (2θ) deki difraksiyonlar anataz TiO₂ nin (JCPDS No. 21-1272) sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine karşılık gelmektedir. 2,80 Å, 2,59 Å, 2,47 Å, 1,62 Å ve 1,38 Å d-mesafeleriyle ZnO nun karakteristik hekzagonal 31,9°, 34,5°, 36,4° ve 56,8° (2θ) deki würtzit pikleri sırasıyla (010), (002), (011), (110) ve (103) düzlemlerine (JCPDS No. 36-1451) karşılık gelmektedir. Ayrıca XRD spektrumlarındaki diğer difraksiyonlar da titanyum folyodan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2. XRD paternleri: (a) T, (b) TZN2, (c) TZN4, (d) TZN6 ve (e) TZN8. (A:Anataz, W:Würtzit, T: Titanyum).

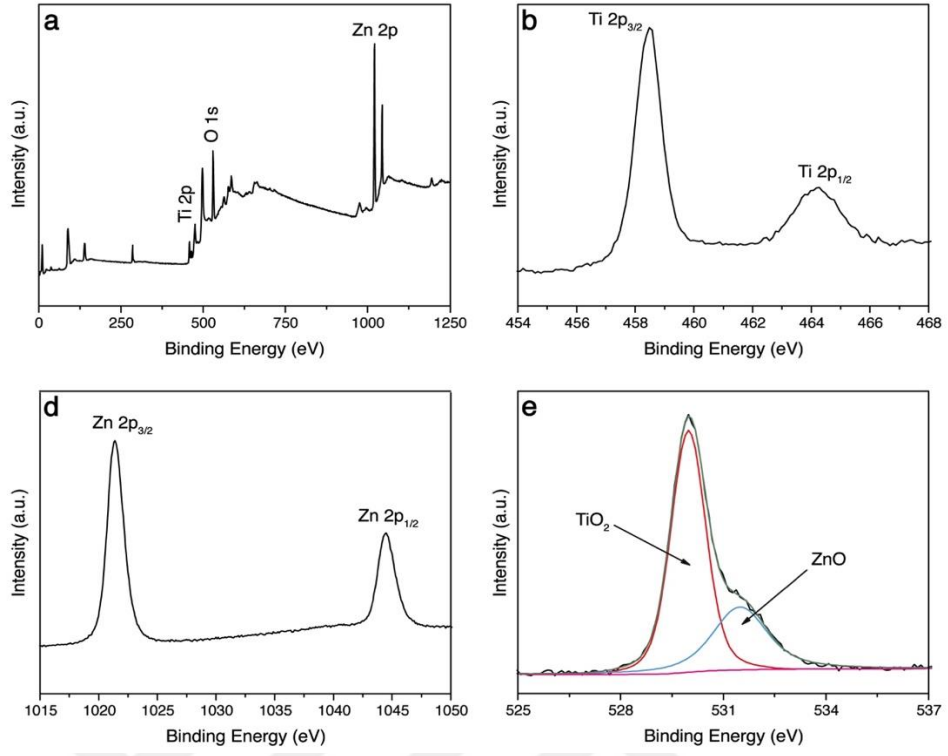
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi kimyasal banyo depozisyonu döngüsü 2 iken, ZnO nanoparçacıklarının nispeten küçük parçacık boyutları, homojen olmayan ve nadir depozisyonu nedeniyle karakteristik Würtzit ZnO difraksiyon pikleri net olarak görülmemiştir. Ayrıca bu karakteristik pikler depozisyon döngüsü arttıkça kademeli

olarak artar ve bu durum ZnO nanoparçacıklarının daha büyük kristal boyutları ile iyileşmiş kristallendiğini göstermektedir.

