

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TiO₂/Ag:ZnO NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Cihan GÖKÇE

Danışman: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

FİZİK
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2020
Her Hakkı Saklıdır.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

"TiO₂/Ag:ZnO Nanokompozit malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi" isimli "Yüksek Lisans" tezini 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. 11/12/2020



Cihan GÖKÇE

ÖZET

Yüksek Lisans

TiO₂/Ag:ZnO NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ.

Cihan GÖKÇE

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

Bu tez çalışmasında TiO₂/Ag:ZnO Nanokompozit malzemeler elde edilmiş olup, bu mühendislik malzemesinin, Rhodamine B boya kullanılarak fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir.

İlk olarak Elektrokimyasal yöntem tekniklerinden olan Anodic Oksidasyon yöntemi ile titanyum üzerine nanotüpler oluşturulmuş ve TiO₂ elde edilmiştir. SEM de görüntüleri incelenmiş ve nanotüpler gözlemlenmiştir. Daha sonra hegzahidrat çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltilere %1, %3, %5, ve %7 oranlarında Gümüş (Ag) katkılanmıştır. Daha sonra Hexamethylenetetramine C₆H₁₂N₄ çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti ile gümüş katkılı hegzahidrat çözeltisi karıştırılarak deney için gerekli asıl çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan TiO₂ malzemeler sırasıyla %1, %3, %5 ve %7 katkılı çözeltiler ile kaplanarak TiO₂/Ag:ZnO mühendislik malzemesi elde edilmiştir.

İnce film analiz yöntemlerinden olan SEM ve XRD incelemeleri yapılmış olup katkılanan gümüş miktarı EDAX analizi ile incelenerek katkılama doğruluğu teyit edilmiştir. Elde edilen bu TiO₂/Ag:ZnO malzemeler hazırlanan bir endüstri boyası olan 2 ppm Rhodamine B boya içerisine konulmuş ve ardından UV ışığa maruz bırakılmıştır. Daha sonra UV Spektrometre cihazı ile ölçümler alınarak bir TiO₂/Ag:ZnO malzemesinin bir endüstri boyası olan rhodamine b boyasını deneysel olarak parçalayarak fotokatalitik performans gösterdiği görülmüştür.

2020, 47 Sayfa

Anahtar Kelimeler: 'Fotodegradasyon', 'fotokataliz', 'nanokompozit'

ABSTRACT

Master

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂/Ag:ZnO NANOCOMPOSITE MATERIALS AND THE INVESTIGATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Cihan GÖKÇE

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

In this study TiO₂/Ag:ZnO nanocomposite materials were obtained and photocatalytic activity of this engineering material was investigated by using Rhodamine B dye.

Firstly, nanotubes on titanium was formed by anodic oxidation method which is one of the electrochemical methods and TiO₂ was obtained. Images were examined in SEM and nanotubes were observed. Then hexahydrate solution was prepared and Silver (Ag) was doped to this solution %1, %3, %5 and %7. After that, hexamethylenetetramine C₆H₁₂N₄ solution was prepared and this solution was mixed with silver doped hexahydrate solution and then was obtained the actual solution required for the experiment. The prepared TiO₂ materials were coated with %1, %3, %5, and %7 added solutions respectively and TiO₂/Ag:ZnO engineering material was obtained.

SEM and XRD examinations, which are thin film analysis methods, were performed and the amount of silver added was examined by EDAX analysis and the doping accuracy was confirmed. The obtained TiO₂/Ag:ZnO materials were put into Rhodamine B dye which is an industrial dye prepared and exposed to UV light. Then, measurements were taken with an UV spectrometer and it was observed that a TiO₂/Ag:ZnO material was experimentally decomposing the Rhodamine B dye which is an industrial dye.

2020, 47 Pages

Keywords: 'Photocatalysis', 'photodegradation', 'nanocomposite'

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca hem hayata dair hem de akademik bilgi ve tecrübelerini bana öğreten, yol gösteren, akademik ahlak ve etik kurallarını öğreten danışmanım Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ hocama en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yine Yüksek Lisans ders aşamasında bilgi birikiminden yararlandığım Dr. Öğr. Üyesi Sibel MORKOÇ KARADENİZ hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca gece gündüz demeden her zaman bilgi aldığımız engin tecrübeleri ile yüksek lisans öğrencilerine ışık tutan ve çalışmalarımızın her aşamasında bizlerle beraber olan değerli hocam Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK hocama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Cihan GÖKÇE

Aralık , 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | vi |
| TABLolar LİSTESİ | viii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 3 |
| 2.1. Yarıiletken Malzemeler | 3 |
| 2.2. Fotokataliz | 4 |
| 2.3. Titanyum Dioksit (TiO ₂) | 6 |
| 2.4. Çinko Oksit (ZnO)..... | 7 |
| 2.5. İnce Film Üretim Ve Analiz Teknikleri | 8 |
| 2.5.1. Sıvı fazda büyütme..... | 8 |
| 2.5.2. Sol-jel yöntemi | 8 |
| 2.5.3. Elektrokimyasal yöntem..... | 9 |
| 2.5.4. Kimyasal banyo biriktirme (CBD)..... | 10 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 112 |
| 3.1. Titanyum (Ti) Malzemelerinin Hazırlanması | 12 |
| 3.2. Ultrasonik Banyo Yüzey Temizlik | 12 |
| 3.3. Anodik Oksidasyon Yöntemi İle (TiO ₂) Filmlerin Üretimi | 14 |
| 3.4. Zincnitate Hexahydrate Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O Çözeltinin Hazırlanması | 19 |
| 3.5. (HMT) Hexamethylenetetramine (C ₆ H ₁₂ N ₄) Çözeltisinin Hazırlanması | 200 |
| 3.6. (AgNO ₃) Katkılı Çözelti Hazırlama Ve Kimyasal Banyo İşlemleri | 22 |
| 3.6.1. %1 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi..... | 23 |
| 3.6.2. %3 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi..... | 24 |
| 3.6.3. %5 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi..... | 25 |
| 3.6.4. %7 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi..... | 26 |
| 3.7. Tavlama | 28 |
| 3.8. Rhodamine B Boya Hazırlanışı..... | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 3.9. Fotokatalitik Aktivite | 300 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI | 32 |
| 4.1. SEM | 32 |
| 4.1.1. (TiO ₂) Malzemenin sem görüntüsü | 32 |
| 4.1.2 (TiO ₂ /Ag:ZnO) Malzemenin sem görüntüleri | 33 |
| 4.1.2.1. (%1) Katkılı (TiO ₂ /Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü..... | 33 |
| 4.1.2.2. (%3) Katkılı (TiO ₂ /Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü..... | 33 |
| 4.1.2.3. (%5) Katkılı (TiO ₂ /Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü..... | 34 |
| 4.1.2.4. (%7)Katkılı (TiO ₂ /Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü..... | 34 |
| 4.2. EDAX | 35 |
| 4.3. XRD | 37 |
| 4.4. UV..... | 37 |
| 5. SONUÇLAR..... | 43 |
| KAYNAKLAR | 44 |
| EKLER..... | 47 |
| EK- 1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar | 47 |
| ÖZGEÇMİŞ | 48 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Yarıiletkenlerin bant yapısı a) iletken, b) yarıiletken ve c) yalıtkan | 3 |
| Şekil 2.2. N-tipi yarıiletkenler..... | 4 |
| Şekil 2.3. P-tipi yarıiletkenler | 4 |
| Şekil 2.4. TiO ₂ 'nin anataz, rutil ve brokit fazı | 6 |
| Şekil 2.5. ZnO kristal yapısı (a)kübik rocksalt (b)kübik blende (c)hegzagonal wurtzite . | 7 |
| Şekil 2.6. İnce film üretim teknikleri..... | 8 |
| Şekil 2.7. Elektrokimyasal yöntemin şematik gösterimi..... | 9 |
| Şekil 3.1. AR-GE laboratuvarı | 12 |
| Şekil 3.2. Deney için kesilmiş titanyum plaka..... | 12 |
| Şekil 3.3. 3 adım işlemde yapılan ultrasonik yüzey temizliği..... | 13 |
| Şekil 3.4. Yüzey temizliği yapılan ultrasonik cihaz..... | 13 |
| Şekil 3.5. Aseton | 13 |
| Şekil 3.6. Propanal | 14 |
| Şekil 3.7. Saf su..... | 14 |
| Şekil 3.8. Saf su hazırlama işlemleri..... | 14 |
| Şekil 3.9. Etilen glikol hazırlama işlemi | 15 |
| Şekil 3.10. Ammonium fluoride tartım işlemi | 15 |
| Şekil 3.11. Elektrokimyasal yöntem düzeneği..... | 16 |
| Şekil 3.12. 0,149 gr Zn eklenme resmi | 20 |
| Şekil 3.13. Deney için kullanılan HMT | 20 |
| Şekil 3.14. 0,280 gr HMT eklenme resmi..... | 21 |
| Şekil 3.15. Hazırlanan Zn ve HMT çözeltileri..... | 21 |
| Şekil 3.16. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı..... | 22 |
| Şekil 3.17. Katkılamada kullanılan Ag(NO ₃) | 22 |
| Şekil 3.18. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı..... | 23 |
| Şekil 3.19. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı..... | 23 |
| Şekil 3.20. Kimyasal banyo ile gümüş kaplam işlemi | 24 |
| Şekil 3.21. TiO ₂ /Ag:ZnO malzemeler..... | 27 |
| Şekil 3.22. Tavlama fırını | 28 |
| Şekil 3.23. Rhodamine B yapısı..... | 28 |
| Şekil 3.24. Rhodamine B | 29 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.25. UV/VIS spektrometre ölçüm cihazı..... | 30 |
| Şekil 3.26. Su ve su C_0 değeri ölçüm şekli | 30 |
| Şekil 3.27. Su ve Rhodamine B C_0 değeri ölçüm şekli..... | 30 |
| Şekil 3.28. UV ışığa maruz bırakma | 31 |
| Şekil 4.1 (TiO_2) Malzemenin SEM görüntüsü | 32 |
| Şekil 4.2. (%1) Katkılı ($TiO_2/Ag:ZnO$) malzemenin SEM görüntüsü..... | 33 |
| Şekil 4.3. (%3) Katkılı ($TiO_2/Ag:ZnO$) malzemenin SEM görüntüsü..... | 33 |
| Şekil 4.4. (%5) Katkılı ($TiO_2/Ag:ZnO$) malzemenin SEM görüntüleri..... | 34 |
| Şekil 4.5. (%7) Katkılı ($TiO_2/Ag:ZnO$) malzemenin SEM görüntüleri..... | 34 |
| Şekil 4.6. %1 kaplı malzeme için EDAX analizi | 35 |
| Şekil 4.7. %3 kaplı malzeme için EDAX analizi | 35 |
| Şekil 4.8. %5 kaplı malzeme için EDAX analizi | 36 |
| Şekil 4.9. %7 kaplı malzeme için EDAX analizi | 36 |
| Şekil 4.10. XRD grafikleri | 37 |
| Şekil 4.11. Rhodamine B fotokataliz % verim grafiği..... | 42 |
| Şekil 4.12. Fotokataliz sonrası renk değişimi | 42 |

TABLolar LİSTESİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Tablo 3.1. Birinci Ti Plakanın Elektrokimyasal işlem veri tablosu | 17 |
| Tablo 3.2. İkinci Ti Plakanın Elektrokimyasal işlem veri tablosu | 17 |
| Tablo 3.3. Üçüncü Ti Plakanın Elektrokimyasal işlem veri tablosu | 18 |
| Tablo 3.4. Dördüncü Ti Plakanın Elektrokimyasal işlem veri tablosu | 18 |
| Tablo 3.5. CBD yöntemi ile 0,0084936 gr %1 Gümüş katkılama veri tablosu | 24 |
| Tablo 3.6. CBD yöntemi ile 0,0254808 gr %3 Gümüş katkılama veri tablosu | 25 |
| Tablo 3.7. CBD yöntemi ile 0,0422468 gr %5 Gümüş katkılama veri tablosu | 26 |
| Tablo 3.8. CBD yöntemi ile 0,5944552 gr %7 Gümüş katkılama veri tablosu | 27 |
| Tablo 4.1. %1 Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorban ve fotokataliz değerleri | 38 |
| Tablo 4.2. %3 Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorban ve fotokataliz değerleri | 39 |
| Tablo 4.3. %5 Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorban ve fotokataliz değerleri | 40 |
| Tablo 4.4. %7 Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorban ve fotokataliz değerleri | 41 |

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|-------------|------------------|
| <i>A</i> | Akım |
| $^{\circ}C$ | Derece Santigrat |
| <i>gr</i> | Gram |
| <i>L</i> | Litre |
| <i>m</i> | Kütle |
| M_A | Molekül Ağırlığı |
| <i>MeV</i> | Megaelekton Volt |
| <i>ml</i> | Mililitre |
| <i>n</i> | Mol |
| <i>t</i> | Zaman |
| <i>V</i> | Volt |
| % | Yüzde |

Kısaltmalar

| | |
|----------------|------------------------------|
| <i>Ag</i> | Gümüş |
| <i>C</i> | Carbon |
| <i>CBD</i> | Chemical Bath Deposition |
| $C_6H_{12}N_4$ | Hegzametilenetetramin |
| <i>Dk</i> | Dakika |
| <i>H</i> | Hidrojen |
| <i>HMT</i> | Hegzametilenetetramin |
| H_2O | Su |
| <i>PPM</i> | Parts Per Million |
| <i>Pt</i> | Platin |
| <i>SEM</i> | Scanning Electron Microscope |
| <i>Ti</i> | Titanyum |
| TiO_2 | Titanyum Di Oksit |
| <i>Zn</i> | Çinko |
| ZnO | Çinko Oksit |
| $Zn(NO_3)_2$ | Çinko Nitrat |
| <i>XRD</i> | X-Ray Diffraction |

1. GİRİŞ

Yaşadığımız dünya gezegenimiz tüm insanların ortak evi gibidir. Hepimiz aynı evde kalır aynı evin imkanlarından faydalanırız. Bu sebeple yaşadığımız gezegenimize zarar vermemeliyiz ve korumalıyız. Bu tez çalışmasında ise doğamızı ve canlı hayatını tehdit eden, ticari faaliyetlerde en çok kullanılan ve atık sularda bulunan, Rhodamine B boyasının, nanokompozit malzemeler ile UV ışığa maruz bırakılarak fotodegradasyonu amaçlanmıştır.

