



**T.C.  
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SAF VE NANO-KATKILI TiO<sub>2</sub> FİMLERİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

Melike ARSLANHAN

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Programı**

**ŞUBAT 2024**

T.C.  
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SAF VE NANO-KATKILI TiO<sub>2</sub> FİLMLEİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Melike ARSLANHAN  
(172080401)  
ORCID: 0000-0002-2158-6798

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ebru Devrim ŞAM PARMAK  
ORCID: 0000-0003-1675-9487

ŞUBAT 2024





20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 211N031 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, “Öncelikli Alanlar YÖK 100/2000 Doktora Projesi” kapsamında “İleri Teknolojiler / Yeni Nesil Kompozitler ve Çok İşlevli Nanokompozit Malzemeler alanında hazırlanmıştır.

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Melike ARSLANHAN

İmzası:

X X X X



*Yaradanın adıyla, anne ve babama*

## ÖNSÖZ

Danışmanım olduğu günden bu yana değerli bilgi, fikir ve deneyimleriyle akademik yolculuğuma rehber olan, kendi gücümle ilerleyebilmem için beni cesaretlendiren, çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için tüm kaynaklarını seferber eden, sadece danışman hocam olmakla kalmayıp adeta ailemden biri gibi olup tüm sevgisi, sıcaklığı ve güler yüzüyle her daim yanımda olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ebru Devrim ŞAM PARMAK' a hayatıma dokunduğu için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince anlayış ve hoşgörülerıyla beni her daim destekleyen, motive edici yaklaşımlarıyla tezimin gelişimine katkıda bulunan tez izleme komitemin değerli üyeleri Prof. Dr. Deniz UZUNSOY' a ve Prof. Dr. Hasibe Aygül YEPREM' e bu yolculukta bana eşlik ettikleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisanstan doktora akademi yollarını birlikte yürüdüğüm, yardımına ihtiyaç duyduğum her an tüm desteğiyle yanımda olan, keyifli sohbeti ve derin anlayışıyla bana her daim iyi gelen canım arkadaşım, meslektaşım Arş. Gör. Dr. Gökçe BORAND' a değerli dostluğu için çok teşekkür ederim.

İhtiyaç duyduğum her an güler yüzü ve samimiyetiyle desteğini hissettiğim, sohbetinden her zaman keyif aldığım, doktora eğitimimin bana kazandırdığı güzel insanlardan manevi kuzenim, meslektaşım Arş. Gör. Hurşit Safa AYDIN' a değerli dostluğu için çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince yardımına ihtiyaç duyduğum her an vaktini ayıran, güler yüzü ve yapıcı yaklaşımıyla elinden gelenin en iyisini yapan değerli meslektaşım Arş. Gör. Cantekin KAYKILARLI' ya emekleri için çok teşekkür ederim.

Kaplama işlemlerimi gerçekleştirebilmem için her daim büyük bir hoşgörüsü laboratuvarlarının kapılarını bana açan Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN ve Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Gül TÜRE hocalarıma, yardımları ve sabırları için çok teşekkür ederim.

Fotokatalitik aktivite testlerimin ve optik analizlerimin gerçekleşmesinde en büyük emeği veren, günler süren çalışmalara hiç hayır demeden vaktini ayıran, merak ettiğim tüm soruların yanıtlarını benimle birlikte arayan değerli arkadaşım, meslektaşım Metalurji ve Malzeme Mühendisi Enes Kaan ALTAY' a desteği ve sabrı için çok teşekkür ederim.

XRD, SEM, AFM ve Optik Tensiyometre analizlerimin gerçekleştirilmesinde emeği geçen Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı (BTÜ-MERLAB) çalışanlarından değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Murat EROĞLU, Öğr. Gör. Dr. Sibel TUNA, Öğr. Gör. Dr. Demet KIZIL ve Öğr. Gör. Olcay SEVERGÜN' e titiz çalışmaları ve samimiyetleri için çok teşekkür ederim.

Analiz sonuçlarıma destek yüzey karakterizasyonu testlerine ihtiyaç duyduğum her an elinden gelen yardımcı esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden Öğr. Gör. Ömer Faruk DENİZ hocama emekleri için çok teşekkür ederim.

En sıkıştığım zamanda TEM analizlerimi gerçekleştirmeme fırsat sunarak çalışmama adeta bir melek gibi dokunan Yeditepe Üniversitesi Biyosidal ve Ar&Ge Laboratuvarından Dr. Pınar Akkuş SÜT hocama desteği için sonsuz teşekkür ederim.

Raman analizlerimin gerçekleşmesinde emeği geçen başta Doç. Dr. Gökhan DİKMEN hocam olmak üzere Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı (ESOGÜ-ARUM) çalışanlarına ilgi ve alakaları için çok teşekkür ederim.

XPS ve BET analizlerimin gerçekleştirilmesinde Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarından emeği geçen tüm çalışanlara çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmamı “Öncelikli Alanlar YÖK 100/2000 Doktora Projesi” kapsamında “İleri Teknolojiler / Yeni Nesil Kompozitler ve Çok İşlevli Nanokompozit Malzemeler” başlığı altında destekleyen Yükseköğretim Kurulu (YÖK) başkanlığına çok teşekkür ederim.

Yine doktora çalışmamı 211N031 nolu normal araştırma projesi (NAP) ile destekleyen Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne ve değerli çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Mezun olduğum günü sabırla ve gururla bekleyen, doğduğum günden bu yana maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan, büyük bir emek ve sonsuz hoşgörüsü beni büyüten anneannem Nazife GÜZ’ e en derin teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Hayatıma girdikleri günden bu yana kardeşlikleri, koşulsuz sevgileri, maddi ve manevi destekleriyle her daim yanımda olan en değerli varlıklarım canım kardeşlerim Merve ARSLANHAN’ a ve Ecehan ARSLANHAN’ a hayatımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Nefes aldığım ilk günden bu yana elimi hiç bırakmayan, eğitim hayatım boyunca akademik bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yoluma ışık tutan, zorlu doktora sürecinin gerektirdiği tüm koşullara benimle birlikte göğüs geren ve yine bu süreçte maddi manevi her türlü desteği büyük bir sevgiyle sunan, ömrüm boyunca öğrencileri olmaktan gurur duyacağım canım annem Nermin ARSLANHAN’ a ve canım babam İsmail ARSLANHAN’ a sonsuz sevgi, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Ve bu tez çalışmasının daha birçok çalışmaya ilham vermesini temenni ederim.

Şubat 2024

Melike ARSLANHAN  
(Malzeme Bilimi Yüksek Mühendisi)

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
SEMBOLLER.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET .....	xvii
SUMMARY.....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tarihsel Süreç .....	1
1.2 Tez Çalışmasının Amacı.....	5
<b>2. TEORİK İNCELEME .....</b>	<b>7</b>
2.1 Fotokatalitik Teknoloji .....	7
2.2 Fotokatalitik Mekanizma .....	8
2.2.1 Yarıiletkenler ve elektronik özellikleri.....	8
2.2.2 Yarıiletkenlerin optik özellikleri .....	12
2.2.3 Yarıiletken fotokatalitik reaksiyon mekanizması.....	14
2.2.4 Fotokatalitik reaksiyon mekanizmasını etkileyen faktörler.....	16
2.3 TiO <sub>2</sub> ' nin Kristal Yapısı ve Elektronik Özellikleri.....	17
2.4 TiO <sub>2</sub> ' nin Fotokatalitik Özellikleri .....	20
2.4.1 Anataz TiO <sub>2</sub> ' nin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları.....	21
2.4.2 Fotokatalistin verimi.....	23
2.5 TiO <sub>2</sub> ' nin Modifikasyonu .....	23
2.5.1 Kütleli (Bulk) kimyasal modifikasyon: Katkılandırma .....	24
2.5.2 Yüzeyin kimyasal modifikasyonu: Hassaslaştırma.....	25
2.6 TiO <sub>2</sub> ' nin Fotokatalitik Uygulamalara Yönelik Katkılandırılması.....	26
2.6.1 Saf TiO <sub>2</sub> nanomalzemeler: Birinci nesil .....	26
2.6.2 Metal katkı içeren TiO <sub>2</sub> nanomalzemeler: İkinci nesil.....	27
2.6.3 Metal olmayan katkı içeren TiO <sub>2</sub> nanomalzemeler: Üçüncü nesil.....	29
2.6.3.1 Grafen katkılandırılmış TiO <sub>2</sub> nanomalzemeler .....	30
2.6.3.2 Karbon nanotüp katkılandırılmış TiO <sub>2</sub> nanomalzemeler .....	32
2.6.3.3 Grafen ve KNT katkılandırılmış TiO <sub>2</sub> nanomalzemeler .....	35
2.7 Yüzey .....	41
2.7.1 Yüzey modifikasyonu .....	41
2.7.2 Yüzey kaplama teknikleri .....	42
2.8 Sol-Jel Prosesi .....	44
2.8.1 Tarihsel süreç .....	45
2.8.2 Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler .....	47
2.8.3 Sol-jel mekanizması .....	49

2.8.3.1 Hidroliz-kondensasyon .....	49
2.8.3.2 Jelleşme .....	52
2.8.3.3 Yaşlanma .....	52
2.8.3.4 Kurutma .....	53
2.8.3.5 Isıl işlem .....	55
2.8.4 Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları .....	55
2.9 Sol-Jel Kaplama Yöntemleri .....	58
2.9.1 Döndürme yöntemi .....	58
2.9.2 Daldırma yöntemi .....	60
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>63</b>
3.1 Cam Numunelerin Saf ve Katkılı TiO <sub>2</sub> ile Kaplanması .....	63
3.1.1 Alttaşın hazırlanması .....	63
3.1.2 Başlangıç malzemeleri .....	64
3.1.3 Bariyer tabaka oluşturma .....	65
3.1.4 TiO <sub>2</sub> esaslı saf ve katkılı sol-jel çözeltisi hazırlama .....	65
3.1.5 Kaplama-kurutma-ısı işlem .....	66
3.2 Jellerden Toz Elde Edilmesi .....	67
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri .....	68
3.3.1 Faz analizi / X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	69
3.3.2 Kimyasal yapı analizi / X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) .....	70
3.3.3 Kimyasal yapı ve faz analizi / Raman spektroskopisi .....	71
3.3.4 Yüzey alanı ölçümü / Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi .....	72
3.3.5 Morfoloji analizi / taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	72
3.3.6 Morfoloji analizi / geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	73
3.3.7 Yüzey pürüzlülüğü - topografi analizi / atomik kuvvet mikrosbu (AFM) .....	74
3.3.8 Islanabilirlik özellikleri / temas açısı ölçümü (WCA) .....	75
3.3.9 Optik özellikler / Ultraviyole-görünür (UV-vis) ışık spektrofotometresi .....	76
3.3.10 Fotokatalitik aktivite araştırmaları .....	77
3.3.10.1 ISO 10678:2010 standardı .....	77
3.3.10.2 ISO 10678:2010 standardı temel prensipleri .....	79
3.3.10.3 ISO 10678:2010 deney Prosedürü .....	82
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>85</b>
4.1 X-ışınları Difraksiyonu (XRD) Analizi .....	85
4.2 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi .....	86
4.3 Raman Spektroskopisi Analizi .....	89
4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi .....	93
4.5 Yüzey Alanı / BET Analizi .....	96
4.6 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi .....	96
4.7 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi .....	99
4.8 Su Temas Açısı (WCA) Analizi .....	102
4.9 Ultraviyole-Görünür (UV-vis) Bölge Optik Analizi .....	104
4.10 Fotokatalitik Aktivite Analizi .....	110
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>117</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>120</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>144</b>

## KISALTMALAR

<b>Ağ.</b>	: Ağırlıkça
<b>CAGR</b>	: Compound Annual Growth Rate / Yıllık Bileşik Büyüme Oranı
<b>CVD</b>	: Chemical vapor deposition
<b>Mbps</b>	: Megabits per second (Saniye başına megabit)
<b>mm</b>	: Milimetre ( $10^{-3}$ m)
<b>nm</b>	: Nanometre ( $10^{-6}$ mm)
<b>PEC</b>	: Photoelectrochemical / Fotoelektrokimyasal
<b>pH</b>	: Potential of Hydrogen / Hidrojen Potansiyeli
<b>ppm</b>	: Parts per million ( $10^{-6}$ )
<b>SWOT</b>	: Strengths, Weakness, Opportunities, Threats
<b>vs.</b>	: Karşın / Göre

## SEMBOLLER

<b>Ag</b>	: Gümüş
<b>Al</b>	: Alüminyum
<b>B</b>	: Bor
<b>Be</b>	: Berilyum
<b>BiO<sub>3</sub></b>	: Bizmut (III) oksit
<b>C</b>	: Karbon
<b>CdS</b>	: Kadmiyum sülfür
<b>CH<sub>3</sub>CCH</b>	: Metil asetilen
<b>CN<sup>-</sup></b>	: Siyanür iyonu
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbon dioksit
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>Cr</b>	: Krom
<b>F</b>	: Flor
<b>Fe</b>	: Demir
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Demir (III) oksit
<b>FeTiO<sub>3</sub></b>	: İlmenit
<b>eV</b>	: Elektronvolt
<b>H<sub>2</sub></b>	: Hidrojen molekülü
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>Hg</b>	: Cıva
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	: Hidrojen peroksit
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>K</b>	: Kelvin
<b>La</b>	: Lantan
<b>M<sub>A</sub></b>	: Moleküler ağırlık
<b>Mn</b>	: Mangan / Manganez
<b>N</b>	: Azot
<b>Nd</b>	: Neodimyum
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>O<sub>2</sub></b>	: Oksijen molekülü

<b>OCN<sup>-</sup></b>	: Siyanat iyonu
<b>P</b>	: Fosfor
<b>Pt</b>	: Platin
<b>S</b>	: Kükürt
<b>Sn</b>	: Kalay
<b>Si</b>	: Silisyum
<b>SiCl<sub>4</sub></b>	: Silisyum tetraklorür
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum dioksit / Silis
<b>TEOS</b>	: Tetraetilen ortosilikat
<b>Ti</b>	: Titanyum
<b>TiC</b>	: Titanyum karbür
<b>TiO<sub>6</sub></b>	: Titanyum-oksijen octahedral (sekizyüzlü) yapı
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>V</b>	: Vanadyum
<b>W</b>	: Watt
<b>WO<sub>3</sub></b>	: Tungsten trioksit
<b>ZnO</b>	: Çinko oksit
<b>ZnS</b>	: Çinko sülfür
<b>Zr</b>	: Zirkonyum
<b>µm</b>	: Mikrometre / Mikron (10 <sup>-6</sup> m)

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1</b> : Fotokatalitik reaksiyonu etkileyen temel faktörler ve fotokataliz üzerindeki etkileri.....	<b>16</b>
<b>Çizelge 2</b> : TiO <sub>2</sub> fazlarının yapısal özellikleri.....	<b>18</b>
<b>Çizelge 3</b> : KNT ve G' nin matris içinde dağıtılabilmesi için geliştirilen yöntemlerin SWOT analizi ile değerlendirilmesi .....	<b>40</b>
<b>Çizelge 4</b> : SiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> esaslı çözeltilerin molar bileşimi.....	<b>64</b>
<b>Çizelge 5</b> : Beer-Lambert yasasından elde edilen denklemlerin tanım, sembol ve birimleri.....	<b>81</b>
<b>Çizelge 6</b> : ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların entegre şiddet oranları .....	<b>93</b>
<b>Çizelge 7</b> : ÇKKNT ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri .....	<b>102</b>
<b>Çizelge 8</b> : Saf ve ÇKKNT ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların ortalama optik geçirgenlik değerleri .....	<b>110</b>
<b>Çizelge 9</b> : Beer-Lambert denklemine göre MB bozunması ( $P_{MB}$ ) ve ortalama fotonik verimlilik ( $\zeta_{MB}$ ) değerleri .....	<b>113</b>
<b>Çizelge 10</b> : UV ışınması altında (irr) ve karanlık ortamda (dark) UV-Vis spektrofotometresi ile 20 dakika aralıklarla ölçülen absorbans miktarları .....	<b>115</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Akira Fujishima ve Kenichi Honda laboratuvarlarında çalışırken .....	3
Şekil 1.2 : Fujishima ve Honda'nın tanımladığı yeni nesil foto-elektrokimyasal hücre tipi .....	4
Şekil 2.1 : Katalitik ve fotokatalitik reaksiyon kavramları arasındaki fark. ....	7
Şekil 2.2 : (a) Bir katı malzeme için atomlar arası denge mesafesindeki elektron enerji bant yapısının klasik gösterimi (b) Bir atom kümesi için elektron enerjisinin atomlar arası mesafe ile değişimi / Denge mesafesinde enerji bant yapısının oluşması.....	9
Şekil 2.3 : Yasak bant aralığına sahip olmayan iletken malzemelerde elektronun uyarılmasından (a) önceki (b) sonraki konumu. Yarı iletken malzemelerde valans bandındaki bir elektronun uyarılarak iletim bandına geçmesinin (c) öncesi ve (d) sonrası .....	10
Şekil 2.4 : (a) Saf (b) p-tipi (c) n-tipi yarıiletken malzemelerde yasak bant aralığı içerisinde Fermi enerji seviyesinin 0-1 olasılık aralığında konumlanması .....	11
Şekil 2.5 : Elektromanyetik spektrum .....	12
Şekil 2.6 : Fotonların malzeme ile etkileşimi .....	13
Şekil 2.7 : Yarıiletken fotokatalitik reaksiyon mekanizması.....	15
Şekil 2.8 : TiO <sub>2</sub> fazlarının kristal yapısı (a) Anataz (b) Rutil (c) Brukit .....	17
Şekil 2.9 : Anataz TiO <sub>2</sub> ' nin moleküler-orbital bağ diyagramı.....	19
Şekil 2.10 : TiO <sub>2</sub> ' nin enerji diyagramı ve standart/normal hidrojen elektroduna göre ilgili enerji aralıklarında gerçekleşen redoks potansiyelleri .....	20
Şekil 2.11 : Anataz TiO <sub>2</sub> ' nin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları .....	22
Şekil 2.12 : Grafenin yapısı .....	31
Şekil 2.13 : Tek katmanlı grafenin silindirik haline getirilerek karbon nanotüp formuna dönüştürülmesi .....	33
Şekil 2.14 : ÇKKNT-ağ.%32G katkısıyla TiO <sub>2</sub> ' nin fotokatalitik aktivitesini sinerjik olarak artırma mekanizması .....	36
Şekil 2.15 : Farklı yüzey kaplama teknikleri .....	44
Şekil 2.16 : Sol-jel yöntemi ile elde edilebilen çeşitli ürünlerin şematik gösterimi .....	45
Şekil 2.17 : Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları .....	49
Şekil 2.18 : Hidroliz ve kondensasyon reaksiyon hızlarının pH' a göre değişimi.....	50
Şekil 2.19 : Büyüme ve jelleşmenin pH' a göre değişimi .....	51
Şekil 2.20 : Oksit ağların kimyasal polimerizasyonu.....	51
Şekil 2.21 : Kurutma şekline göre üç farklı yapıda elde edilen jel .....	54
Şekil 2.22 : Çok yönlü sol-jel prosesinin şematik gösterimi .....	57
Şekil 2.23 : Döndürme yöntemi ile sol-jel kaplamanın şematik gösterimi.....	59
Şekil 2.24 : Daldırma yöntemi ile sol-jel kaplamanın şematik gösterimi .....	61
Şekil 3.1 : Alttaş olarak kullanılan SLS camlar .....	64

Şekil 3.2 : (a) Saf ve (b) ÇKKNT ağ.%32G katkılı TiO <sub>2</sub> film kaplama numunelerin kaplama sırasına göre şematik gösterimi .....	66
Şekil 3.3 : Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO <sub>2</sub> kaplama proseslerinin şematik gösterimi .....	67
Şekil 3.4 : (a) Saf ve (b) ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO <sub>2</sub> xerojeller. ....	68
Şekil 3.5 : (a) Saf TiO <sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> tozları. ....	68
Şekil 3.6 : Bruker AXS / Discovery D8 marka X-ışınları difraktometresi. ....	70
Şekil 3.7 : PHI 5000 VersaProbe marka XPS cihazı. ....	71
Şekil 3.8 : Renishaw inVia marka konfokal Raman spektroskopisi cihazı. ....	72
Şekil 3.9 : Quantachrome Autosorb-6B marka BET cihazı. ....	72
Şekil 3.10 : Carl Zeiss / Gemini 300 marka taramalı elektron mikroskobu. ....	73
Şekil 3.11 : Jeo / Jem 2100 Plus marka geçirimli elektron mikroskobu. ....	74
Şekil 3.12 : Nanosurf FlexAFM marka atomik elektron mikroskobu. ....	75
Şekil 3.13 : Biolin Scientific / Theta Flex marka optik tensiyometre sistemi temas açısı ölçüm cihazı .....	76
Şekil 3.14 : Perkin Elmer Lambda 950 marka UV-vis-NIR spektrofotometresi. ....	77
Şekil 3.15 : Metilen mavisinin (MB) kimyasal yapısı. ....	79
Şekil 3.16 : Beer-Lambert yasası şematik gösterimi. ....	80
Şekil 3.17 : ISO 10678:2010 standartı örnek absorbanz-zaman grafiği. ....	83
Şekil 3.18 : ISO 10678:2010 standartı deney prosesi akış şeması .....	84
Şekil 4.1 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutulan TiO <sub>2</sub> tozlarının amorf-anataz, anataz-rutil fazı dönüşümü XRD paternleri .....	86
Şekil 4.2 : % 0.025 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO <sub>2</sub> 'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları .....	87
Şekil 4.3 : % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO <sub>2</sub> 'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları. ....	88
Şekil 4.4 : % 0.1 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO <sub>2</sub> 'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları. ....	88
Şekil 4.5 : % 0.2 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO <sub>2</sub> 'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları. ....	89
Şekil 4.6 : Saf ve katkılı numunelerin Raman analizi .....	91
Şekil 4.7 : Film kaplamaların yüzeyine ait farklı büyütme görüntüleri .....	94
Şekil 4.8 : ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> xerojellerin BET analizi grafiği. ....	96
Şekil 4.9 : ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO <sub>2</sub> tozlarına ait TEM aydınlık alan görüntüleri. ....	98
Şekil 4.10 : (a) Saf TiO <sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların 3-boyutlu topografi haritası. ....	99
Şekil 4.11 : (a) Saf TiO <sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların yüzey derinlik profilleri .....	100
Şekil 4.12 : (a) SLS cam alttaş (b) SiO <sub>2</sub> bariyer üzerine kaplanmış saf TiO <sub>2</sub> (c) % 0.025 (d) % 0.05 (e) % 0.1 (f) % 0.2 (g) % 0.3 (h) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamalarının su ile yaptıkları temas açısı .....	103
Şekil 4.13 : Saf ve katkılı TiO <sub>2</sub> filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığı geçirgenlik (%) grafiği. ....	106
Şekil 4.14 : Saf ve katkılı TiO <sub>2</sub> filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığı absorbanz (%) grafiği. ....	106

<b>Şekil 4.15</b> : Saf ve katkılı TiO <sub>2</sub> filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığı yansıma (%) grafiği .....	<b>108</b>
<b>Şekil 4.16</b> : (a) Saf TiO <sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların Eg değerlerinin Tauc grafiği yardımıyla hesaplanması .....	<b>109</b>
<b>Şekil 4.17</b> : (a) Saf TiO <sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub> film kaplamaların UV ışınımı (IRR) ve karanlık ortamda (Dark) absorbans değerleri.....	<b>112</b>



## SAF VE NANO-KATKILI TiO<sub>2</sub> FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Bir yarı iletken olan titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), sadece ultraviyole (UV) ışığı ile aktive edilebilen bir fotokatalisttir. Ancak UV ışığı, elektromanyetik spektrumun sınırlı bir aralığını kapsamaktadır. Bu sınırlı aralık TiO<sub>2</sub>' nin pratik uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kısıtlamanın önüne geçmek için atılacak rasyonel adımlardan ilki, TiO<sub>2</sub>' nin aktive olduğu elektromanyetik spektrum aralığını genişletmektir. Bu bağlamda uygulanan stratejilerin en başında katkılandırma işlemi gelmektedir.

Mevcut tez çalışmasında, saf ve yapısında ağırlıkça % 32 oranında grafen bulunan çok katmanlı karbon nanotüp (ÇKKNT-ağ.%32G) katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin sol-jel yöntemiyle soda-kireç-silis (SLS) cam alttaşlar üzerine kaplanması, elde edilen kompozit filmlerin kristalografik, morfolojik, fotokatalitik, optik ve yüzey özelliklerinin sistematik ve kapsamlı olarak araştırılması amaçlanmıştır.

Literatüre göre TiO<sub>2</sub>' nin en üstün fotokatalitik özellikler gösterdiği anataz fazı ısı işlem esnasında oluşurken, SLS camın yapısında bulunan sodyum, kalsiyum gibi alkaliler film kaplamaların içerisine göç ederek kristalizasyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumun önüne geçmek için TiO<sub>2</sub> filmler oluşturulmadan önce SLS cam yüzeyleri silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) ile kaplanarak anataz fazının oluşum süreci optimize edilmiştir. Sol-jel yöntemiyle yüzey aktif madde kullanılmadan hazırlanan saf ve altı farklı konsantrasyonda (% 0.025, % 0.05, % 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.4) katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> filmler, SiO<sub>2</sub> kaplı SLS alttaşlar üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmış, anataz fazının oluşumu için 500°C sıcaklıkta 1 saat ısı işlem görmüştür.