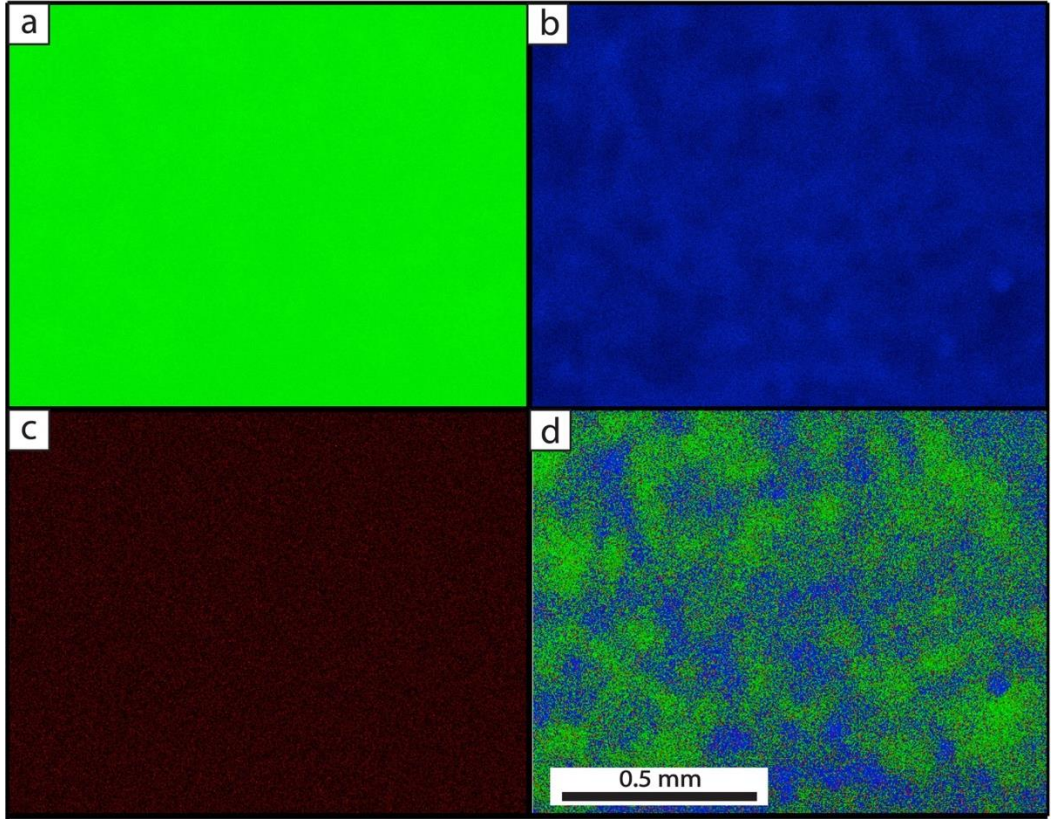
4.2. XPS ve μ -XRF Analizi

ZnO nanoyapılarının kimyasal banyo deposisyonu sonrası TZN yüzeyinin TNT dizileri üzerindeki elementel kompozisyonu ve dağılımı μ -XRF ve XPS teknikleriyle araştırılmıştır. μ -XRF haritalama TZN film yüzeylerinin elementel dağılımını belirlemek üzere yapılmıştır. Nanokompozit yüzeyin homojenliğini büyük ölçekte göstermek amacıyla elementel haritalama verileri 1,6 mm x 1,2 mm lik alandan toplanmıştır. Şekil 4.3, TZN8 in μ -XRF haritalama görüntülerini göstermektedir. Harita görüntüsü TZN8 yüzeyinde yalnızca Ti, Zn ve O elementlerinin varlığına işaret etmektedir. Şekil 4.3 de görüldüğü gibi mavi etiketli Zn elementleri çok büyük bir μ -XRF haritalama tarama alanında (1.92 mm²) TNT dizileri yüzeyine homojen olarak dağıldığını kanıtlamaktadır.

Şekil 4.4, TZN8 in XPS ve yüksek rezolüsyonlu HRXPS spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlarında film yüzeyinde Ti, Zn ve O varlığı belirgindir. Şekil 4.4b de görüldüğü gibi Ti nin çekirdek düzey HRXPS spektrumlarının 458.6 eV (Ti 2p_{3/2}) ve Ti⁺⁴ e karşılık gelen 464.3 eV (Ti 2p_{1/2}) olmak üzere 2 pik vardır (Biesinger, 2010). Şekil 4.4c Zn nin çekirdek düzey spektrumlarında 1021.6 eV (Zn 2p_{3/2}) ve 1044.5 eV (Zn 2p_{1/2}) bağlanma enerjilerinin karakteristik piklerini göstermektedir. Zn 2p pikinin önemli spin-yörünge bileşenleri mevcut olup, pik aralıkları 22.9 eV dur. Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} pik pozisyonları ile aralıkları Zn nin ZnO formunda olduğunu kanıtlamaktadır (Zhang, 2007). Şekil 4.4d' de görüldüğü gibi yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunun asimetrik bir piki vardır. Thermo Scientific Advantage yazılımı kullanılarak ters evriştirilmiştir. İlk pik TiO₂ ya bağlı oksijenin bulunduğu 529.9 eV de dir. İkinci pik ise 531.5 eV de ZnO nun oksijen atomlarına atanmıştır.



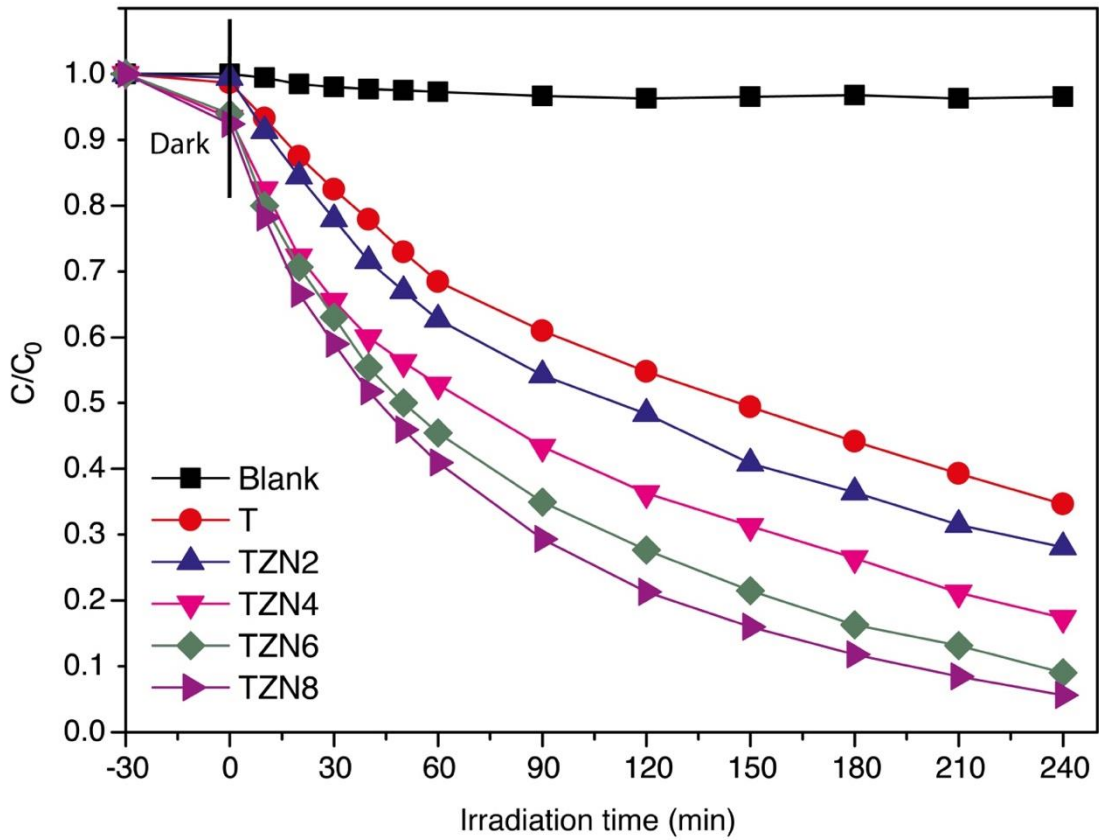
Şekil 4.3. TZN8 için XPS ölçümü (a) ve HRXPS spektrumları (b) Ti 2p, (c) Zn 2p ve (d) O 1s.



Şekil 4.4. TZN8 μ -XRF haritalaması: (a) Ti, (b) Zn, (c) O ve (d) örtüşme elementel haritalama görüntüleri.