Literatürde yeni nesil nanokompozit malzemelerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi konusunda birçok çalışma yapılmıştır, farklı tekniklerle ince film büyütme çalışmaları yapılmış olup son çalışmalar da TiO_2 malzemesinin fotokatalitik özelliği dikkat çekmektedir. Bu tez çalışmasında, Literatürde olmayan %1,%3,%5 ve %7 Gümüş (Ag) katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ malzemesi üretilmiş olup fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir.

Ti plaklar üzerine anodizasyon yöntemi ile TiO_2 nanotüpler oluşturulmuş, daha sonra üzerine Çinko Oksit (ZnO) nanoyapılar elde edilmiştir, Ardından TiO_2/ZnO malzemelerin fotokatalitik aktivitelerini incelenmiştir. TiO_2 fotoelektroda göre TiO_2/ZnO elektrotun “Methylene Orange” boyasının parçalanmasında daha iyi fotokatalitik performans gösterdiği rapor edilmiştir (Zhang vd.,2008).

ZnO/TiO_2 nanoyapıları sentezlemiş ve fotokatalitik performanslarını karşılaştırılmıştır. Hidrotermal yöntem ile büyütülen ZnO nanoçubuklar üzerine TiO_2 film üreterek fotoelektrot oluşturulmuştur. Çalışmada, bu ZnO/TiO_2 hibrit materyalin solar simülatör altında boya parçalama performansı gözlemlenmiştir (Guo vd.,2011).

TiO_2 üzerine gümüş kaplanan malzemenin fotokatalitik aktivitesinin arttığını rapor edilmiştir (Huang vd.,2011).

Elektrokimyasal yöntemin bir işlemi olana anodizasyon yöntemi ile Ti plaka üzerine TiO_2 nanotüpler oluşturulmuştur. Daha sonra elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile ZnO nanoyapılar elde edilmiştir (Liu vd.,2012).

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ nanoyapılı malzemenin Metilen mavisi boyası kullanılarak fotokatalitik aktivitesi incelenmiş olup sonucunda boya derişim yüzdesi %99 olarak rapor edilmiştir (Erol,2014).

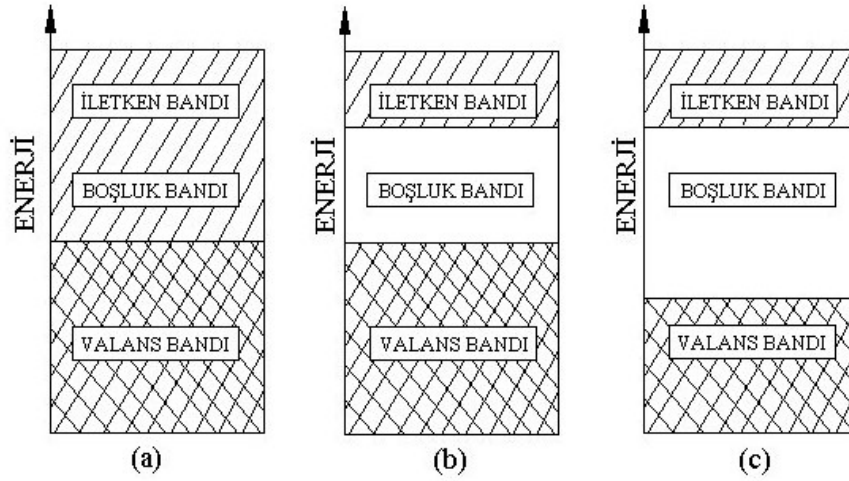
TiO_2 film üreterek hidrotermal yöntem ile ZnO nanoyapılar büyüterek ZnO/TiO_2 malzeme üretilmiştir (Yang vd.,2014).

Elektrokimyasal yöntemlerin bir işlemleri olan anodizasyon ile büyütülen TiO_2 nanotüpler üzerine ZnO yapılar büyütülüp UV ışığa maruz bırakılarak, oluşturulan ZnO/TiO_2 malzemenin, fotoelektrik özellik gösterdiği ortaya koyulmuştur (Guan vd.,2015).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletken Malzemeler

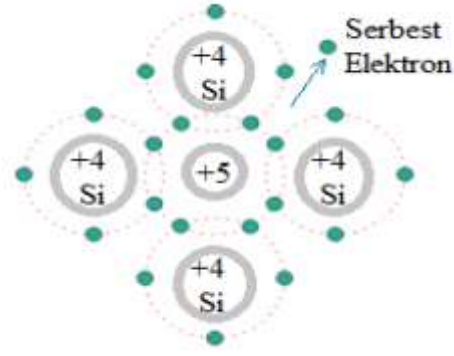
Katı olan maddeler elektriksel iletkenliklerine göre iletken, iletken olmayan (yalıtkan) ve yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Malzemelerin elektrik akımına karşı gösterdikleri direnç malzemenin öz direncidir. Her malzemenin öz direnci farklıdır buda o malzemenin bant aralığı ve elektron yapısıyla alakalıdır. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bant aralıkları iletkenlik ve yalıtkanlık durumunu belirler İletkenlerde bant aralığı olmazken yalıtkan malzemelerde bant aralığı geniştir (Habashyanı, 2017).



Şekil 2.1. Yarıiletkenlerin bant yapısı a) iletken, b) yarıiletken ve c) yalıtkan

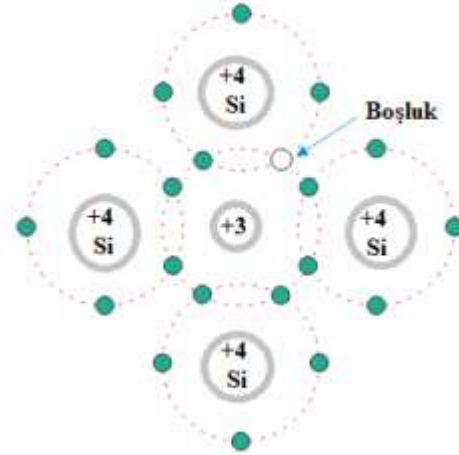
Yarıiletkenler, katkısız (saf) ve katkılı yarıiletkenler olarak ikiye ayrılır. Mutlak sıfır sıcaklığında içerisinde herhangi bir katkı atomunun bulunmadığı yarıiletkenlere saf yarıiletkenler denir. Katkılı yarıiletkenler ise, içerisinde az miktarlarda da olsa yabancı atomlar bulundurulur. Bu katkılı yarıiletkenler katkı atomunun cinsine göre n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler olarak adlandırılırlar.

Periyodik cetvelin 4A grubunda bulunan Silisyum (Si) elementine 5. Grup elementlerden herhangi biri katkılı olduğunda dört kovalent bağ meydana gelir ve bir elektron boşta kalır. Boşta kalan bu elektron element içerisinde serbest halde hareket eder (Şekil 2.2). Bu yarıiletkene elektrik akımı uygulandığında serbest halde hareket eden elektron iletkenliğe katkı sağlar. Bu türde katkılanmış olan yarıiletkenlere n-tipi katkılı yarıiletkenler denir (Öztürk, 2011).



Şekil 2.2. N-tipi yarıiletkenler

Şekil 2.3’de gösterildiği gibi periyodik cetvelin 4A grubunda bulunan Germanyum (Ge) elementine 3. Grup elementlerden herhangi biri katıldığında üç kovalent bağ meydana gelir ve Ge elementinde kalan bir elektron bağ yapacak elektron bulamaz ve elektrona ihtiyaç duyan bir boşluk oluşur. Bu boşluklar pozitif yüklü olarak kabul edilir. Boşlukların olduğu bu tür katkılı yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir (Eden, 2019; Öztürk, 2011).



Şekil 2.3. P-tipi yarıiletkenler

N-tipi yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları elektronlar iken p-tipinde boşluklardır.

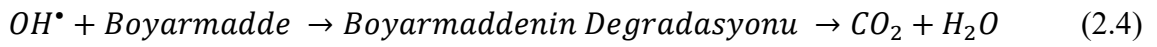
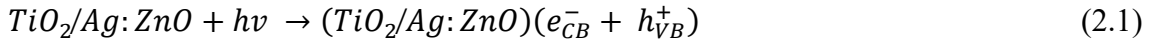
2.2. Fotokataliz

Fotokataliz, ultraviyole (UV) ışığın etkisi altında yüzeyinde güçlü bir oksit tabaka bulunduran yarıiletken malzemelerdir. Bu malzemeler, UV ışığına maruz

bırakıldıklarında fotokataliz ışığı emerek enerjiyi artırır. Bu foton enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür ve yüksek oksidasyon gücü içererek mikrop, küf, kötü koku ve zararlı organik kimyasalları karbondioksit ve suya dönüştürür. Bu teknoloji, yenilenebilir ve kirlilik içermeyen güneş enerjisini kullanarak önemli bir alternatif yöntem sağlar.

Fotokataliz üzerine yapılan araştırmalar boyunca kullanılan yarıiletkenlerden en aktif katalizörün TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 referans alınarak pek çok yarıiletkenlerin verimlilikleri incelenmiş ve çoğunun önemli etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır. İncelenen bu yarıiletkenler arasında verimliliğinin TiO_2 ' ye en yakın olanın ZnO olduğu sonucuna varılmıştır. Bu iki yarıiletkenin bant enerji aralıklarının benzer olması, ekonomik olması ve kolay işlenebiliyor olmaları pek çok alan için olduğu gibi fotokatalizör olarak tercih edilmelerine sebep olmuştur (Konyar, 2011; Alduran, 2019).

Boyarmaddelerin ayrışımı ise, UV ışığı ile malzeme yüzeyinin uyarılması sonucunda elektron boşluk çiftleri meydana gelir ve bu boşluk çiftlerinin OH^\bullet radikallerini oluşturacak biçimde suyu oksitler. Meydana getirilen OH^\bullet radikalleri, yüksek kararlılıklı organik kirletici olan boyar maddeleri oksitleyerek H_2O ve CO_2 gibi ürünlere dönüştüren güçlü yükseltgenlerdir ve aşağıdaki reaksiyon eşitlikleri ile ifade edilir.



$TiO_2/Ag:ZnO$; Deney için hazırladığımız fotokatalizör özelliği gösteren katkı yarı iletken metal oksitleri, hv ; UV ışık enerjisini, e_{CB} ; iletkenlik bandı elektronunu, h_{VB}^+ ; değerlik bandını, OH^\bullet ise hidrosil radikalini ifade etmektedir. Boyar madde olarak rhodamine-b azo boyası kullanılmıştır. Boyarmaddenin kimyasal formülü $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ olup boyarmaddenin içinde oksijen ve hidrojen tükeninceye kadar bu reaksiyon devam eder. Aslında burada fotokataliz iki aşamada gerçekleşir birincisi boyarmaddenin elektronlarının malzemede oluşan holleri elektron boşluklarını doldurmasıyla, ikinci

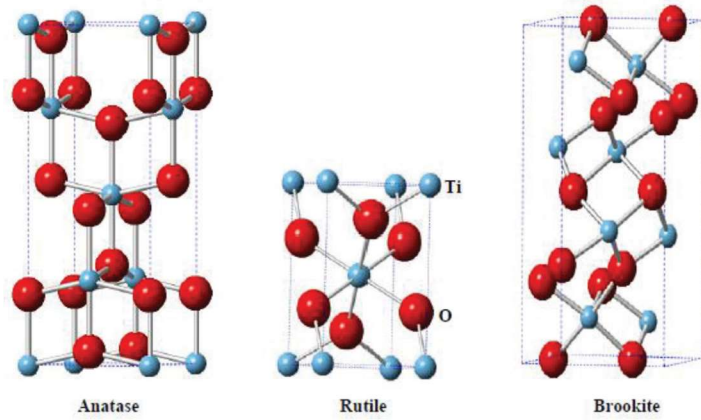
aşama ise malzeme içerisinde bant geçişleri sonucunda oluşan foton enerjisinin boyada parçalanmaya sebebiyet vermesiyle oluşmaktadır.

2.3. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Titanyum ve alaşımları yoğunluğu düşük, mukavemet değeri yüksek ve güçlü korozyon direnci özellikler içeren mühendislik malzemesidir. Sanayide titanyum hafif olmasından dolayı uçak ve uzay mühendislik alanında kullanılırken, güçlü korozyon direnci ile de kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca biyoyumluluğu ile diş hekimliğince kullanılan mühendislik malzemesi olmaya başlanmıştır (Tanrıöver ve Taşçı,1997).

Titanyum içerdiği (C: Karbon),(H: Hidrojen),(Fe: Demir),(N: Azot) ve (O: Oksijen) miktarına göre sınıflandırılır (Boyer vd,1994).

Titanyum dioksit; anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı faza sahiptir. Bu fazlara sahip kristal yapılar Şekil 2.4’de gösterilmiştir. En yaygın fazlar; anataz (3.2 eV 387 nm) ve brokit (3.0 eV 413nm)’dir. TiO_2 ’nin anataz fazı rutil fazından daha toksit olmakla birlikte moleküller küçüldüğünde ve yüzey alanı artırıldığında rutil faz anataz fazdan daha fazla zararlı hale gelir. Yüzey alanındaki artış, TiO_2 nanoparçacıkları UV ışınına daha kolay absorbe edebilir hale getirir ve böylelikle fotokatalitik aktivitesi arttırılmış olur. TiO_2 ’nin anataz fazı diğer fazlarından daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bu nedenle anataz fazına sahip titanyum dioksit, endüstride en çok kullanılan fotokatalisttir (Alduran,2019).