Elde edilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin faz analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile kimyasal yapı analizi X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) yöntemi ile belirlenmiştir. ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> sollarının kurutulmasıyla elde edilen tozların yüzey alanı ölçümünde ise Branauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılmıştır. Morfolojik analizler ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin pürüzlülüğü ve yüzey topografileri atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile incelenmiştir. Yine film yüzeylerinin ıslanabilirliği su temas açısı (WCA) doğrultusunda optik tensiyometre cihazı ile ölçülmüştür. Optik özellikler ultraviyole-görünür (UV-vis) ışık spektrofotometresi yardımıyla belirlenirken yasak bant aralıkları Tauc grafiği yöntemiyle hesaplanmıştır. Fotokatalitik aktivite araştırmalarında ise ISO 10678:2010 standardı kullanılarak metilen mavisinin (MB) degradasyonu üzerinden tespitlerde bulunulmuştur.

XRD analizi ile saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film kaplamalar için seçilen 500° C' nin SLS cam alttaşı deformasyona uğratmadan anataz fazını oluşturan optimum sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Yine XPS analizi ile numune yüzeyinde bulunan ana elementlerin titanyum, oksijen ve karbon olduğu belirlenmiş, bağlanma

enerjileri ve spin yörünge yerleşimlerinden kimyasal hali tespit edilmiştir. Buna ek olarak Raman analizi ile anataz TiO<sub>2</sub> ye ait aktif mod bantları ilgili dalga boylarında büyük bir netlikle gözlemlenirken ÇKKNT-ağ.%32G katkısına ait mod bantları katkı oranı arttıkça belirginleşmiştir.

Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film kaplamaların yüzeylerine ait SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, tüm kaplamaların genel olarak homojen olduğu gözlenmiştir. ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarına ait çeşitli büyütme alanı alınan TEM aydınlık alan görüntüleri ile TiO<sub>2</sub> partiküllerinin ÇKKNT-ağ.%32G nano-partiküllerinin etrafında kümelenmediği, ÇKKNT-ağ.%32G nano partiküllerinin ise bu küme içinde yatay düzlemde dağınık bir yerleşim gösterdiği tespit edilmiştir. (101) kristal düzlemine sahip anataz fazının varlığı ise yine TEM analizine ait hızlı Fourier dönüşümü (FFT) ve ters hızlı Fourier dönüşümü (IFFT) görüntüleri ile hesaplanmıştır. ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> xerojellerinin BET analizine göre, katkı oranı arttıkça yüzey alanının da arttığı belirlenmiştir.

Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin AFM analizine göre ÇKKNT-ağ.%32G katkısının bir boşluk doldurucu misyonunu üstlenerek yüzeyde TiO<sub>2</sub>' nin boşluklarını doldurduğu gözlenmiştir. WCA hesaplamalarından elde edilen sonuçlara göre kaplanmış tüm yüzeyler kaplanmamış SLS cam alttaş yüzeye göre daha fazla hidrofilik davranış göstermiştir. Tüm yüzeylerin temas açısı AFM analizinden elde edilen pürüzlülük değerleriyle uyumluluk göstermiştir. Kaplamalı yüzeylere uygulanan 1 saatlik UV ışımından sonra da yine tüm yüzeylerde temas açısı azalarak beklenen süperhidrofilik özelliğini sürdürmüştür.

UV-vis ışık spektrofotometresi analizlerine göre görünür bölgede tüm katkı oranlarındaki geçirgenlik değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin geçirgenlik değerinin üstünde kalmıştır. Absorbans değeri de hem UV bölgede hem de görünür bölgede katkı oranı arttıkça artış göstermiştir. Tauc grafikleriyle ise yasak bant aralığı enerjisinin katkı oranı arttıkça azalma gösterdiği hesaplanmıştır. Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin fotokatalitik aktivite davranışları sulu ortamda MB degradasyonu çerçevesinde incelendiğinde saf TiO<sub>2</sub> film kaplama ve % 0.1 - % 0.2 - % 0.3 - % 0.4 katkı oranına sahip ÇKKNT ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların fotonik verim eşiğini geçtiği gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Titanyum dioksit, Sol-jel, Daldırma yöntemi, Fotokatalitik aktivite, Hidrofiliklik.

## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PURE AND NANO-DOPED TiO<sub>2</sub> FILMS**

### **SUMMARY**

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), a semiconductor, is a photocatalyst that can be activated only by ultraviolet (UV) light. However, UV light covers a limited range of the electromagnetic spectrum. This limited range restricts the use of TiO<sub>2</sub> in practical applications. The first rational step to be taken to avoid this limitation is to expand the electromagnetic spectrum range in which TiO<sub>2</sub> is activated. In this context, doping is the primary strategy implemented.

In this study, pure and 32 weight % graphene-doped multi-walled carbon nanotubes doped TiO<sub>2</sub> films produced by sol-gel method using soda-lime-silica (SLS) glass as substrates. Thus, it is aimed to systematically and comprehensively investigate the crystallographic, morphological, photocatalytic, optical and surface properties of the composite films obtained.

According to the literature, the anatase phase, where TiO<sub>2</sub> exhibits the most superior photocatalytic properties, is formed during heat treatment, while alkalis such as sodium and calcium in the structure of SLS glass migrate into the film coatings and negatively affects crystallization. To prevent this situation, the formation process of the anatase phase was optimized by coating SLS glass surfaces with silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) before coating TiO<sub>2</sub> films. Pure and doped TiO<sub>2</sub> films at six different concentrations (0.025 %, 0.05 %, 0.1 %, 0.2 %, 0.3 %, 0.4 %), prepared by the sol-gel method without using surfactants, were dip-coated on SiO<sub>2</sub>-coated SLS substrates for the formation of the anatase phase. It was heat treated at 500°C for 1 hour.

Phase analysis of the obtained pure and MWCNTs-32wt%G doped TiO<sub>2</sub> films were determined by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy methods, and chemical state analysis was determined by X-ray photoelectron spectrometry (XPS) method. Branauer Emmett-Teller (BET) method was used to measure the surface area of the powders obtained by drying MWCNTs-32wt%G/TiO<sub>2</sub> sols. Morphological analyzes were carried out using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The roughness and surface topography of the films were examined by atomic force microscopy (AFM). Again, the wettability of the film surfaces was measured with an optical tensiometer device in the direction of the water contact angle (WCA). While optical properties were determined with the help of ultraviolet-visible (UV-vis) light spectrophotometer, forbidden band gaps were calculated by the Tauc plot method. In photocatalytic activity research, determinations were made through the degradation of methylene blue (MB) using the ISO 10678:2010 standard.

By XRD analysis, it was determined that 500° C, which was chosen for pure and MWCNTs-32wt%G/TiO<sub>2</sub> film coatings, was the optimum temperature to form the anatase phase without deforming the SLS glass substrate. Again, by XPS analysis, the main elements on the sample surface were determined to be titanium, oxygen and

carbon, and their chemical state was determined from their binding energies and spin orbital placements. In addition, with Raman analysis, while the active mode bands of anatase TiO<sub>2</sub> were observed with great clarity at the relevant wavelengths, the mode bands of the MWCNTs-32wt%G dopant became more evident as the doping ratio increased.

When the SEM images of the surfaces of pure and MWCNTs-32wt%G doped TiO<sub>2</sub> film coatings were compared, it was observed that all coatings were generally homogeneous. With the TEM light field images taken at various magnifications of MWCNTs-32wt%G doped TiO<sub>2</sub> powders, it has been determined that TiO<sub>2</sub> particles are clustered around MWCNTs-32wt%G nanoparticles, while MWCNTs-32wt%G nanoparticles show a dispersed arrangement in the horizontal plane within the TiO<sub>2</sub> cluster. The existence of the anatase phase with the (101) crystal plane was also calculated with the fast Fourier transform (FFT) and inverse fast Fourier transform (IFFT) images of the TEM analysis. According to the BET analysis of MWCNTs-32 wt%G/TiO<sub>2</sub> xerogels, it was determined that the surface area increased as the doping ratio increased.

AFM analysis exhibited that MWCNTs-32wt%G dopant took on a space filler mission and filled the space of the surface of TiO<sub>2</sub>. According to the results obtained from WCA calculations, all coated surfaces exhibited more hydrophilic behavior than the uncoated SLS glass substrate surface. The contact angle of all surfaces was compatible with the roughness values obtained from AFM analysis. After 1 hour of UV irradiation applied to the coated surfaces, the contact angle decreased on all surfaces and maintained its expected super hydrophilic feature.

According to UV-vis light spectrophotometer analysis, the transmittance values at all dopant ratios in the visible region remained above the transmittance value of pure TiO<sub>2</sub>. Absorbance values increased both in the UV region and in the visible region as the doping ratio increased. With Tauc plots, it was calculated that the band gap energy decreases as the doping ratio increases. When the photocatalytic activity behaviors of pure and MWCNTs-32wt%G/TiO<sub>2</sub> film samples were examined within the framework of MB degradation in aqueous environment, it was observed that pure TiO<sub>2</sub> and MWCNTs-32wt%G/TiO<sub>2</sub> film coatings with 0.1 % - 0.2 % - 0.3 % - 0.4 % doping ratio exceeded the photonic efficiency threshold.

**Keywords:** Titanium dioxide, Sol-gel, Dip coating method, Photocatalytic activity, Hydrophilicity.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tarihsel Sürec

Tarih 1791 yılını gösterdiğinde, İngiliz mineralojist ve din adamı William Gregor, İngiltere' nin Cornwall kentinde Menaccan (Manaccan veya Menachan diye de yazılır) vadisinin kumları içerisinde o güne kadar hiç keşfedilmemiş siyah renkli kum taneciklerini görmüştür (Boutillier ve diğ, 2021; Christie ve Brathwaite, 1998; Davis, 1982; Lan ve diğ, 2013; Reck ve Richards, 1997; Trengove, 1972). Daha sonraları *İlmenit* ( $FeTiO_3$ ) olduğu anlaşılan bu siyah kum taneciklerine mıknatıs yaklaştıran William Gregor, siyah kum taneciklerinin diğer silis ( $SiO_2$ ) kumlarından ayrışarak mıknatıs üzerinde toplandığını gözlemlemiştir. Gösterdiği manyetik özellikten dolayı keşfettiği siyah kum taneciklerinin demir (III) oksit ( $Fe_2O_3$ ) türevi bir mineral olduğunu düşünen Gregor, siyah kum taneciklerini hidroklorik asit (HCl) ile reaksiyona sokmuştur. Oluşan reaksiyon sonucunda ilmenitin yapısında bulunan demir oksit, ardında beyaz bir tortu bırakarak çözülmüştür. Elde ettiği beyaz tortuyu bu kez sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ile reaksiyona sokmak isteyen Gregor, bu kimyasal işlem sırasında oldukça zorlanmıştır. Bunun üzerine çözeltiliye soda ekleyerek çözeltiliyi kalsine etmek istemiş (Reck ve Richards, 1997) ve o güne kadar tanımlanmamış beyaz renkli bir toz elde etmiştir. Elde ettiği bu toza, keşfine ilham olan topraklara ithafen “Menachite” ismini veren Gregor, çalışmasını tanıttığı “*Experiments on a Magnetic Sand found in the County of Cornwall*” başlıklı çalışmasını aynı yıl Alman ve Fransız dergilerinde yayınlamıştır (Russell, 1955; Trengove, 1972).

1795 yılına gelindiğinde, Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth, bugün Slovakya o gün ise Macaristan topraklarında bulunan Bajmócska (Boinik) bölgesinde keşfedilmiş olan kırmızı bir cevhere kimyasal işlemler uygulayarak, oksit içeren beyaz renkli bir toz elde etmiştir. Daha sonraları *Rutil* olduğu anlaşılan (John, 2001) oksit formulu bu yeni toza Klaproth, Yunan mitolojisindeki titanlara (güçlü tanrı ırkına) ithafen “Titanium” adını vermiştir (Anke ve Seifert, 2004; Christie ve

Brathwaite, 1998; Davis, 1982). Bu keşfinin ardından Klaproth, daha önce Gregor'un da benzer bir keşfinin olduğunu öğrenmiş ve aldığı Menachite örneği ile oksitli titanyumu karşılaştırıp aynı metal bileşene sahip olduklarını kanıtlamıştır.

İlerleyen zamanlarda çalışmalarını saf titanyum üzerine yoğunlaştıran araştırmacılardan Berzelius 1825 yılında, titanyum oksitten saf olmayan metalik titanyum (Ti) elde etmiştir. 1887 yılında İsveç'te Nilson ve Pettersson % 95 oranında saf titanyum, 1910 yılında ise Hunter, sodyum ile indirgeme yoluyla % 98-99 oranında saf titanyum metalini elde etmeyi başarmıştır (Anke ve Seifert, 2004).

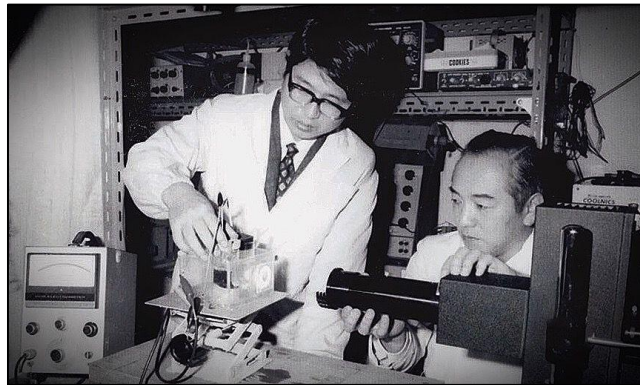
Titanyum dioksitin ( $TiO_2$ ) temel kullanım potansiyeli 20. yüzyılın başlarında, Norveç'te bulunan geniş ilmenit rezervlerine kullanım alanı aranırken ortaya çıkmıştır. Norveçli kimyagerlerden Jebsen ve Farup, titanyum dioksitin çok yüksek bir kırılma indisine sahip olduğunu, dolayısıyla pigment olarak kullanılabileceğini öne sürmüştür. Eş zamanlı olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde Rossi ve Barton da, Jebsen ve Farup'un çalışmalarından bağımsız ilmenit, titanlı demir cevherleri ve rutilden  $TiO_2$  elde etmek üzerine çalışmalar yapmıştır. Rossi ve Barton'un bu çalışmaları sonucunda, Birinci Dünya Savaşı'nın sonlarına doğru Niagara Şelalesi yakınlarında tam ölçekli bir üretim sahası kurulmuştur. Fakat bu endüstriyel adımın öncesinde Avrupa'da,  $TiO_2$ 'nin ilk ticari üretimi küçük ölçekli de olsa 1919'da Norveç'in Fedrikstad kentinde başlamıştır (Boutillier ve diğ., 2021; Reck ve Richards, 1997). İlk zamanlar pigment (Pfaff ve Reynders, 1999) olarak kullanılan  $TiO_2$  zamanla güneş kremlerinin (Salvador ve diğ., 2000; Zallen ve Moret, 2006), boyaların (Braun ve diğ., 1992), merhemlerin (Singh ve Nalwa, 2011) ve dış macunlarının (Yuan ve diğ., 2005) içeriğinde yerini alarak kullanım alanını genişletmiştir.

İlerleyen yıllarda  $TiO_2$ 'nin ışık altında kimyasal reaksiyonlara sebep olduğuna dair bazı tespitler ortaya çıkmıştır. İçeriğinde  $TiO_2$  olan boyalara sahip kumaşların, güneş ışığı altında boyalarını kaybettiğine dair gözlemler, çalışmaları titanyum dioksitin foto aktivitesine yönlendirmiştir. 1938 yılında yayınlanan bir raporda, ultraviyole (UV) absorpsiyonunun, titanyum dioksit yüzeylerde aktif oksijen türleri ürettiği ve bu bulgunun avantaja çevrilerek boyaların ışıkla ağartılmasının mümkün olabileceği bildirilmiştir (Goodeve ve Kitchener, 1938). Bildirilen bu raporda  $TiO_2$ , bir "fotokatalizör" olarak değil, ışığa duyarlılaştırıcı (photosensitizer) bir madde olarak tanımlanmıştır. Her ne kadar araştırmacılar  $TiO_2$ 'ye fotokatalizör demekten

kaçınsalar da, foto-reaksiyon yoluyla  $TiO_2$ ' nin yapısında herhangi bir değişiklik olmadığının farkına da varmışlardır (Hashimoto ve diğ, 2005).

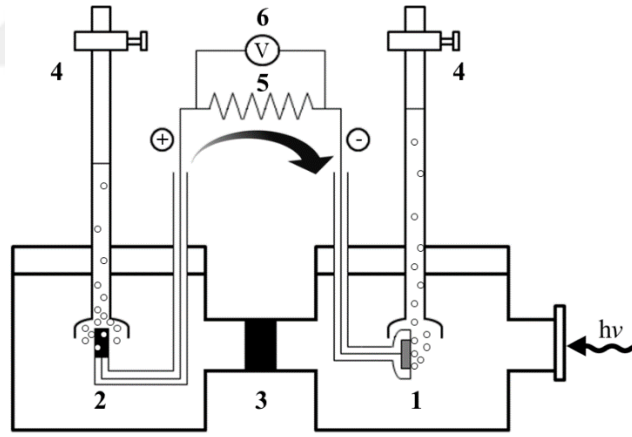
Tarihsel gelişimin devamında kimyasal reaksiyonları aktif olarak başlatmak için  $TiO_2$ ' nin fotokimyasal gücünü ilk kez kimin ve ne zaman kullandığı belirsizdir (Ohtani, 2010), ancak literatür kayıtlarında Japonya'da 1956 yılından itibaren “*Bir Fotokatalizör Olarak  $TiO_2$  ile Otooksidasyon*” başlığıyla bir dizi rapor yayımlanmıştır (Kato ve Mashio, 1956). Bu raporlara göre  $TiO_2$  tozlarını alkoller ve hidrokarbonlar gibi çeşitli organik çözücülerle dağıtan araştırmacılar, ardından bir cıva (Hg) lambasıyla UV ışınması yaptırarak, ortam koşulları altında çözücülerin otooksidasyonunu ve aynı anda hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) oluşumunu gözlemlemiştir. On iki tip ticari anataz ve üç tip rutil kullanarak çeşitli  $TiO_2$  tozlarının fotokatalitik aktivitelerini karşılaştıran Kato ve Mashio' nun, fotooksidasyon aktivitesinin anatazda rutilden çok daha yüksek olduğu sonucuna varmış olması, o günkü koşullar altında araştırmacının ilerleme derecesinin takdire şayan olduğunu göstermektedir. Fakat aynı dönemde  $TiO_2$ ' nin fotokatalitik gücü ne yazık ki kataliz veya fotokimya alanında çalışmalarını sürdüren sınırlı sayıda bilim insanının ilgisini çekmiştir. Bu nedenle ilerleyen yıllarda  $TiO_2$  üzerine yapılan fotokataliz çalışmaları, ne akademik ne de endüstriyel anlamda geniş çapta gelişim gösterememiştir.

$TiO_2$ ' nin asıl yükselişi, 1972 yılında yine Japon bilim insanları Akira Fujishima ve Kenichi Honda (Şekil 1.1) tarafından titanyum dioksitin UV kaynaklı redoks kimyasına ilişkin *Nature* dergisinde yayınlanan devrim niteliğindeki raporla elde edilmiştir (Fujishima ve Honda, 1972).



**Şekil 1.1** : Akira Fujishima (solda) ve Kenichi Honda (sağda) laboratuvarlarında çalışırken, 1967 (Summer, 2020).

Çalışmalarını bir nevi fotosenteze benzeten Fujishima ve Honda, suyun ışık ile de elektrokimyasal olarak ayrışabileceğini ileri sürmüştür. Fujishima ve Honda'ya göre, suyun elektrokimyasal yöntemle ayrışabilmesi için anot ile katot arasında en az 1,23 volt (V) değerinde potansiyel farka ihtiyaç vardı. Bu potansiyel fark da yaklaşık 1000 nanometre (nm) dalga boyuna sahip bir ışınımına eş değerd. Bu da demek oluyordu ki, bir elektrokimyasal reaksiyonda ışık enerjisi etkin şekilde kullanılırsa, elektrik enerjisine hiç ihtiyaç duyulmadan, suyu görünür ışık ile ayrıştırmak mümkün olacaktır. Bu yaklaşımla yola çıkan Fujishima ve Honda, yaptıkları deneyler sonucunda mevcut yarıiletkenler arasında en kararlı kalmayı başarabilen n-tipi tek kristal  $TiO_2$  (rutil) elektrota sahip yeni nesil fotoelektrokimyasal (PEC) hücre tipini bilim dünyasına sunmuştur (Fujishima ve Honda, 1972; Hashimoto ve diğ, 2005). Bu yeni nesil PEC hücrede (Şekil 1.2) 500 W xenon lambadan elde edilen ışık uyarımı ile başlatılan anodik reaksiyon, suyun ayrışması için gerekli olan potansiyel farkı oluşturarak suyun elektrokimyasal fotolizini başarıyla gerçekleştirmiştir (Fujishima ve Honda, 1972; Hashimoto ve diğ, 2005; Lan ve diğ, 2013). Bu çalışma bilim dünyasında "Işıklı Temizleme Devrimi" olarak nitelendirilmiştir.



**Şekil 1.2 :** Fujishima ve Honda'nın tanımladığı yeni nesil foto-elektrokimyasal hücre n-tipi. (1) n-tipi  $TiO_2$  elektrot, (2) Siyah platin elektrot, (3) İyonik iletken ayırıcı, (4) Gaz büret, (5) Yük direnci, (6) Voltmetre.

O günlerde dünya çapında aniden yükselen ham petrol fiyatları, ülkeler arasında ciddi bir endişe yaratarak "Petrol Krizi"ni ortaya çıkarmıştır. Bu da ister istemez çoğu araştırmacının çalışma yönünü hızlıca krizin çözümüne çevirmiştir. Böylece Fujishima ve Honda'nın kriz dönemine denk gelen çalışması sadece elektrokimyacıların değil diğer disiplinlerden de bilim insanlarının dikkatini çekmiştir (Hashimoto ve diğ, 2005). 1970' li yıllarda suyun fotolizi üzerine

yoğunlaşan TiO<sub>2</sub> çalışmaları, 1980' li yıllarda fotokatalik yöntemle moleküler hidrojen (H<sub>2</sub>) üretimine yoğunlaşmıştır. 1990' lı yıllarda yapılan araştırmalarda, TiO<sub>2</sub> filmlerin fotokatalitik aktivite ve hidrofilitik özelliklerine vurgu yapılırken 2000' li yılların başında ise TiO<sub>2</sub>' nin adı, nano-mühendislik ve nano-teknoloji alanlarında duyulmaya başlamıştır (Chen ve diğ, 2007; Lan ve diğ, 2013).

2000' li yılların başından itibaren günümüze kadar ilginin artarak devam etmesi özellikle fotokimya alanındaki yayınların yaklaşık % 80' inin TiO<sub>2</sub> bazlı nanomalzemeler olmasını sağlamıştır. Dikkate değer seviyedeki bu yayın faaliyeti, özellikle çevre ve enerji sorunlarına güneş enerjisi kullanımına dayalı çözümler sunmaktadır. Bu nedenle heterojen fotokimya ve TiO<sub>2</sub> bazlı fotokimya konularında, kimya, fizik ve mühendislik yaklaşımlarını harmanlayan çok sayıda araştırmaya odaklanılmıştır (Henderson, 2011). TiO<sub>2</sub> tabanlı araştırmalardan ortaya çıkan sonuçlar ise yeni uygulamalara yönelik umut verici potansiyeller taşımaktadır. Keşfinin erken dönemlerinde doğası tam olarak anlaşılabilen bir malzeme olan TiO<sub>2</sub>, gün geçtikçe özellikle organik kimya alanında yenilikçi ve pozitif yaklaşımların vazgeçilmezi haline gelmiştir (Fujishima ve diğ, 2008). TiO<sub>2</sub> fotokatalizi araştırmalarının en somut yanı, çoğunluğunun uygulamaya dayalı, teknolojik çıktıyı önemseyen bir bakış açısına sahip olmasıdır.

Finansal perspektiften bakıldığında ise günümüzde TiO<sub>2</sub>' nin yıllık kullanım miktarı, uluslararası finans kuruluşlarınca ülkelerin büyümesini takip etmek için kullanılan ölçütlerden biri haline gelmiştir. 2022 yılı itibari ile TiO<sub>2</sub>, küresel pazarda 19 milyar ABD doları hacme sahipken, % 5.35 yıllık bileşik büyüme oranı (CAGR) ile 2032 yılına kadar bu hacmin 32 milyar ABD doları olması beklenmektedir (Survey, 2022).

## **1.2 Tez Çalışmasının Amacı**

Günümüzde canlı ekosistemine duyarlı, temiz ve yenilenebilir enerji elde etmek amacıyla çevre dostu teknolojilerin araştırılması ve üretilmesi mevcut ve gelecek nesiller adına ciddi önem arz etmektedir. Bu bağlamda gelişen teknolojiler içinde fotoelektrokimyasal (PEC) ve fotokatalitik yöntemler oldukça öne çıkmaktadır. Katalizör varlığında gerçekleştirilen bu yöntemler arasında bir yarıiletken olan TiO<sub>2</sub>, optik ve elektronik özellikleriyle çevreye duyarlı enerji uygulamaları için gelecek vaat eden önemli bir yarıiletken malzemedir (Ali, 2022; Lettieri ve diğ, 2021). Özellikle nanomalzeme tabanlı titanyum dioksit araştırmaları içerisinde cam

yüzeylerin TiO<sub>2</sub> filmlerle kaplanmasına yönelik yenilikçi birçok araştırma gerçekleştirilmektedir. Fakat bu araştırmaların çoğu henüz laboratuvar aşamasındadır ve mevcut teknolojik boşlukları doldurabilmesi için eksik yönlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Boyjoo ve diğ, 2017). TiO<sub>2</sub>' nin gelişime en açık yönlerinden biri de görünür ışık altında optik özelliklerinin iyileştirilmesidir. Çünkü titanyum dioksit, sadece ultraviyole (UV) ışınması ile aktive olabilmektedir ve UV ışınması elektromanyetik spektrumun sınırlı bir aralığını kapsamaktadır. Bu sınırlı aralık TiO<sub>2</sub>' nin pratik uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle ilk etapta geliştirilen çözümler ya TiO<sub>2</sub>' nin aktive olduğu aralığı genişletmek ya da TiO<sub>2</sub>' nin UV ışınmasından daha fazla yararlanmasını sağlamaktır. Bu bağlamda çözüme yönelik iyileştirme stratejilerinin en başında katkılandırma işlemi yer almaktadır.