4.3. Fotokatalitik Aktivite

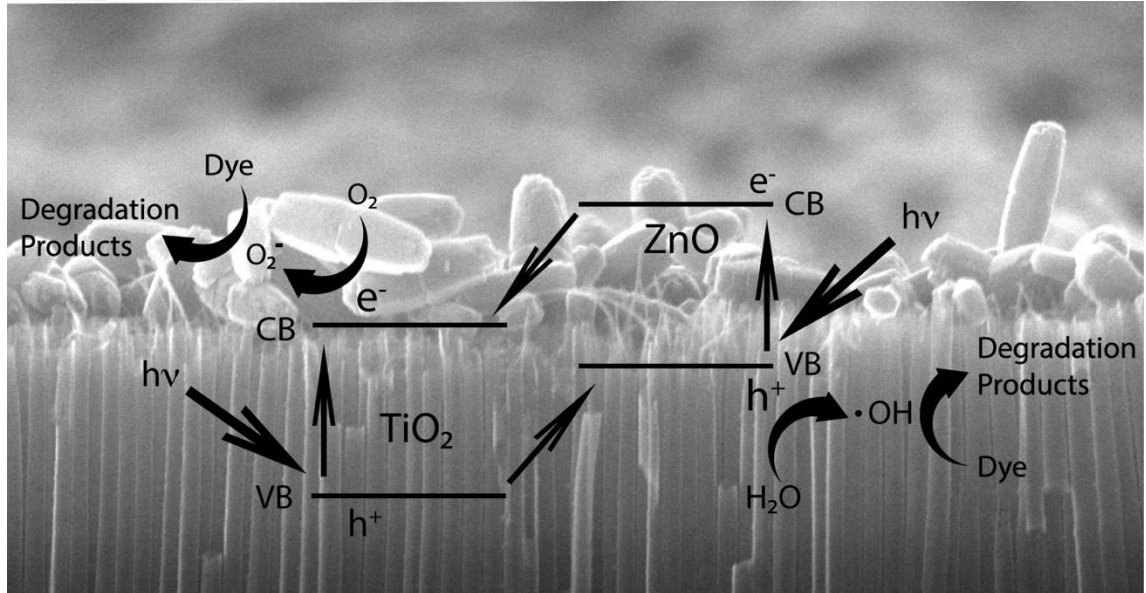
TiO₂ ve TiO₂-kaplı metal oksitler yük transferi işlemi ve boya ların adsorbsiyondan sorunlu olan boyarmaddelerin fotodegradasyonunda önemli bir rol oynar (Natarajan, 2011). ZnO nun farklı sayıdaki depozisyon döngüleriyle büyütülmüş TZN filmlerinin fotokatalitik aktivitesine ışık tutmak amacıyla RhB boya solüsyonunun degradasyonu UVA irradyasyonu altında zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve ele edilen sonuçlar Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. RhB'nin UVA ışığı altında TiO₂ nanotüpler (T), TZN2, TZN4, TZN6 ve TZN8 filmleriyle fotodegradasyonu.

Ayrıca karşılaştırma amacıyla katalizör olmaksızın UVA irradyasyonu altında fotodegradasyon testi boş olarak yapılmış ve RhB boyarmaddesinin UVA irradyasyonu altında iyi bir fotostabilitesi bulunduğu görülmüştür. Bununla birlikte, RhB boyarmadde solüsyonunun TiO₂ ve TZN film katalizörleri üzerinde aynı deneysel koşullar altında fotodegradasyonu, UV irradyasyonu ile katalizörlerin •OH vermesi ile katalizör yüzeyindeki oksijenlerle tepkimeye girebilmesi sonucu •OH üretimine yol açarak

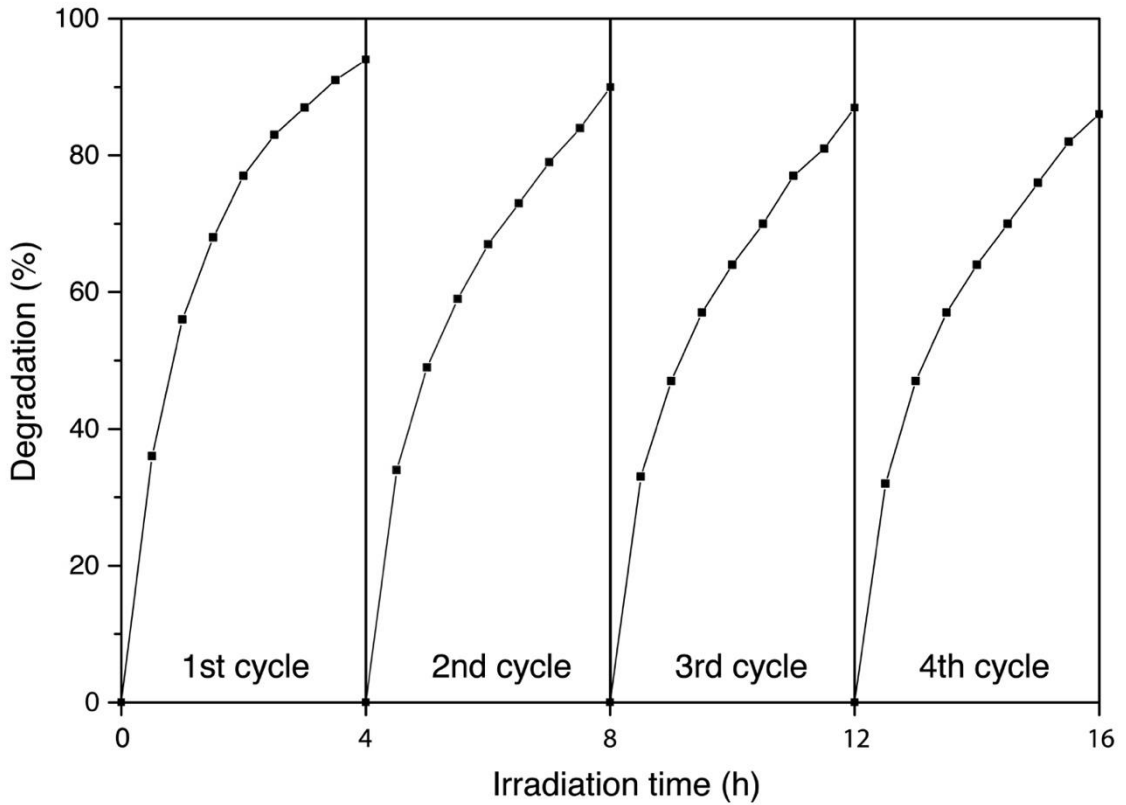
artmıştır (Wang, 2016). Boyarmadde solüsyonunun metal oksit kompozit katalizörlerin üzerindeki degradasyonun mekanizması, katalizörün bant aralığı enerjisiyle eşit veya daha yüksek enerjili fotonların katalizör yüzeyinden absorbe edilmesi ve katalizör yüzeyine hareket eden boşluk (h^+) ve elektron (e^-) çiftlerini oluşturduğu elektron-boşluk çifti modeliyle aydınlatılabilir (Wang, 2016; Doong, 2013). Daha sonra fotoirradiyasyon sırasında boşluk (h^+) ve elektron (e^-) çiftleri, $\bullet OH$ radikalleri ve süperoksit radikallerin ($O_2^- \bullet$) üretimi için yüzey hidroksil ve/veya su türleriyle tepkimeye girerler. Böylelikle bu reaktif oksijen türleri UV irradiasyonu altında boyarmadde moleküllerinin degradasyonunu gerçekleştirirler (Singh, 2016; Chen, 2017; Ranjith, 2017). RhB'nin TiO_2/ZnO nano kompozit filmleri üzerindeki fotodegradasyon mekanizması Şekil 4.6 de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.6. RhB'nin TiO_2/ZnO nano kompozit filmleri üzerindeki fotokataliz mekanizmasının şematik diyagramı.