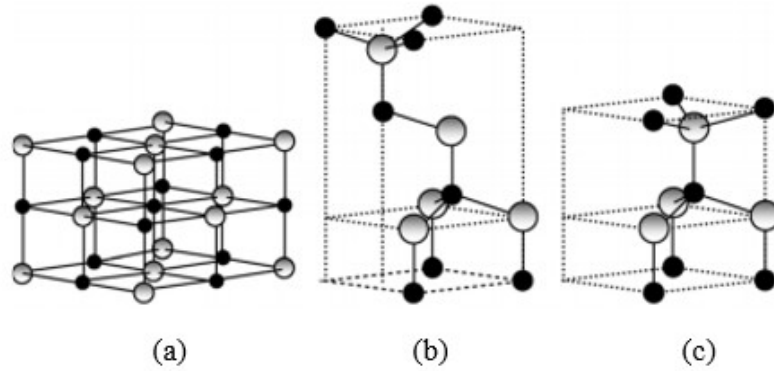


Şekil 2.4. TiO_2 ’nin anataz, rutil ve brokit fazı

2.4. Çinko Oksit (ZnO)

ZnO; II-VI grubu bileşiklerinden oluşan bir yarıiletkenidir ve yüksek geçirgenlik, akustik özellik, öz direncinin $10^{-3} \Omega\text{cm}$ ve $10^5 \Omega\text{cm}$ arasında kontrol edilebilirliği ve yüksek elektrokimyasal dengeye sahip olması onu teknolojik uygulamalarda oldukça önemli bir noktaya taşımıştır.

ZnO normal şartlar altında iletim bant aralığında ve 60 MeV bağlanma enerjisine sahiptir. Ergime noktası 1975°C , atom ağırlığı 81.408 g/mol hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Çinko oksit, yapısında oksijen atomları bulduran hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahip yarıiletkenidir. ZnO'e ait kristal yapılar; kübik kaya tuzu, kübik çinko sülfid ve hegzagonal wurtzite dir ve bu yapılar Şekil 2.5'de gösterilmiştir (Eden,2019).



Şekil 2.5. ZnO kristal yapısı (a)kübik rocksalt (b)kübik blende (c)hegzagonal wurtzite

ZnO, seramik uygulamalarda, kimyasal sensör uygulamalarında, fotovoltaik uygulamalarda ve akustik cihazların yüzeyindeki piezoelektrik filmler gibi çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalara sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılacak olan çinkooksiti hidrotermal yöntem, elektron demeti buharlaştırması, kimyasal buhar biriktirme, spin kaplama ve elektrokimyasal büyütme gibi yöntemler kullanılarak büyütme mümkündür (Güney,2006).

Çinko Oksit ince filmler ZnO moleküler ışın demeti ile büyütme (MBE), kimyasal buhar biriktirme (CVD), elektrokimyasal yöntem, spin kaplama, sputter, lazer biriktirme yöntemi ile kaplama (PLD) yöntemleri ile büyütülür. Bu tez çalışmasında ZnO kaplama için altık olarak Ti plakalar üzerine TiO_2 nanotüpler elde edilerek kullanılmıştır.

2.5. İnce Film Üretim ve Analiz Teknikleri

İnsanoğlu var olduğundan beri hep arayış içerisinde olmuş, yaşamını kolaylaştırmak için bir şeyler keşfetmiş ve onu hep geliştirmiştir. Şuan günümüzde ise tüm dünyada dikkatleri üzerine çeken bir çalışma alanı var ki bu da nanoteknolojidir. Nanoteknoloji ile kurşun geçirmeyen elbise, kir tutmayan boya, tekstil atıklarında bulunan zararlı boyaları yok eden mühendislik harikası fotokatalitik malzemeler ve kanser hücrelerini bulup yok eden nanorobotlar, gibi çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 2.6. İnce film üretim teknikleri

Nanoteknolojinin çalışma alanlarından biri olan ve elektronik aygıt teknolojisinin temelini oluşturan ince film üretimi katı fazda, sıvı fazda ve buhar fazda olarak üretilmektedir (Şekil 2.6.).

2.5.1. Sıvı fazda büyüme

İnce filmler sıvı fazda; sol-jel, elektrokimyasal ve kimyasal banyo yöntemleri kullanılarak elde edilirler.

2.5.2. Sol-jel yöntemi

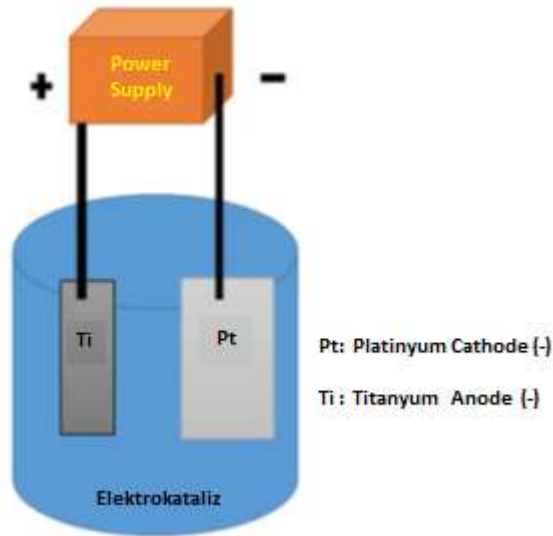
Bu yöntem, başlangıçta kullanılan solüsyondan (sol) katı faza (jel) geçiş vardır ve ismini buradan alır. Solüsyonda, moleküller arasındaki Van der Waals ve elektriksel itme

kuvvetlerinin yerçekimi kuvvetinde büyük olmasından dolayı solüsyonu oluşturan katı maddeler yerçekiminden etkilenmez ve çökme olmaz.

Bu yöntemde kullanılan malzemelerin ve aletlerin basit olması, kullanım kolaylığı ve ekonomik açıdan en büyük avantajı sağlamaktadır. Sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen filmler saftır ve film kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır. Bu avantajlara sahip filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmazlar. Bu yöntemin en büyük avantajı ise, filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır ve çok katlı kaplama yapmak mümkündür (Öztürk,2011).

2.5.3. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem elektroliz biriktirme olarak da bilinir. Bu teknik ile ince film kaplama işlemleri metal veya metal olmayan altlıklar üzerinde biriktirilmesi esasına dayanır. Geniş yüzeylerin kaplanması ve istenilen şekillerdeki yüzeylerin kaplanması bu tekniğin en çok kullanılma sebeplerindendir. Elektrokimyasal biriktirme tekniği ile yapılan ince filmlerin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır, bu parametrelerin değişikliği film kalınlığını etkilemektedir. Elektrokimyasal yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Elektrokimyasal yöntemin şematik gösterimi

Elektrokimyasal yöntem ile kaplamayı etkileyen parametreler

- Elektrolite katkılanan madde cinsi ve miktarı – Depozisyon potansiyeli
- Çözelti Ph değeri
- Akım yoğunluğu
- Elektrolit sıcaklığı
- Çözelti içinde bulunan kimyasallar (Sönmezoğlu vd, 2012).

Elektrokimyasal kaplama yöntemi; düşük sıcaklıklarda kaplama, taban malzeme yüzeyinin tercihe göre seçilebiliyor olması, kontrol edilebilir film kalınlığı, düşük potansiyel ve düşük maliyet gibi avantajlara sahip olduğu için en çok tercih edilen kaplama tekniklerindedir (Güney,2006).

2.5.4. Kimyasal banyo biriktirme (CBD)

Kimyasal banyo yöntemi, Chemical bath deposition (CBD) tekniği çok yaygın kaplama teknikleridir. Bu sistem ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı, manyetik balık ve bir sıcaklık ölçerden oluşmaktadır. Teknikte önemli olan solüsyonun istenilen uygun sıcaklık şartlarında hazırlanabilmesidir.

Kimyasal banyo biriktirme metodu iyonların reaksiyonlarının yavaşlatılması temeline dayanır, temizlenmiş alt tabanlar çözelti içerisine belirli zaman aralıklarla daldırma yapılarak yüzeyde bir ince tabaka oluşturulmaktadır. İnce film oluşturma teknikleri arasında kimyasal banyo tekniği (CBD) oldukça basit ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntemde kaplanan filmlerin kalitesini ve filmin alınlığını etki eden parametreler

- Çözeltinin Ph değeri
- Sıcaklığı ve reaksiyon zamanı
- Çözücü konsantrasyonu
- Katalizörün yapısı
- Katalizörün konsantrasyonu
- Tavlama sıcaklığı
- Tavlama süresi
- Bu tekniğin diğer tekniklerden ayıran farklılıkları
- Düşük altlık sıcaklığında olması

- Atmosfer basıncında olabilmesi
- Özel ve pahalı deney ekipmanları gerektirmez
- Kolay taşınabilir
- Hızlı ve basit bir uygulamadır
- Geniş ve şekilsiz yüzeyler kaplanabilir (Sönmezoğlu vd,2012).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında ince film üretim çalışmaları Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü AR-GE Laboratuvarı kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. AR-GE Laboratuvarı

3.1. Titanyum (Ti) Malzemelerinin Hazırlanması

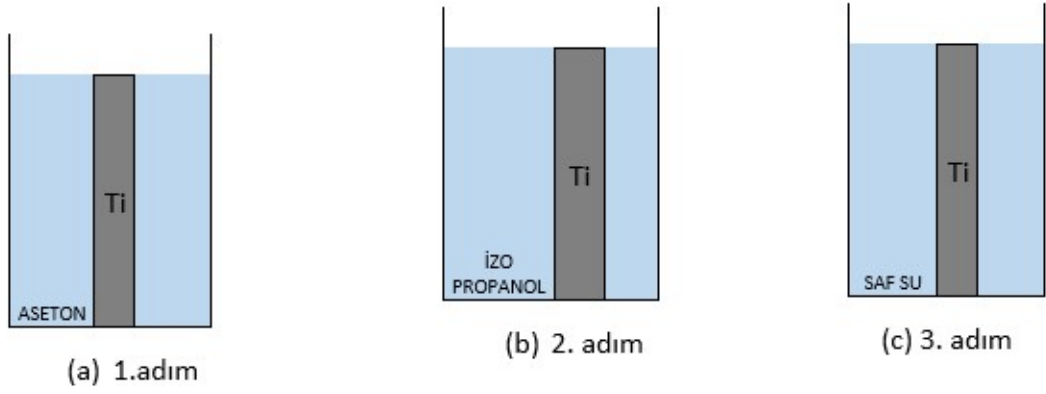
Bu tez çalışmasında 5 tanesi deney için, 5 tanesi de yedek olmak üzere toplam 10 adet Titanyum plaka hazırlandı. Numune analiz kısmında Taramalı Elektron Mikroskopuna sığması da düşünülerek her bir numune 4 cm / 0.9 cm boyutlarında kesildi (Şekil 3.2.).



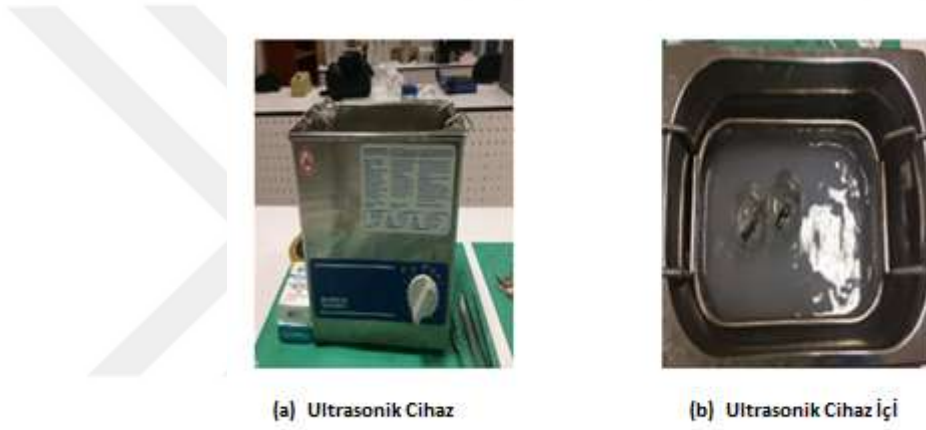
Şekil 3.2. Deney için kesilmiş titanyum plaka

3.2. Ultrasonik Banyo Yüzey Temizlik

Deney için kullanılacak toplam 10 adet olan Ti plakaların yüzeyi yapılacak olan deneyin sağlıklı olabilmesi ve titanyum plakaların yüzeyinde kimyasal tortu kalmaması için sürekli ultrasonik dalga boyu oluşturan ve bu dalga boylarını tüm yüzeye yayabilen bir ultrasonik banyo ile 3 adımda yüzey temizlikleri yapılmıştır. Her bir adım 2 kere 15 dakika toplam 30 dakika da gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. 3 adım işlem de yapılan ultrasonik yüzey temizliği



Şekil 3.4. Yüzey temizliği yapan ultrasonik cihaz

Şekil 3.3'de gösterildiği gibi 3 adım işlem de yapılan ultrasonik yüzey temizliğinin laboratuvar görüntüsü Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Birinci adımında bir Ti plaka bir beher içine Şekil 3.5'de gösterilen aseton konularak 15 dk ultrasonik banyoya koyuldu sonra aynı işlem 15 dk süre ile tekrar yapıldı. Toplam 30 dk aseton ile temizlik yapıldı.



Şekil 3.5. Aseton

İkinci adımda aynı Ti plaka bir beher içine Şekil 3.6’da gösterilen propanal konularak 15 dk ultrasonik banyoya koyuldu sonra aynı işlem 15 dk süre ile tekrar yapıldı. Toplam 30 dk propanal ile temizlik yapıldı.



Şekil 3.6. Propanal

Üçüncü adımda aynı Ti plaka başka bir beher içine Şekil 3.7’de saf su konularak 15 dk ultrasonik banyoya koyuldu sonra aynı işlem 15 dk süre ile tekrar yapıldı. Toplam 30 dk saf su ile temizlik yapıldı.