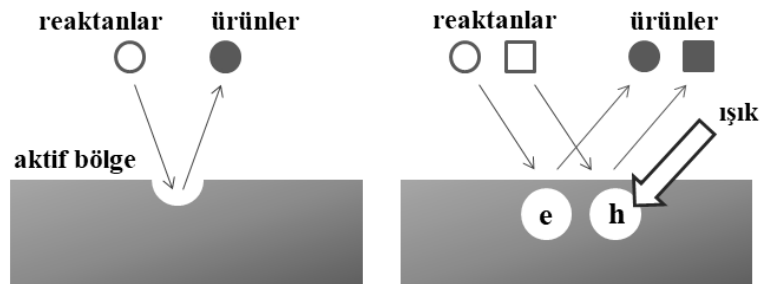
Mevcut tez çalışmasında, saf ve nano-katkılı (grafen katkılı çok katmanlı karbon nanotüp) TiO<sub>2</sub> filmlerin sol-jel yöntemiyle kaplanması, elde edilen kompozit filmlerin kristalografik, morfolojik, fotokatalitik, optik ve yüzey özelliklerinin sistematik ve kapsamlı olarak araştırılması, kimyasal ve yapısal çıktılar ile ilişkilendirilmesi amaçlanmıştır.

Sonuç olarak, elde edilen bulgularla TiO<sub>2</sub>' nin ileri özellikler gerektiren alanlarda kullanımını sınırlayan özelliklerinin iyileştirilerek, bilimsel ve teknolojik boşlukların doldurulması, ulusal/uluslararası literatürde yayınlar yapılması, endüstriyel uygulamaların önünü açacak bilgi ve birikimi sağlanması ve sürdürülebilir açılımlarla bilim dünyasına katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

## 2. TEORİK İNCELEME

### 2.1 Fotokatalitik Teknoloji

“Fotokatalizm” (photocatalysis) terimi, bir foto (ışık) reaksiyonunun bir katalist yardımı ile hızlandırılması olarak tanımlanmaktadır. “Fotokatalitik Aktivite” terimi ise ilgili fotokatalizörün özelliklerinin mutlak veya göreceli reaksiyon hızına olan etkisini ifade etmektedir. Katalitik bir reaksiyonda aktivite hızını katalizörün üzerinde bulunan aktif bölgelerin (active site) sayısı ve yoğunluğu belirlemektedir. Bir kataliz bölgesinin aktivite hızını, aktif bölgelerde birim zamanda üretilen çıktı miktarını ile hesaplamak mümkündür. Fakat fotokatalitik reaksiyonlarda durum biraz farklıdır. Fotokatalitik reaksiyonlarda kataliz yine aktif bölgelerde meydana gelmekteyken aktivite hızını gelen ışık miktarı ve yoğunluğu belirlemektedir. Buna ek olarak fotokatalitik reaksiyonlarda ışıkla uyarılmayan bölgeler aktif sayılmamaktadır. Bu nedenle, katalizör ve fotokatalizör kavramları birbirinden farklıdır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Katalitik ve fotokatalitik reaksiyon kavramları arasındaki fark.

Fotokataliz tanımı aynı zamanda fotosensitizasyon (photosensitization) prosesini de içermektedir (Mills ve Le Hunte, 1997). Fotosensitizasyon prosesi ışığa duyarlı bir reaksiyonda, ışık enerjisinin fotosensitizör olarak adlandırılan bir kimyasal tür (katalist) tarafından absorbe edilerek başka bir türde kimyasal değişiklik meydana getirmesidir (Kanofsky, 2016). Bu bağlamda yarıiletkenler ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) elektronik yapılarından dolayı fotokatalitik aktivite

uygulamalarında sensitizör olarak davranabilmektedir (Zhang ve diğ, 2019). TiO<sub>2</sub> ise en yüksek fotokatalitik aktivite gösteren sensitizör yarıiletkenlerdendir.

Fujishima ve Honda' nın 1972 tarihli yayını fotokatalitik teknoloji adına milat kabul edildiğinde onu izleyen fotokatalitik TiO<sub>2</sub> çalışmaları genellikle çevre kirliliğini önleme üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü fotokatalitik reaksiyon, ışık ve fotokatalizörün ortak etkisi altında kirleticilerin ikincil bir atık oluşturmadan tamamen bozunmasını esas alan temiz bir kimyasal procestir.

Frank ve Bard fotokatalizör olarak TiO<sub>2</sub>' yi kullanarak CN<sup>-</sup> 'yi OCN<sup>-</sup> 'ye çevirerek başarıyla oksitlemiştir (Frank ve Bard, 1975). Bu çalışma fotokatalizörlerin atık su arıtımında uygulanmasını oldukça teşvik etmiş bir çalışmadır. Ardından günümüze fotokatalist dezenfeksiyonu (Horie ve diğ, 1996; Jin ve diğ, 2018; Wang ve diğ, 2018), fotokatalitik hidrojen üretimi (Chu ve diğ, 2018; Li ve diğ, 2011; Wang ve diğ, 2018; Wei ve diğ, 2018; Zhang ve diğ, 2019), fotokatalitik CO<sub>2</sub> indirgenme (Chen ve diğ, 2019; Liu ve diğ, 2010; Vidyasagar ve diğ, 2019), fotokatalitik atık su arıtma (Betancourt-Buitrago ve diğ, 2019; Choi ve diğ, 2007; Hofstadler ve diğ, 1994; Li ve diğ, 2002; Vaiano ve Iervolino, 2018) ve fotokatalitik hava temizleme (Besov ve diğ, 2009; Fu ve diğ, 1997) gibi birçok konuda çevre kirliliğini önlemek adına fotokatalitik teknoloji yoğun olarak çalışılmıştır.

## 2.2 Fotokatalitik Mekanizma

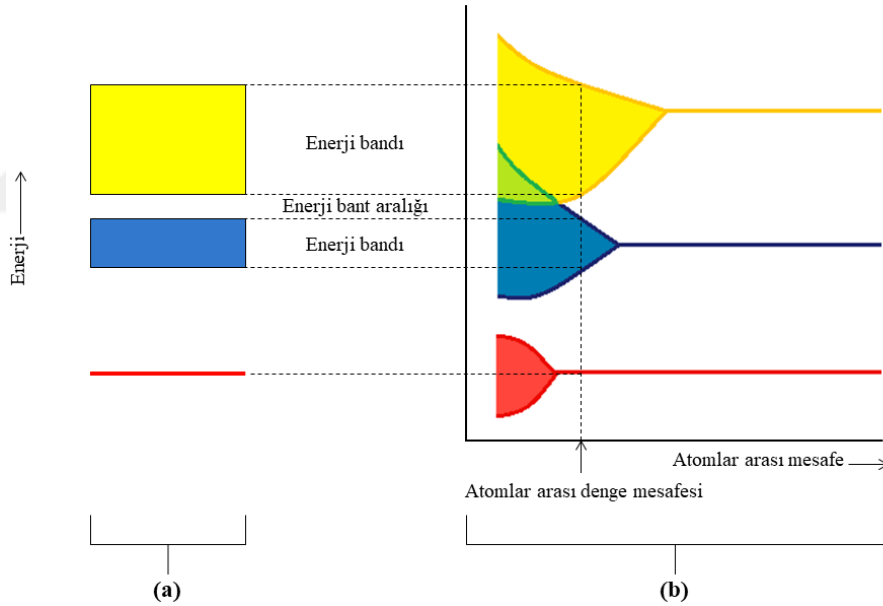
### 2.2.1 Yarıiletkenler ve elektronik özellikleri

Elektrik akımı, malzemeye uygulanan elektrik alan etkisiyle elektriksel olarak yüklenen parçacıkların hareket etmesi sonucunda meydana gelmektedir. Pozitif yüklü parçacıklar alan doğrultusunda ivmelenirken, negatif yüklü parçacıklar ters yönde ivmelenmektedir. Çoğu katı malzemede elektriksel akım elektronların akışından meydana gelmektedir ve bu duruma *elektronik iletkenlik* adı verilmektedir. İletken, yarıiletken ve birçok yalıtkan malzemede sadece elektronik iletkenlik söz konusudur ve iletkenliğin büyüklüğü, iletkenlik işlemine katılan elektronların sayısına bağlıdır (Callister, 2003).

Bir katının N sayıda atomdan meydana geldiği düşünülecek olursa, başlangıçta birbirinden ayrı olan bu atomlar kristal malzemedeki düzenli atomsal yapıyı oluşturmak için bir araya gelerek birbirine bağlanmaktadır. Atomlar arası mesafenin

büyük olduğu durumlarda her bir atom diğerinden bağımsızdır ve tıpkı izole bir atomda olduğu gibi atomik enerji seviyelerine ve buna uygun dizimlere sahiptir. Atomlar arasındaki mesafe kısaldığında, atomların elektronları ve çekirdekleri arasında ayrılma etkileşimi başlamaktadır. Bu etkileşim ile birlikte, yapıda bulunan her bir atomun konumu, birbirine çok kısa mesafeli seri elektron konumlarına ayrılmaktadır. Oluşan bu seri elektron konumlarına *elektron enerji bandı* denilmektedir.

Ayrılma etkileşimi, atomların en dış elektron yörüngesinden başlamaktadır. Oluşan elektron enerji bantlarının genişliği ise atomlar arası mesafeye bağlıdır. Elektron enerji bandı, denge mesafesinde sadece çekirdeğe en yakın elektron alt yörüngesinde meydana gelmemektedir (Şekil 2.2). Komşu iki bant arasındaki boşluğa enerji bant aralığı (gap) denilmektedir ve bu enerji bant aralığında elektron bulunmamaktadır (Callister, 2003).

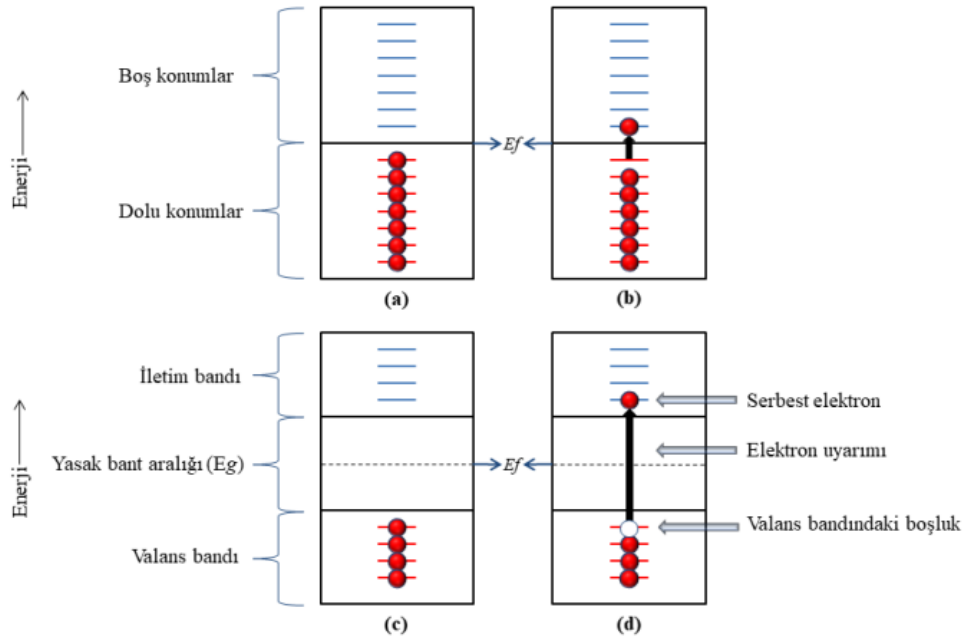


**Şekil 2.2 :** (a) Bir katı malzeme için atomlar arası denge mesafesindeki elektron enerji bant yapısının klasik gösterimi. (b) Bir atom kümesi için elektron enerjisinin atomlar arası mesafeyle değişimi / denge mesafesinde enerji bant yapısının oluşması.

Bir katı malzemedeki elektriksel özellikler elektron bant yapısına ve en dış elektron bandındaki elektronların bulunma şekline bağlıdır. Elektronlarla dolu en yüksek enerji seviyesine sahip en dıştaki banda *valans (değerlik) bandı* (VB) ve bu bantta bulunan elektronlara da *valans elektronu* denilmektedir. İletkenlik, dolu valans

bandında bulunan valans elektronlarının serbest elektron statüsü kazanarak en düşük seviyedeki boş *iletkenlik bandına* (İB) geçmesiyle gerçekleşmektedir.

Valans bandında bulunan elektronların serbest hale geçmesi için fermi enerji seviyesinin üstüne çıkması gerekmektedir. *Fermi Enerji Seviyesi* ( $E_f$ );  $0^\circ \text{K}$ ' de elektronların doldurduğu en yüksek enerji konumuna karşılık gelen ve denge elektrokimyasal potansiyelinin bir tür ölçüsü kabul edilen enerji olarak tanımlanmaktadır (Ohtani, 2010). Fermi enerji seviyesi termodinamik denge durumunda 1/2 olasılıkla dolu olması beklenen varsayımsal bir enerjidir ve Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun bir parçasıdır (Adhikari, 2014; Mora-Seró ve Bisquert, 2003). Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ise belirli bir enerji durumunda ve belirli bir sıcaklıkta yük taşıyıcıların bulunma olasılığını ifade etmektedir (Neaman, 1994).



**Şekil 2.3 :** Yasak bant aralığına sahip olmayan iletken malzemelerde elektronun uyarılmasından (a) önceki (b) sonraki konumu. Yarıiletken malzemelerde valans bandındaki bir elektronun uyarılarak iletim bandına geçmesinin (c) öncesi ve (d) sonrası ( $E_f$ : Fermi enerji seviyesi).

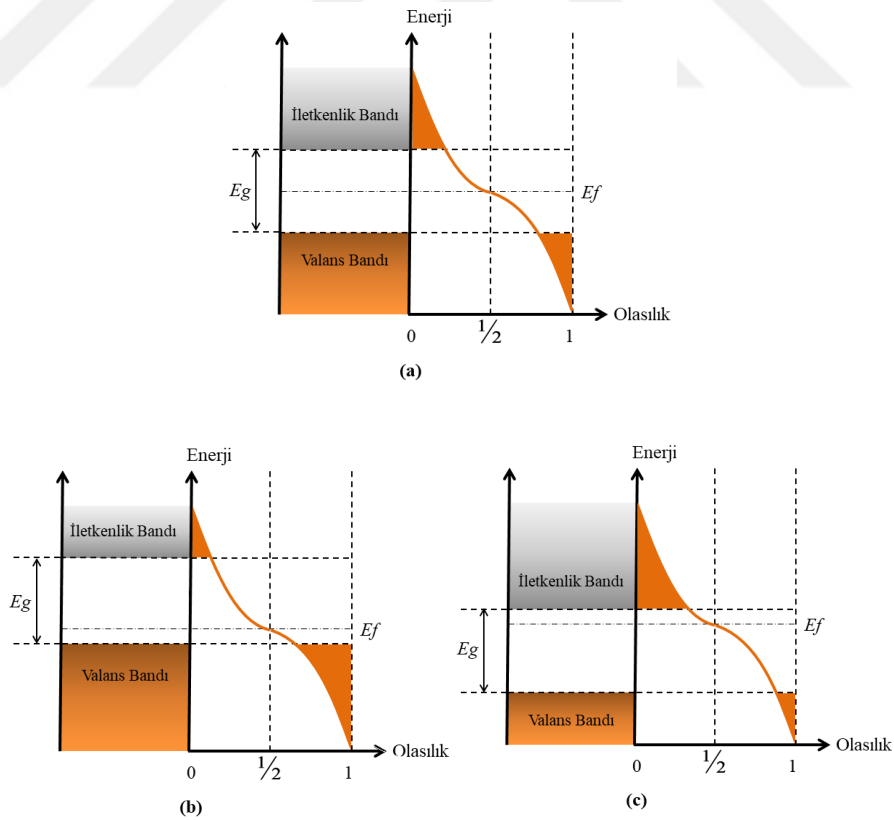
Yalıtkan ve yarıiletken malzemelerde valans bandı ile iletkenlik bandı birbirinden bağımsız tanımlanmış enerji seviyelerinden meydana gelmektedir ve bu iki bant arasında *yasak bant aralığı* olarak isimlendirilen bir boşluk bulunmaktadır. Yarıiletken malzemelerin valans bandında bulunan valans elektronlarının iletkenlik bandına yerleşebilmesi için yasak bant aralığını geçmesi gerekmektedir. Bir valans elektronunun yasak bant aralığını geçebilmesi, valans bandının üst enerji seviyesi ile

iletim bandının en alt enerji seviyesi arasındaki enerji farkı kadar ( $E_g$ ) bir enerjiyle uyarılmasıyla mümkündür (Askeland ve diğ, 2003; Callister, 2003).

Uyarılan valans elektronu fermi enerji seviyesinin üstüne çıktığı zaman serbest elektron statüsü kazanmaktadır. İletken malzemelerde yasak bant aralığının olmamasından dolayı az bir enerji ile valans elektronun serbest elektron statüsü kazanıp iletim bandına geçmesi kolaylıkla gerçekleşirken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerde durum oldukça farklıdır (Şekil 2.3).

Yarıiletken malzemeler, *saf* (intrinsic) ve *katkılı* (extrinsic) yarıiletkenler olmak üzere iki ana başlık altında incelenmektedir. Katkılı yarıiletkenler de kendi içinde p-tipi ve n-tipi olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Toplamda bu üç grubu tanımlamada fermi enerji seviyesinin yasak bant aralığındaki konumu oldukça belirleyicidir (Linsebigler ve diğ, 1995).

Saf yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi yasak bant aralığının tam ortasında konumlanırken, p-tipi yarıiletkenlerde valans bandına, n-tipi yarıiletkenlerde ise iletim bandına yakın pozisyonda konumlanmaktadır (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4 :** (a) Saf (b) p-tipi (c) n-tipi yarıiletken malzemelerde yasak bant aralığı içerisinde fermi enerji seviyesinin ( $E_f$ ) 0-1 olasılık aralığında konumlanması.

Yarıiletken bir malzeme, yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden büyük bir enerji ile uyarıldığında valans bandında bulunan valans elektronu ardında boşluk bırakarak iletim bandına yerleşmektedir. Uyarıcı enerji etkisiyle serbest elektronlar ve boşluklar hareket edebilmektedir. n-tipi yarıiletkenlerde katkı maddesi ekstra elektron sağlayarak iletkenliği artırırken p-tipi yarıiletkenlerde ise katkı maddesi oluşturduğu boşluklar ile iletkenliği artırmaktadır.

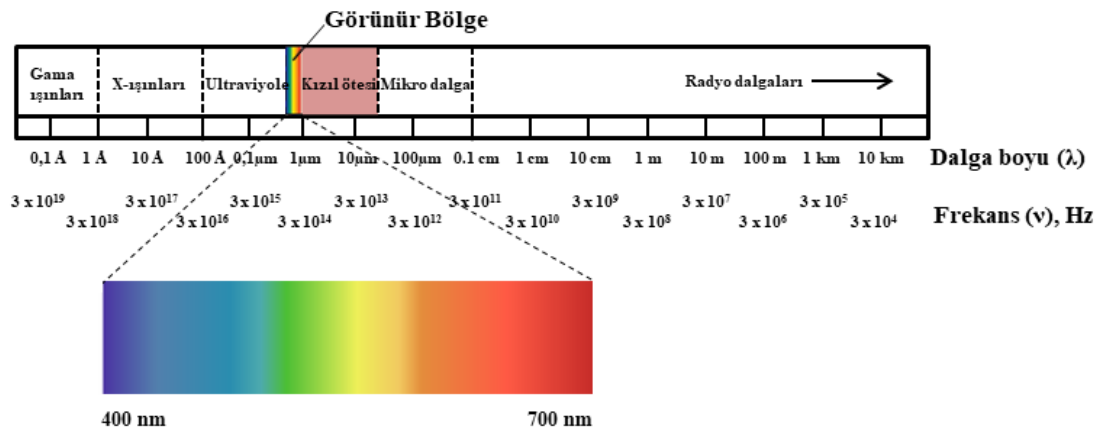
## 2.2.2 Yarıiletkenlerin optik özellikleri

Işık; bir malzemeden yayılabilen, foton adı verilen dalga veya parçacık formundaki enerji veya radyasyondur. Malzemelerin optik özellikleri ise, malzemelerin elektromanyetik radyasyon formları ile etkileşimidir (Askeland ve diğ., 2003). Fotonların özellikleri; enerji ( $E$ ), dalga boyu ( $\lambda$ ) ve frekans ( $\nu$ ) ile ilişkilidir (Denklem 2.1):

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

( $c$  = Işık hızı, vakum ortamındaki değeri  $3 \times 10^{10}$  cm/s;  $h$  = Planck sabiti, değeri  $6,626 \times 10^{-34}$  J.s).

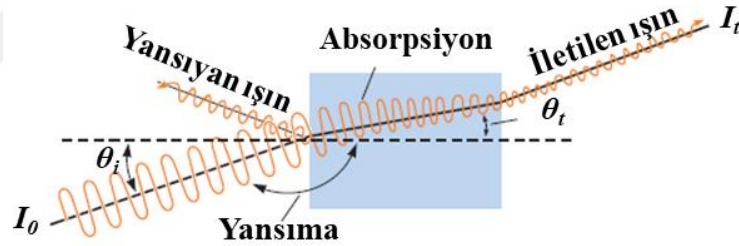
Elektromanyetik spektrum Şekil 2.5’ de gösterilmektedir. Gama ve X-ışınları kısa dalga boylarına (yüksek frekanslara) ve yüksek enerjilere sahiptir. Mikrodalgalar ve radyo dalgaları ise uzun dalga boylarına ve düşük enerjilere sahiptir. Görünür ışık, elektromanyetik spektrumun yalnızca çok dar bir bölümünü (400-700 nm) temsil etmektedir (Rodgers ve diğ., 2008).



Şekil 2.5 : Elektromanyetik spektrum.

Tüm malzemeler ışıkla bir şekilde etkileşime girmektedir ve fotonlar, bir malzemenin elektronik veya kristal yapısıyla girdikleri etkileşim sonucu aşağıda listelenen bir takım optik davranışları beraberinde getirmektedir.

- Gelen fotonlar valans elektronlarıyla etkileşime girerek enerjilerini malzemeye verebilirler ve bu durumda soğurma/absorbsiyon (absorption) meydana gelmektedir.
- Gelen fotonlar enerjilerini kaybedebilmektedir fakat hemen akabinde malzeme tarafından aynı enerjiye sahip fotonlar yayınlanmaktadır. Bu durumda yansıma (reflection) meydana gelmektedir.
- Gelen fotonlar malzemenin elektronik yapısıyla etkileşime girmeyebilmektedir, bu durumda ise iletim (transmission) gerçekleşmektedir. Ancak iletim gerçekleşse bile fotonların hızı değişmekte ve kırılma meydana gelmektedir. Ayrıca absorpsiyon, yansıma ve iletime ek olarak gelen ışınlar (fotonlar) yön değiştirmektedir veya kırılmaktadır.



**Şekil 2.6 :** Fotonların malzeme ile etkileşimi.

Şekil 2.6' da tüm bu meydana gelen optik davranışlar gösterilmektedir. Absorpsiyon, yansıma ve iletim davranışlarının yoğunluğu Denklem 2.2' de verilmektedir.  $I_0$ ; gelen ışığın (fotonun),  $I_a$ ; absorbe edilen,  $I_r$ ; yansıyan;  $I_t$ ; iletilen ışığın şiddetini temsil etmektedir.

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (2.2)$$

İletilen ışının şiddeti ışındaki fotonların dalga boyuna bağlıdır. Metallerde enerji bant aralığı olmadığı için hemen hemen her foton, bir elektronu daha yüksek bir enerji düzeyine uyararak için yeterli enerjiye sahiptir. Böylece gelen ışığın enerjisini absorblamaktadır. Sonuç olarak, çok ince metal numuneler bile opaktır. Yalıtkan malzemelerde değerlik ve iletim bantları arasında bant aralığı büyüktür. Bu nedenle

gelen ışığın enerjisi bant aralığından küçük olduğunda hiçbir elektron iletim bandına geçecek enerji kazanamamakta ve dolayısıyla absorpsiyon gerçekleşmemektedir. Yarıiletkenlerde ise bant aralığı yalıtkan malzemelere göre daha küçüktür ve fotonlar yasak bant aralığını ( $E_g$ ) aşan enerjilere sahip olduğunda absorpsiyon meydana gelirken, daha az enerjiye sahip fotonlar için iletim meydana gelmektedir. Başka bir ifadeyle yarıiletkenler kısa dalga boylu fotonlara karşı opakken, uzun dalga boylu fotonlara karşı şeffaftır (Askeland ve diğ, 2003).