Şekil 4.5'e göre TZN filmlerinin tümünün TiO_2 nanotüp dizisinden (T) daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterdiği açıktır. RhB boyarmadde solüsyonunun TiO_2 üzerindeki fotodegradasyon yüzdesi %65 iken TZN2, TZN4, TZN6 ve TZN8 filmlerinin varlığında RhB boyarmaddelerinin fotodegradasyon yüzdeleri 240 dakika sonra sırasıyla %72, %83, %91 ve %94 tür. TNT dizisinin fotodegradasyon etkinliği 8 kimyasal depozisyon döngüsüyle yaklaşık %45 oranında artmıştır. Bu durum TiO_2 ve ZnO arasındaki sinerjik etkinin, TZN filmlerinin fotokatalitik aktivitesiyle arttığını göstermektedir. Bu etkisinin nedeni TZN filmleri yüzeyinde $\bullet OH$ radikalleri ve süper oksit radikalleri üretiminin

olasılığını artıran ZnO nanoparçacıklarıyla dekore etmekle TiO₂ üzerindeki aktif alanların iyileşmesi olabilir. Ayrıca TZN filmlerinin fotokatalitik aktiviteleri ZnO depozisyon döngülerinin sayısının artmasıyla kademeli olarak artmıştır. Ancak TZN6 ve TZN8 arasındaki fotokatalitik aktivitede, aglomerasyon sonucu çok büyük ZnO kümesi oluşması nedeniyle artış çok fazla değildir. Bu durum, kaplama etkisinin yani ZnO'nun tüm nanotüp yüzeyini kaplamasının, katalizör yüzeyinde aktif alanların aşırı işgaliyle sonuçlanmasının, 8 depozisyon döngüsüyle başladığını göstermektedir. Benzer etkiler TiO₂/ZnO kompozit katalistleri için daha önce yapılan çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Xiao, 2014; Gholami, 2016; Wang, 2017; Yang, 2018; Wang, 2013).

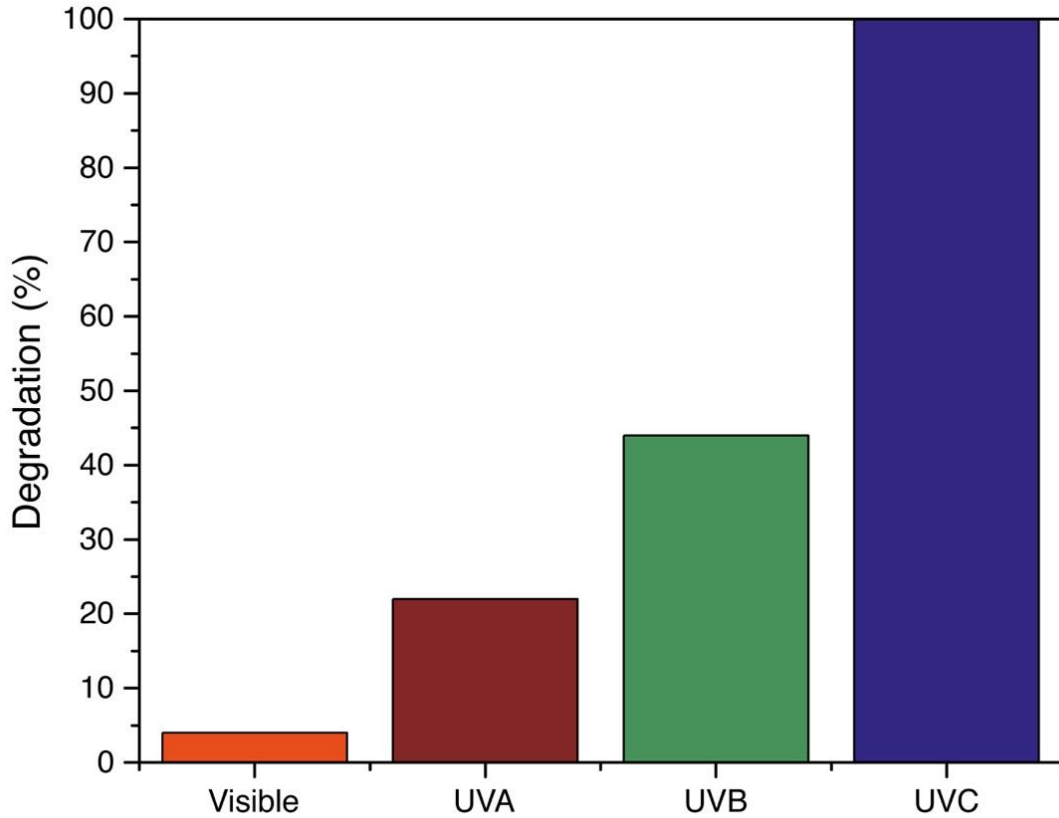


Şekil 4.7 RhB nin fotodegradasyonu TZN8 in fotostabilite testleri.

Fotokatalizör materyallerin yeniden kullanılabilirliği, boya ve toksik moleküllerin degradasyonunun maliyetinin azaltılması açısından oldukça önemli bir kriterdir. TiO₂/ZnO kompozitlerinin fotostabilitesinin korunması, fotokataliz sırasında ZnO fotokorozyon nedeniyle çok önemlidir (Momeni, 2015). Bu nedenle fotokatalizörün yeniden kullanılabilirliğini incelemek amacıyla, RhB nin TZN ile fotodegradasyonunu dört tekrarlı döngü için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 de görüldüğü gibi TZN8 filmi her tekrarlayan döngüden sonra iyi bir fotostabilite göstermiştir. Bu, TZN filmlerinin iyi bir

yeniden kullanılabilirlik potansiyeli bulunduğunu kanıtlamıştır. Degradasyon verimindeki hafif azalma fotokorozyon sebebiyle ZnO nun çözünmesinden veya ZnO nanoparçacıklarının TNT yüzeyinden kopmuş olmasından kaynaklanmış olabilir.