Şekil 3.7. Saf su

3.3. Anodik Oksidasyon Yöntemi İle (TiO₂) Filmlerin Üretimi

Birinci adımda bir beher alındı sırasıyla saf su-aseton-saf su ile yıkandıktan sonra fırında kurutuldu böylece deneyde kullanılacak olan beher temizliği de yapılmış olundu. Daha sonra beherin içerisine 5 ml saf su eklendi (Şekil 3.8).



(a) Kurutma fırını

(b) Hazırlanan saf su

Şekil 3.8. Saf su hazırlama işlemleri

İkinci adımda 100 ml'lik beher sırasıyla saf su-aseton-saf su ile yıkandıktan sonra fırında kurularak yüzey temizliği yapıldı. Yüzey temizliği yapıldıktan sonra içerisine 85 ml etilen glikol koyuldu (Şekil 3.9).



(a) 100 ml beher



(b) Etilen glikol

Şekil 3.9. Etilen glikol hazırlama işlemleri

Üçüncü adımda ise hassas terazi önce sıfırlandı tartı kabı konulduktan sonra tekrar sıfırlandı ve 0,4 gr ammonium fluoride tartıldı (Şekil 3.10).



(a) Ammonium Fluoride



(b) Hassas Terazi

Şekil 3.10. Ammonium fluoride tartım işlemi

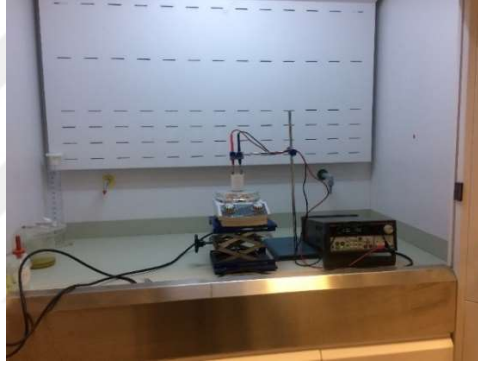
Bu üç adımda hazırlanan Saf su, Ethylene glycol ve Ammonium Fluoride bir teflon kaba döküldü, daha sonra karışımın bulunduğu teflon kap bir manyetik karıştırıcının üzerine konuldu, teflon kap içine küçük teflon parça (manyetik karıştırıcı) bırakılarak oda

sıcaklığında 750 rpm hızda ve 45 dakika boyunca karıştırılması sağlandı. 45 dk sonunda karışımın içinde hiçbir parçacık olmadığı homojen karışım olduğu gözlemlendi.

Anodik oksidasyon işlemi Titanyumun korozyon ve mukavemet direnci gibi özelliklerini artırmaya yönelik bir modifikasyon tekniğidir ve bu yöntem bir elektrokimyasal işlemdir. Sonucunda yüzeyde homojen nanotüp yapısı oluşturuldu.

Kaplamanın fiziksel özelliklerini etkileyen faktörler

- Voltaj (Pürüzsüzlüğü etkiler)
- Çözelti çeşidi (azlığı çokluğu iletkenliği etkiler)
- Molarite



Şekil 3.11. Elektrokimyasal yöntem düzeneği

Titanyum plaka, teflon kap içine koyuldu, bir güç kaynağının katot (-) ucuna bağlandı ve Platin de teflon kap içine Titanyuma paralel olacak şekilde yerleştirildi uç kısmı da anot (+) uca bağlandı, deney düzeneği Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Güç kaynağının voltaj göstergesi bir bir artırılarak 30 V getirildi ve sabitlendi.

Bir numune için toplam 3 saat süren oksidasyon işleminin ardından oluşan Ti plaka etanol ile dolu bir beherinin içine konularak 45 saniye boyunca ultrasonik banyoda tutulması sağlandı daha sonra da 2 dk fırında kurutularak ilk TiO₂ plakamız hazırlanmış oldu.

Titanyum plaka ve platin de teflon kaptan çıkarıldı, aseton ile 5dk ultrasonik banyo edildikten sonra tekrar karışım dolu teflon kaba konularak sonraki numune için hazır hale getirildi. Birinci TiO₂ için akım değerleri 15 dk ara ile kayıt altına alındı (Tablo 3.1). İkinci TiO₂ için akım değerleri 15 dk ara ile kayıt altına alındı (Tablo 3.2).

Tablo 3.1. Birinci Ti plakanın elektrokimyasal işlem veri tablosu

| Zaman (dk) | Volt (V) | Akım (A) |
|------------|----------|----------|
| 0 | 30 | 0,0030 |
| 15 | 30 | 0,0096 |
| 30 | 30 | 0,0075 |
| 45 | 30 | 0,0061 |
| 60 | 30 | 0,0055 |
| 75 | 30 | 0,0052 |
| 90 | 30 | 0,0050 |
| 120 | 30 | 0,0047 |
| 135 | 30 | 0,0046 |
| 150 | 30 | 0,0046 |
| 165 | 30 | 0,0046 |
| 180 | 30 | 0,0045 |

Birinci TiO₂ için akım değerleri 15 dk ara ile kayıt altına alındı (Tablo 3.1). İkinci TiO₂ için akım değerleri 15 dk ara ile kayıt altına alındı (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. İkinci Ti plakanın elektrokimyasal işlem veri tablosu

| Zaman (dk) | Volt (V) | Akım (A) |
|------------|----------|----------|
| 0 | 30 | 0,0156 |
| 15 | 30 | 0,0099 |
| 30 | 30 | 0,0076 |
| 45 | 30 | 0,0057 |
| 60 | 30 | 0,0050 |
| 75 | 30 | 0,0049 |
| 90 | 30 | 0,0048 |
| 120 | 30 | 0,0045 |
| 135 | 30 | 0,0047 |
| 150 | 30 | 0,0044 |
| 165 | 30 | 0,0043 |
| 180 | 30 | 0,0043 |

Tablo 3.3. Üçüncü Ti Plakanın Elektrokimyasal işlem veri tablosu

| Zaman (dk) | Volt (V) | Akım (A) |
|------------|----------|----------|
| 0 | 30 | 0,0067 |
| 15 | 30 | 0,0079 |
| 30 | 30 | 0,0071 |
| 45 | 30 | 0,0057 |
| 60 | 30 | 0,0050 |
| 75 | 30 | 0,0048 |
| 90 | 30 | 0,0047 |
| 120 | 30 | 0,0045 |
| 135 | 30 | 0,0045 |
| 150 | 30 | 0,0045 |
| 165 | 30 | 0,0045 |
| 180 | 30 | 0,0044 |

Üçüncü TiO₂ için akım değerleri 15 dk ara ile kayıt altına alındı (Tablo 3.3). Dördüncü TiO₂ için akım değerleri 15 dk ara ile kayıt altına alındı (Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Dördüncü Ti Plakanın Elektrokimyasal işlem veri tablosu

| Zaman (dk) | Volt (V) | Akım (A) |
|------------|----------|----------|
| 0 | 30 | 0,0011 |
| 15 | 30 | 0,0083 |
| 30 | 30 | 0,0090 |
| 45 | 30 | 0,0069 |
| 60 | 30 | 0,0057 |
| 75 | 30 | 0,0050 |
| 90 | 30 | 0,0048 |
| 120 | 30 | 0,0044 |
| 135 | 30 | 0,0043 |
| 150 | 30 | 0,0043 |
| 165 | 30 | 0,0043 |
| 180 | 30 | 0,0042 |

3.4. Zincnitrate Hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Çözeltinin Hazırlanması

İlk önce 20ml de 0,025 molar hegzahidrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sulu çözeltisi hazırlamak için kaç gram $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ gereklidir bu aşağıdaki işlemler yapılarak hesaplandı.

$$\text{Hekzahidrat kimyasal formülü} = Zn(NO_3)_2 + 6H_2O \quad (3.1)$$

$$Zn = 65,38 \text{ gr/mol} \quad (3.2)$$

$$N = 14,007 \text{ gr/mol} \quad (3.3)$$

$$O = 15,999 \text{ gr/mol} \quad (3.4)$$

$$H = 1,00794 \text{ gr/mol} \quad (3.5)$$

$$Ma = Zn(NO_3)_2 + 6H_2O \quad (3.6)$$

$$Ma = 65,38 \text{ gr/mol} + [14,007 \text{ gr/mol} + 3(3,15999 \text{ gr/mol})] + [6x(1,00794 \text{ gr/mol})x2 + 15,999 \text{ gr/mol}]$$

$$Ma = 297,49 \text{ gr/mol}$$

Molarite formülünden 20ml' de 0,025 molar Hekzahidrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinin kaç mol olduğu bulundu.

$$\text{Molarite}(M) = \frac{\text{Çözünen Madde Mol Miktarı } (n)}{\text{Çözeltinin Hacmi } (V)} \quad (3.7)$$

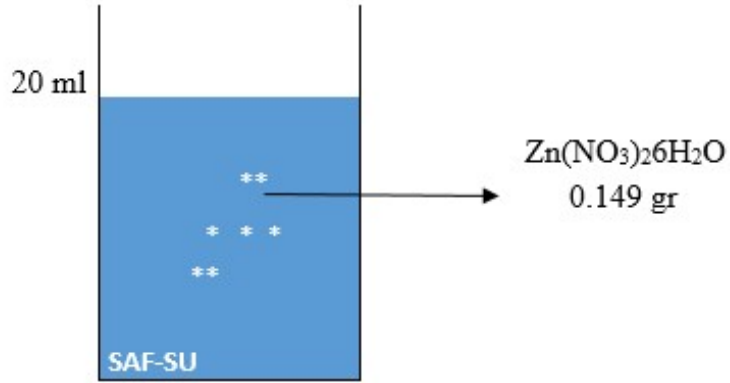
$$V = 20 \text{ ml} = 0,02 \text{ L} \quad (3.8)$$

$$n = (0,025 \text{ M})x(0,02\text{L}) = 0,0005 \text{ mol} \quad (3.9)$$

$$m = n \times Ma = (0,0005 \text{ mol})x (297,49 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})$$

$$m = 0,149 \text{ gr}$$

Bir beher kap içerisine 20 ml de-iyonize su doldurulduktan sonra bu kap içerisine hassas terazi kullanarak yukarıda hesaplanan 0,149 gr Zincnitrate hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ eklendi (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. 0,149 gr Zn eklenme resmi

3.5. (HMT) Hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$) Çözeltisinin Hazırlanması

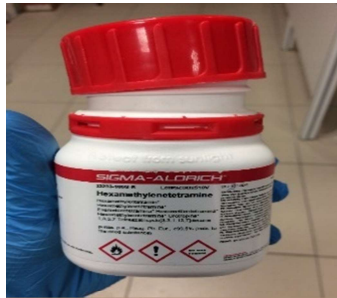
20 ml' de 0,100 molar Şekil 3.13'de gösterilen Hexamethylenetetramine $C_6H_{12}N_4$ çözeltisi hazırlamak için kaç gram $C_6H_{12}N_4$ gereklidir, bu aşağıdaki işlemler yapılarak hesaplandı.

$$(C : 12,0107 \text{ gr/mol}) \quad (H: 1,00794 \text{ g/mol}) \quad (N : 14,007 \text{ g/mol})$$

$$M_A = C_6H_{12}N_4 \quad (3.10)$$

$$M_a = 6x(12,0107 \text{ gr/mol}) + 12x(1,00794 \text{ gr/mol}) + 4x(14,007 \text{ gr/mol})$$

$$M_a = 140,18748 \text{ gr/mol}$$



Şekil 3.13. Deney için kullanılan HMT

Molarite formülünden 20 ml de 0,100 molar Hexamethylenetetramine $C_6H_{12}N_4$ çözeltisinin kaç mol olduğu aşağıdaki işlemler yapılarak hesaplandı.

$$\text{Molarite}(M) = \frac{\text{Çözünen Madde Mol Miktarı } (n)}{\text{Çözeltinin Hacmi } (V)} \quad (3.11)$$

$$A = \pi r^2 \quad (3.12)$$

$$V = 20 \text{ ml} = 0,02 \text{ L}$$

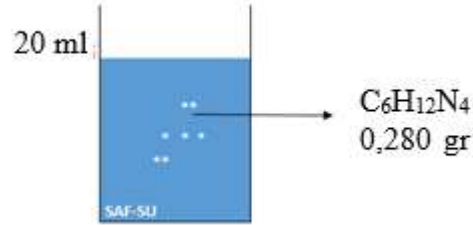
$$n = (0,100 \text{ M}) \times (0,02 \text{ L})$$

$$n = 0,002 \text{ mol}$$

$$m = (0,002 \text{ mol}) \times (140,18748 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})$$

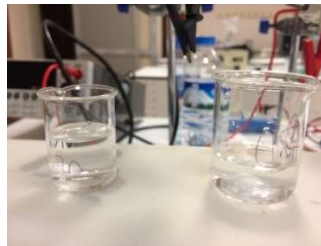
$$m = 0,280 \text{ gr}$$

Bir beher kap içerisine 20 ml de-iyonize su doldurulduktan sonra bu kap içerisine hassas terazi de kullanılarak yukarıda hesaplanan 0,280 gr Hexamethylenetetramine $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ eklendi (Şekil 3.14).



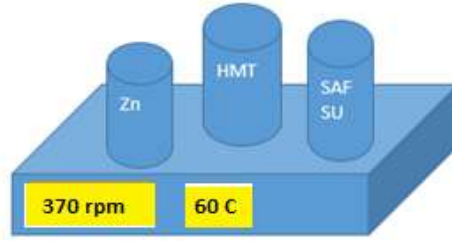
Şekil 3.14. 0,280 gr HMT eklenme resmi

Bu iki beher bir manyetik karıştırıcı üzerine konuldu 750 rpm hızda 20 dk karıştırıldı. Burada karıştırmanın amacı eklenen parçacıkların homojen olarak dağılmasını sağlamak içindir. İlgili deney düzeneği Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Hazırlanan Zn ve HMT çözeltileri

Daha sonra 50 ml saf su dolu bir beher daha alındı alttan ısıtmalı bir manyetik karıştırıcı üzerine bu 3 karışım kabı konuldu (Şekil 3.16).