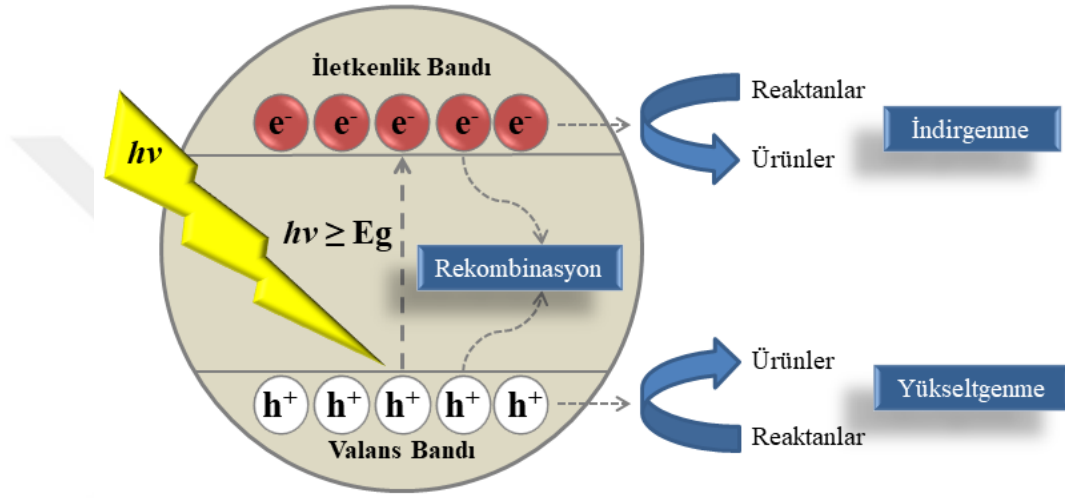
İletilen ışının yoğunluğu aynı zamanda mikroyapısal özelliklere de bağlıdır. Örneğin, seramik malzemelerdeki gözeneklilik fotonları dağıtarak malzemeyi opak hale getirmektedir. Öte yandan gözenekliliği nedeniyle düşük yoğunluğuna sahip olan alümina opakken, yüksek yoğunluğa sahip alümina ise şeffaftır. Özetle daha küçük gözenekler veya çökeltiler, ışığın iletiminde daha büyük miktarda bir azalmaya neden olmaktadır.

### 2.2.3 Yarıiletken fotokatalitik reaksiyon mekanizması

Yarıiletken fotokatalitik reaksiyon mekanizmasının (Şekil 2.7) temeli, katalizör rolü üstlenen yarıiletken bir malzemenin foton (ışık:  $h\nu$ ) absorpsiyonu sonucunda valans bandında bulunan elektronların iletim bandına geçmesi ve bu geçiş sonrası valans bandında geride kalan boşluklar ile elektron-boşluk ( $e^-/h^+$ ) çifti oluşturulması üzerinden kurgulanan eş zamanlı indirgeme ve yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarına dayanmaktadır (Daghrir ve diğ, 2013; Fujishima ve diğ, 2008; Ohtani, 2010; Zhang ve diğ, 2019).

Yarıiletken fotokimyası açısından fotokatalizörün birincil görevi, uyarılmış (ışınlanmış) yarıiletkenler üzerinde spesifik redoks reaksiyonlarını başlatmak veya hızlandırmak için zemin hazırlamaktır. Bu nedenle yarıiletken bir katalizör, enerjisi yasak bant aralığı enerjisine ( $E_g$ ) eşit veya daha büyük fotonlarla uyarıldığı zaman, valans bandında bulunan bir elektron geride pozitif değerlikli bir boşluk bırakarak iletim bandına yükselmektedir. Ardından gelen ikincil görev, fotonla uyarılma sonucu iletilen elektronların ve ardında oluşan boşlukların elektron-boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftlerini oluşturarak yarıiletken yüzeyine göç etmesini sağlamaktır.  $e^-/h^+$  çiftinin yüzeye göçü literatürde yaygın savunulan bir görüş olmasına rağmen hakkında tam bir uzlaşma sağlanamamaktadır. Şöyle ki, fotonla uyarılma sonrası  $e^-/h^+$  çiftinin yüzeye göçünü savunan araştırmacılar bu yer değiştirmenin dikey yönde gerçekleştiğini

düşünmektedir. Bunun yanı sıra bir grup araştırmacı da elektronların ve boşlukların kristal yapı içerisinde hareketli olduğunu ve buna ek olarak bant geçişi sonrası kristal yapıda konumu tam olarak tespit edilemeyen fakat kesin olarak dikey geometride olmadığı düşünülen siteler tarafından tutulduklarını, bu sebepten dolayı da yüzeyde tam olarak lokalize edilemediklerini savunmaktadır (Ohtani, 2010). Yine bu görüşü savunan araştırmacılar  $e^-/h^+$  çiftinin konumunu ve yeniden biraraya gelme (rekombinasyon) hızını belirleyebilmek için kristal yapıdaki konumların yoğunluğunu ve uzamsal dağılımını dikkate almayı önermektedir.



**Şekil 2.7 :** Yarıiletken fotokatalitik reaksiyon mekanizması.

Bu basamakta değinilmesi gereken bir başka nokta ise rekombinasyon oluşumudur. Ayrılan elektron ve boşluğun yeniden birleşme eğilimi göstermesi fotokatalizin oluşum ilkelerine aykırı bir durum sergileyerek fotokatalitik verimin düşmesine sebep olmaktadır. Genellikle elektronu veya boşluğu yakalayabilen her hangi bir dış etken veya kristal yapı kusurları rekombinasyon oluşumuna zemin hazırlamaktadır. Daha yüksek fotokatalitik verimlilik için az kusurlu bir kristal yapı, yakalanma ve rekombinasyon olasılığını en aza indirebilmektedir. Bu nedenle  $e^-/h^+$  çiftleri verimli bir şekilde birbirinden ayrılmalı ve rekombinasyon oluşumunu azaltmak için yükler yüzey veya arayüz boyunca hızla aktarılmalıdır (Ohtani, 2010; Wang ve diğ., 2014)

Fotokatalizörün reaksiyon kalitesi üzerindeki en önemli unsur, iletim bandındaki elektronlar ile valans bandındaki boşlukların indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştirecek güçlü bir kimyasal potansiyele sahip olup olmamasıdır. Elektronlar ve boşluklar, elektron vericileri ve elektron alıcıları ile reaksiyona girmek için indirgeyici ve yükseltgeyici (oksitleyici) olarak işlev

görmektedirler (Wang ve diğ, 2014). Öyle ki fotonla uyarılmış elektronların ve boşlukların oluşturduğu yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının dengeli ilerlemesi, fotokatalizörün değişime uğramadan reaksiyonu tamamlayabilmesi için en temel gereksinimdir (Fujishima ve diğ, 2008).

#### 2.2.4 Fotokatalitik reaksiyon mekanizmasını etkileyen faktörler

Fotokatalitik reaksiyon süreci oldukça karmaşıktır ve fotokatalizör yüzeyinde oluşabilen bir dizi olası fotokimyasal, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonu içinde barındırmaktadır (Fujishima ve diğ, 2008). Bu nedenle fotokatalitik reaksiyon sürecini ve reaksiyon sonucu oluşan ürünleri etkileyen birden fazla faktör bulunmaktadır (Fujishima ve diğ, 2008; Hoque ve Guzman, 2018; Zhang ve Martin, 2006). Çeşitli faktörlerin fotokatalitik reaksiyon üzerindeki etkisi Çizelge 1’ de özetlenmiştir.

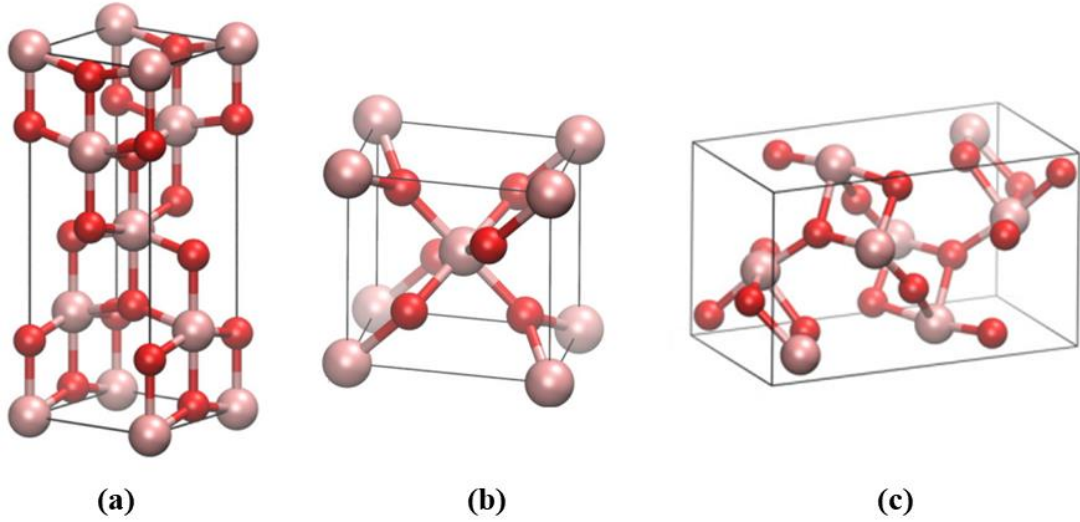
**Çizelge 1 :** Fotokatalitik reaksiyonu etkileyen temel faktörler ve fotokataliz üzerindeki etkileri.

Etkileyen Faktörler	Fotokataliz Üzerindeki Etkisi
Katalizör konsantrasyonu	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Katalizör konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hızı artmaktadır.</li> <li>○ Belirli bir oranın üzerindeki, katalizör konsantrasyonu reaksiyon hızını düşürmektedir.</li> </ul>
Işık kaynağı ve yoğunluğu	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Farklı dalga boylarında ışık kaynakları kullanılmaktadır.</li> <li>○ Işık yoğunluğunun artırılmasıyla fotokatalitik reaksiyon artırılmaktadır.</li> </ul>
pH değeri	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Hedef bozunma ürünlerini etkilemektedir.</li> </ul>
Artı oksidanlar	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Elektron boşluk rekombinasyonu azaltılarak fotokatalitik verimlilik artırılmaktadır.</li> </ul>
İnorganik iyon	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Fotonla uyarılmış elektron ve boşlukların ayrılma hızını artırılarak fotokatalitik reaksiyon artırılmaktadır.</li> <li>○ Anyon radikallerini oluşturan hidroksil radikalleri temizlenmektedir.</li> <li>○ Katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin rekabetçi absorpsiyonu, organiklerin fotokatalitik bozunmasını etkilemektedir.</li> </ul>
Sıcaklık	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Çok az etkisi vardır.</li> </ul>

Katalizörün yüzey durumu (yük, absorbe edilen malzeme, kusur, bileşim), reaksiyon ortamı koşulları (pH, çözücü), reaktanların türü ve konsantrasyonu, reaktanların absorpsiyonu ve ürün analizi, oksijen konsantrasyonu, ışık kaynağı (dalga boyu, yoğunluk, mesafe) gibi faktörler fotokatalitik reaksiyonu etkileyen temel faktörlerdir (Zhang ve diğ, 2019).

### 2.3 TiO<sub>2</sub>' nin Kristal Yapısı ve Elektronik Özellikleri

Titanyum, IVA grubunda yer alan bir element olup diğer birçok metal gibi çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilmektedir. Titanyum (IV) dioksit (titanya) anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç yaygın kristal fazında bulunmaktadır (Fujishima ve diğ, 2008; Fujishima, 1999; Hashimoto ve diğ, 2005; He ve diğ, 2019; Kapilashrami ve diğ, 2014). Anataz ve rutil tetragonal, brukit ise ortorombik kristal yapıya sahiptir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8 :** TiO<sub>2</sub> fazlarının kristal yapısı (a) Anataz (b) Rutil (c) Brukit (Pembe küre: Ti, kırmızı küre: O).

Her üç faz, Ti<sup>4+</sup> iyonunun altı tane O<sup>2-</sup> iyon oktahedronu ile çevrelenmesinden oluşan TiO<sub>6</sub> oktahedral zincirinden oluşmaktadır (Scarpelli ve diğ, 2018). Anataz ve rutil fazı arasındaki farklılık oktahedronun distorsiyonundan kaynaklanmaktadır. Rutil fazında TiO<sub>6</sub> oktahedronu hafifçe distorsiyona uğrarken, anataz fazı daha güçlü distorsiyona uğramış oktahedral birimlerden oluşmaktadır. Yine rutil fazında, her oktahedron birbirine yakın on oktahedronla (iki tanesi kenarı sekiz tanesi köşeyi paylaşan) çevrili iken anataz fazında her oktahedron sekiz (dört tanesi kenarı dört

tanesi köşeyi paylaşan) komşusuyla temas halindedir (Diebold, 2003; Liu ve diğ., 2017; Noman ve diğ., 2019). Bu temas yapısı anatazın rutilden daha az yoğun olmasına sebebiyet vermektedir (Chen ve Mao, 2007). Atomlar arası mesafeler de fazlar arasında farklılık göstermektedir. Anataz fazında rutil fazına göre Ti-Ti mesafeleri (Anataz: 3.79 - 3.04 Å, Rutil: 3.57 - 2.96 Å) daha uzunken, Ti-O mesafeleri (Anataz: 1.934 - 1.980 Å, Rutil: 1.949 - 1.980 Å) daha kısadır (Linsebigler ve diğ., 1995). Kristal yapılarındaki bu farklılıklar, her iki TiO<sub>2</sub> fazları arasında farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olmaktadır (Linsebigler ve diğ., 1995; Noman ve diğ., 2019; Scarpelli ve diğ., 2018).

Çizelge 2’ de TiO<sub>2</sub> fazları yapısal özelliklerine göre karşılaştırılmaktadır (Baur, 1961; Cromer ve Herrington, 1955; Mancinelli ve diğ., 2007; Scarpelli ve diğ., 2018; Wei ve diğ., 2013).

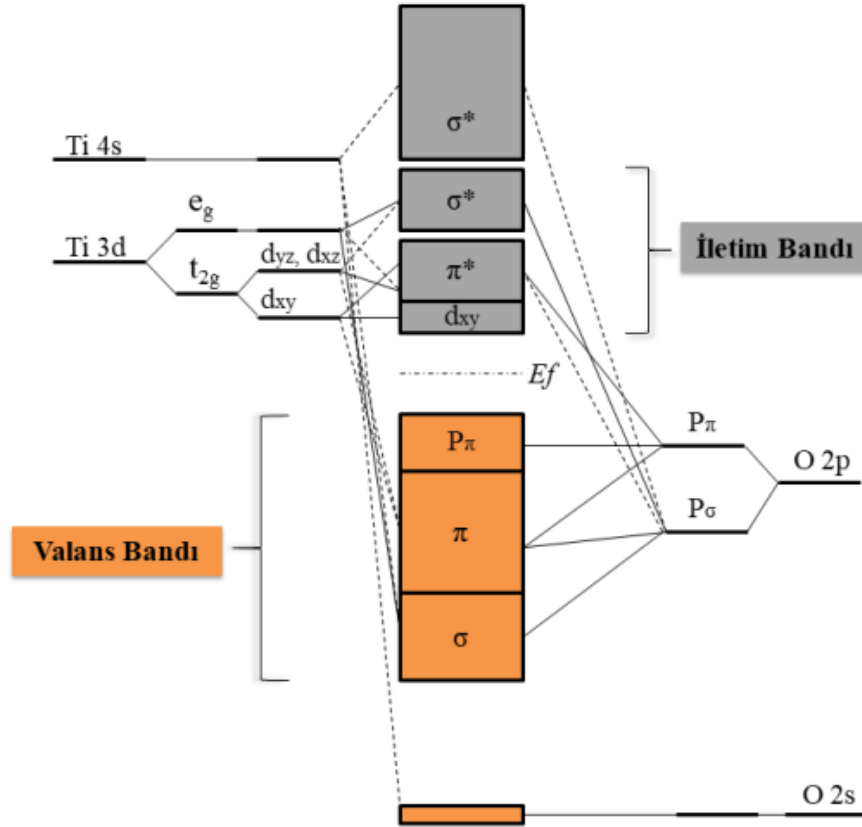
**Çizelge 2 : TiO<sub>2</sub> fazlarının yapısal özellikleri.**

Özellikler	TiO <sub>2</sub>		
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	79,88		
Ergime noktası (°C)	1825		
Kaynama noktası (°C)	2500-3000		
	Anataz	Rutil	Brukit
Yansıma indeksi	2,52	2,72	2,63
Dielektrik sabiti	31	114	-
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Uzay grubu	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	<i>Pbca</i>
Latis sabiti (Å)	a=b=3784 c=9515	a=b=4593 c=2959	a=9184 b=5447 c=5145
Molekül/hücre	4	2	8
Hacim (Å <sup>3</sup> )	136,25	62,07	257,38
Yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )	3,79	4,13	3,99

Kristal yapılarındaki farklılıklar, farklı elektronik bant yapılarını da beraberinde getirmektedir. TiO<sub>2</sub>’ nin valans bandını, dolu en yüksek moleküler orbital (HOMO) olan O2p orbitali, iletim bandını ise dolu en düşük moleküler orbital (LUMO) olan Ti 3d orbitali oluşturmaktadır (Liu ve diğ., 2017; Yan ve diğ., 2013).

Anataz TiO<sub>2</sub>’ nin valans ve iletim bantlarındaki orbital dağılımı incelendiğinde Ti e<sub>g</sub>, Ti t<sub>2g</sub> (d<sub>yz</sub>, d<sub>zx</sub> ve d<sub>xy</sub>), OPπ ve OPσ orbitallerinde yoğunluğun arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 2.9’ da gösterildiği gibi anataz TiO<sub>2</sub>’ nin üst valans

bantları üç ana bölgeye ayrılmaktadır.  $OP\sigma'$  nın en düşük enerji seviyesine sahip bölgesi  $\sigma$  iken orta seviye enerjiye sahip bölgesi  $\pi'$  dir.  $OP\pi$  bölgesi ise iletim bandının d orbitalleriyle hibridizasyonunun nerdeyse ihmal edilebilir olması sebebiyle en yüksek enerji bölgesi durumundadır. Böylelikle valans bandının tepe noktasında bağ kuramaz halde konumlanmaktadır. Bu nedenle  $\pi$  bağının katkısı  $\sigma$  bağının katkısından çok daha zayıftır. İletim bandı Ti  $e_g$  ( $>5$  eV) ve Ti  $t_{2g}$  ( $<5$  eV) bantlarına ayrılmaktadır. Baskın olan  $d_{xy}$  orbitali iletim bandının en alt kısmında yer almaktadır.  $t_{2g}$  bantlarının geri kalan orbitalleri P orbitalleriyle antibağ oluşturmaktadır.  $t_{2g}$  bantlarının ana pikleri çoğunlukla  $d_{yz}$  ve  $d_{zx}$  orbitalleri olarak tanımlanmaktadır (Asahi ve diğ., 2000; Chen ve Mao, 2007).



**Şekil 2.9 :** Anataz  $TiO_2$ ' nin moleküler-orbital bağ diyagramı.

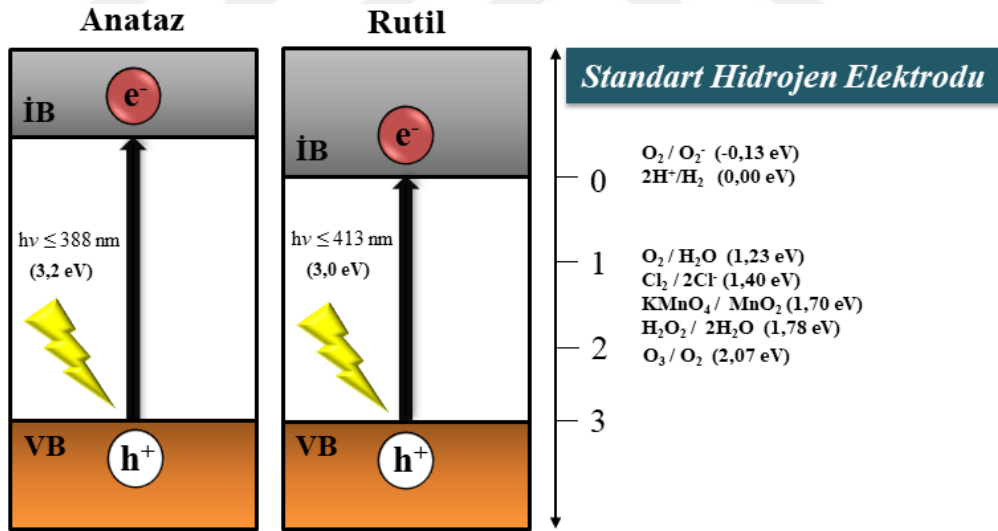
Anataz  $TiO_2$ ' nin moleküler-orbital bağ diyagramında, valans bandının en üst bölgesi ( $Op\pi$ ) ile iletim bandının en alt bölgesinin ( $d_{xy}$ ) bağ kuramadığı göze çarpmaktadır. Benzer özellik rutilde de görülmektedir. Anataz fazı ile rutil fazı arasındaki bant aralığı farkı  $Tid_{xy}$  orbitalden kaynaklanmaktadır. Rutil fazının  $t_{2g}$  orbitallerinin metal-metal etkileşiminden dolayı yaklaşık  $2,96 \text{ \AA}$  ( ki bu değer anatazda yaklaşık  $5,35 \text{ \AA}$ ) olan  $Tid_{xy}$  bölgesinin nispeten izole halde bulunması, iletim bandının bant

genişliğinin anataz fazının bant genişliğinden büyük olmasına bant aralığının ise küçük olmasına sebebiyet vermektedir (Liu ve diğ, 2017).

## 2.4 TiO<sub>2</sub>' nin Fotokatalitik Özellikleri

Termodinamik olarak rutil fazı daha kararlı bir yapı gösterse de fotokatalitik uygulamalarda daha iyi fotokatalitik verim elde etme amacıyla daha düşük rekombinasyon oranlarına ve daha yüksek absorpsiyon afinitesine sahip olan anataz fazı tercih edilmektedir (Daghrir ve diğ, 2013; Etacheri ve diğ, 2015; He ve diğ, 2019; Kapilashrami ve diğ, 2014; Scarpelli ve diğ, 2018; Wei ve diğ, 2013; Zhang ve diğ, 2008).

Şekil 2.10' da görüldüğü gibi anataz fazı için bant aralığı ~3,20 eV' dir ve bu değer 384 nm ve daha düşük dalga boylarındaki fotonları soğurması anlamına gelmektedir. Rutil fazının bant aralığı ise ~3,00 eV' dir ve bu da 410 nm ve daha düşük dalga boylarındaki fotonları soğurması anlamına gelmektedir (Hashimoto ve diğ, 2005; Hoffmann ve diğ, 1995; Scarpelli ve diğ, 2018; Yan ve diğ, 2013).



**Şekil 2.10 :** TiO<sub>2</sub>' nin enerji diyagramı ve standart/normal hidrojen elektroduna (NHE) göre ilgili enerji aralıklarında gerçekleşen redoks potansiyelleri (pH=7).

TiO<sub>2</sub>' nin enerji diyagramına bakıldığında anataz ve rutilin valans bant enerjileri, yüksek oksitleme potansiyeli ile dikkat çekmektedir (Fujishima, 1999). İletim bandındaki farklı enerji değerleri ise anatazın rutile göre daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. TiO<sub>2</sub> fazları arasındaki fotokatalitik aktivite

farkını bant yapıları ve bant aralıkları oluşturmaktadır (Fujishima ve diğ, 2008). Diğer farklar ise morfoloji, ev sahibi (host) oksit latisinde anyonların ve katyonların yerini alan safsızlıklar şeklinde sıralanmaktadır (Kapilashrami ve diğ, 2014). Yarıiletkenlerin fotokatalitik aktivitesinde yük taşıyıcı hareketliliğinin yanı sıra bant aralıkları da ciddi önem arz etmektedir (Khan ve diğ, 2002; Mishra ve diğ, 2007).

Yasak bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ) ile valans bandı elektrot potansiyeli (EPv) ve iletim bandı elektrot potansiyeli (EPi) arasındaki ilişki aşağıdaki Denklem 2.3 ve 2.4 ile yaklaşık olarak belirtilebilmektedir (Abe ve diğ, 2003; Yan ve diğ, 2013).

$$EP_v \text{ (vs. NHE)} = 1.23 + E_g \text{ (eV)} / 2 \quad (2.3)$$

$$EP_i \text{ (vs. NHE)} = 1.23 - E_g \text{ (eV)} / 2 \quad (2.4)$$

Saf anataz TiO<sub>2</sub> için  $E_g$  değeri 3.2 eV' dir. Valans bandının elektrot potansiyeli (EPv) yaklaşık +2.83 eV (vs. NHE), iletim bandının elektrot potansiyeli (EPi) ise yaklaşık -0.37 eV (vs. NHE)' dir. Foton absorpsiyonu sonrası anataz TiO<sub>2</sub>, sahip olduğu bu değerler ile oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarını gerçekleştirmektedir.