Fotokatalitik performansı karşılaştırmak için RhB nin TZN ile fotodegradasyonu sırasıyla 254 nm, 313 nm, 350 nm ve 420 nm dalgaboylu UVC, UVB, UVA ve görölür bölgelerle farklı ışık kaynakları altında yapılmıştır. Şekil 4.8, UVC (%100), UVB (%44), UVA (%22) ve görölür bölge (%4) altında 10 dakikalık iradyasyon sonrası RhB nin TZN 8 filmi üzerindeki degradasyon yüzdesini göstermektedir. Bu kadar kısa bir ışık uygulama süresi içerisinde UVC ve UVB iradyasyonları altındaki son derece yüksek fotodegradasyon etkinliği, RhB'nin yüksek enerjili fotonlarla fotolizinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8. 10 dakikalık iradyasyon için UVC, UVB, UVA ve görölür bölge altında RhB'nin TZN8 üzerindeki fotodegradasyonu.

4.4. RhB'nin Fotodegradasyon Kinetiği

RhB boyarmaddesinin fotodegradasyonu önceki bölümde ortaya konulduğu gibi ZnO depozisyon döngülerinin sayısından etkilenmektedir. RhB fotodegradasyon prosesinin kinetik parametrelerini hesaplamak ve optimum depozisyon döngüsü ile RhB'nin fotokatalitik degradasyon oranı arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla Langmuir-Hinshelwood kinetik modelinden türetilen birinci derece kinetik modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli, heterojen fotokatalitik reaksiyon kinetiklerinin açıklanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modelde aşağıdaki formülle açıklanan boyarmadde moleküllerinin adsorbsiyonunun, fotokatalitik proseslerden önce katalizör yüzeyde olduğu varsayılır (Kumar,2008; Binaeian,2016).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r C}{1+K C}$$

Burada r (mg/l dak.) boyarmaddenin zamana bağlı fotodegradasyonun oranıdır. Bu denklemdaki r terimi, karanlık adsorbsiyondan sonra solüsyon içindeki ilk boyarmadde konsantrasyonu (C_0) veya denge boyarmadde konsantrasyonunun (C_{eq}) fonksiyonu olan r_0 (ilk reaksiyon hızı) ile gösterilmektedir. Daha sonra Langmuir-Hinshelwood kinetik denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

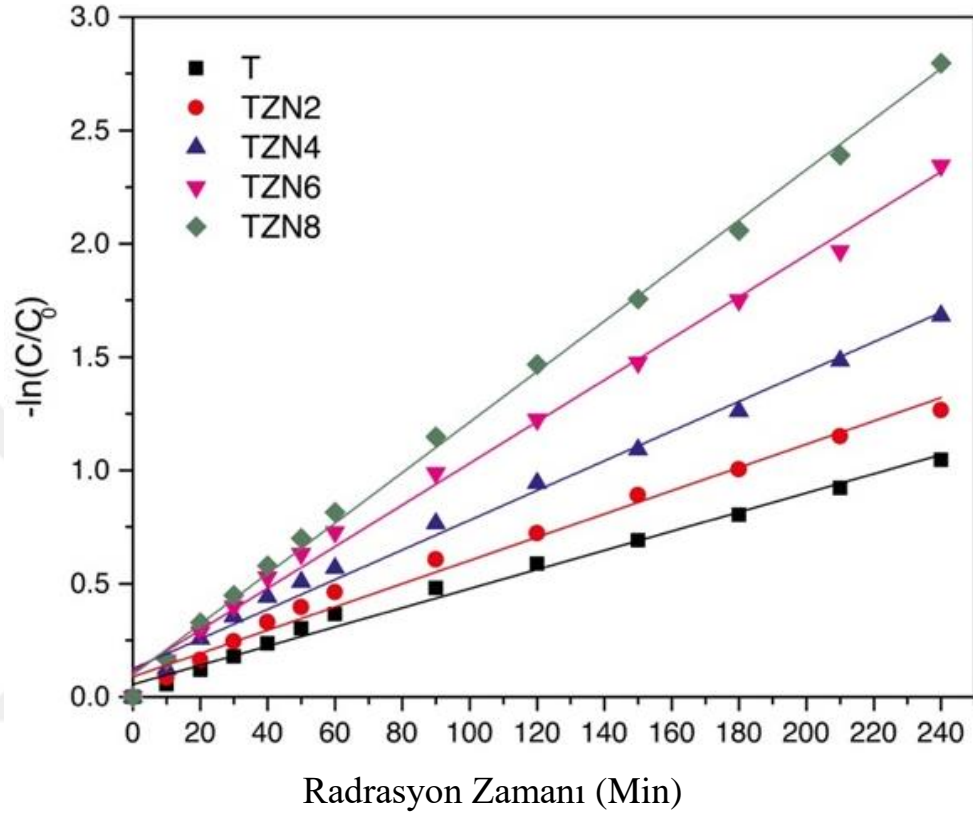
$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1+K C_0} = k_{obs} C_0 \quad \text{veya} \quad r_0 = \frac{k_r K C_{eq}}{1+K C_{eq}} = k_{obs} C_{eq}$$

Burada K Langmuir-Hinshelwood denge sabitini (L/mg), k_r yüzey reaksiyonun iç reaksiyon hız sabitini (mg/l dak.), k_{obs} pseudo birinci derece hız sabitini ve t irradyasyon zamanını (dak) göstermektedir. Reaksiyon Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline uyarsa ve $K C_0$ 1 den çok küçük ise ($K C_0 \ll 1$), bu terim denominatorde ihmal edildikten ve zaman (t) açısından entegre edildikten sonra (Gupta, 2006; Senthilkumaar, 2006; Kumar, 2008; Binaeian, 2016;) ilk denklem aşağıdaki pseudo birinci mertebeye kinetik denkleme dönüşür:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{obs} t$$

RhB boyarmaddesi fotokatalitik degradasyonunun farklı sayıdaki depozisyon döngülerinde tüm TZN filmleri için pseudo birinci-mertebe reaksiyon kinetiğini izlediğini göstermektedir. Reaksiyon kinetikleri için bu trend TiO_2/ZnO kompozit

katalizörünü içeren önceki çalışmalarla iyi uyum göstermektedir (Wang, 2013; Xiao, 2014; Raghavan, 2015; Yang, 2018). Tüm TZN filmlerinin hız sabitleri eğimlerden hesaplanmakta ve buna karşı gelen korelasyon kat sayıları Tablo 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.9. UVA ışığı altında RhB degradasyonunun reaksiyon kinetiği.