Şekil. 3.16. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

3.6. (AgNO₃) Katkılı Çözelti Hazırlama Ve Kimyasal Banyo İşlemleri

Gümüş oranları %1,%3,%5,%7 olacak şekilde Ag:ZnO çözeltileri hazırlandı.

TiO₂Ag:ZnO oranlar ile kaplama Ag:ZnO sıcaklık ölçer probu Hekzahidrat (HMT) çözeltinin içine daldırdık sıcaklık 60°C olduğu zaman Hekzahidrat içerisine 0,0085 gr Gümüş (Ag) eklendi. 6

(Ag : 65,38 gr/mol) (N : 14,007 g/mol) (O: 15,999 g/mol)

$$M_A = AgNO_3 \quad (3.13)$$

$$M_A = 107,8682 \frac{gr}{mol} + \left(14,007 \frac{gr}{mol}\right) + 3x\left(15,999 \frac{gr}{mol}\right)$$

$$M_A = 169,8722 \text{ gr/mol}$$

Katkılamada hesaplamaların yapılabilmesi için gümüşün molekül ağırlığını 169,8722 gr/mol olarak bulunmuştur. Katkılamada kullanılan gümüş Şekil 3.17’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Katkılamada kullanılan Ag(NO₃)

3.6.1.%1 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi

20 ml 0,025 molar $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltinin 0,005 mol olduğunu yukarıda bulmuştuk.

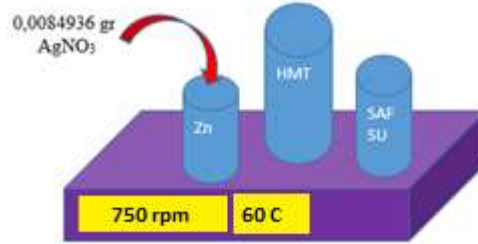
0,005 mol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltinin %1' i de 0,00005 mol dür.

1 mol ($AgNO_3$) 169,8722 gr ise

0,00005 mol ($AgNO_3$) ----- kaç gram?

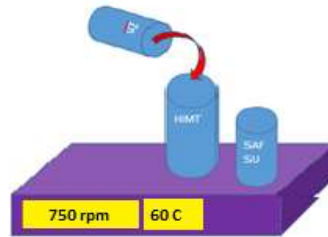
$$X = 0,0084936 \text{ gr}$$

Bu değeri bulduktan sonra bir sıcaklık ölçer prob ile $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinin sıcaklığı $60^\circ C$ olduğunu ölçtüğümüz anda $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltinin içerisine 0,0084936 gram $AgNO_3$ döktük ve homojen karışması sağlandı (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı

Daha sonra ısıtıcıli manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisini HMT çözeltisinin içerisine boşaltıldı (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı

Hazırlamış olduğumuz TiO_2 , HMT +Zn Karışımının içine daldırıldı 15 dk bekletildikten sonra çıkarılarak yanındaki aynı sıcaklıkta bulunan saf su ya daldırıldı ardından fırında bir dakika kadar kurutuldu ve tekrar çözeltinin içerisine daldırılarak kaplanma sağlandı. Bu 15 dakikalık işlem tam 8 kez tekrar edildi işlem saat aralıkları ile CBD yöntemi kullanılarak 0,0084936 gr %1 gümüş katkılama veri bilgisi Tablo 3.5’de gösterilmiştir. Kimyasal banyo yöntemi ile yapılan gümüş kaplama görseli Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Kimyasal banyo ile gümüş kaplam işlemi

Tablo 3.5. CBD yöntemi ile 0,0084936 gr %1 gümüş katkılama veri tablosu

| Sıra no | Saat aralıkları | İşlem süresi (dk) |
|---------|-----------------|-------------------|
| 1 | 16:07 – 16:22 | 15 |
| 2 | 16:26 – 16:41 | 15 |
| 3 | 16:46 – 17:01 | 15 |
| 4 | 17:06 – 17:21 | 15 |
| 5 | 17:26 – 17:41 | 15 |
| 6 | 17:47 – 18:02 | 15 |
| 7 | 18:05 – 18:20 | 15 |
| 8 | 18:23 – 18:38 | 15 |

3.6.2. %3 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi

0,005 mol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltinin %3’ i de 0,00015 mol dür. O halde;

1 mol ($AgNO_3$) 169,8722 gr ise

0,00015 mol ($AgNO_3$) ----- kaç gram?

$$X = 0,0254808 \text{ gr}$$

0,00015 mol (AgNO₃) bileşiminin 0,0254808 gram olduğu bulunduktan sonra bir sıcaklık ölçer prob ile Zn(NO₃)₂·6H₂O çözeltisinin sıcaklığı 60°C olduğunu ölçüldüğü anda Zn(NO₃)₂·6H₂O çözeltinin içerisine 0,0254808 gr AgNO₃ döktük ve homojen karışması sağlandı.

Daha sonra hazırlanmış olan başka bir TiO₂ malzemesi, (HMT +Zn) karışımının içine daldırıldı. 15 dk bekletildikten sonra çıkarılarak yanındaki aynı sıcaklıkta bulunan saf su ya daldırıldı ardından fırında 1dk kadar kurutuldu ve tekrar çözeltinin içerisine daldırılarak kaplanma sağlandı. Bu 15 dakikalık işlem tam 8 kez tekrar edildi işlem saat aralıkları ile CBD yöntemi kullanılarak 0,0254808 gr %3 Gümüş katkılama veri bilgisi Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3.6. CBD yöntemi ile 0,0254808 gr %3 Gümüş katkılama veri tablosu

| Sıra no | Saat aralıkları | İşlem süresi (dk) |
|---------|-----------------|-------------------|
| 1 | 14:02 – 14:17 | 15 |
| 2 | 14:22 – 14:37 | 15 |
| 3 | 14:41 – 14:56 | 15 |
| 4 | 15:03 – 15:18 | 15 |
| 5 | 15:20 – 15:35 | 15 |
| 6 | 15:37 – 15:52 | 15 |
| 7 | 15:53 – 16:08 | 15 |
| 8 | 16:09 – 16:24 | 15 |

3.6.3. %5 Katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi

0,005 mol Zn(NO₃)₂·6H₂O çözeltinin %5’ i de 0,00025 mol dür.

1 mol (AgNO₃) 169,8722 gr ise

0,00025 mol (AgNO₃) ----- kaç gram?

$$X = 0,042468 \text{ gr}$$

0,00025 mol (AgNO₃) bileşiğinin 0,042468 gram olduğu bulunduktan sonra bir sıcaklık ölçer prob ile Zn(NO₃)₂6H₂O çözeltisinin sıcaklığı 60°C olduğunu ölçüldüğü anda Zn(NO₃)₂6H₂O çözeltinin içerisine 0,042468 gr AgNO₃ döktük ve homojen karışması sağlandı.

Daha sonra hazırlanmış olan başka bir TiO₂ malzemesi (HMT +Zn) karışımının içine daldırıldı 15 dk bekletildikten sonra çıkarılarak yanındaki aynı sıcaklıkta bulunan saf su ya daldırıldı ardından fırında 1dk kadar kurutuldu ve tekrar çözeltinin içerisine daldırılarak kaplanma sağlandı. Bu 15 dakikalık işlem tam 8 kez tekrar edildi işlem saat aralıkları ile CBD yöntemi kullanılarak 0,0422468 gram %5 Gümüş katkılama veri bilgisi Tablo 3.7’de gösterilmiştir.

Tablo 3.7. CBD yöntemi ile 0,0422468 gr %5 Gümüş katkılama veri tablosu

| Sıra no | Saat aralıkları | İşlem süresi (dk) |
|---------|-----------------|-------------------|
| 1 | 15:05 – 15:20 | 15 |
| 2 | 15:22 – 15:37 | 15 |
| 3 | 15:38 – 14:53 | 15 |
| 4 | 15:53 – 16:08 | 15 |
| 5 | 16:08 – 16:23 | 15 |
| 6 | 16:23 – 16:38 | 15 |
| 7 | 16:38 – 16:53 | 15 |
| 8 | 16:53 – 17:08 | 15 |

3.6.4 %7 katkılı çözelti hazırlama ve kimyasal banyo işlemi

0,005 mol Zn(NO₃)₂6H₂O çözeltinin %7’ i de 0,00035 mol dür.

1 mol (AgNO₃) 169,8722 gr ise

0,00035 mol (AgNO₃) ----- kaç gram?

$$X = 0,0594552 \text{ gr}$$

0,00035 mol (AgNO_3) bileşiminin 0,0594552 gram olduğu bulunduktan sonra bir sıcaklık ölçer prob ile $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin sıcaklığı 60°C olduğu ölçüldüğü anda $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltinin içerisine 0,0594552 gram AgNO_3 döktük ve homojen karışması sağlandı.

Daha sonra hazırlanmış olan başka bir TiO_2 malzemesi (HMT +Zn) karışımının içine daldırıldı 15 dk bekletildikten sonra çıkarılarak yanındaki aynı sıcaklıkta bulunan saf su ya daldırıldı ardından fırında 1dk kadar kurutuldu ve tekrar çözeltinin içerisine daldırılarak kaplanma sağlandı. Bu 15 dakikalık işlem tam 8 kez tekrar edildi işlem saat ile aralıkları ile CBD yöntemi kullanılarak 0,5944552 gram %7 Gümüş katkılama veri bilgisi Tablo 3.8’de gösterilmiştir.

Tablo 3.8. CBD yöntemi ile 0,5944552 gr %7 Gümüş katkılama veri tablosu

| Sıra no | Saat aralıkları | İşlem süresi (dk) |
|---------|-----------------|-------------------|
| 1 | 15:07 – 15:22 | 15 |
| 2 | 15:25 – 15:40 | 15 |
| 3 | 15:42 – 15:57 | 15 |
| 4 | 16:00 – 16:15 | 15 |
| 5 | 16:17 – 16:32 | 15 |
| 6 | 16:34 – 16:49 | 15 |
| 7 | 16:50 – 17:05 | 15 |
| 8 | 17:07 – 17:22 | 15 |

Bu son kaplama işleminin ardından, bir adet katkısız TiO_2 , bir adet %1 katkılı $\text{TiO}_2/\text{Ag:ZnO}$, bir adet % 3 katkılı $\text{TiO}_2/\text{Ag:ZnO}$, bir adet %5 katkılı $\text{TiO}_2/\text{Ag:ZnO}$ ve son olarak da bir adet %7 katkılı $\text{TiO}_2/\text{Ag:ZnO}$ mühendislik malzemesi hazır hale getirildi (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. $\text{TiO}_2/\text{Ag:ZnO}$ malzemeleri

3.7. Tavlama

Katkılı numuneler Şekil 3.22’de gösterilen fırında tavlandı.



Şekil 3.22. Tavlama fırını

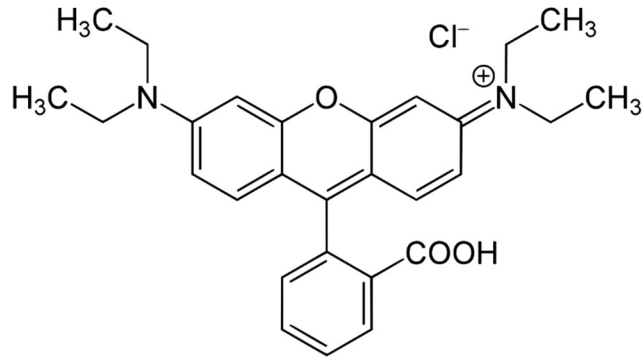
İlk 0-30 dk arasında, sıcaklık 0 C den 450 C ye çıktı, Daha sonra 60 dakika 450 C de sabit kaldı. Daha sonra 120 dakika süre boyunca soğuması için beklendi sıcaklık 450 C den 0°C ye düşmüştür ve numunelerin tavlama işlemleri tamamlanmış oldu.

3.8. Rhodamine-B Boya Hazırlanışı

Rodamin B (RhB) , sıvı sabunlara ve kozmetiğe fosforlu pembe rengi veren boyar maddedir ve bir bileşiktir. İki ana bileşenden oluşur birincisi kromoforlar, rengi üretmek için belirli bir dalga boyunu emer, ikincisi ise oksikromlar molekülün suda çözülmesine yardımcı olur buda rengi artırır. Boyanın moleküler yapısı Şekil 3,23’de gösterilmiştir.

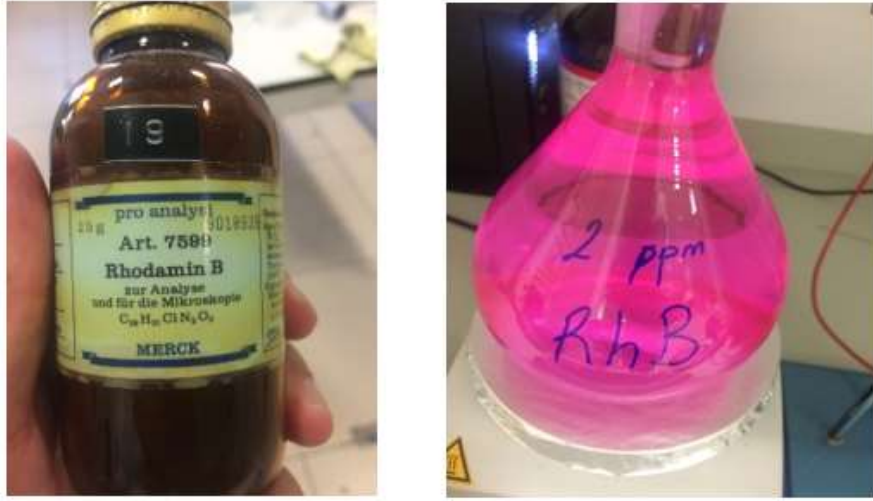
Kimyasal formülü : $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

Molekül ağırlığı : (479,02 g/mol)



Şekil 3.23. Rhodamine B yapısı

Büyütülen kompozit malzemenin fotokatalitik aktivitesini Rodamin B'nin parçalanması üzerinden incelenecektir. 2 ppm Rhodamine B solüsyonu hazırlandı (Şekil 3.24).