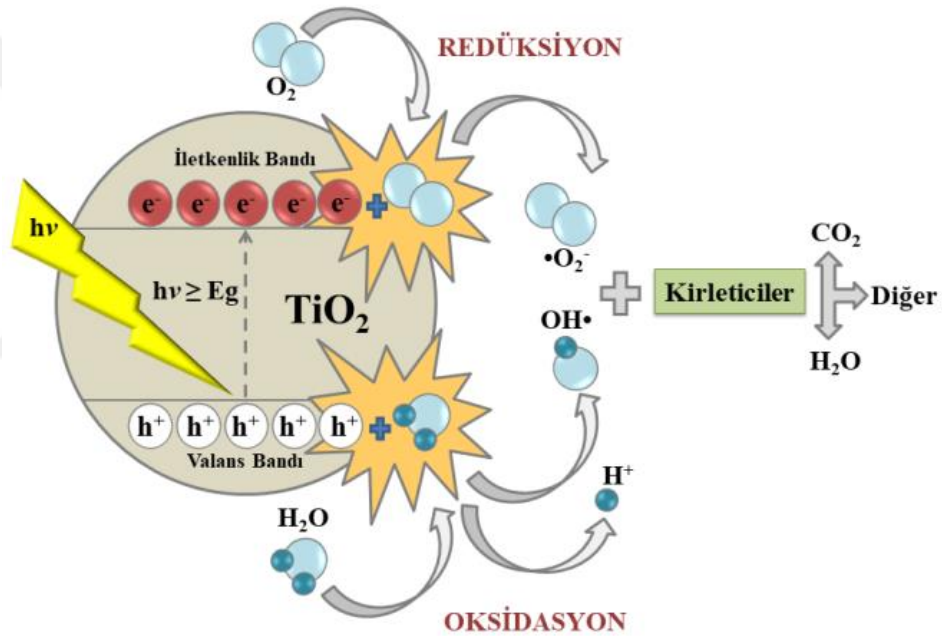
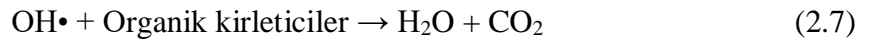
#### **2.4.1 Anataz TiO<sub>2</sub>' nin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları**

Bir yarıiletken olan TiO<sub>2</sub> yarıiletken mekanizması gereği, yasak bant aralığına eşit veya daha yüksek bir enerji ile uyarıldığında (foton absorpsiyonu) valans bandında bulunan bir elektron ( $e^-$ ) ardında pozitif yüklü bir boşluk ( $h^+$ ) bırakarak iletim bandına çıkmaktadır (Denklem 2.5). Ardından oluşan "Eksiton" adıyla da bilinen elektron-boşluk çiftleri (EHP) Şekil 2.11' de gösterilen redoks reaksiyonlarını başlatmaya hazırdır (Liu ve diğ, 2017; Scarpelli ve diğ, 2018; Yan ve diğ, 2013).



TiO<sub>2</sub>' nin karakteristik özelliklerinden bir tanesi de, valans bandında oluşan boşlukların oksidasyon gücünün, iletim bandına uyarılan elektronların redükleme gücünden daha fazla olmasıdır (Fujishima ve diğ, 1999). TiO<sub>2</sub> katalistinin yüzeyine sıkıca tutunmuş bir su molekülü tabakasının bulunduğu bilinmektedir (Fujishima ve Zhang, 2006). Valans bandındaki pozitif yüklü boşluğun redoks potansiyeli +2.83 eV' dir. Bu değer yüzeye sıkıca tutunmuş su molekülünden yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ( $\bullet OH$ ) oluşturmak için oldukça yeterlidir (Mathew ve diğ, 2018; Twej ve diğ, 2015; Yan ve diğ, 2013). Çok güçlü oksidanlar olan hidroksil radikalleri, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız

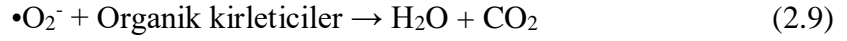
moleküller) oluşturarak, ardından organik bileşiklerle (kirleticilerle) reaksiyona girmektedir. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için organik peroksil radikaller de oluşarak, serbest radikallerle reaksiyona girmektedir. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alarak kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalayarak su (H<sub>2</sub>O) ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ürünlerini açığa çıkarmaktadırlar (Denklem 2.6 - 2.7). Oluşan bu oksidasyon reaksiyonunda bazı durumlarda kirleticilerin türüne göre mineral tuzlarının da açığa çıktığı görülebilmektedir (Scarpelli ve diğ., 2018).



Şekil 2.11 : Anataz TiO<sub>2</sub>' nin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları.

Benzer şekilde iletim bandında bulunan bir elektronun redoks potansiyeli -0.37 V' dir ve oksijeni (O<sub>2</sub>) süperoksit veya hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) redüklemek için oldukça yeterlidir. Oksijeni redüklemek, suyu redüklemekten daha kolay olduğu için bu değer sayesinde ortamdaki O<sub>2</sub> ile redüklenerek süperoksit radikal anyonu (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) üretilmektedir (Fujishima, 1999; Scarpelli ve diğ., 2018). Süperoksit anyonu kendisini peroksil radikaline bağlayarak ortamdaki organik bileşiklerin (kirleticilerin) ayrışmasını sağlamaktadır (Denklem 2.8 - 2.9).





### 2.4.2 Fotokatalistin verimi

Fotokatalitik reaksiyonların verimi kuantum verimi ile tanımlanmaktadır. Kuantum verimi ise absorblanan fotonun redoks reaksiyonlarında kullanılma miktarı ile ilgilidir ve aralarında doğru orantı vardır. Her ne kadar heterojen sistemlerde yarıiletken yüzeyi üzerinde ışık saçılması nedeniyle absorblanan fotonun tam olarak ölçülmesi zor olsa da kuantum verimi hesaplamalarında gelen tüm fotonun absorblandığı varsayılmaktadır (Linsebigler ve diğ, 1995; Serpone, 1997).

Fotokatalitik reaksiyon sonucu birkaç ürün meydana geliyorsa, verimlilik bazen belirli bir ürünün verimi olarak da ölçülmektedir. Verimliliği veya kuantum verimini belirlemek için,  $e^-/h^+$  çiftinin rekombinasyonu dikkate alınmalıdır. Çünkü  $e^-/h^+$  rekombinasyonu yarıiletken fotokatalizörün verimliliğine oldukça zararlıdır. Bunun yanı sıra absorblanan ışık şiddeti ve dalga boyu da kuantum verimi ile yakından ilişkilidir (Linsebigler ve diğ, 1995). UV bölgesinin elektromanyetik spektrumun küçük bir bölümünü kapsaması yarıiletken fotokatalistin verimini düşürmektedir. Bu sebepten dolayı özellikle  $\text{TiO}_2$  yarıiletkenin katkılandırılması veya diğer yarıiletkenlerle heterojen kombinasyonlarının oluşturulması,  $e^-/h^+$  rekombinasyon hızının düşürülmesinde ve fotokatalitik işlemin kuantum veriminin artırılmasında faydalı olan işlemlerdir (Dao ve diğ, 2016; Le ve diğ, 2014; Linsebigler ve diğ, 1995; Scarpelli ve diğ, 2018).

### 2.5 $\text{TiO}_2$ ' nin Modifikasyonu

$\text{TiO}_2$  esaslı nanomalzemelerin tercih edilmesinin birincil sebebi, sahip oldukları optik ve elektronik özelliklerdir. Bununla birlikte  $\text{TiO}_2$  esaslı nanomalzemelerin yarıiletken karakteri, elektromanyetik spektrumun sınırlı bir alanı (< % 10) olan UV bölgesinde aktive olabilmektedir. Bu da  $\text{TiO}_2$  esaslı nanomalzemelerin kullanımını kısıtlı bir alanına hapsedmektedir. Çünkü titanyum dioksit, sadece ultraviyole (UV) ışınması ile ve UV ışınması elektromanyetik spektrumun sınırlı bir aralığını kapsamaktadır. Bu sınırlı aralık  $\text{TiO}_2$ ' nin pratik uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle,  $\text{TiO}_2$  nanomalzemelerin performansının iyileştirilmesinin amaçlarından biri,  $\text{TiO}_2$ ' nin aktivasyon aralığını UV bölgeden görünür bölgeye doğru genişleterek optik özelliklerini geliştirmektir (Burda ve diğ, 2003; Chen ve diğ, 2005).

Yarıiletken fotokatalizörlerin optik ve elektronik özellikleri; katkılandırma, yüzeyi ışığa duyarlılaştırma (hassaslaştırma), metal biriktirme, heterojen veya hibrit kompozitler oluşturma gibi birçok yaygın yöntem ile artırılmaktadır (Zhang ve diğ, 2019).  $TiO_2$  yarıiletkeni çerçevesinden bakıldığında bu yöntemler arasında katkılandırma yöntemi ilk sırada yer almaktadır. Katkılandırma yöntemi ile yasak bant aralığı daraltılmakta ve dolayısıyla  $TiO_2$  nanomalzemelerin optik ve elektronik özellikleri doğrudan değiştirilmektedir. İkinci yöntem,  $TiO_2$ ' yi diğer renkli inorganik veya organik bileşiklerle hassaslaştırmadır. Bu da malzemenin görünür bölgedeki optik aktivitesini geliştirebilmektedir. Üçüncü yöntem ise metal nanopartiküllerinin iletim bandında bulunan elektronların, metal- $TiO_2$  nanokompozitlerindeki  $TiO_2$ ' nin iletim bandında bulunan elektronlarıyla birleştirilerek performansının artırılmasıdır. Buna ek olarak,  $TiO_2$  nanomalzeme yüzeyinin diğer yarıiletkenlerle modifikasyonu,  $TiO_2$  ve çevreleyen ortam arasındaki yük transfer özelliklerini değiştirebilmekte böylelikle  $TiO_2$  nanomalzeme esaslı uygulamaların performansını artırabilmektedir (Chen ve Mao, 2007).

### **2.5.1 Kütleli (Bulk) kimyasal modifikasyon: Katkılandırma**

Herhangi bir malzemenin optik özelliklerini çoğunlukla sahip olduğu elektronik yapısı belirlemektedir. Bir malzemenin elektronik yapısı ise nano boyutlu malzemeler için kimyasal bileşim (atomlar veya iyonlar arasındaki bağların kimyasal yapısı), atomik düzen ve fiziksel boyut (taşıyıcıların hapsedilmesi) ile yakından ilişkilidir (Chen ve Mao, 2007). Buralarda meydana gelebilecek herhangi bir değişiklik malzemenin elektronik özelliklerini doğrudan değiştirmektedir.

$TiO_2$  yarıiletkeninin kimyasal bileşimi katkılandırma işlemi ile değiştirilebilmektedir. Fakat burada hedeflenen ana nokta fotokatalitik malzemenin (matrisin) kristal yapı bütünlüğünün korunarak elektronik yapısında olumlu değişiklikler elde etmektir (Chen ve Mao, 2007). Nanopartiküllerin sahip olduğu boyut, yapısal distorsiyona gösterdiği yüksek tolerans  $TiO_2$ ' nin kimyasal modifikasyonuna oldukça yüksek katkı sağlamaktadır (Burda ve diğ, 2003; Chen ve diğ, 2003). Katkılandırma işlemi ile hedeflenen olumlu değişiklikler; yasak bant aralığının daraltılması,  $e^-/h^+$  rekombinasyon hızının azaltılması ve ışık absorpsiyonu için gerekli olan dalga boyu aralığını artırmasıdır (Abbas ve diğ, 2016; Anandan ve diğ, 2013; Fujishima, 1999).

TiO<sub>2</sub> nanomalzemesinin elektronik yapısı, metal veya ametal malzemelerle katkılanarak değiştirebilmektedir (Chen ve Mao, 2007; Henderson, 2011; Schlur ve diğ, 2014). V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni metalleriyle katkılanan TiO<sub>2</sub>' nin elektronik yapısını tanımlayabilmek için yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan, tam potansiyel doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalgası (FLAPW) yöntemi yardımıyla birtakım hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre katkılanma ile birlikte elektron dolu bir seviye oluştuğu ve elektronların her bir katkı maddesinin etrafında lokalize olduğu görülmüştür. Buna ek olarak katkı maddesinin atom numarası arttıkça, lokalize seviyenin daha düşük enerjiye doğru kaydığı hesaplanmıştır (Umebayashi ve diğ, 2002). Li ve diğ. yaptıkları çalışmada Nd<sup>+3</sup> iyonu katkılanan TiO<sub>2</sub> nanomalzemesinin yasak bant aralığının 0,55 eV' ye kadar düştüğünü gözlemlemiştir. Bu düşüş Nd<sup>+3</sup> iyonlarının oluşturduğu yeni en düşük moleküler orbitale (LUMO) atfedilmiştir (Li ve diğ, 2003).

Yapılan bazı teorik ve deneysel çalışmalarda ise metal olmayan katkıların da TiO<sub>2</sub> bant aralığını daralttığı gözlenmiştir (Asahi ve diğ, 2001; Lindgren ve diğ, 2003; Okato ve diğ, 2005). Asahi ve diğ. yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) erevesinde FLAPW yöntemini kullanarak C, N, F, P ve S gib farklı katkı maddeleri ile anataz TiO<sub>2</sub>' nin elektronik bant yapılarını hesaplamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre karbonun, TiO<sub>2</sub>' nin O2p valans bantları ile birleşerek bant aralığını daralttığı gözlenlenmiştir (Asahi ve diğ, 2001). Yine N, S ve F katkılı TiO<sub>2</sub> ile yapılan çalışmalarda da katkıların O2p valans bantlarına yerleşerek bant aralığını daralttığı bildirilmiştir (Okato ve diğ, 2005; Umebayashi ve diğ, 2002; Yamaki ve diğ, 2003).

### **2.5.2 Yüzeyin kimyasal modifikasyonu: Hassaslaştırma**

Bir yarıiletkenin bant aralığından daha az bir enerjiyle fotoakım üretilmesine hassaslaştırma, ışığı soğuran boyalara ise hassaslaştırıcılar denilmektedir (Grätzel, 2001). TiO<sub>2</sub>, UV bölgesinde optik absorpsiyonlu, geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Bu nedenle görünür veya kızılötesi bölgede daha dar bir bant aralığına veya absorpsiyona sahip herhangi bir malzeme, TiO<sub>2</sub> malzemeleri için hassaslaştırıcı olarak kullanılabilir. Bu malzemeler arasında dar bant aralığına sahip inorganik yarıiletkenler, metaller ve organik boyalar bulunmaktadır. Hassaslaştırılmış TiO<sub>2</sub>' nin ışıkla ne kadar verimli etkileşime girebileceği, büyük ölçüde hassaslaştırıcının ışıkla ne kadar verimli etkileşime girdiğine bağlıdır.

Hassaslaştırma işlemi üç farklı yöntemle gerçekleştirilebilmektedir (Meyer, 2005). Bu yöntemler; dar bant aralıklı yarıiletkenlerle hassaslaştırma, metal nanopartiküller ile hassaslaştırma ve organik boya ile hassaslaştırma olarak sıralanmaktadır (Chen ve Mao, 2007).

## **2.6 TiO<sub>2</sub>' nin Fotokatalitik Uygulamalara Yönelik Katkılandırılması**

TiO<sub>2</sub>, çevreye en zararsız en verimli fotokatalizör olarak kabul edilip, çeşitli kirleticilerin fotodegradasyonu için yaygın şekilde kullanılmaktadır (Boyjoo ve diğ, 2017; Cozzoli ve diğ, 2003; Daghrir ve diğ, 2013; Meyer, 2005). Öyle ki TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü güçlü oksitleme yeteneği sayesinde Escherichia coli (E.coli) bakterilerinin öldürülmesinden kanser tedavisine kadar geniş bir spektrumda kullanım alanına sahiptir (Çeşmeli ve Avcı, 2019; Sam, 2007; Shi ve diğ, 2022). Bir yarıiletkenin fotokatalitik aktivitesinin; Işığı absorbe etme özelliğine, elektron ve boşluk tarafından yüzeyde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme oranlarına, e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> rekombinasyon hızına bağlı olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, yüzey alanının büyüklüğü de yüzeyde gerçekleşecek olan fotokatalitik reaksiyon sayısını etkilemektedir. Bu nedenle, yüzey alanı büyüdükçe, fotokatalitik aktivite de artmaktadır. Öte yandan yüzeyde bulunabilecek muhtemel kusur sayısı da yüzey alanı büyüdükçe azalmaktadır. Ayrıca, kristallik ne kadar yüksek olursa, toplu kusurlar o kadar az, fotokatalitik aktivite o kadar yüksek olmaktadır. Yüksek sıcaklık işlemleri de genellikle TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerinin kristalliğini iyileştirmektedir (Chen ve Mao, 2007). Buraya kadar bahsedilen şartların ışığı altında, iyileştirilmiş fotoaktivite özelliğine göre TiO<sub>2</sub> fotokatalitik uygulamalar sınıflandırıldığında üç başlık ortaya çıkmaktadır (Chen ve Mao, 2007).

### **2.6.1 Saf TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler: Birinci nesil**

“Birinci Nesil” olarak adlandırılan başlık, saf (katkısız) TiO<sub>2</sub>' dir. TiO<sub>2</sub> partiküllerinin boyutu küçüldükçe, yüzeyde bulunan atomların sayısı yüksek yüzey alanı/hacim oranı ile artmaktadır. Bu da katalitik aktiviteyi artıran yönde etki gösterebilmektedir. Azalan partikül boyutu ile bant aralığı enerjisindeki artış, değerlik bandında yer alan boşluklarla ve iletim bandında yer alan elektronların redoks potansiyelini artırarak bulk (kütlesel) malzemelerde ilerlemesi zor olan foto redoks reaksiyonlarının kolayca oluşmasına izin verebilmektedir (Anpo ve diğ, 1987;

Chae ve diğ., 2003; Wang ve diğ., 1997). Anpo ve diğ. TiO<sub>2</sub> nano partiküllerinin metil asetilen (CH<sub>3</sub>CCH)' in H<sub>2</sub>O ile hidrojenasyon reaksiyonları üzerindeki fotokatalitik aktivitesini araştırmış, TiO<sub>2</sub> partiküllerinin çapının 10 nm' nin altına düşükçe fotokatalitik aktivitenin artığını gözlemlemiştir (Anpo ve diğ., 1987). Wang ve diğ. kloroformun ayrışmasındaki maksimum fotokatalitik aktivite için TiO<sub>2</sub> nano partiküllerinin optimum boyutunu belirlemiştir. Parçacık boyutu 21 nm' den 11 nm' ye düşürüldüğünde fotokatalitik aktivitede artış gözlemlenirken, 6 nm' ye düşürüldüğünde ise azalış gözlemlenmiştir (Wang ve diğ., 1997). Chae ve diğ. 2-propanolün ayrışması üzerinde farklı boyutlarda TiO<sub>2</sub> nano partiküllerinin fotokatalitik aktivitesini incelemiştir. 7 nm büyüklüğündeki parçacıkların yüksek, 15 nm ve 30 nm büyüklüğündeki parçacıkların ise daha düşük fotokatalitik aktivite gösterdiğini tespit etmiştir (Chae ve diğ., 2003).

TiO<sub>2</sub> nano partiküllerinin tek dezavantajı ise, fotokataliz için sadece elektromanyetik spektrumun küçük bir kısmı olan UV bölgesini kullanabilmesidir (Chen ve Mao, 2007; Linsebigler ve diğ., 1995). Bu sebeple, TiO<sub>2</sub> fotokatalistinin görünür ışık altında daha fazla aktif olabilmesi için bant aralığı enerjisini azaltacak artı bir "katkılandırma" işlemine ihtiyacı vardır.

### **2.6.2 Metal katkı içeren TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler: İkinci nesil**

Yukarıda da bahsedildiği gibi UV bölgesinin elektromanyetik spektrumun küçük bir bölgesini kapsamaması (yaklaşık % 10), fotokatalitik reaksiyonların verimini düşüren en önemli etmenlerden biridir. Bu sebeple TiO<sub>2</sub> fotokatalistinin görünür ışık altında da aktif olabilmesi için katkılandırılarak geliştirilmesi gerekmektedir (Mathew ve diğ., 2018). Bu da TiO<sub>2</sub> için fotokatalitik uygulamaların sınıflandırılmasında "İkinci Nesil" olarak adlandırılan metal katkılı TiO<sub>2</sub> nanomalzemeleri karşımıza çıkarmaktadır.

Katkılandırılan metalik elementler, bant aralığını azaltabilmekte ve rekombinasyonu geciktirebilmektedir (Liu ve diğ., 2013; Tsega ve Dejene, 2015; Yan ve diğ., 2012). Ayrıca katkılandırılan metal bir soy metal ise, TiO<sub>2</sub> yüzeyinde biriktiği zaman adeta bir ışık toplayıcı gibi davranıp, görünür bölgedeki katalitik aktiviteyi artırmaktadır (Ansari ve diğ., 2015; Coto ve diğ., 2017). Fakat soy metallerin katkılandırılmasının maliyeti yüksek olduğu için çok özel sebepler dışında kullanılmamaktadır (Basavarajappa ve diğ., 2020). Çeşitli metal katkılı TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler, farklı

organik kirleticilerin bozunmasında, görünür ışık altında gelişmiş fotokatalitik performans için incelenmiştir. Kim ve diğ. Pt<sup>4+</sup> iyon katkılı TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin, dikloroasetat ve 4-klorofenolün bozunmasında görünür ışık altında daha yüksek fotokatalitik aktiviteler sergilediğini gözlemlemiştir (Kim ve diğ, 2005). Yamada ve Maeda, metal katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerinin görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesini araştırmıştır. Metal katkı olarak Cu, Fe ve Al atomları seçilmiştir. Saf ve metal katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin optik soğurma spektrumlarında, Fe ve Cu katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin bant aralığında daralma gözlemleyerek, Cu katkısının Fe katkısına göre TiO<sub>2</sub> filmlerin fotokatalitik aktivitesinde daha etkili olduğunu belirtmişlerdir (Yamada ve Maeda, 2007). Wei ve diğ. görünür ışık altında üstün fotokatalitik aktiviteye sahip La ve N katkılı TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerini sentezlenmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre N katkısı TiO<sub>2</sub>' nin yasak bant aralığını daraltırken, La<sup>3+</sup> katkısı ise nanopartiküllerin aglomere olmasını önlemiştir (Wei ve diğ, 2004). Cao ve diğ. plazma ile güçlendirilmiş CVD yöntemiyle hazırlanan Sn<sup>4+</sup> iyon katkılı TiO<sub>2</sub> nanopartikül kaplı filmlerin, hem UV hem de görünür ışık altında fenolün fotodegradasyonuna saf TiO<sub>2</sub>' den daha yüksek bir fotokatalitik katkı sağladığını gözlemlemiştir (Cao ve diğ, 2004). Chen ve diğ. Fe katkılı nanokristal TiO<sub>2</sub>' nin düşük katkı oranlarında bile kağıt yapımında kullanılan atık suyun arıtılmasında saf TiO<sub>2</sub>' den daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini belirtmiştir (Chen ve diğ, 2004). Yine Egerton ve diğ. Fe katkılı TiO<sub>2</sub>' nin E.coli bakterilerinin fotoelektrokatalitik dezenfeksiyonunda daha etkili olduğunu göstermiştir (Egerton ve diğ, 2006). Klosek ve Raftery, V katkılı TiO<sub>2</sub> ile etanolü görünür ışık altında fotooksidize ederek elde ettikleri sonucun UV altındaki saf TiO<sub>2</sub>' ye oranla daha yüksek fotoaktiviteye sahip olduğunu gözlemlemiştir (Klosek ve Raftery, 2001). Rengaraj ve Li, nano Ag katkılı TiO<sub>2</sub>' nin 2,4,6-triklorofenolün bozulmasında gelişmiş fotokatalitik aktivite sergilediğini belirtmiştir (Rengaraj ve Li, 2006).

İlginç bir yaklaşımda Peng ve diğ.' den gelmiştir. Yaptıkları Be<sup>2+</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin sonucunda, katkılılandırılan iyonların yüzeyde iken fotokatalitik aktiviteye faydalı olduğunu, bulk iken zararlı olduğu kanısına varmıştır (Peng ve diğ, 2004).

Bununla birlikte bazı metal katkılı TiO<sub>2</sub> nano malzemeler, saf TiO<sub>2</sub> nano malzemelerle kıyaslandığında daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterememiştir. Martin ve diğ. V katkılı TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının, saf TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarına oranla 4-klorofenolün fotooksidasyonunda fotokatalitik aktivitesini azalttığını

bulmuştur (Hoffmann ve diğ., 1995). Hermann ve diğ. Cr katkılı TiO<sub>2</sub>' nin görünür bölgede absorbe olmasına rağmen, oksalik asit, propen ve 2-propanolün oksidasyonu için foto aktivitesinin UV ışığı altında olduğundan daha küçük olduğunu gözlemlemiştir (Herrmann ve diğ., 1984). Son olarak, ikinci nesil fotokatalizör kullanılmasında dikkat edilmesi gereken bir nokta da fotokatalitik işlem sırasında TiO<sub>2</sub>' ye katkılanırılan metalin fotokorozyona maruz kalabilme olasılığdır.

### 2.6.3 Metal olmayan katkı içeren TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler: Üçüncü nesil

TiO<sub>2</sub>' nin fotokatalitik uygulamalarının sınıflandırılmasında metal olmayan veya ametal katkılı TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler ise, "Üçüncü Nesil" fotokatalistler olarak kabul görmektedir. Metal olmayan katkı içeren TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerin, özellikle görünür ışık bölgesinde, birinci nesil yani saf TiO<sub>2</sub> nanomalzemelere kıyasla geliştirilmiş fotokatalitik aktivitelere sahip olduğu gözlenmiştir (Asahi ve diğ., 2001; Chen ve Mao, 2007; Choi ve diğ., 2004; Irie ve diğ., 2003; Shen ve diğ., 2006).

Asahi ve diğ. metilen mavisinin bozunmasında N katkılı TiO<sub>2</sub>' nin görünür ışık bölgesinde saf TiO<sub>2</sub>' den çok daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu, UV bölgesinde ise daha düşük aktivite gösterdiğini belirtmiştir (Asahi ve diğ., 2001). Van Sau ve diğ. sol-jel yöntemiyle hazırladıkları N katkılı TiO<sub>2</sub>' yi farklı reaksiyon koşulları altında ve su buharı varlığında fotooksidasyon yoluyla toluenin uzaklaştırılması için katalizör olarak kullanmıştır. Buna göre 85°C' de 1300 ppm' lik bir toluen akımından elde edilen toluenin, ticari TiO<sub>2</sub> ile sadece % 30' u uzaklaşabilirken, N katkılı TiO<sub>2</sub> ile % 50' sinin uzaklaşabildiğini gözlemlenmiştir (Van Sau ve diğ., 2017). Yine Huang ve diğ.' de N katkılı TiO<sub>2</sub>' nin görünür ışık altında rodamin B' nin % 90' ını saf TiO<sub>2</sub>' ye göre 6 kat daha hızlı bir şekilde 40 dakikada bozduğunu bildirmiştir (Huang ve diğ., 2017).