Şekil 4.9 ve Tablo 4.1 den anlaşıldığı gibi kimyasal depozisyon döngü sayısının, hız sabitleri ve RhB'nin degradasyon oranı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Tablo 4.1 de verilen verilere göre hız sabiti değerleri ve numunelerin korelasyon kat sayıları, depozisyon döngü sayısının artmasıyla kademeli olarak artmıştır. Ayrıca en elverişli depozisyon döngü sayısı 8 olarak belirlenmiş olup, TZN8 RhB'nin fotokatalitik degradasyonunda üretilen farklı örneklerde büyük bir uygulanabilirlik göstermiştir.

Tablo 4.1. T ve TZN filmlerinin k_{obs} ve R-kare değerleri.

	k_{obs}	R-kare
T	0.0042	0.9893
TZN2	0.0051	0.9855
TZN4	0.0066	0.9882
TZN6	0.0092	0.9944
TZN8	0.0111	0.9971

5. SONUÇLAR

Bu alışmada ZnO nano-pirinçler ile dekore edilmiş TiO₂ nanotüpleri, fotokatalitik aktiviteyi arttırmak amacıyla, ilk kez iki aşamalı elektrokimyasal ve kimyasal banyo depozisyon metodları ile sentezlenmiştir. Boyutları 1 μm x 100 nm olan pirinç Őekli ZnO nanoparçacıkları ardışık kimyasal banyo depozisyon döngüleri (2,4,6 ve 8) ile TNT dizileri üzerinde dekore edilmiş ve FESEM, XRD, XPS ve μ-XRF teknikleriyle karakterize edilmiştir. TiO₂/ZnO nanokompozit filmleri UVA irradyasyonu altında RhB'nin fotodegradasyonu için artırılmış bir fotokatalitik aktivite sergilemiştir. 8 depozisyon döngüsü ile ZnO dekorasyonundan sonra RhB fotodegradasyonu için aktivite ve k_{obs} ; TNT dizisine göre sırasıyla 1.44 ve 2.64 kat artmıştır. Ayrıca TZN filmleri 4 tekrarlı fotodegradasyon döngüsünden sonra ZnO nun fotokorozyonla çözünmesine rağmen iyi bir fotostabilite göstermiştir. Son olarak RhB nin UVC, UVB, UVA ve grlr bölge altında TZN8 zerindeki RhB fotodegradasyonu yüzdesi sırasıyla %100, %44, %22 ve %4 olmuştur.

Basit ve etkin, iki aşamalı bir metodla hazırlanan TiO₂/ZnO nanokompozit filmlerin, boya ve ilişkili toksik materyallerin giderilmesi için efektif bir fotokatalizör olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- A. Rajeswari, S. Vismaiya, A. Pius. (2017) “Preparation, characterization of nano ZnO-blended cellulose acetate-polyurethane membrane for photocatalytic degradation of dyes from water”, *Chemical Engineering Journal*, 313, 928–937.
- A. Safavi, S. Momeni, (2012). “Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocatalyst ” *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 125–131.
- A.K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo. (2006) “Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag+doped TiO₂”, *Dyes and Pigments*, 69, 224–232.
- A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. (1995) “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results” *Chemical Reviews*, 95,735–758.
- Aktürk, C. , (2013). “ ZnO Nano Sistemlerin Sentezlenmesi Ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi İle İncelenmesi ” , Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara, 4-10.
- Arığ, E. , (2010) “Nano Yapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu” , Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-11.
- B. Qiu, Y. Zhou, Y. Ma, X. Yang, W. Sheng, M. Xing, J. Zhang. (2015) “Facile synthesis of the Ti³⁺ self-doped TiO₂-graphene nanosheet composites with enhanced photocatalysis”, *Scientific Reports*, 5, 8591.
- B.B. Çırak, S.M. Karadeniz, T. Kılınç, B. Çağlar, A.E. Ekinci, H. Yelgin, M. Kürekçi, Ç. Çırak, (2017). “Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different voltages”, *Vacuum*.
- C. Hu, X. Hu, L. Wang, J. Qu, A. Wang, (2006). “Visible-light-induced photocatalytic degradation of azodyes in aqueous AgI/ TiO₂ dispersion”, *Environmental Science & Technology*, 40, 7903–7907.
- C.B.D. Marien, T. Cottineau, D. Robert, P. Drogui, (2016). “TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1–6.
- C.S. Bhatt, B. Nagaraj, A.K. Suresh, (2017). “Nanoparticles-shape influenced high-efficient degradation of dyes: Comparative evaluation of nano-cubes vs nano-rods vs nano-spheres”, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 958–965.
- Cremonesi, A. , Bersani, D. Lottici, P.P. , Djaoued, Y. , Brüning, R. (2006). Synthesis

And Structural Characterization Of Mesoporous V₂O₅ Thin Films For Electrochromic Applications, *Thin Solid Films* 3-7.

- Çalışkan, M.D. (2014) “Yeni Nesil İnce Filmler İle Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması” Yayınlanmış Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji Ve Nanotıp Anabilim Dalı*, Ankara, 1-31.
- D.L. Liao, C.A. Badour, B.Q. Liao. (2008) “Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 194, 11–19.
- E. Binaeian, N. Seghatoleslami, M.J. Chaichi, H. Allah Tayebi, (2016). “Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye, Adv.” *Powder Technology*, 27, 1047–1055.
- E. Topkaya, M. Konyar, H.C. Yatmaz, K. Öztürk. (2014) “Pure ZnO and composite ZnO/TiO₂ catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 6–11.
- Esen, B. , (2011). “Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin incelenmesi ” , Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-13.
- F.-X. Xiao, S.-F. Hung, H.B. Tao, J. Miao, H. Bin Yang, B. Liu. (2014) “Spatially branched hierarchical ZnO nanorod-TiO₂ nanotube array heterostructures for versatile photocatalytic and photoelectrocatalytic applications: towards intimate integration of 1D–1D hybrid nanostructures”, *Nanoscale* ,6, 14950–14961.
- G. Bodurov, P. Stefchev, T. Ivanova, K. Gesheva, (2014). Investigation of electrodeposited NiO films as electrochromic material for counter electrodes in “Smart Windows”, *Materials Letters*
- G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío. (2006) “Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 41–51.
- G. Liu, X. Li, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, (2000). “ Photooxidation pathway of sulforhodamine-B. Dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation” *Environmental Science & Technology*, 34 ,3982–3990.
- G. Thennarasu, A. Sivasamy. (2016) “Enhanced visible photocatalytic activity of cotton ball like nano structured Cu doped ZnO for the degradation of organic pollutant”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 412–420.
- Gürmen, S. , Ebin, B. , (2008). "Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1", *Metalurji Dergisi*, No. 150, , ISSN: 1300-4824, 1-37.
- H. An, X. He, J. Li, L. Zhao, C. Chang, S. Zhang, W. Huang, (2015). “ Design, synthesis

of uniform Au nanoparticles modified Fe₂O₃- TiO₂ coaxial nanotubes and their enhanced thermal stability and photocatalytic activity” *New Journal of Chemistry*, 39.