(a) Toz halindeki Rhodamine B

(b) 2ppm Hazırlanan Rhodamin B

Şekil 3.24. Rhodamine B

Eser miktardaki çözeltilerin derişimini belirtmek amacıyla milyonda bir anlam ifade eden İngilizce anlamı ise parts per million olan terime ppm denir. Yani herhangi bir karışımda toplam madde miktarının milyonda 1 birimlik maddesine 1 ppm denir. Gram cinsinden çözünen madde miktarının, gram cinsinden çözen madde miktarına bölünmesiyle ve 10^6 ile çarpılmasıyla elde edilir. Deney için hazırlanan derişim miktarının 2 ppm olabilmesi için 0,0015 gram çözünen madde olan Rhodamin B boyasını, 750 ml çözücü olan su karışımı sağlandı. Bu karışım işlemi manyetik karıştırıcı üzerinde yapıldı, boya parçacıkları homojen olarak dağılana kadar manyetik balık ile karıştırıldı.

$$PPM = \frac{\text{ÇÖZÜNEN (gr)}}{\text{ÇÖZEN (gr)}} \times 10^6 \quad (3.14)$$

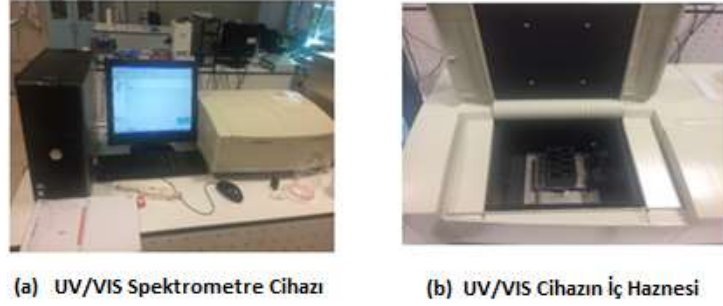
$$PPM = \frac{0,0015 \text{ gr (RhB)}}{750 \text{ ml (de-ionize su)}} \times 10^6$$

$$PPM = \frac{1500 \text{ gr}}{750 \text{ gr}}$$

$$PPM = 2$$

3.9. Fotokatalitik Aktivite

Kaplama işlemleri tamamlanan 5 adet %1,%3,% 5 ve %7 katkılı TiO₂ /Ag:ZnO nanokompozit malzemeler Fotokatalitik aktivite UV/VIS Spectrometer ile incelenmiştir. UV-A bölgesinde çalışma yapılmış olup boyanın absorbans (ABS) değerleri ölçülmüştür. Deneyde kullanılan spektrometre cihazı Şekil 3.25’de gösterilmiştir.



Şekil 3.25. UV/VIS spektrometre ölçüm cihazı

De-iyonize suyun C₀ başlangıç absorbans değerinin hesaplanması için Su + Su hazneye konularak autozero yapıldı, Sistem ayarları sıfırlandı (Şekil 3.26).



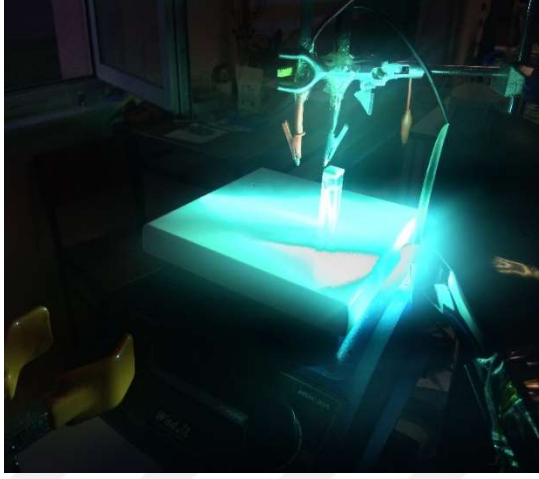
Şekil 3.26. Su ve su C₀ değeri ölçüm şekli

Daha sonra hazneye Su + Rhodamine B konuldu C₀ değeri alındı (Şekil 3.27).



Şekil 3.27. Su ve Rhodamine B C₀ değeri ölçüm şekli

Şekil 3.28’de gösterilen UV ışığa maruz bırakmak için deney düzeneği hazırlandı. Hazırlanan bu düzende, malzemenin içinde olduğu boya küvezi ışık kaynağının 5 cm karşısına yerleştirildi. Her 10 dk da bir fotokatalitik aktivite değerini ölçüldü.



Şekil 3.28. UV ışığa maruz bırakma

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sem

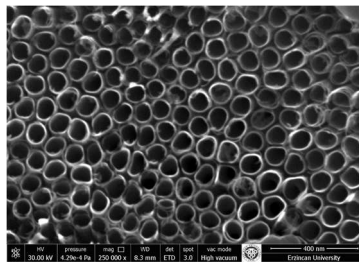
Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Kaplama yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır. Tüm katı malzemelerin mikro ve nano ölçekte yapılarını tayin edebilen ve bu yapıların elementer analizini yapabilen elektron mikroskobu (SEM) tüm endüstri sektörlerinde farklı etkinliklerle üretilen ya da aynı teknikte farklı firmalar tarafından üretilen malzemelerin karşılaştırılmasında kullanılır.

Kaplamanın topoğrafik yüzey özellikleri;

- Morfolojik
- Şekil boyut
- Elementer kompozisyonu
- Kristalografi bilgileri
- EDAX ile hangi numuneden yüzde ne kadar olduğu analizleri yapılır.

4.1.1.(TiO₂) Malzemenin sem görüntüsü

Titanyum plakalarını ince film üretim yöntemlerinden olan elektrokimyasal yöntem kullanarak 30 volt değerinde ve 3 saat kaplama zamanında titanyum plakalar üzerinde nanotüpler oluşturuldu. Nanotüpler sıkı paket yapıya sahip oldukları ve literatüre uygun oldukları gözlemlenmiştir. 250.000 büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



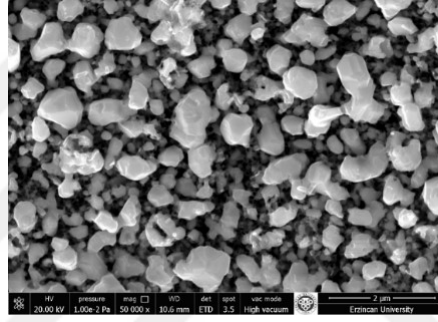
Şekil 4.1. (TiO₂) Malzemenin SEM görüntüsü

4.1.2 (TiO₂/Ag:ZnO) Malzemenin sem görüntüleri

Titanyum dioksit malzemesine çinko oksit yapıları dekore ederek %1,%3,%5 ve %7 oranlarında gümüş katkılandıktan sonra her bir numunenin sem görüntüleri alındı.

4.1.2.1. (%1) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü

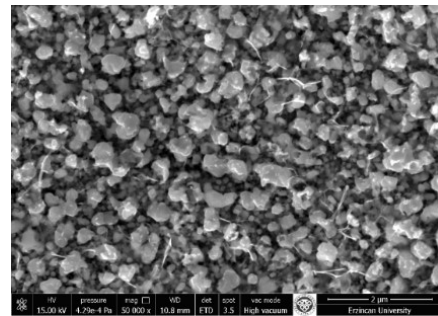
Titanyum plakalar üzerinde nanotüpler oluşturulduktan sonra, Kimyasal banyo yöntemi ile %1 oranında gümüş kaplanmıştır, Gümüş parçacıklarının homojen dağıldığı ve literatüre uygun oldukları gözlemlenmiştir. 50.000 büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. (%1) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin SEM görüntüsü

4.1.2.2. (%3) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü

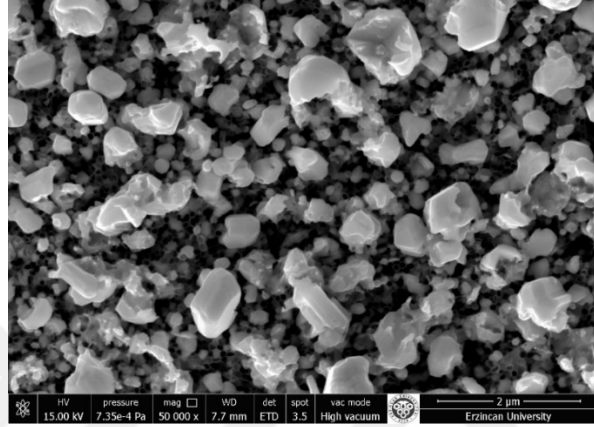
Titanyum plakalar üzerinde nanotüpler oluşturulduktan sonra, Kimyasal banyo yöntemi ile %3 oranında gümüş kaplanmıştır, gümüş parçacıklarının homojen dağıldığı ve literatüre uygun oldukları gözlemlenmiştir. 50.000 büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil. 4.3. (%3) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin SEM görüntüsü

4.1.2.3. (%5) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü

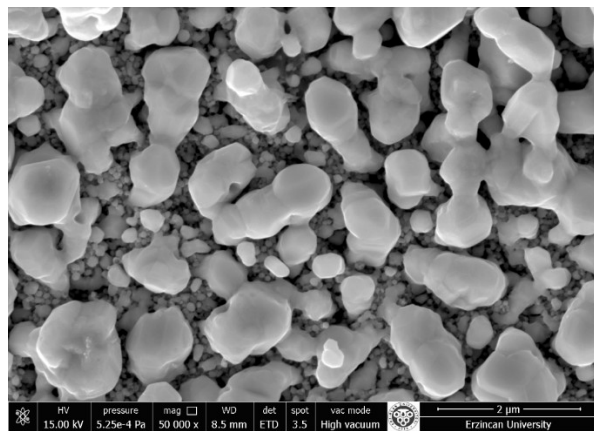
Titanyum plakalar üzerinde nanotüpler oluşturulduktan sonra, Kimyasal banyo yöntemi ile %5 oranında gümüş kaplanmıştır, gümüş parçacıklarının homojen dağıldığı ve literatüre uygun oldukları gözlemlenmiştir. 50.000 büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. (%5) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin SEM görüntüsü

4.1.2.4. (%7)Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin sem görüntüsü

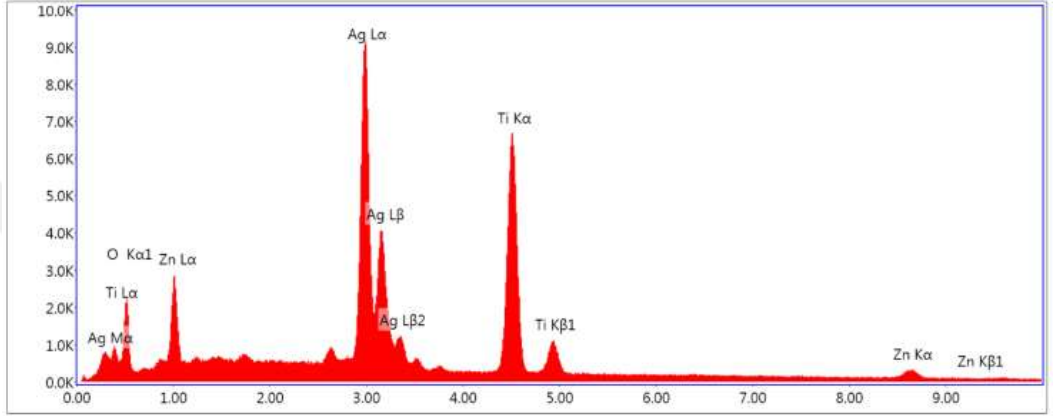
Titanyum plakalar üzerinde nanotüpler oluşturulduktan sonra, Kimyasal banyo yöntemi ile %7 oranında gümüş kaplanmıştır, gümüş parçacıklarının homojen dağıldığı ve literatüre uygun oldukları gözlemlenmiştir. 50.000 büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil.4.5. (%7) Katkılı (TiO₂/Ag:ZnO) malzemenin SEM görüntüleri

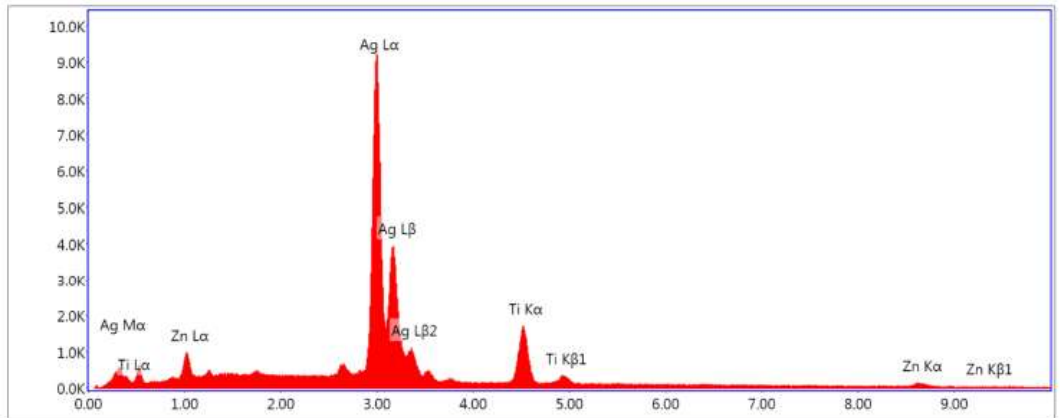
4.2. EDAX

%1 katkılanmış $\text{TiO}_2/\text{Ag}:\text{ZnO}$ malzemesi taramalı elektron mikroskobu ile EDAX analizi yapılarak hangi numuneden ne kadar olduğuna bakılmıştır. EDAX analizinde çıkan $\text{Ti}, \text{Ag}, \text{Zn}$ ve O elementleri, malzememizde var olan elementlerdir ve tez çalışmasında kullanılan %1 kaplama yapılan titanyum oksit malzemenin üzeri gümüş kaplanmış olduğu EDAX analizi ile kanıtlanmıştır (Şekil 4.6).