S katkılı TiO<sub>2</sub>' nin fotokatalitik etkinliği de incelenmiştir. S katkılı TiO<sub>2</sub> görünür bölgede daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterirken, UV bölgesinde daha düşük bir fotokatalitik aktivite sergilemiştir. (Ohno, 2004; Ohno ve diğ., 2004). Umabayashi ve diğ. TiO<sub>2</sub> kristaline sülfür (S<sup>2-</sup>) katkılanırılmasının (anyon ikamesi) görünür ışık altında TiO<sub>2</sub>' nin bant aralığı enerjisini azalttığını bildirmiştir (Umabayashi ve diğ., 2002; Umabayashi ve diğ., 2003). Yine Boningari ve diğ.' de spre y piroliz yöntemiyle sentezledikleri S katkılı TiO<sub>2</sub>' nin anatazdan rutile dönüşerek, görünür ışık altında bant aralığı enerjisinin azaldığını, e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftinin rekombinasyonunun

iyileştirdiğini ve saf TiO<sub>2</sub>' ye göre daha gelişmiş fotokatalitik aktivite sergilediğini belirtmiştir (Bonigari ve diğ, 2018).

Yu ve diğ. uygun hazırlama koşulları altında asetonun ışık kaynaklı bozunmasında (fotodegradasyon) F katkılı TiO<sub>2</sub>' nin, asetonun CO<sub>2</sub>' ye oksidasyonunda Degeussa P25' e göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini gözlemlemiştir (Yu ve diğ, 2002). N/F katkılı TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerle yapılan çalışmalarda ise, katkı malzemesinin yüzeyde oksijen boşlukları yaratması nedeniyle hem asetaldehit hem de trikloretilenin ayrışması için görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivitelere sahip olduğunu bildirilmiştir (Balek ve diğ, 2007).

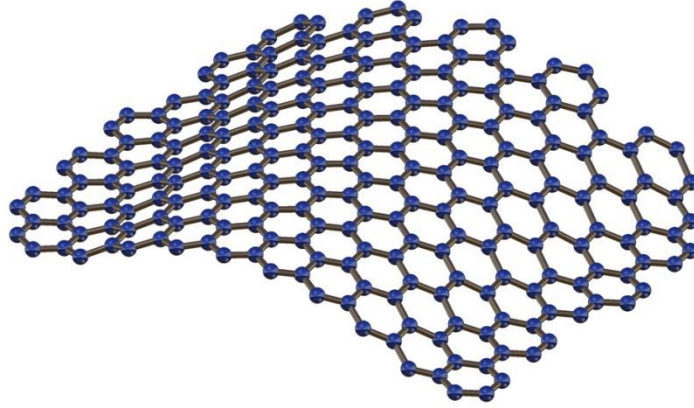
C katkısının TiO<sub>2</sub>' nin fotokatalitik aktiviteye olan etkisi de çoğu araştırmacının dikkatini çekmiştir. Lettmann ve diğ. asit katalizli sol-jel işlemiyle hazırlanan C katkılı numunelerin, görünür ışık altında fotokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmiştir (Lettmann ve diğ, 2001). Metilen mavisi ve izopropanal ayrışmalarında bir TiC ön başlatıcısıyla yapılan C katkılı TiO<sub>2</sub>' nin görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteyi artırdığını belirtilmiştir (Choi ve diğ, 2004; Irie ve diğ, 2003). Yine görünür ışık altında C katkılı TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkların, trikloroasetik asidin parçalanmasında da yüksek fotoaktivite gösterdiği gözlenmiştir (Shen ve diğ, 2006).

### **2.6.3.1 Grafen katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler**

Son dönemlerde TiO<sub>2</sub>' nin fotokatalitik özelliklerinin iyileştirilmesi için, geniş yüzey alanı, saydamlık, iletkenlik gibi özellikleriyle tercih edilirliliği yüksek bir malzeme olan grafen (G) oldukça öne çıkmaya başlamıştır. Karbonun atomik tek tabakalı allotropu olan grafen, 2004 yılında "Scotch Tape" yöntemi ile grafitten eksfoliyeye edildiğinden bu yana bilim dünyasında büyük ilgi görmektedir (Novoselov ve diğ, 2004). Grafen, altıgen dizilimde sp<sup>2</sup> bağları ile bağlanan tek bir tabaka düzlemine dizilmiş karbon atomlarından meydana gelen iki boyutlu (2B) nanomalzemedir (Şekil 2.12).

Grafen, yüksek yük taşıma mobilitesi ( $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), yüksek termal ( $\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ve elektriksel iletkenlik, geniş teorik yüzey alanı ( $> 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), ideal yüzey/hacim oranı, mükemmel yapısal esneklik, mekanik dayanım (1060 GPa) gibi birçok özelliğinden dolayı bulunduğu ortamda üstün performans sağlamaktadır (Alaf ve diğ, 2018; Bhanvase ve diğ, 2017; Ganguly ve diğ, 2019; Nadaraia ve diğ, 2021; Xiang ve diğ, 2012). Ayrıca sahip olduğu kayganlık ve yüksek aşınma direnci

sayesinde de malzemelerin mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmeye katkı sağlamaktadır (Moghadam ve diğ, 2015; Wang ve diğ, 2019).



**Şekil 2.12 :** Grafenin yapısı.

Grafenin gösterdiği elektronik özellikler, iki boyutlu kristal kafes yapısından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, temel anlamda yüksek iletkenlik performansı, geniş yüzey alanı ve yüksek absorpsiyon özelliklerinden faydalanılan grafen katkı yarıiletken fotokatalizörlerden, organik bileşiklerin fotokatalitik bozunmasında da kapsamlı bir şekilde yararlanılmaktadır (Liang ve diğ, 2011; Xiang ve diğ, 2011; Zhang ve diğ, 2010). Yapısındaki C atomlarından dolayı grafen, TiO<sub>2</sub>' ye katkılандırıldığında metal olmayan (Üçüncü Nesil) katkı sınıfında incelenmektedir (Chen ve Mao, 2007).

Grafenin TiO<sub>2</sub> yarıiletkenine katkı malzemesi seçilmesinin birçok olumlu sebebi vardır. Bu olumlu sebepleri sıralayacak olursak; (1) Grafen yüzey alanının genişlemesine katkı sağlayarak redoks reaksiyonlarının ilerleyeceği aktif bölge alanını artırmaktadır. (2) Saydam yapısı sayesinde fotoabsorpsiyon aralığını görünür ışık bölgesine doğru genişleterek absorpsiyon kapasitesini artırmaktadır (Chen ve diğ, 2015; Coelho ve diğ, 2019; Lu ve diğ, 2016; Yang, Han ve diğ, 2015; Zhang ve diğ, 2013; Zhang ve diğ, 2010). (3) Bir tür elektron rezervuarı görevini üstlenerek TiO<sub>2</sub>' nin iletim bandına geçen elektronları kendi bünyesine transfer ederek hem rekombinasyon hızını yavaşlatmaktadır (Padmanabhan ve diğ, 2021) hem de yüzeyinde bulunan çözünmüş oksijen veya adsorbe edilmiş oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit radikallerini oluşturmaktadır (Niu ve diğ, 2018; Rajender ve diğ, 2018) (4) Ayrıca e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftlerinin ömrünü uzatırken elektronların yüzeyde adsorbe

edilmiş diğer moleküllere doğru yük transfer hızını artırmaktadır (Bhanvase ve diğ, 2017; Lee ve diğ, 2012; Li ve diğ, 2015; Liu ve diğ, 2013).

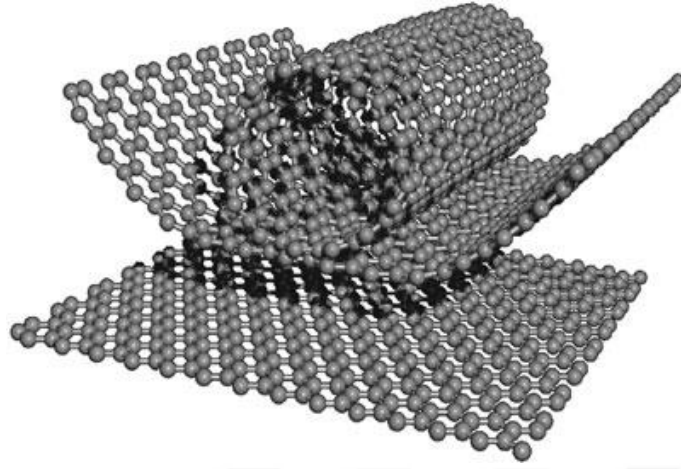
Tüm bu özelliklerden dolayı grafen kaplı veya katkılı metal oksitlerden oluşan hibrit malzemeler, hem grafenin hem de metal oksitlerin eksikliklerini karşılıklı olarak tamamlayarak, katalitik performansı artıracak yeni bir nanokompozit malzeme olasılığını güçlendirmektedir (Luo ve Zafeiratos, 2017). Bu nedenle grafen, grafen oksit veya indirgenmiş grafen oksit (RGO) katkılı, ışığa duyarlı yarıiletkenler fotokataliz araştırmalarında kendine yer edinmektedir (Bhanvase ve diğ, 2017; Yang ve diğ, 2014; Zhang ve diğ, 2013).

Zhang ve diğ. sentezledikleri hacimce % 1 grafen katkılı TiO<sub>2</sub>' nin fotokatalitik aktivitesinde % 25' lik bir iyileşme sağladıklarını bildirmiştir (Zhang ve diğ, 2013). Yang ve diğ. tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 5 oranında grafen katkılanmış TiO<sub>2</sub> mikrokürelerinin, % 1 katkı oranına kadar fotokatalitik aktivitede artış gösterdiği, % 5 oranında ise göstermediğini bildirmiştir (Yang ve diğ, 2014). Zhu ve diğ. elektrospinning yöntemiyle ürettikleri grafen katkılı TiO<sub>2</sub> kompozitinin gelişmiş fotovoltaj ve fotokatalitik özellikler göstererek metil turuncusunun (MO) fotodegradasyonunda etkili olduğunu belirtmiştir (Zhu ve diğ, 2012). Khalid ve diğ. hidrotermal yöntemle sentezledikleri grafen-TiO<sub>2</sub> kompozit fotokatalizörlerin, görünür ışık aralığında genişletilmiş ışık absorpsiyonuna sahip olduğunu ve MO bozunması için görünür ışık altında saf TiO<sub>2</sub>' den daha gelişmiş fotokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmiştir. Bu kompozit katalizörün gelişmiş fotokatalitik aktivite sonucu ise, grafenin iki boyutlu düzlemsel yapısına ve oluşturduğu kompozit ile organik bileşik arasında daha fazla  $\pi$ - $\pi$  etkileşim olasılığına atfedilmiştir (Khalid ve diğ, 2013).

### **2.6.3.2 Karbon nanotüp katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanomalzemeler**

KNT' ler ilk olarak 1991 yılında Sumio Iijima' nın ark-deşarj buharlaştırma yöntemi ile fulleren (0B) sentezlendiği sırada katotta biriken iğnemsiz yapıların elektron mikroskopuyla incelenmesi sonucu keşfedilmiştir (Iijima, 1991). Daha önce hiç görülmemiş ince, uzun, içi boş, uçlarından kapalı bir şekle sahip bu yapı, sp<sup>2</sup> bağlarına sahip karbon atomlarından meydana gelen iki boyutlu (2B) grafenin

merkezi bir eksen etrafında silindir haline getirilmiş tek boyutlu (1B) formudur (Şekil 2.13) (Endo ve diğ, 2004; Gopinath ve diğ, 2021; Harris ve Harris, 2009).



**Şekil 2.13 :** Tek katmanlı grafenin silindir haline getirilerek karbon nanotüp formuna dönüştürülmesi.

Karbon nanotüpler katman (duvar) sayılarına göre tek katmanlı karbon nanotüpler (TKKNT) ve çok katmanlı karbon nanotüpler (ÇKKNT) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Iijima' nın 1991 yılında keşfettiği nanotüpler çok katmanlı karbon nanotüpler iken tek katmanlı karbon nanotüpler 1993 yılında keşfedilmiştir (Iijima ve Ichihashi, 1993). Çok katmanlı karbon nanotüpler, belirli aralıklarla belirli sayıda iç içe geçmiş, eş merkezli tek katmanlı karbon nanotüplerden meydana gelmektedir. Literatürde karbon nanotüplerin çap uzunluklarıyla ilgili farklı değer ifadeleri bulunmasına karşın TKKNT için büyüme sıcaklığıyla doğru orantılı olarak (Klumpp ve diğ, 2006) yaklaşık 1-3 nm aralığı, ÇKKNT için ise katman sayısına bağlı olarak yaklaşık olarak 5-100 nm veya 5-200 nm aralığı işaret edilmektedir. Uzunlukları ise birkaç yüz nanometre ile birkaç mikron arasında değişmektedir (Herrero-Latorre ve diğ, 2015).

Karbon nanotüpler, silindir ekseninin hegzagonal karbon ağlarına bağlı dizilim farklılığına göre koltuk tipi, zik zak tipi ve helisel (kiral) tip olarak üç tip yapıya sahiptir (Chilkuri ve diğ, 2015). Kiralite olarak da adlandırılan bu dizilim farklılığı KNT' lerin iletkenlik, yarı iletkenlik ve metalik olmak üzere elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Öyle ki; koltuk tipi KNT iletken, zik zak tipi KNT yarı iletken, helisel tipi KNT ise açı değerlerine bağlı olarak hem metalik hem de yarı iletken özellikler sergilemektedir (İbrahim, 2013; Meyyappan ve Sunkara, 2018). Bunun yanı sıra yapı kusurları, çap uzunlukları ve kristallik derecesi

gibi geometrik farklılıklar da KNT'lerin elektronik özelliklerini etkilemektedir (Chandra ve diğ, 2009).

KNT'ler ayrıca, keşfedildiği günden bugüne (Aqel ve diğ, 2012) özellikle nano elektronik cihazların üretiminde ve geliştirilmesinde üzerinde en çok durulan malzemelerden birisidir. Çünkü KNT'lerin, sahip olduğu geometrik şekil (Jean-Christophe Charlier ve diğ, 2007), fiziksel ve kimyasal özellikler onu başta transistörler ve diyotlar (Moghadam ve diğ, 2015) olmak üzere, ileri kompozit nano elektronik cihazların kullanımında elverişli malzemeler sınıfına taşımaktadır.

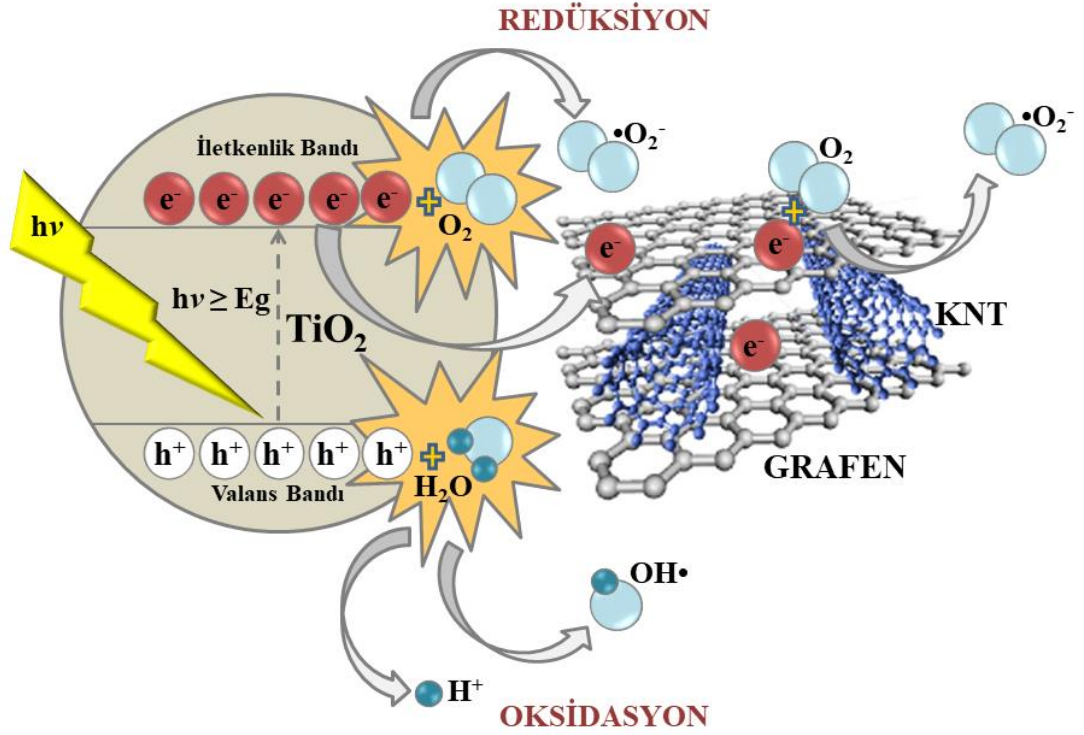
Yapısındaki C atomlarından dolayı KNT de,  $TiO_2$ 'ye katkılандırıldığında metal olmayan (Üçüncü Nesil) katkıları sınıfında incelenmektedir. KNT'ler  $TiO_2$  yarıiletkenine katkılандırıldığında fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır (Wang ve diğ, 2014). Yu ve diğ. sentezledikleri KNT/ $TiO_2$  kompozitlerini, aktive edilmiş karbon ve  $TiO_2$  kompozitleriyle karşılaştırmıştır. KNT/ $TiO_2$  kompozitlerinin fotokatalitik aktivitelerinin başarılı bir şekilde artarak, organik grupları parçaladığını kaydetmiştir (Yu ve diğ, 2005). Gao ve diğ. sol-jel yöntemiyle hazırladıkları KNT/ $TiO_2$  kompozitlerin MB karşısındaki fotodegradasyonunu saf  $TiO_2$  ile karşılaştırdıklarında fotokatalitik aktivitede maksimum % 12,8 oranında artış gözlemlenmiştir. KNT oranı daha fazla artırıldığında ise fotokatalitik aktivitede düşüş gözlemlendiği de ayrıca belirtilmiştir (Gao ve diğ, 2009). Zhao ve diğ. iki aşamalı metotla sentezledikleri ÇKKNT/ $TiO_2$ 'nin saf  $TiO_2$ 'ye kıyasla görünür bölgede, organik bileşiklerin bozunmasında çok daha başarılı olduğunu gözlemlenmiştir (Zhao ve diğ, 2013). Jiang ve diğ. ise KNT ile  $TiO_2$  nanotüplerden (TNT) kompozit malzeme hazırlayarak, oluşturdukları bu yeni nesil malzemenin fotokatalitik aktivitesini, KNT ve TNT ile ayrı ayrı karşılaştırmıştır. Sonuç olarak KNT/TNT kompozitinin MO karşısında fotokatalitik performansı, tekli hallerine oranla daha başarılı olmuştur (Jiang ve diğ, 2013). Wu ve diğ. sıvı faz biriktirme yöntemiyle cam alttaş üzerine oluşturdukları KNT/ $TiO_2$  kompozit kaplamanın 7,5 saatlik UV ışığı maruziyeti sonrasında saf  $TiO_2$  kaplamaya göre % 20 daha fazla fotokatalitik aktivite gösterdiğini belirtmiştir (Wu ve diğ, 2015). Nocun ve diğ. yüzey tabakalarının fotokatalitik verimini artırmak ve oluşturulan fotokatalitik süreçte elektronların ve boşlukların rekombinasyonunu azaltmak amacıyla cam alttaş üzerinde ince bir tabaka halinde ÇKKNT/ $TiO_2$  kompozit malzeme elde etmiştir. KNT katkısının hem UV ışığında (~ % 10 oranında) hem de görünür ışıkta (~ % 50 oranında) fotokatalitik aktivitede bir artışa neden

olduğu tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivitedeki bu artış, karbon nanotüplerin elektronları yakalamasına ve böylelikle  $e^-/h^+$  çiftlerinin rekombinasyonunun engellemesine atfedilmiştir (Nocuń ve diğ, 2018).

### 2.6.3.3 Grafen ve KNT katkılanmış $TiO_2$ nanomalzemeler

Karbon nanomalzemelerin gelişimine paralel, daha iyi performansa sahip yeni kompozit malzemeler elde etmek için farklı karbon malzemeleri bir araya getirme fikri bilim insanları tarafından bir süredir ilgi görmektedir (Wang ve diğ, 2014). Özellikle KNT ve G' nin birlikte katkılanıldığı kompozit yapılar nanoelektronik (Kim ve diğ, 2014; Skákalová ve diğ, 2014), enerji depolama (Fan ve diğ, 2010; Xia ve diğ, 2017; Yu ve Dai, 2010), uygulamalı kimya (Dimitrakakis ve diğ, 2008; Dong ve diğ, 2012) ve fotokatalitik aktivite araştırmalarında hem teorik ve hem de deneysel anlamda oldukça öne çıkmaktadır. Yüksek yük yoğunluğuna sahip iki boyutlu grafen ile geniş yüzey alanına sahip tek boyutlu karbon nanotüplerin kombinasyonu, sinerjik özelliklere sahip çok yönlü üç boyutlu KNT-G hibrit ağını oluşturmaktadır (Ossila, 2023).

Fotokatalizm perspektifinden bakıldığında KNT ve G gibi karbon esaslı malzemeler, yeni fotokatalitik kompozitler üretmek için yarıiletken malzemelerle gelişim potansiyeli yüksek kombinasyonlar oluşturmaktadır (Bellamkonda ve diğ, 2019). Nasıl ki KNT ve G' nin  $TiO_2$ ' ye ayrı ayrı katkılanması fotokatalitik aktiviteyi artırıcı bir etki gösteriyorsa birlikte katkılanması da bu etkiyi güçlendirmektedir (Şekil 2.14). KNT' lerin ve G' lerin yüksek elektron yakalama yetenekleri ve düşük Fermi seviyeleri, elektronların  $TiO_2$ ' nin iletim bandından KNT ve G' nin yüzeyine doğru elektron transferini hızlandırarak, KNT ve G,  $TiO_2$  arasındaki arayüzde Schottky bariyeri oluşturmaktadır (Cong ve diğ, 2011). Buna ek olarak, anodik potansiyeli elektron çekici ve boşluk itici olan KNT ve G' ler,  $TiO_2$ ' nin elektron-boşluk rekombinasyonunu geciktirerek fotokatalitik aktiviteyi artırıcı etki göstermektedir (Gao ve diğ, 2008; Güler ve Güler, 2017). Fakat KNT ve G katkılı  $TiO_2$  araştırmalarının sayısı henüz yeterli ölçülerde değildir.



**Şekil 2.14 :** ÇKKNT-ağ.%32G katkısıyla TiO<sub>2</sub>' nin fotokatalitik aktivitesinin sinerjik olarak artırma mekanizması.

Ai ve diğ. hidrotermal yöntemle sentezlemiş oldukları G ve ÇKKNT' nin, sulu çözeltiden metilen mavisini (MB) uzaklaştırma aktivitesini araştırmıştır. Elde ettikleri sonuca göre kompozit yapı, G ve ÇKKNT' lerin ayrı ayrı performansından daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir (Ai ve Jiang, 2012). Wang ve diğ. solvotermal yöntem ile G-ÇKKNT katkılı TiO<sub>2</sub> fotokatalizör kompozitini hazırlamıştır. Hazırladıkları bu kompozit, UV ışık ışıması altında MB boyasının bozunmasında ve Cr(VI)' nin indirgenmesinde G-TiO<sub>2</sub> kompozitine göre önemli ölçüde gelişmiş fotokatalitik performans göstermiştir. Özellikle ağırlıkça % 5 oranındaki ÇKKNT' lerin içeriği, fotokatalitik aktivite üzerinde önemli bir rol oynamıştır (Wang ve diğ, 2014).

G ve KNT' nin birlikte TiO<sub>2</sub>' ye katkılanırılması enerji depolama yönünden değerlendirildiğinde, G ve KNT, yüksek hız kapasitesi ve geniş yüzey alanı yaratarak sinerjik etki oluşturmaya devam etmektedir. Öyle ki Shen ve diğ. hızlı lityum depolama için 3B hiyerarşik bir yapı oluşturmak üzere çözelti tabanlı bir yöntemle iletken grafen nanotabakalar ve ÇKKNT üzerinde büyütülen nanokristalin TiO<sub>2</sub> tasarlamışlardır. Elde ettikleri hibrit yapı sayesinde geniş spesifik yüzey alanına,

ultra yüksek hız kapasitesine ve iyi bir oranda çevrim sayısına ulaşmışlardır (Shen ve diğ, 2011).

KNT ve G' nin birlikte TiO<sub>2</sub>' ye katkılandırılması termal iletkenlik yönünden de değerlendirilmiştir. Zetty Akhtar ve diğ. katkılandıkları G ve KNT' nin, sıcaklık artışıyla TiO<sub>2</sub> nanoakışkanının ısı iletkenliğini artırdığını, viskozitesini ise azaltıldığını belirtmiştir (Akhtar ve diğ, 2020).