- I. Ali, S.R. Kim, S.P. Kim, J.O. Kim. (2017) “Anodization of bismuth doped TiO₂ nanotubes composite for photocatalytic degradation of phenol in visible light”, *Catalysis Today*, 282, 31–37.
- I. Konstantinou, “T.A.-A.C.B. Environmental, undefined 2004, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations:a review, Elsevier”.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337303005411>
- İçdem, C. ,(2007). “Saf Titanyum Ve Ti₆Al₄V, Ti₆Al₇Nb Alaşımlarının Akışkan Yatak Ortamında Termal Oksidasyonu ” , Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-19.
- J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. ,(2014). “Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials”, *Chemical Reviews*, 114, 9919–9986.
- J. Wang, D. Zhang, J. Deng, S. Chen, (2018) “Fabrication of phosphorus nanostructures/TiO₂ composite photocatalyst with enhancing photodegradation and hydrogen production from water under visible light.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 516 ,215–223.
- K.S. Ranjith, P. Manivel, R.T. Rajendrakumar, T. Uyar. (2017) “Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation: Effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption”, *Chemical Engineering Journal*, 325, 588–600.
- K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha. (2008) “Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study”, *Catalysis Communications*, 9, 82–84.
- Koç, M. ,(2012). “ Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Aliminyum, Antimon Ve Bakır Katkılı Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi ” , Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 11-19.
- L. Roza, K.A.J. Fairuzy, P. Dewanta, A.A. Umar, M.Y.A. Rahman, M.M. Salleh. (2015) “Effect of molar ratio of zinc nitrate: hexamethylenetetramine on the properties of ZnO thin film nanotubes and nanorods and the performance of dye-sensitized solar cell (DSSC)”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 7955–7966.
- L. Wang, X. Fu, Y. Han, E. Chang, H. Wu, H. Wang, K. Li, X. Qi, L. Wang, X. Fu, Y. Han, E. Chang, H. Wu, H. Wang, K. Li, X. Qi, (2013). “Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂ /ZnO Nanocomposites”, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1–6.
- L. Wang, X. Fu, Y. Han, E. Chang, H. Wu, H. Wang, K. Li, X. Qi, (2013). “reparation,

- characterization, and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposites”, *Journal of Nanomaterials*.
- M. Abid, S. Bouattour, A.M. Ferraria, D.S. Conceição, A.P. Carapeto, L.F. Vieira Ferreira, A.M. Botelho do Rego, M.M. Chehimi, M. Rei Vilar, S. Boufi, (2017). “Facile functionalization of cotton with nanostructured silver/titania for visible-light plasmonic photocatalysis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 507, 83–94.
- M. Asiltürk, F. Sayılkan, S. Erdemoğlu, M. Akarsu, H. Sayılkan, M. Erdemoğlu, E. Arpaç. (2006) “Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine” *Journal of Hazardous Materials*, 129, 164–170.
- M. Chen, C. Bao, T. Cun, Q. Huang, (2017). “One-pot synthesis of ZnO/oligoaniline nanocomposites with improved removal of organic dyes in water: Effect of adsorption on photocatalytic degradation”, *Materials Research Bulletin*, 95, 459–467.
- M. Gholami, M. Shirzad-Siboni, M. Farzadkia, J.-K. Yang. (2016) “Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO₂ nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (Bentazon)”, *Desalination and Water Treatment*, 57, 13632–13644.
- M. Janus, A.W. Morawski. (2007) “New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition”, *Applied Catalysis B Environmental*, 75, 118–123.
- M. Rasoulifard, M. Fazli, M. Eskandarian, (2014). “Kinetic study for photocatalytic degradation of Direct Red 23 in UV–LED/nano- TiO₂/S2O8²⁻ process: Dependence of degradation kinetic on operational parameters”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3695–3702.
- M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, (2005). “The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 89–96.
- M.M. Momeni, Y. Ghayeb, (2015). “Visible light-driven photoelectrochemical water splitting on ZnO-TiO₂ heterogeneous nanotube photoanodes”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 45, 557–566.
- Mo, S.D. and Ching W.Y. , (1995) “Electronic and optical properties of Three Phases Of Titanium Dioxide; Rutile, Anatase, Physical Review B” 51, 23-32.
- N. Raghavan, S. Thangavel, G. Venugopal. (2015) “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 321–329.
- N. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hou, X. Zou, G. Chen, (2008). “Synthesis of ZnO/TiO₂ nanotube composite film by a two-step route”, *Materials Lett*, 62, 3691–3693.

- Özgür, U., Alivov, Y. 1., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H., (2005), “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.
- Özkan, İ. , (2006), “Nanoteknolojik Yöntemler İle Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi” , Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 4-25.
- P. Singh, M.C. Vishnu, K.K. Sharma, A. Borthakur, P. Srivastava, D.. Pal, D. Tiwary, P.K. Mishra. (2016) “Photocatalytic degradation of Acid Red dye stuff in the presence of activated carbon- TiO₂ composite and its kinetic enumeration”, *Journal of Water Process Engineering*, 12, 20–31.
- P.-G. Rieger, H.-M. Meier, M. Gerle, U. Vogt, T. Groth, H.-J. Knackmuss. (2002) “Xenobiotics in the environment: Present and future strategies to obviate the problem of biological persistence”, *Journal of Biotechnology*, 94, 101–123.
- R. Das, M. Bhaumik, S. Giri, A. Maity. (2017) “Sonocatalytic rapid degradation of Congo red dye from aqueous solution using magnetic Fe⁰/polyaniline nanofibers”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 600–613.
- R. Liu, H. Ye, X. Xiong, H. Liu. (2010) “Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property”, *Materials Chemistry and Physics*, 121, 432–439.
- R.A. Doong, S.M. Chang, C.W. Tsai, (2013). “Enhanced photoactivity of Cu-deposited titanate nanotubes for removal of bisphenol A”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 48–55.
- S. Dobaradaran, R.N. Nodehi, K. Yaghmaeian, J. Jaafari, M.H. Niari, A.K. Bharti, S. Agarwal, V.K. Gupta, A. Azari, N. Shariatifar, (2018). “Catalytic decomposition of 2-chlorophenol using an ultrasonic-assisted Fe₃O₄ – TiO₂ @MWCNT system: Influence factors, pathway and mechanism study” *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 172–189.
- S. Morkoç Karadeniz, B. Bozkurt Çirak, T. Kiliç, Ç. Çirak, M. İnal, Z. Turgut, A.E. Ekinci, M. Ertuğrul. (2016). “A comparative study on structural and optical properties of ZnO micro-nanorod arrays grown on seed layers using chemical bath deposition and spin coating methods”, *Medziagotyra*, 22.
- S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Gomathi, A. Geetha Maheswari, N. Manonmani,(2006). “Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution”, *Dyes and Pigments*, 69 ,22–30.
- S. Song, Y. Ma, H. Shen, M. Zhang, Z. Zhang (2015) “Removal and recycling of ppm levels of methylene blue from an aqueous solution with graphene oxide”, *RSC Advances*, 5, 27922–27932.
- S. Sood, A. Umar, S. Kumar Mehta, S. Kumar Kansal, (2015). “α-Bi₂O₃ nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol” *Ceram. International*, 41, 3355–3364.