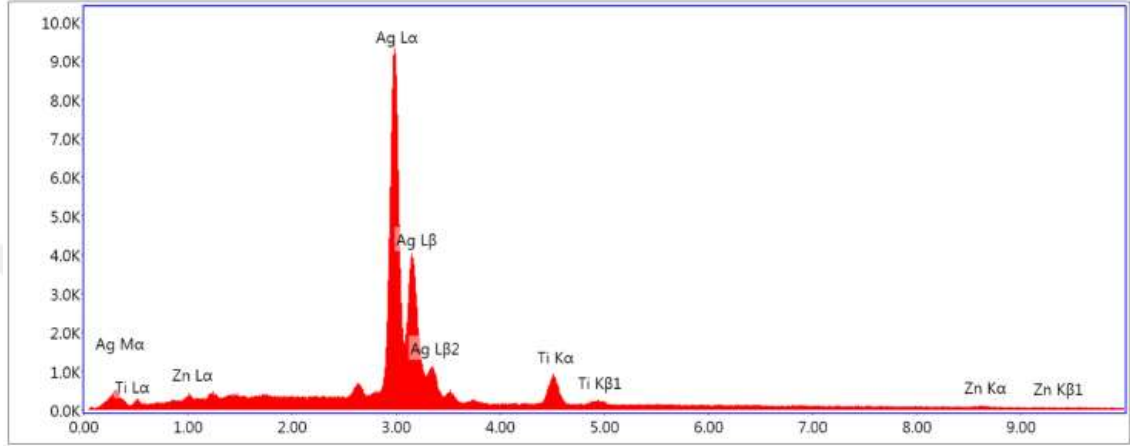
Şekil 4.6. %1 kaplı malzeme için EDAX analizi

%3 katkılanmış $\text{TiO}_2/\text{Ag}:\text{ZnO}$ malzemesi taramalı elektron mikroskobu ile EDAX analizi yapılarak hangi numuneden ne kadar olduğuna bakılmıştır. EDAX analizinde çıkan $\text{Ti}, \text{Ag}, \text{Zn}$, ve O elementleri, malzememizde var olan elementlerdir ve tez çalışmasında kullanılan %3 kaplama yapılan titanyum oksit malzemenin üzeri gümüş kaplanmış olduğu EDAX analizi ile kanıtlanmıştır (Şekil 4.7).



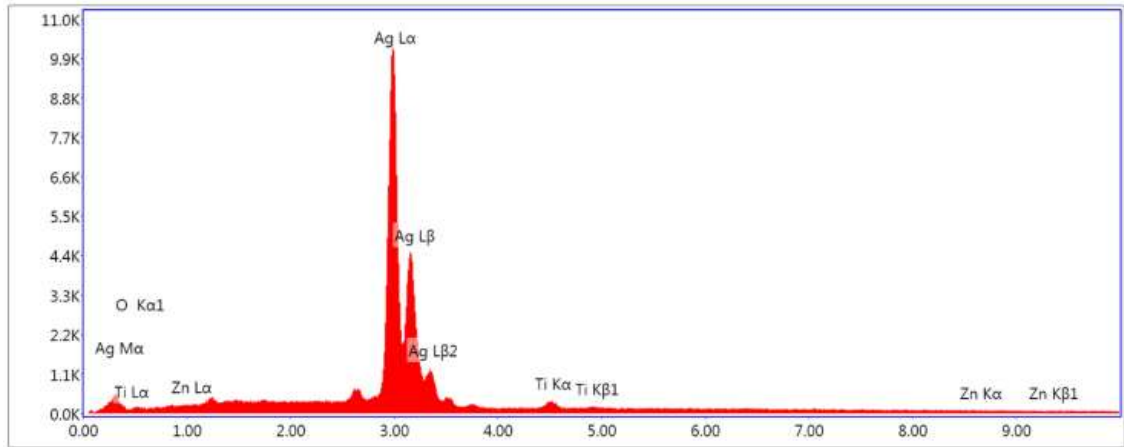
Şekil 4.7. %3 kaplı malzeme için EDAX analizi

%5 katkılanmış $\text{TiO}_2/\text{Ag}:\text{ZnO}$ malzemesi taramalı elektron mikroskobu ile EDAX analizi yapılarak hangi numuneden ne kadar olduğuna bakılmıştır. EDAX analizinde çıkan $\text{Ti}, \text{Ag}, \text{Zn}$ ve O elementleri, malzememizde var olan elementlerdir ve tez çalışmasında kullanılan %5 kaplama yapılan titanyum oksit malzemenin üzeri gümüş kaplanmış olduğu EDAX analizi ile kanıtlanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. %5 kaplı malzeme için EDAX analizi

%7 katkılanmış $\text{TiO}_2/\text{Ag}:\text{ZnO}$ malzemesi taramalı elektron mikroskobu ile EDAX analizi yapılarak hangi numuneden ne kadar olduğuna bakılmıştır. EDAX analizinde çıkan $\text{Ti}, \text{Ag}, \text{Zn}$ ve O elementleri, malzememizde var olan elementlerdir ve tez çalışmasında kullanılan %7 kaplama yapılan titanyum oksit malzemenin üzeri gümüş kaplanmış olduğu EDAX analizi ile kanıtlanmıştır (Şekil 4.9).

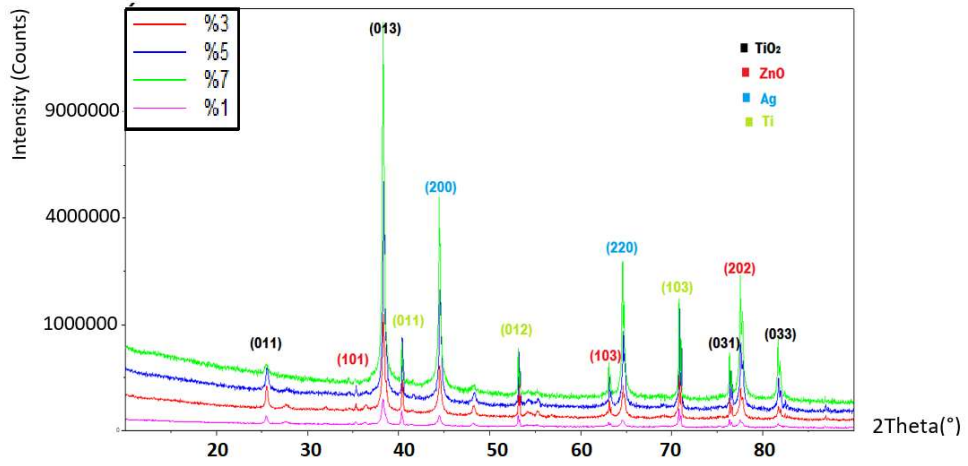


Şekil 4.9. %7 kaplı malzeme için EDAX analizi

4.3. XRD

Oluşturulan XRD analizleri Cu-K α radyasyonu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, 45 mV ve 40 mA) kullanılarak 2° döndürme hızıyla 10°-90° açılırları arasında X-Ray difraktrometresi analizi yapılmıştır.

TiO₂ nanotüplerin üzerine dekore edilen ZnO nanoyapılara Ag katkılanması, XRD spektrumunda yeni bir Ag piki oluşumuna sebep olduğu gözükmemektedir. Bunun yanında ZnO'nun wurtzite yapısında sahip piklerde ise Ag katkılanması sonucunda kayma olduğu gözlemlendi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. XRD grafikleri

4.4. UV

Boyalar görünür dalga boylarında gelen fotonu absorbe ederler. Araç boyalarının güneşten ağarması ve t-shirt'lerin de güneşten ağarması gibi olaylar boyanın foton enerjisini absorbe ederek boya moleküllerinin fotokataliz olarak yapısında değişiklik meydana getirmesini açıklayan bir örnektir. Deneyde Fotokatalitik aktiviteyi gerçekleştirmek amacı ile Ultraviolet lamba (UV-A 320-400 nm) kullanılmıştır. Burada UV-A kullanmamızın amacı görünür bölgesine daha yakın enerjili fotonlar ile fotokataliz gerçekleştirmek, çünkü güneşten gelen ışınlar ile dışarıdan harici bir enerji harcanmadan fotokataliz özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Her numune ayrı ayrı 10 dakika ara aile toplam 150 dakika boyunca UV ışığa maruz bırakıldı ve her 10 dakikalık aralarda boyanın absorbans değerleri ölçüldü

Tablo 4.1. %1Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorpsiyon ve fotokataliz değerleri

| Zaman (Dk) | Absorbans değeri (C) | Fotokataliz Verimi % |
|-------------------|----------------------|----------------------|
| (C ₀) | 0,296 | 0 |
| 10 | 0,291 | 1,6892 |
| 20 | 0,270 | 8,7838 |
| 30 | 0,249 | 15,8784 |
| 40 | 0,222 | 25 |
| 50 | 0,203 | 31,4189 |
| 60 | 0,187 | 36,8243 |
| 70 | 0,172 | 41,8919 |
| 80 | 0,161 | 45,6081 |
| 90 | 0,151 | 48,9865 |
| 100 | 0,142 | 52,027 |
| 110 | 0,134 | 54,7297 |
| 120 | 0,125 | 57,7703 |
| 130 | 0,118 | 60,1351 |
| 140 | 0,108 | 63,5135 |
| 150 | 0,101 | 65,8784 |

$$\% Verim = \frac{C_0 - C_{son}}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

% Verim; Boyanın fotokatalize uğradığı yüzde miktar, C₀ : Boyanın başlangıç absorpsiyon değeri, C_{son} : Boyanın son absorpsiyon değeri

$$\% Verim = \frac{0,296 - 0,101}{0,296} \times 100$$

$$Verim = \% 65,87$$

Boyanın başlangıç absorpsiyon(emilim) değeri C₀: 0,296 iken 150dk sonra bu değer azalarak C_{son}: 0,101 oldu. Her 10 dk sonra alınan ölçümler sonucunda boyanın % kaç oranında fotokatalize uğradığı bilgisi ise “Eş. 4.1” deki verim hesabı ile hesaplanarak 150 dk sonunda %1 katkıli TiO₂/Ag:ZnO mühendislik malzemesi 2ppm Rhodamine B Boyasını %65,87 oranında fotokatalize uğrattığı ölçülmüştür (Tablo 4.1).

Tablo 4.2. % 3Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorpsiyon ve fotokataliz değerleri

| Zaman (Dk) (C ₀) | Absorbans değeri (C) | Fotokataliz Yüzdesi % |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 0 | 0,295 | 0 |
| 10 | 0,191 | 35,2542 |
| 20 | 0,138 | 53,2203 |
| 30 | 0,103 | 65,0847 |
| 40 | 0,080 | 72,8813 |
| 50 | 0,065 | 77,9661 |
| 60 | 0,052 | 82,3729 |
| 70 | 0,043 | 85,4237 |
| 80 | 0,036 | 87,7966 |
| 90 | 0,032 | 89,1525 |
| 100 | 0,027 | 90,8474 |
| 110 | 0,024 | 91,8644 |
| 120 | 0,021 | 92,8813 |
| 130 | 0,020 | 93,2203 |
| 140 | 0,019 | 93,5593 |
| 150 | 0,015 | 94,9152 |

$$\% Verim = \frac{C_0 - C_{son}}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

% Verim; Boyanın fotokatalize uğradığı yüzde miktar, C₀ : Boyanın başlangıç absorpsiyon değeri, C_{son} : Boyanın son absorpsiyon değeri

$$\% Verim = \frac{0,295 - 0,015}{0,295} \times 100$$

$$Verim = \% 94,91$$

Boyanın başlangıç absorpsiyon (emilim) değeri C₀: 0,295 iken 150dk sonra bu değer azalarak C_{son}: 0,015 oldu. Her 10 dk sonra alınan ölçümler sonucunda boyanın % kaç oranında fotokatalize uğradığı bilgisi ise “Eş. 4.2” deki verim hesabı ile hesaplanarak 150 dk sonunda %3 katkı TiO₂/Ag:ZnO mühendislik malzemesi 2ppm Rhodamine B Boyasını %94,91 oranında fotokatalize uğrattığı ölçülmüştür (Tablo 4.2).

Tablo 4.3. %5 Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorpsiyon ve fotokataliz değerleri

| Zaman (Dk) | Absorbans değeri (C) | Fotokataliz yüzdesi % |
|-------------------|----------------------|-----------------------|
| (C ₀) | 0,305 | 0 |
| 10 | 0,214 | 29,8361 |
| 20 | 0,172 | 43,6065 |
| 30 | 0,150 | 50,8197 |
| 40 | 0,136 | 55,4098 |
| 50 | 0,126 | 58,6885 |
| 60 | 0,113 | 62,9508 |
| 70 | 0,104 | 65,9016 |
| 80 | 0,097 | 68,1967 |
| 90 | 0,088 | 71,1475 |
| 100 | 0,083 | 72,7869 |
| 110 | 0,079 | 74,0984 |
| 120 | 0,073 | 76,0656 |
| 130 | 0,068 | 77,7049 |
| 140 | 0,062 | 79,6721 |
| 150 | 0,057 | 81,3115 |

$$\% Verim = \frac{C_0 - C_{son}}{C_0} \times 100 \quad (4.3)$$

% Verim; Boyanın fotokatalize uğradığı yüzde miktar, C₀ : Boyanın başlangıç absorpsiyon değeri, C_{son} : Boyanın son absorpsiyon değeri

$$\% Verim = \frac{0,305 - 0,057}{0,305} \times 100$$

$$Verim = \% 81,31$$

Boyanın başlangıç absorpsiyon (emilim) değeri C₀: 0,305 iken 150dk sonra bu değer azalarak C_{son}: 0,057 oldu. Her 10 dk sonra alınan ölçümler sonucunda boyanın % kaç oranında fotokatalize uğradığı bilgisi ise “Eş. 4.3” deki verim hesabı ile hesaplanarak 150 dk sonunda %5 katkı TiO₂/Ag:ZnO mühendislik malzemesi 2ppm Rhodamine B Boyasını %81,31 oranında fotokatalize uğrattığı ölçülmüştür (Tablo 4.3).