KNT ve G' nin birlikte katkılandırılmasıyla elde edilen olumlu sonuçların en önemli dayanaklarından biri de, birbiriyle gösterdikleri kimyasal ilişkinin uyumudur. Grafen, partikül boyutundan dolayı tabakalarının indirgenmesi sırasında van der Waals bağlarının güçlü etkileşimi ve artan hidrofobisiteden dolayı geri dönüşümsüz bir biçimde aglomere (topaklanma) olmaya yatkın bir karbon esaslı malzemedir. Aglomerasyonun önüne geçilmediği takdirde grafenden beklenen yüzey alanı, iletkenlik ve spesifik kapasite değerlerindeki artış tam olarak sağlanamamaktadır. Aglomerasyonu önlemeye yönelik geliştirilen yaklaşımlardan biri de grafen tabakaları arasında boşluk oluşturucu bir malzeme koymaktır. Karbon bazlı grafen tabakalarının arasında boşluk oluşturucu misyonunu üstlenecek, konuya en yakın aday ise KNT' lerdir. Ayrıca KNT' ler sadece grafen tabakaları arasında boşluk oluşturucu malzeme olmakla kalmayıp oluşturduğu hiyerarşik yapı sayesinde aktif malzemenin (matrisin) iletkenliğini ve yüzey alanını da artırmaktadır (Alaf ve diğ, 2018; An ve diğ, 2007; Luo ve Zafeiratos, 2017; Novaes ve diğ, 2010; Shen ve diğ, 2011; Tkalya ve diğ, 2012; Wimalasiri ve Zou, 2013).

Matris malzemeye katkılandırılan KNT ve G' nin stokiyometrik oranları her zaman aglomerasyonu önleyecek ölçütte değildir. Bu nedenle KNT ve G' nin yeniden aglomerasyon eğilimi göstermeden katkılandırılabilmesi için özenli ve hassas bir biçimde matris içinde dağıtılması gerekmektedir.

Son dönemlerde karbon nanotüp ve grafeni matris içinde başarılı bir şekilde dağıtabilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden ilki, bir çözücü yardımıyla matris içine dağıtmadır (Wang ve Hobbie, 2003). Kolay ve az zahmetli görünen bu yöntemden verim alınmıştır fakat KNT' lerin özellikle polimer esaslı matris içine dağılımında homojensizlikler meydana gelmiştir. Ayrıca belirli miktarda oluşacak muhtemel aglomerasyonların elektrik iletkenliğini düşürebilmesi tehlikesi de bulunmaktadır. Aglomerasyonu önlemede kullanılan bir diğer yöntem, hem katkı

malzemesinin hem de matrisin fonksiyonelleştirilmesiyle iki bileşen arasındaki arayüzün kalitesini iyileştirmeye odaklanan yaklaşım olmuştur. Bu çokça tercih edilen bir yaklaşımdır fakat bazı durumlarda dezavantaja da sahiptir. Şöyle ki, katkı ve matrisin birbirine bağlanması kovalent veya  $\pi$ - $\pi$  bağları ile gerçekleşmektedir. Bu durum bazen KNT veya grafenin  $\pi$ -elektronlarıyla yer değiştirmesiyle sonuçlanabilmektedir. Bu da elektriksel iletkenliğin bozulmasına sebebiyet vermektedir. Bir diğer aglomerasyon önleyici yöntem ise, özellikle su bazlı çözeltilerde, iyonik veya iyonik olmayan yüzey aktif madde kullanımınıdır. Fakat yüzey aktif madde kullanımında da bazı dezavantajlar oluşabileceği raporlanmıştır. Bu dezavantajlardan ilki, partikül stabilizasyonu için gerekli olan yüksek miktarda yüzey aktif madde nedeniyle nanokompozitin mekanik özelliklerinin bozulmasıdır. Öyle ki özellikle polimer malzemelerde meydana gelen kompozitin gerilme kuvveti beklenen değerin altında kalmıştır. Bir diğer dezavantajı ise yüzey aktif maddenin nihai nanokompozitte varlığını sürdürüyor olmasıdır (Huang ve Terentjev, 2012; Tkalya ve diğ, 2012).

Öte yandan katkı malzemesi olarak birlikte kullanılan KNT ve G' nin yüzey aktif maddeye karşı gösterdikleri davranışların oldukça farklı olduğu literatürde belirtilmektedir. KNT katkılı çözeltilerde kullanılan yüzey aktif maddenin KNT' yi dağıtımındaki başarısı, çözelti içindeki miktarının kritik misel konsantrasyonu (KMK)' nun KNT oranının üzerinde olmasına bağlanmaktadır (Bergin ve diğ, 2008; Vigolo ve diğ, 2000; Yu ve diğ, 2007). G katkılı çözeltilerde ise KNT' nin tam tersi olarak, yüzey aktif madde, kritik misel konsantrasyonun altındaki miktarlarda grafeni daha başarılı dağıtmıştır (Lotya ve diğ, 2010). Bununla birlikte kullanılan iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin KNT ve G üzerinde oluşturduğu zeta potansiyelinin eksfoliyasyon esnasında farklılık göstermesi de dağılımın kalitesini direkt etkilemektedir (Bergin ve diğ, 2008; Smith ve diğ, 2010). Bu karmaşık durum, KNT ve G' nin ayrı ayrı katkılılandırıldığı matrislerde ayarlanabilirken birlikte katkılılandırıldığında oldukça zor bir hal almaktadır.

KNT ve G' nin birlikte katkılılandırıldıkları çözeltilerde yüzey aktif maddeye ihtiyaç duyulmadan aglomerasyonu önlemek için kullanılan diğer bir yöntem ise sonikasyon yöntemidir. Nano boyutlu katkı malzemesi, bir çözelti (veya sol) içerisine karıştırıldığında dış kuvvete tepki olarak, ortamın akışının (örneğin, manyetik karıştırıcının dönüşü veya sonikasyonunun ürettiği kavitasyon) ürettiği

dispersiyondan sorumlu yerel kayma gerilimlerine maruz kalmaktadır. Karıştırma işlemi, katkı malzemelerini disperse etmek için çözeltiye mekanik enerjinin verilmesi olarak yorumlanabilmektedir. Dispersiyona karşıt faktör ise bileşenleri bir arada tutan bağlanma enerjisidir. Bu bağlamda etkili bir dispersiyon için karıştırma kriterleri belirlenirken aşağıdaki şartlar göz önünde bulundurulmaktadır:

- Seçilen karıştırma tekniğinden sağlanan enerjinin KNT ve G katkılarının bağlanma enerjisinden daha büyük olması,
- Öte yandan, bireysel KNT'lerin morfolojisini korumak için sağlanan enerjinin de bir nanotüpü kırmak için gereken miktardan daha düşük olması gerekmektedir.

Bu nedenle ideal bir dispersiyon tekniği, katkıların bağlanma enerjisi (alt sınır) ile tek tek nanotüplerin kırılma direnci (üst sınır) arasında bir enerji yoğunluğu sağlamalıdır (Huang ve Terentjev, 2012).

KNT ve G, genellikle değişken boyutlarda polidisperse (polydisperse) sistemlerdir ancak kolloidal bakış açısına göre özdeş partikül kabul edilmektedir (Hunter, 2001). Bu özdeş parçacıklar Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorisiyle açıklanan kolloidal partikül stabilizasyon mekanizması gereğince elektrostatik stabilizasyon göstermektedir. Buna ek olarak, sonikasyon yönteminin hem tek katmalı karbon nanotüplerde hem de çok katmanlı karbon nanotüplerde çok fazla kırılmaya sebep olmadan birbirlerinden ayrılmaları için yeterli bir stres seviyesi sağlayabildiği tespit edilmiştir (Huang ve Terentjev, 2012). Böylelikle, sonikasyon yöntemi ile uygun parametreler altında elde edilen kayma enerjisi, aynı elektron yükünü taşıyan karbon esaslı KNT ve G' nin oluşturacağı van der Waals etkileşiminin önüne geçmekte ve oluşabilecek aglomerasyonu engellemektedir (Damasceno ve Kubota, 2021; Gudarzi ve Sharif, 2010; Günister, 2004; Strano ve diğ, 2003).

Çizelge 3' de KNT ve G' nin matris içinde dağıtılabilmesi için geliştirilen başlıca yöntemlerin SWOT analizi ile değerlendirilmesi yer almaktadır.

**Çizelge 3 :** KNT ve G' nin matris içinde dağıtılabilmesi için geliştirilen başlıca yöntemlerin SWOT analizi ile değerlendirilmesi.

Yöntem	Güçlü Yönler	Zayıf Yönler	Fırsatlar	Tehditler
Çözücü yardımıyla matris içine dağıtma.	• Aglomerasyonu önlemesi	• KNT dağılımının polimer esaslı matris içine homojensizlikler oluşturması	• Kolay ve az zahmetli oluşu	• Belirli miktarda oluşacak muhtemel aglomerasyonların elektrik iletkenliğini düşürebilmesi
Hem katkı malzemesinin hem de matrisin fonksiyonelleştirilmesi	• Aglomerasyonu önlemesi	• KNT veya grafene ait $\pi$ -elektronlarıyla kovalent ve $\pi$ - $\pi$ bağlarının yer değiştirmesi	• Katkı ve matris arasındaki arayüz kalitesinin iyileşmesi	• Elektriksel iletkenliğin bozulması
Yüzey aktif madde kullanımı	• Aglomerasyonu önlemesi	• Kritik misel konsantrasyonunun KNT oranının üzerinde, G oranının altında olmasının beklenmesi	• İyonik veya iyonik olmayan seçeneklerin oluşu • Yüzey aktif maddelerin KNT ve G üzerinde oluşturduğu zeta potansiyelinin dağılım kalitesini etkilemesi	• Nanokompozitin mekanik özelliklerinin bozulması. • Yüzey aktif maddenin nihai nanokompozitten uzaklaştırılmaması
Sonikasyon	• Aglomerasyonu önlemesi	• Sonikasyon parametrelerinin optimize edilmemesi durumunda homojen dağılımın sağlanamaması (Gedanken, 2004)	• KNT ve G' nin oluşturacağı van der Waals etkileşimini önlemesi	• Sonikatör ucunun çözelti ile kontaminasyon oluşturması (Rio-Echevarria ve diğ, 2019)

## 2.7 Yüzey

Yüzey, bir malzemeyi çevreleyerek onun geometrisini oluşturan sınırı, kendi dışındaki ortamla temas halinde olduğu kısmı, dış çevreyle etkileşim halinde olan üstteki birkaç atom tabakası olarak tanımlanmaktadır (Askeland ve diğ, 2003; Keleşoğlu, 2011). Malzemenin bulunduğu ortam ile tüm ilişkisi yüzeyi aracılığıyla gerçekleşmektedir. Özellikle yüzey temasının yoğun olduğu uygulamalarda yüzeyin karakteristik davranışı malzemenin performansında oldukça belirleyici bir faktördür (Abegunde ve diğ, 2019; Martin, 2010).

### 2.7.1 Yüzey modifikasyonu

Çoğu zaman malzemenin özelliklerini değiştirmek veya iyileştirmek için kütlenin tümüne müdahale etmek yerine yüzeyine müdahale etmek yeterli gelmektedir. Çünkü yüzeyin enerjisi kütlenin enerjisinden farklıdır ve yüzeydeki atomik mobilité kütle atomlarının mobilitesinden daha yüksektir. Dahası yüzey kompozisyonu kütle kompozisyonundan farklı olabilmektedir (Askeland ve diğ, 2003). Bu bağlamda malzemeye uygulanan tüm yüzey işlemleri malzemenin yapı ve özelliklerinin optimizasyonunu gözetmektedir.

Bir malzemenin yüzeyine müdahale ederek değiştirilen veya iyileştirilen belli başlı özellikleri aşağıda özetlenmektedir.

- Yüzeye bağlı mekanik özellikler (Sürtünme, aşınma, yorulma vb.)
- Korozyon davranışları
- Optik, elektrik, manyetik ve termal özellikler
- Fotoaktif özellikler
- Difüzyon
- Adezyon-Kohezyon
- Pürüzlülük
- Dış görünüş, renk vb.

Malzemeye uygulanan yüzey işlemleri bazen çok basit bir prosesten oluşup malzemenin mevcut problemini ortadan kaldırabilirken bazen de daha komplekse yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Aşağıda bu durumlara örnekler verilmektedir.

- Bir malzemenin rengini değiştirmek veya o malzemeyi korozyondan korumak için yüzeyine uygulanan basit bir boyama işlemi istenilen sonucu kolaylıkla sağlamaktadır.
- Yüzey bazen kendisinden beklenen özellikler karşısında yetersiz kalmaktadır. Bu gibi zamanlarda kütleye müdahale etmeden sadece yüzeye müdahale ederek onu nitelikli bir malzeme ile değiştirmek daha ekonomik ve daha etkili çözüm sunmaktadır. Örneğin, iletkenlik özelliği istenen bir malzemenin sadece yüzeyini altın kaplamak gibi.
- Bazı durumlarda yüzey ve kütleden farklı özellikler beklenmektedir. Örneğin, aşınma direncini artırmak için bir malzemeyi kütle bazında sertleştirmek onun aynı zamanda kırılma tokluğunu düşürmektedir. Bu da örneğin hareketli metal parçalarda tercih edilmeyen bir özelliktir. Bu durumun önüne geçmek için sadece malzeme yüzeyinin sertliğini artırarak malzemenin aşınma direncini yükseltmek, malzeme kütlelerinin kırılma tokluğunu korumaktadır.
- Çoğu zaman yüksek nitelikli ileri bir malzemeyi kütleli olarak üretmek hem ekonomik hem de teknolojik şartları oldukça zorlamaktadır. Bu gibi durumlarda ileri malzemeyi sadece yüzeye uygulamak (kaplamak, yapıştırmak vb.) mevcut ihtiyacı gidermektedir. Örneğin, sadece küçük parçalar halinde üretilebilme imkânı olan karbürler, toz halinde geniş metal yüzeylere kaplanabilmektedir (Keleşoğlu, 2011).

Görüldüğü gibi yüzey işlemlerinin amacı; malzemeleri artırılmış ve/veya iyileştirilmif performansa, ek işlevselliğe, azaltılmış maliyete, malzeme kullanımında tasarruf verimliliğine ulaştırmaktadır (Abegunde ve diğ, 2019; Martin, 2010). Yüzey işlemleri; yüzey modifikasyon tekniği ve yüzey kaplama tekniği olarak iki alt grupta incelenmektedir (Hutchings ve Shipway, 2017).

### **2.7.2 Yüzey kaplama teknikleri**

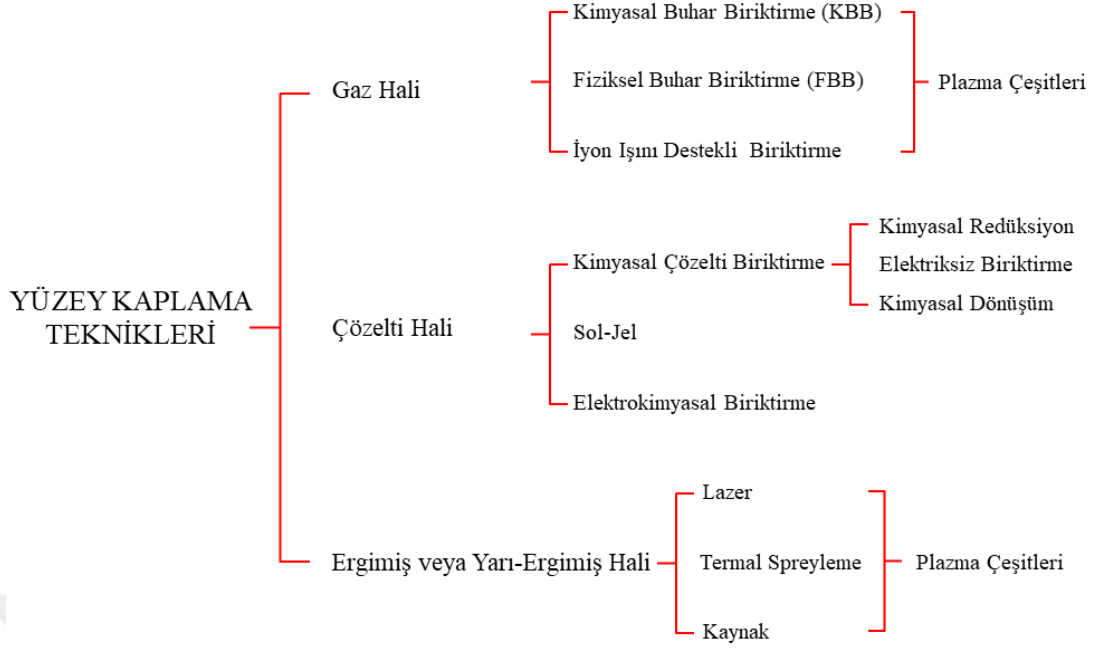
Bir yüzey işlemi olan kaplama; malzemenin kütleli özelliklerini değiştirmeden yüzey özelliklerini değiştirmeyi amaçlayan, malzeme üzerinde yeni bir malzeme oluşturan prosestir (Takalapally ve diğ, 2016). Yüzey modifikasyon tekniği, alt tabaka (alttaş veya substrat) malzemelerinin kütleli özelliklerini koruyarak, yüzey özelliklerinin kimyasını değiştirmektedir. Örneğin ısı işlem, implantasyon, karbürleme, nitrüleme vb. (Abegunde ve diğ, 2019). Yüzey kaplama tekniği ise yine malzemelerin kütleli özelliklerini koruyarak alt tabakanın yüzeyinde üstün fiziksel

ve kimyasal özelliklere sahip fark edilmeyecek incelikte katı bir film oluşturmaktadır. Buhar fazlı biriktirme işlemleri (fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme), çözelti işlemleri ve füzyon (ergimiş hal) işlemi yüzey kaplama tekniklerine örnek olarak verilebilmektedir (Bhushan ve Gupta, 1991).

İnce film terimi genellikle yüzeyde biriktirilen, 2 boyutlu ve kalınlığı 1  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m)'nin altında olan katmanlar için kullanılırken, kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ 'nin üzerindeki katmanlar için de kalın film terimi kullanılmaktadır (Abegunde ve diğ, 2019). İnce film üretiminde kullanılan kaplama teknikleri, endüstrilerin fonksiyonel malzemelere yönelik sürekli artan talebini karşılamak konusunda aşağıda sıralanan maddeler doğrultusunda vazgeçilmez kabul edilmektedir (Martin, 2010; Mattox, 2010; Trajkovska-Petkoska ve diğ, 2014).

- Rezervi az olan malzemelerin korunması
- Nano yapıları kaplamaların ve nano kompozitlerin üretimi
- Ekolojik farkındalık (Atık ve enerji kontrolü)
- Mevcut ürünlerin işlevselliğinin artırılması
- Mühendislik problemlerine alternatif çözümler sunması
- Tamamen yeni ve devrim niteliğinde ürünlerin yaratılması

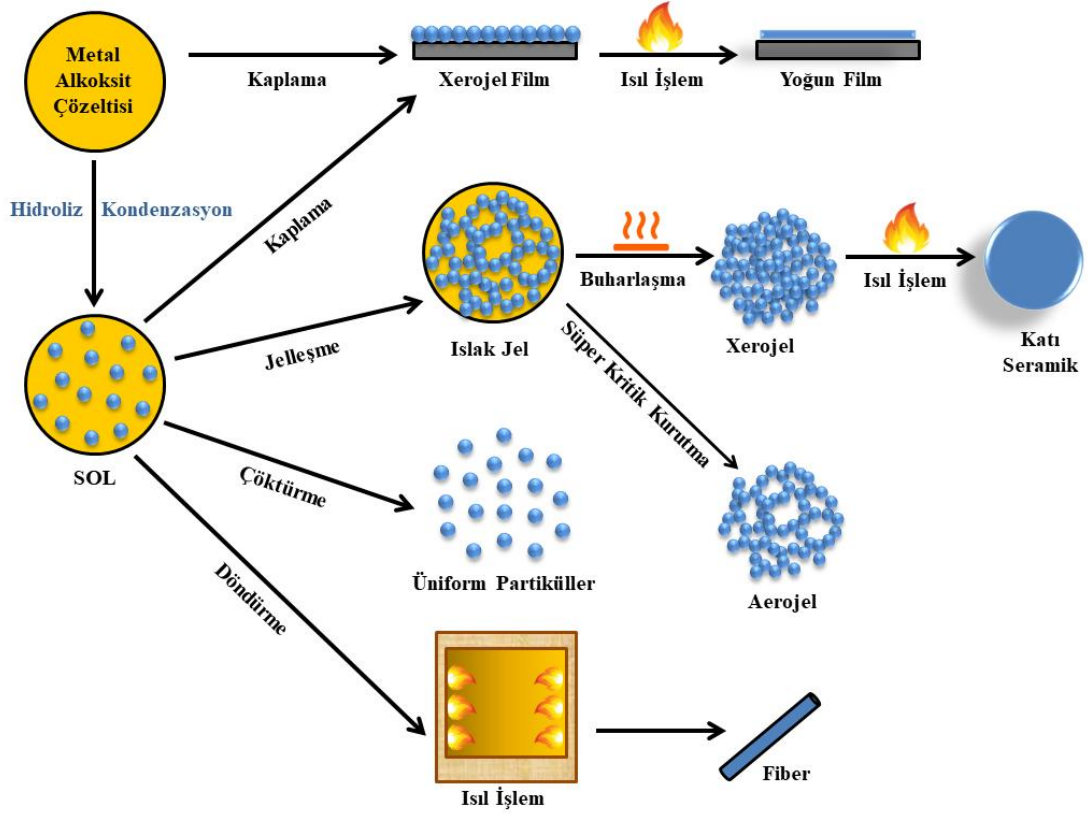
Kaplama tekniklerinin tümü yüzeye aynı anda mikroyapı, yüzey morfolojisi, triboloji, elektriksel, biyo-uyumluluk, optik, korozyon, sertlik gibi özellikleri kazandırmamaktadır. Bu nedenle uygulama alanına bağlı olarak tercih edilecek kaplama tekniklerine dikkat edilmesi gerekmektedir (Seshan ve Schepis, 2018). Ayrıca çoğu zaman tek bir malzeme farklı uygulamalar için kullanılabilir. Bu nedenle bu gibi durumlarda malzeme yüzeyi, farklı kaplama tekniklerinin kombinasyonları kullanılarak istenilen gereksinimleri karşılayacak şekilde optimum özelliklerle dizayn edilmektedir. Aşağıdaki Şekil 2.15' de farklı kaplama teknikleri gösterilmektedir (Abegunde ve diğ, 2019).



Şekil 2.15 : Farklı yüzey kaplama teknikleri.

## 2.8 Sol-Jel Prosesi

Sol-jel yöntemi en genel tanımıyla bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda (tercihen oda sıcaklığında), bir çözülden gözenekli katı malzeme hazırlama tekniğidir (Bokov ve diğ, 2021; Landau, 2008). Sol-jel terimi etimolojik olarak İngilizce **solution** (Sol) ve **gelation** (Gel/Jel) kelimelerinin kısaltmalarından oluşmaktadır. Şekil 2.16' da kimyasal olarak homojen kaplamaların ve tozların üretilmesi için yaygın olarak kullanılan sol-jel prosesleri gösterilmektedir (Brinker ve Scherer, 2013; Hench ve West, 1990; Niederberger ve Pinna, 2009). Sol-jel yöntemi ile istenilen özelliklerde (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık ve gözeneklilik vb.) homojen inorganik oksit malzemeler, yüksek ergime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan çeşitli şekil, boyut ve formlarda üretilebilmektedir. Tüm bu nedenlerle sol-jel yöntemi, çeşitli bilimsel alanlarda ve mühendislik teknolojilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Aurobind ve diğ, 2006; Li ve diğ, 2004; Livage ve diğ, 1998).



**Şekil 2.16** : Sol-jel yöntemi ile elde edilebilen çeşitli ürünlerin şematik gösterimi.

### 2.8.1 Tarihsel süreç

Sol-jel yönteminin ilk izlerine 19. yy' ın ortalarında rastlanmaktadır. 1842 yılında Fransız kimyager Jacques-Joseph Ebelmen, hidroksiti ısıtarak uranyum oksiti sentezlemiştir (Ebelmen, 1842). Ardından gelen çalışmada ise, silikon tetraklorür ( $\text{SiCl}_4$ ) ve alkolün reaksiyonuyla ilk silikon alkoksiti sentezlediğini bildirmiştir (Ebelmen, 1846). J.J. Ebelmen, sentezlediği bu bileşiğin atmosfere uzun süre maruz kalması durumunda jelleştiğini gözlemiştir. Ancak uygulanan yaşlandırma ve ısıtma işlemlerinin neredeyse bir yıl sürmesi, araştırmacıların bu malzemelere yaklaşık bir yüzyıl boyunca ilgi göstermemesine sebep olmuştur (Brinker ve Scherer, 2013). 1930 yılına gelindiğinde Dr. Samuel Stephens Kistler, ilk aerojeli üretmiştir. Aerojelin mucidi olarak kabul edilen S.S. Kistler' in bu çalışması aynı zamanda literatürde, sol-jel yönteminin ilk pratik uygulaması olarak kabul edilmektedir (Fricke ve Emmerling, 1998).