- S.M. Karadeniz, T. Kılınc, B.B. Çırak, T.I. Sakaoğlu, Ç. Çırak, M. Ertuğrul, A.E. Ekinci, (2016). “Structural, morphological and optical properties of well-ordered CdO nanostructures synthesized by easy-economical chemical bath deposition technique, Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy Spectr.” *Anal*, 36
- S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, (2015). “ Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water”, *Journal of Colloid and Interface Science* 450, 34–44.
- Sıcakyüz, Ö. ,(2007). “Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyonu” , Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-23.
- Son Erişim Tarihi: 27.03. 2018.
- Sönmezoğlu, S. , Koç, M, Akın, S. , (2012). “İnce Film Üretim Teknikleri” , *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 1-16.
- Şam, E.D. , Ürgen, M.,Tepehan, F.Z. (2007) “TiO₂ Fotokatalistleri” , *İtü Dergisi /d Mühendislik* , 6(5-6, 81-92), 1-12.
- Şenadım Tüzemen, E. , (2007). “ZnO İnce Filmlerin Eldesi Ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu”, Yayımlanmış Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 22-44.
- T. Yang, J. Peng, Y. Zheng, X. He, Y. Hou, L. Wu, X. Fu. , (2018). “Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO₂ nanocomposites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 223–234.
- T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, (2011). “Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye”, *Chemical Engineering Journal* ,169, 126–134.
- Taktakoğlu, R.,Kavah, H. , (2016). “ Elektro Kimyasal Yöntemle ZnO İnce Film Üretimi Ve Karakterizasyonu”, *Ç.Ü. Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 34(3) , 3-12.
- Tombak, A. , (2012) “ Al: ZnO İnce Filmlerin Optik Ve Elektriksel Özelliklerine Gama Işınlının Etkileri”, Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, 19-25.
- Tozlu, N. , (2011). “ ZnO Tabanlı Yarı İletkenlerde Metal Kontak Özelliklerinin Araştırılması ” ,Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 11-25.
- Tozlu, N. , (2011). “ZnO tabanlı yarı iletkenlerde metal kontak özelliklerinin araştırılması ” , Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 11-15.
- W. Zhang, S. Zhu, Y. Li, F. Wang, (2007). “Photocatalytic Zn-doped TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering”, *Vacuum*, 82, 328–335.

- X. Li, C. Wang, N. Xia, M. Jiang, R. Liu, J. Huang, Q. Li, Z. Luo, L. Liu, W. Xu, D. Fang, (2017). “Novel ZnO-TiO₂ nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application”, *Journal of Molecular Structure*, 1148, 347–355.
- X. Pan, C. Chen, K. Zhu, Z. Fan. (2011) “TiO₂ nanotubes infiltrated with nanoparticles for dye sensitized solar cells.”, *Nanotechnology*, 22, 235402.
- X. Yan, C. Zou, X. Gao, W. Gao, (2012). “ZnO/TiO₂ core–brush nanostructure: processing, microstructure and enhanced photocatalytic activity”, *Journal of Materials Chemistry A*, 22, 5629.
- Y. Alivov, M. Pandikunta, S. Nikishin, Z.Y. Fan. (2009) “The anodization voltage influence on the properties of TiO₂ nanotubes grown by electrochemical oxidation”, *Nanotechnology* 20, 225602.
- Y. Alivov, P. Xuan, Z.Y. Fan. , (2011). “TiO₂ nanotube height effect on the efficiency of dye-sensitized solar cells”, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 7159–7165.
- Y. Alivov, Z.Y. Fan. , (2009). “Efficiency of dye sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes filled with nanoparticles,” *Applied Physics Letters*, 95, 63504.
- Y. Zhang, F. Gao, B. Wanjala, Z. Li, G. Cernigliaro, Z. Gu, (2016). “High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 504–513.
- Yurtsever, S. , Özkan, A.E. , Avcı, B. , Görgün, K. , Çağlar, Y. , İlcan, S. , Çağlar, M. (2014) “ZnO Filmlerinin Mikrodalga Destekli Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi İle Edilmesi, Yapısal Ve Morfolojik Karakterizasyonu”, *20. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Ankara.
- Yurtsever, S. , Özkan, A.E. , Avcı, B. , Görgün, K. , Çağlar, Y. , İlcan, S., Çağlar, M. (2014) “ZnO Filmlerinin Mikrodalga Destekli Kimyasal Banyo Yöntemi İle Elde Edilmesi , Yapısal Ve Morfolojik Karakterizasyonu” .Kongre, *20. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı*, Ankara , 1-5.
- Z. Wang, B. Liu, Z. Xie, Y. Li, Z.Y. Shen, (2016). “Preparation and photocatalytic properties of RuO₂/TiO₂ composite nanotube arrays”, *Ceramics International*, 42, 13664–13669.

EKLER

EK-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Bozkurt Çirak B., Kiliç T., Morkoç Karadeniz S., **Kılıç S.**, Kaymakçı M., Demir Z. (2017) "Nano-Gözenekli TiO₂ İnce Filmlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", *International Conference on Advanced Engineering Technologies*, Bayburt, 1590-1590.



ÖZGEÇMİŞ

Selçuk KILIÇ 09/01/1977 Tarihinde Erzincan'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzincan'da tamamladıktan sonra Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi'nde tezli yüksek lisans eğitimine başladı. 1999 yılından bugüne kadar özel öğretim kurumlarında fizik öğretmenliği yaptı ve halen görevine devam etmektedir.