Tablo 4.4. %7 Katkılı malzeme ile parçalanmış boyanın absorpsiyon ve fotokataliz değerleri

| Zaman (Dk) | Absorbans değeri (C) | Fotokataliz yüzdesi % |
|-------------------|----------------------|-----------------------|
| (C ₀) | 0,303 | 0 |
| 10 | 0,211 | 30,363 |
| 20 | 0,167 | 44,8845 |
| 30 | 0,142 | 53,1353 |
| 40 | 0,127 | 58,0858 |
| 50 | 0,114 | 62,3762 |
| 60 | 0,104 | 65,6766 |
| 70 | 0,096 | 68,3168 |
| 80 | 0,088 | 70,9571 |
| 90 | 0,081 | 73,2673 |
| 100 | 0,077 | 74,5874 |
| 110 | 0,070 | 76,8977 |
| 120 | 0,066 | 78,2178 |
| 130 | 0,060 | 80,198 |
| 140 | 0,058 | 80,8581 |
| 150 | 0,053 | 82,5082 |

$$\% Verim = \frac{C_0 - C_{son}}{C_0} \times 100 \quad (4.4)$$

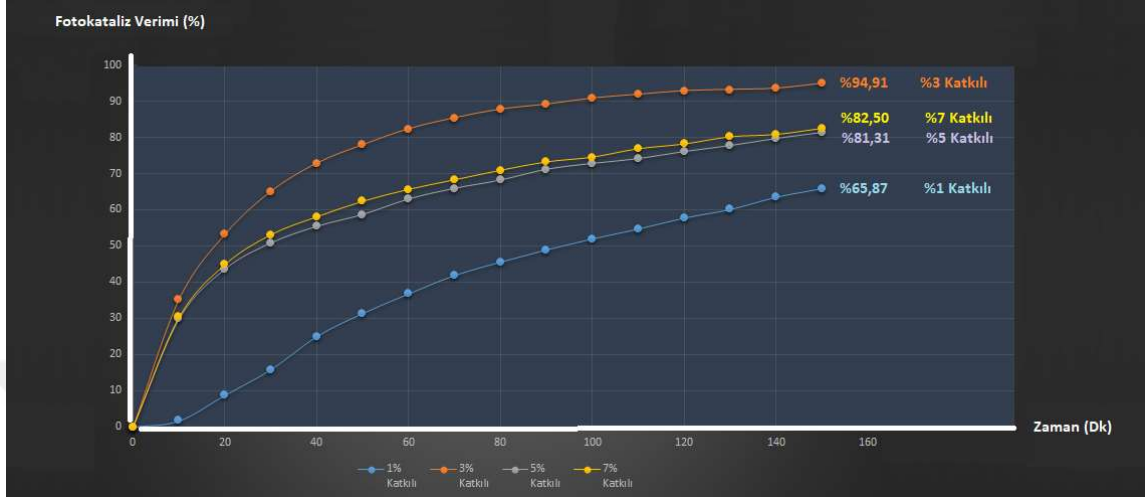
% Verim; Boyanın fotokatalize uğradığı yüzde miktar, C₀ : Boyanın başlangıç absorpsiyon değeri, C_{son} : Boyanın son absorpsiyon değeri

$$\% Verim = \frac{0,303 - 0,053}{0,303} \times 100$$

$$Verim = \% 82,50$$

Boyanın başlangıç absorpsiyon (emilim) değeri C₀: 0,303 iken 150 dk sonra bu değer azalarak C_{son}: 0,053 oldu. Her 10 dk sonra alınan ölçümler sonucunda boyanın % kaç oranında fotokatalize uğradığı bilgisi ise “Eş. 4.4” deki verim hesabı ile hesaplanarak 150 dk sonunda %7 katkı TiO₂/Ag:ZnO mühendislik malzemesi 2ppm Rhodamine B Boyasını %82,50 oranında fotokatalize uğrattığı ölçülmüştür (Tablo 4.4).

Şekil 4.11’de Rhodamine B boyasının fotokataliz % verim grafiği, Tablo 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’deki fotokataliz yüzde verileri alınarak tek bir grafik oluşturulmuştur.

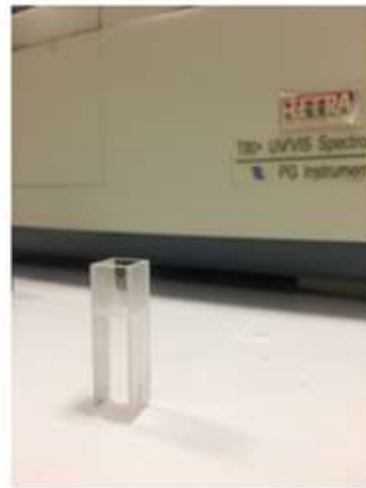


Şekil 4.11. Rhodamine B fotokataliz % verim grafiği

Şekil 4.12’de gösterildiği gibi 2 ppm rhodamin b boyası fotokataliz işlemlerinden önce UV spektrometre cihazı ile C_0 başlangıç boya derişimi ölçümü alınırken görüntüsü ve C_{son} değeri alınırken boya kromoforların parçalandığının ve su rengini aldığıının görüntüsü elde edildi.



(a) Fotokataliz öncesi



(b) Fotokataliz sonrası

Şekil 4.12. Fotokataliz sonrası renk değışimi

5. SONUÇLAR

%1,%3,%5 ve %7 oranlarında Gümüş (Ag) katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ nanokompozit malzemeler, maliyeti ucuz bir şekilde elektrokimyasal yöntem ve kimyasal banyo yöntemleri ile elde edildi., Bu mühendislik malzemesinin, Rhodamine B boya kullanılarak fotokatalitik aktivitesi farklı Gümüş (Ag) katkıları ile ayrı ayrı incelendi.

%1 (Ag) katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ mühendislik malzemesi, Rhodamin B boya ile fotokataliz gerçekleştirerek, 150 dakikalık deney sonunda boya konsantrasyonunun %65,87 oranında azaldığı ölçülmüştür.

%3 (Ag) katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ mühendislik malzemesi, Rhodamin B boya ile fotokataliz gerçekleştirerek, 150 dakikalık deney sonunda boya konsantrasyonunun %94,91 oranında azaldığı ölçülmüştür.

%5 (Ag) katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ mühendislik malzemesi, Rhodamin B boya ile fotokataliz gerçekleştirerek, 150 dakikalık deney sonunda boya konsantrasyonunun %81,31 oranında azaldığı ölçülmüştür.

%7 (Ag) katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ mühendislik malzemesi, Rhodamin B boya ile fotokataliz gerçekleştirerek, 150 dakikalık deney sonunda boya konsantrasyonunun %82,50 oranında azaldığı ölçülmüştür.

Üretilen %1, %3, %5 ve % 7 katkılı $TiO_2/Ag:ZnO$ mühendislik malzemesi ile ayrı ayrı tepkimeye giren Rhodamine B boyanın konsantrasyonu zamanla azaldığı ve hepsinde fotokataliz gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Başlangıçta fotokataliz yüzde verimi tüm katkılı deneyler için %0 iken, deney sonunda %3 katkılı malzemenin fotokataliz verimi %94,91 değerine yükselerek diğer katkılı malzemelere göre daha çok fotokatalitik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.%3 katkılama aşıldığında çinko oksit yapıların fotokatalitik aktivitesi azaldığı ortaya çıkmıştır. Bunun sebebi çinkooksitin kristal yapısına katkılama olursa yapıda değişiklik meydana getirmesidir, Fazla katkılama electron taşınımını olumsuz etkiler, yani artan katkılama ile partikül boyutlarının arttığı ve yüzey alanının azaldığı sem görüntüleri ile ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda %3 katkılama miktarı üzerindeki artış ışık geçirgenliğini azaltarak $OH\cdot$ radikallerinin azalmasına dolayısıyla da renk giderim veriminin azalmasına neden olduğu deneysel olarak da gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alduran, Y. (2019) “The Effect of metal Doping on TiO₂ for Photocatalytic Applications”, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir,7-9
- Arıĝ, E. (2010) “Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,
- Çalışkan, M.D. (2014) “Yeni Nesil İnce Filmler ile Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı*, Ankara,36-40
- Çırak,B.B., Çağlar.B., Kılınç,T. Morkoç Karadeniz,S., Erdoğan,Y. Kılıç,S.,Kahveci,E., Ekinci,A.E., and Çırak.Ç. (2019) “Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity”, *Materials research bulletin*,109(2019),160-167.
- Eden, Ç. (2019) “ Farklı Sıcaklıklarda Sentezlenen TiO₂/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan,10-12
- Erol,M., Başkurt,Ç., Öner,G., İyilikçi,A. ve Çelik,E.(2014) “Su Bazlı Metilen Mavisi Çözeltilisinin Fotokatalitik Parçalanması için K₂La₂Ti₃O₁₀ Filmlerin Üretimi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*,5
- Esen, B. (2011) “Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanometal Oksitlerin fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,24-26
- Guo, M.Y., Fung, M.K., Fang, F., Chen, X.Y., Ng, A.M.C., Djuricic, A.B. and Chan, W.K.(2011) “ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1328-1332
- Güney, H. (2006) “ Geniş Band Aralıklı ZnO2nunun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum,42-44
- Habashyanı, S.(2017) “Lantanyum(La) katkılı çinko oksit(ZnO) filmlerin büyütülmesi ve karakteristiklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum,18-22
- Karakafa, H. (2010) “Titanyumun Anodik Oksidasyon İşlemi ile Kaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,19-21

- Kılıç, S. (2018) “ Anodik Oksidasyon ve Kimyasal banyo Büyütme Teknikleri ile TiO₂/ZnO Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzincan,23-24
- Konyar, M. (2011) “ZnO/TiO₂ Kompozit Yapısının Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilmesi ve Fotokatalitik Verimlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Teknik Üniversitesi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü**, Gebze,36-38
- Liu, R., Yang, W.D., Qiang, L.S. and Liu, H.Y. (2012) “Conveniently Fabricated Heterojunction ZnO/TiO₂ Electrodes Using TiO₂ Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells”, **Journal of Power Sources**, 220, 153-159
- Özgür, I. (2008) “Nanotüp ve Nanotel Yapıların XRD ile Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara,24-25
- Özkan, İ. (2006) “Nanoteknolojik Yöntemler ile Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir,33-35
- Öztürk, S. (2011) “TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul,40-41
- Sayıllan, F.(2007) “Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, **İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya,8-9
- Selen, V., Dipi. T ve Dursun,G.(2016) “Basic Yellow 51 Boyarmaddesinin ZnO/UV-C Prosesi İle Fotokatalitik Degradasyonu”, **Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**,8
- Sıcaküz, Ö. (2007) “Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul,19-22
- Sönmezoğlu, S., Koç. M ve Akın,S.(2012) “İnce Film Üretim Teknikleri”, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**,28(5),389-401.
- Şahin, P.C. (2013) “TiO₂ Katkılı ZnO İnce Filmler”, Yüksek Lisans Tezi, **Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Giresun,33-34
- Şam,E.D. (2007) “Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri”, Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul,40-42
- Yang,L., Zhai,B.G., Ma,Q.L. and Huang,Y.M.(2014) “Effect of ZnO decoration on the photovoltaic performance of TiO₂ based dye sensitized solar cells”, **Journal of Allays and Compounds**, 605, 109-112.

Yıldız, T. (2018) “ZnO-TiO₂ İkili Fotokatalizör Sistemi; Etkinliğinin Reaktif Turuncu 16 Azo Boya Üzerinde Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Gebze,38-39

Zhang,Z., Yuan,Y., Liang,L., Cheng,Y., Shi,G. and Jin,L.(2008) “Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation”, **Journal of Hazardous Materials**, 517(2008), 517-522



EKLER

EK- 1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Eden, Ç., Demir, Z., Bozkurt Çirak B., Morkoç Karadeniz S., Kılınç, T., Erdoğan, Y., **Gökçe, C.**, Özdokur, V.K., Ekinici, A.E. and Çirak, Ç. (2018) “Effect of Anodization Time on Electrophotocatalytic Performance of TiO₂ Nanotubes”, *International Conference on Innovative Engineering Applications*, 18.

Demir, Z., Eden, Ç., Bozkurt Çirak B., Morkoç Karadeniz S., Kılınç, T., Erdoğan, Y., **Gökçe, C.**, Özdokur, V.K., Ekinici, A.E. and Çirak, Ç. (2018) “Effect of Anodization Voltage on Electrophotocatalytic Performance of TiO₂ Nanotubes”, *International Conference on Innovative Engineering Applications*, 19

ÖZGEÇMİŞ

Cihan Gökçe 24.06.1985 Erzincan da doğdu. İlk ve orta öğrenimini tamamladıktan sonra Lise öğrenimini Yabancı Dil Ağırlıklı Erzincan Süper Lisesi'nde tamamladı.

Lisans öğrenimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İngilizce Fizik bölümünde tamamladı ve lisans stajını Karadeniz Teknik Üniversitesi Tıp Fakültesi Radyasyon Onkolojisi Anabilim Dalında Sağlık Fizikçi'si olarak tamamladı.

Lisansüstü eğitimini Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı.

Lisansüstü eğitimi süresince Orta Doğu Teknik Üniversitesinden SEM (Scanning Electron Microscope) Taramalı Elektron Mikroskobu kullanım sertifikası aldı.

Havacılık sektöründe Trabzon ve Erzincan Havalimanlarında Harekat Memuru (Yolcu uçakların yük denge planlayıcısı) olarak görev yaptı.

Şuan Bayburt Üniversitesi, Demirözü Meslek Yüksekokulu, Sivil Havacılık Kabin Hizmetleri Programında öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.