Geleneksel sol-jel yöntemi olarak tanımlanan, seramik oksitlerin senteziyle silikat tozlarının elde edilmesi ve çok bileşenli camların hazırlanması, 1950' li yıllarda araştırmacıların dikkatini yeniden çekmeye başlamıştır (Brook, 1989; Wang ve

Bierwagen, 2009). Della ve Rustum Roy, öncelikle homojen numunelerin gerekli olduğu faz dengesi çalışmaları için silikon tetraoksit ve metal nitrat tuzlarından bir dizi bileşim hazırlamıştır. Bu yeni yöntem, alışlagelmiş şekilde oksitlerin tek tek kırılması ve eritilmesiyle hazırlanan örneklerin karşısında, tek seferde eritme avantajıyla daha homojen cam ürünler ortaya çıkarmıştır (Roy ve Roy, 1955). Ardından sırasıyla, 1960 yılında Hamilton ve Mackenzie (Hamilton ve MacKenzie, 1960), 1965 yılında Luth ve Ingamells (Luth ve Ingamells, 1965), 1968 yılında Hamilton ve Henderson (Hamilton ve Henderson, 1968) ve 1969 yılında Biggar ve O'Hara (Biggar ve O'Hara, 1969), öncelikli hedeflerinin faz dengesini sağlamak olduğu, silikat karışımlarının hazırlanmasına yönelik sol-jel çalışmalarını tamamlamıştır. 1970' li yıllarda Fransız bilim insanları tarafından "chimie douce" olarak da bilinen ıslak kimyaya dayalı bir takım sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler başlangıç malzemesine bağlı olarak iki farklı rota üzerinden ilerletilmiştir (Livage, 2001). Sol-jel yöntemi de bu rotalardan biri olup yeniden tanımlanmıştır. Öyle ki literatürde özellikle 1970' li yılların ortalarından itibaren sol-jel çalışmalarında gözlemlenen artış, araştırmacıların yoğun ilgisini göstermektedir. 1971 yılında ise, katyonik yüzey aktif maddelerin varlığında tetraetilortosilikatın (TEOS) hidrolizini içeren düşük kütle yoğunluklu silika üretim prosesi patentlenmiştir (Chiola ve Ritsko, 1971). Sol-jel yöntemiyle üretilen malzemelerin gelişimi, 1980' li yılların ortalarında Schmidt ve Wilkes öncülüğünde birçok malzeme bilimci ve kimyager tarafından, organik-inorganik malzemelerin sentezlenmesiyle devam etmiştir (Schmidt, 1985; Tant ve Wilkes, 1981).

Ticari ve endüstriyel anlamda da sol-jel çalışmaları, 1950' li yıllardan itibaren Schott Glass' ta kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. İlk vurgu, esas olarak  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  olmak üzere tek oksit optik kaplamaların hazırlanmasına yönelik gibi görünse de, karışık oksit malzemeler de araştırılarak bu konuyla ilgili ilk ticari ürünlerin ortaya çıkması sağlanmıştır. Ortaya çıkan ticari ürünler Schroeder tarafından ilk olarak 1962 yılında (Schroeder, 1962), daha ayrıntılı olarak 1969 yılında (Schroeder ve Hass, 1969) aktarılmış ve Dislich tarafından da özetlenmiştir (Dislich ve Hinz, 1982). Daha sonra 1971 yılında Dislich tarafından verilen yöntemle (Dislich, 1971) hem Schroeder hem de Dislich, bir dizi patenle sonuçlanan (Gliemeroth, 1971; Kaufmann, 1973) tamamen alkoksit yoluyla bulk jel hazırlamayı araştırmıştır.

Sol-jel teknolojisi günümüzde özellikle seramik, polimer kimyası, organik ve inorganik kimya, fizik alanlarında halen yoğun ilgi görmekte ve yeni organik-inorganik hibrit malzemelerin hazırlanmasında vazgeçilmez bir yöntem olma misyonunu sürdürmektedir (Wang ve Bierwagen, 2009).

### **2.8.2 Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler**

Sol-jel yöntemi, kolloidal süspansiyon oluşumu yoluyla anizotropik inorganik matrisler içeren solün oluşturulmasına, oluşan bu solün viskozitesinin artmasıyla jelleşmesine, ardından kurutma prosesiyle jelin nihai formuna dönüşmesi temeline dayanmaktadır (Aurobind ve diğ, 2006; Landau, 2008). Yöntem, uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü veya katalizörsüz ortamda, bir metal-organik ön başlatıcının hidrolizi ve kondensasyonunu temel almaktadır (Mackenzie ve Bescher, 2007; Metroke ve diğ, 2001).

Sol-jel yönteminde ilk aşama solün oluşumudur. Sıvı içerisinde disperse olmuş kolloidal katı partiküllerin stabil bir süspansiyonu olan sol, bir alkoksit ön başlatıcının su, çözücü ve katalizör (asit veya baz) yardımıyla oda sıcaklığında karışmasıyla elde edilmektedir (Locher ve diğ, 2005). Sol kavramı içindeki kolloidal terimi, katı partiküllerin belli bir boyut aralığıyla tanımlanmaktadır. Tanımlanan bu boyut aralığı 2 nm ile 200 nm arasındadır ve yaklaşık  $10^3$ - $10^9$  atoma karşılık gelmektedir. Partikül boyutlarının çok küçük olmasından dolayı yerçekimi kuvveti ihmal edilmektedir ve partiküller arası etkileşimler van der Waals kuvvetleri ile sağlanmaktadır. Soller, partiküller ile çözücü arasındaki etkileşime göre iki farklı şekilde adlandırılmaktadır. Eğer partiküllerin çözücü ile etkileşimi zayıf ise “liyofobik” sol, kuvvetli ise “liyofilik” sol olarak tanımlanmaktadır (Schubert ve Pierre, 1998).

Jel, üç boyutlu ağ yapısını katı partiküllerin oluşturduğu sürekli faz ile yüksek yoğunluklu sıvı fazdan oluşan gözenekli yapıya verilen isimdir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşlukları dolduran sıvı fazı sararak, akıcı olmayan gözenekli yapıyı oluşturmaktadır. Bu bağlamda jel, mikron boyutunda (submicrometric) gözeneklerden oluşan bir ağ yapısına sahip vizkoelastik bir malzemedir (Kirk Othmer, 2021). Jel dış yapı itibarıyla katı görünmesine karşın özünde ıslak bir çözeltidir (Brinker ve Scherer, 2013; Schubert ve Pierre, 1998).

Temel olarak sol-jel başlangıç malzemelerine göre, “kolloidal jellerin oluştuğu sistemler” ve “polimerik jellerin oluştuğu sistemler” olmak üzere iki temel gruba ayrılmaktadır. Kolloidal jellerin oluştuğu sistemler, kolloidal boyuttaki kristal olmayan partiküllerin kullanılarak sulu veya susuz ortamda metal alkoksitlerin hazırlanması işlemine dayanmaktadır (Mukherjee, 1988). Polimerik jellerin oluştuğu sistemler ise, genellikle monomerik metal veya metaloid alkoksit öncülleri  $M(OR)_n$ 'nin bir alkol veya düşük molekül ağırlıklı organik çözücü ile birlikte oluşturduğu çözeltiye dayanmaktadır (Wang ve Bierwagen, 2009). Burada M; Si, Ti, Zr, Al, Fe, B vb. gibi ağ oluşturu bir elementi temsil ederken, R tipik olarak bir alkil grubudur ( $C_xH_{2x+1}$ ). Sol-jel yönteminde, başlangıç malzemeleri (precursors), çözücüler ve katalizörler olmak üzere üç temel bileşen kullanılmaktadır.

- Başlangıç Malzemeleri: Kolloid çözeltisinin hazırlanması için kullanılan başlangıç malzemeleri, çeşitli ligandlarla çevrelenmiş bir metal tuzu ya da alkoksit olmaktadır (Kloskowski ve diğ, 2010; Schubert ve Pierre, 1998).

Metal Tuzları: Metal tuzları  $M_mX_n$  genel formülü ile temsil edilmektedir. M metali, X bir anyonik grubu, m ve n de stokiyometrik sabitleri ifade etmektedir. Alüminyum klorür ( $AlCl_3$ ), metal tuzlarına bir örnektir (Schubert ve Pierre, 1998).

Metal Alkoksitler: Metal alkoksitler  $M(OR)_n$  genel formülü ile ifade edilmektedir. Tetraetilortosilikat (TEOS), alüminyum etoksit ( $Al(OC_2H_5)_3$ ) metal alkoksitlere örnek verilmektedir (Livage ve Ganguli, 2001; Livage, 1997). Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle reaksiyonlara aktif olarak katılmaktadır. Bu bileşikler nem, ısı ya da ışık varlığında oldukça reaktiftirler. Metal tuzlarından farklı olarak yarattıkları safsızlıklar organik grupların varlığından kaynaklanmaktadır (Schubert ve Pierre, 1998).

- Çözücüler: Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası birbirinden farklı olduğu için, çözücü başlangıç malzemesinin türüne göre seçilmektedir. Bu bağlamda çözücü, metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkollerdir.  $CH_3OH$  (metanol),  $C_2H_5OH$  (etanol),  $C_3H_7OH$  (propanol),  $C_4H_9OH$  (butanol) gibi alkoller sol-jel metal alkoksitlerle reaksiyona girmektedir (Pierre, A. C., 1998). Su, sol-jel prosesindeki diğer parametrelerle (sıcaklık, katalist vb.) karşılaştırıldığında, moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan katılan bir

bileşendir ve bu bağlamda önemli bir etkiye sahiptir (Brinker ve Scherer, 2013). Ayrıca reaksiyon hızının belirlenmesi de su miktarıyla ilişkilidir (Thitinun ve diğ, 2003).

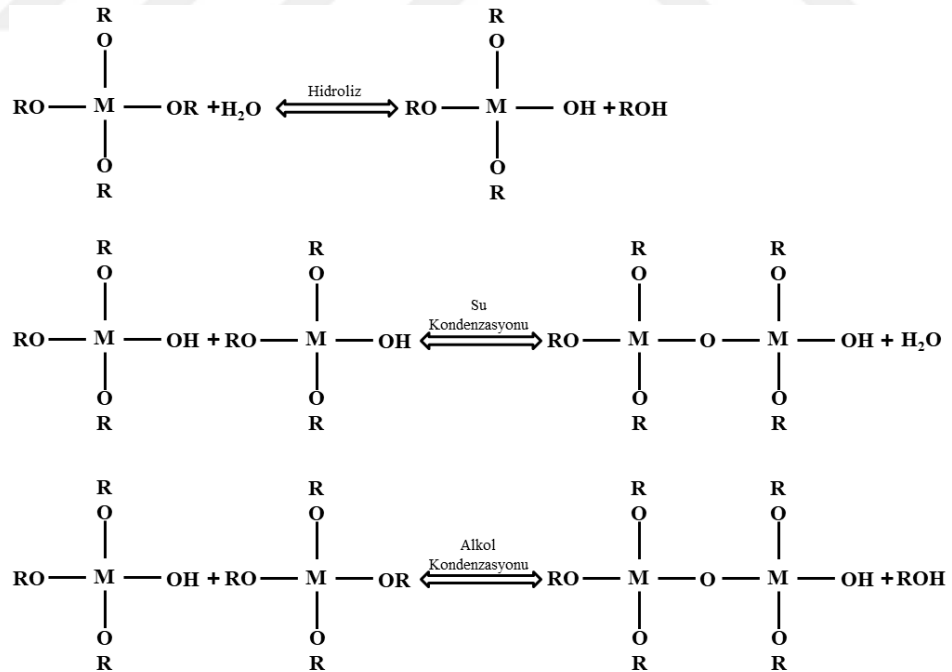
- Katalizörler: Sol-jel yönteminde asit katalizörler ve baz katalizörler kullanılmaktadır. Asit katalizörler ise organik asitler ve inorganik asitler olarak ikiye ayrılmaktadır (Brinker ve Scherer, 2013).

### 2.8.3 Sol-jel mekanizması

Sol-jel mekanizmasını, birbirini takip eden altı proses oluşturmaktadır. Bu prosesler, ön başlatıcının hidrolizi, sol-jel aktif türlerinin alkol ya da su kondensasyonu, jelleşme, yaşlandırma, kurutma ve ısıl işlemdir.

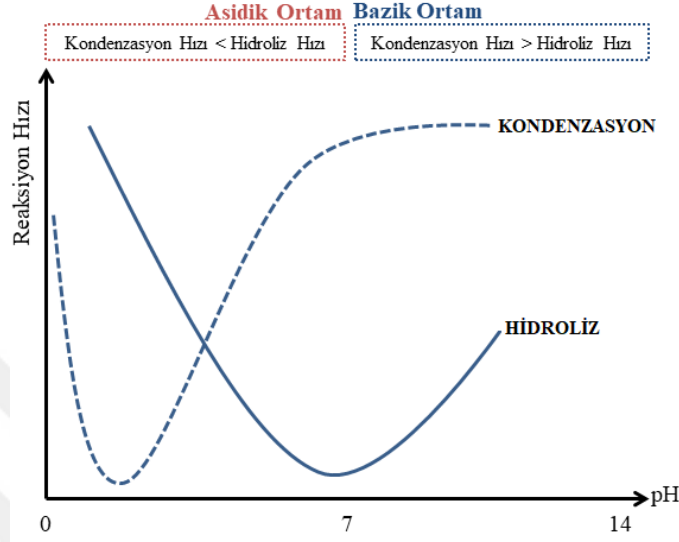
#### 2.8.3.1 Hidroliz-kondensasyon

Sol-jel mekanizmasının temelini oluşturan reaksiyonlar, başlangıç malzemesinin birbirini izleyen dönüşümlerinden meydana gelmektedir. Alkoksit su eklenmesiyle bir hidroksil iyonu metal atomuna bağlanmakta ve hidroliz reaksiyonu gerçekleşmektedir (Yoldas, 1993) (Şekil 2.17).



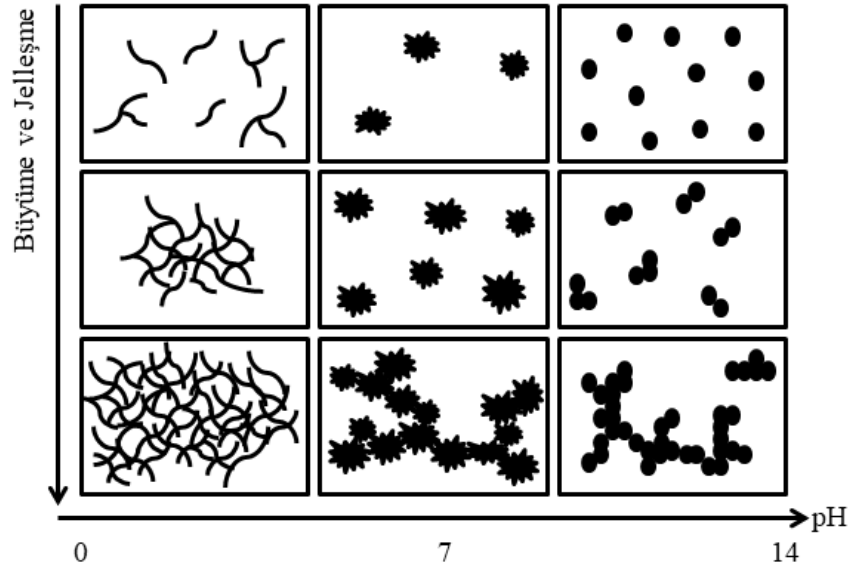
**Şekil 2.17** : Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları (M: Metal alkoksit, R: Alkil grubu, OR: Alkoks grubu, ROH: Alkol, H<sub>2</sub>O: Su).

Su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonunda tüm OR grupları OH grupları ile yer değiştirmektedir. Hidroliz reaksiyonunun hızı çözeltinin pH'ına bağlıdır. Bu bağlamda çözeltiliye asit veya baz katalizör eklenmesi reaksiyonun hızını farklı aşamalarda etkilemektedir (Brook, 1989; Landau, 2008; Maruszewski ve diğ., 2003) (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18 :** Hidroliz ve kondensasyon reaksiyon hızlarının pH'ına göre değişimi.

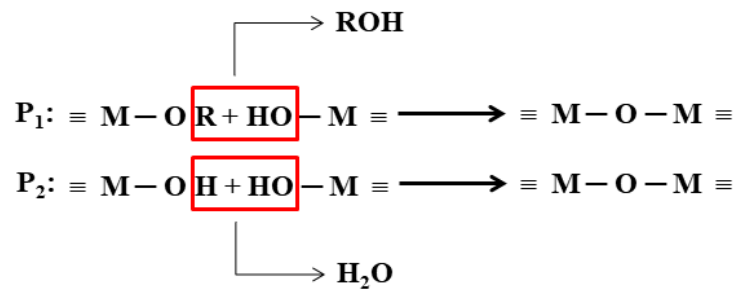
Genellikle, asit katalizör kullanılan proses lineer dallanmış (hafif bağlarla bağlı) polimer üretirken, baz katalizör kullanılan proses yüksek yoğunluklu (kuvvetli bağlarla bağlı) partikül yapısı göstermektedir (Kumar ve diğ., 2008; Wen Li ve diğ., 2004; Siouffi, 2003). Eşit konsantrasyonlu baz katalizörlü reaksiyonlar ile asit katalizörlü reaksiyonlar karşılaştırıldığında, baz katalizörlü reaksiyonlar daha yavaş ilerlemekte ve gruplaşmış yapıda ürün meydana getirmektedir (Şekil 2.19) (Kloskowski ve diğ., 2010). Bunun sebebi baz katalizör eşliğinde kondensasyon reaksiyonunun hızlı, hidroliz reaksiyonunun yavaş olmasıdır. Öyle ki sol-jel prosesinin hızı hidroliz reaksiyonunun hızıyla belirlenmektedir. Öte yandan, asidik katalizör eşliğinde alkoksit başlangıç malzemesi hidroliz reaksiyonu kondensasyon reaksiyonundan daha hızlıdır (Toygun ve diğ., 2013). Bu da katalizör tercihinde asit seçimini öne çıkarmaktadır (Kumar ve diğ., 2008).



Şekil 2.19 : Büyüme ve jelleşmenin pH' a göre değişimi.

İki tane kısmen hidrolize olmuş reaksiyon biraraya gelerek kondensasyon reaksiyonunu meydana getirmektedir. Kondensasyon reaksiyonu sonucunda su (H<sub>2</sub>O) veya alkol (ROH) açığa çıkmaktadır. Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları polimerizasyon prosesi ile çok daha geniş silikon içeren molekülleri üretmektedir (Şekil 2.20). Polimer, bir diğer ifadeyle makromolekül, yüzlerce veya binlerce monomerden oluşan büyük moleküllerdir. Monomerler en az iki bağ yapmaktadırlar (Yoldas, 1993).

#### Polimerizasyon:



Şekil 2.20 : Oksit ağların kimyasal polimerizasyonu.

Alkoksitin hidrolizinin ardından reaksiyon mekanizması, jeli oluşturmak için hidroksille birleşmiş monomerlerin poli-kondensasyonu ile devam etmektedir (Aurobind ve diğ, 2006; Livage ve diğ, 1998). Ayrıca hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürmektedir (Brinker ve Scherer, 2013; Schubert ve Pierre, 1998).

### 2.8.3.2 Jelleşme

Jelleşme, bir çözeltinin akışkanlığının kaybolup viskoelastik bir katı görünümüne geçtiği, donma prosesini andıran bir oluşum olarak betimlenebilir. Jel sıvıca zengin yarı katı yapısına sahip iki bileşenli sistemdir. Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyüp birbirine bağlanarak jeli meydana getirmektedir. Bir monomer ikiden fazla bağ yapınca oluşan molekül boyutu için bir limit kalmamaktadır. Makroskobik boyutlara ulaşan molekül, çözelti boyunca genişleyerek üç boyutlu jel yapısını oluşturmaktadır. Bu aşamada halen kümede hapsedilmiş ve dolaşımda olan çok sayıda izole edilmiş sol parçacığı bulunduğu karışımın viskozitesi bir miktar yüksektir (Ibañez, 2015).

Polimerik jeller sulu olmayan sollarla hazırlanan kovalent bağlı yapılardır. Bu jellerin reaksiyonunda geriye dönüş yoktur (geri döndürülemez reaksiyon). Partiküllü jeller ise sulu sollarla hazırlanan van der Waals bağlarına sahip yapılardır. Bu jellerin reaksiyonunda geriye dönüş mümkündür (tersinir reaksiyon) (Callister, 2003). Jelleşme aşamasının çok iyi kontrol edilmesi gereklidir çünkü düşük yoğunluklu ve gözenekli bir ürünün elde edilebilmesi için jelleşme süresi oldukça belirleyicidir. Partikül yoğunluğunun jelleşme süresinin artmasıyla arttığı bilinmektedir (Kim ve diğ, 1989). Jelleşmede elde edilen mekanik olarak kararlı olmayan ilk yapı ıslak jel'dir. Islak jel kurutma moduna bağlı olarak üç farklı yapıya dönüşebilmektedir.

### 2.8.3.3 Yaşlanma

Jel oluşumunun devamında gelen aşama yaşlanma prosesidir. Yaşlanma, ıslak bir jelin kararlı bir yapı oluşturabilmesi için yapısında bulunan hidroksil gruplarının polikondensasyona devam ettiği süredir (Ibañez, 2015; Schubert ve Pierre, 1998). Bağ oluşumu jelleşme noktasında son bulmamaktadır. Jel ağı içerisinde hala sol olduğu için daha küçük polimerler ya da partiküller birbirlerine bağlanmaya devam etmektedir. Bir başka deyişle yaşlanma terimi, jelleşmeden sonra yapı ve özelliklerin değişmesi prosesidir.

Yaşlanma prosesi, faz kristalizasyonu, faz dönüşümü, kristal boyutu ve buna bağlı yüzey alanı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Buna ek olarak yaşlanma süresince yapıdan uzaklaşan bir takım kimyasallar da son ürünün özelliklerini belirlemektedir (Morpurgo ve diğ, 2005). Örneğin, anataz  $TiO_2$ 'nin sentezinde yaşlandırma süresi arttıkça kristal içinde bulunan hidroksil iyonlarının azaldığı ve buna bağlı olarak ısı

işlem sonrasında oluşan O<sub>2</sub> boşluklarının da azaldığı gözlemlenmiştir. Öte yandan yeterince yaşlandırılmayan anataz TiO<sub>2</sub> numunelerinde ise ısıtma işlem sonrasında hidroksil iyonlarının desorpsiyonundan dolayı kristal içinde oksijen boşluklarının oluşumuna bağlı Ti<sup>3+</sup> yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu oluşum doğrudan fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir (Hsiang ve Lin, 2004).

### 2.8.3.4 Kurutma

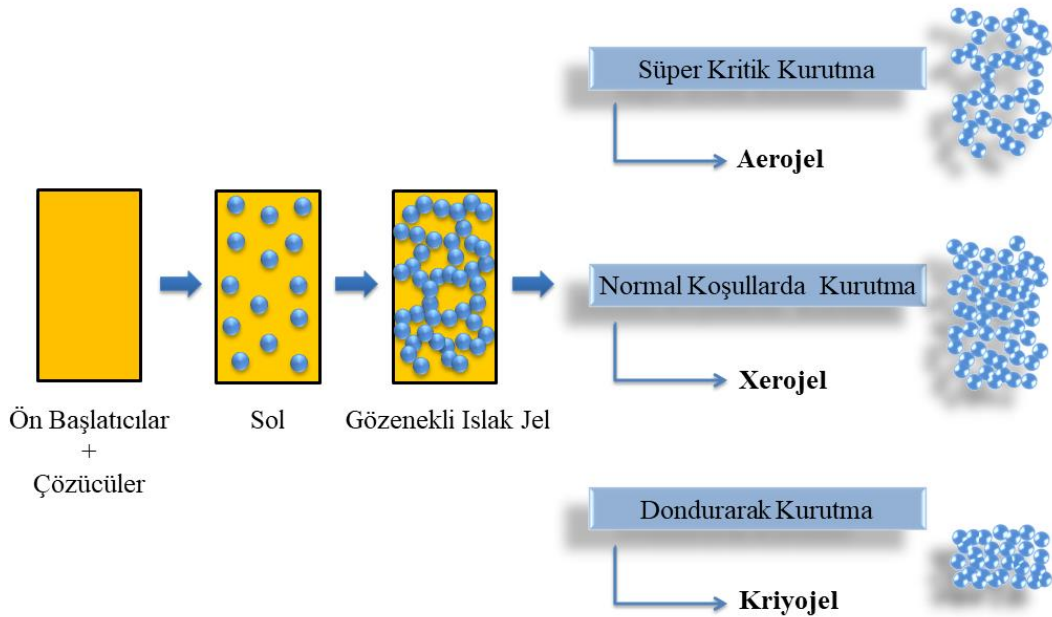
Gözenekli bir malzemenin kurutma mekanizması iki aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşamayı yapının gözeneklerinde bulunan sıvıların (su, alkol) buharlaşmasıyla oluşan büzülme oluşturur. Bu oluşum sonrası sıvı-buhar ara yüzeyi yapının dış yüzeyinde kalmaktadır. İkinci aşamayı ise gözeneklerin büzülmesi için çok fazla katılaştığı esnada gözeneklerdeki sıvının yerini terk etmesi ve sıvıdan boşalan yerin hava ile dolması oluşturmaktadır (Brinker ve Scherer, 2013).

Bunun yanı sıra jelin kurutulması kapiler basınçla kontrol edildiği için kurutma da sol-jel yönteminin kritik proseslerinden biridir. Kapiler basınç, birbirine karışmayan iki faz arasındaki basınç farkıdır. Normal şartlar altında gerçekleştirilen kurutmada kapiler basınç kaçınılmazdır. Bu nedenle kurutma esnasında, gözeneklerde oluşan kapiler basınçtan dolayı jelde mekaniksel zarara yol açabilecek büzülme veya çatlama meydana gelmektedir (Keshmiri ve diğ., 2006; Maruszewski ve diğ., 2003; Siouffi, 2003). Kapiler basıncın sebep olduğu büzülme ve çatlama meydana gelme olasılığı küçük gözenek boyutuna (<200 Å) sahip jellerde daha yüksek, büyük gözenek boyutuna (>200 Å) sahip jellerde ise daha düşüktür (Brinker ve Scherer, 2013). Buna ek olarak, yan yana olan iki farklı boyuttaki gözenek de basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olabilmektedir (Jones, 1989). Kurutma prosesini yavaşlatarak da meydana gelecek mekanik hasarların önüne geçilebilmektedir (Keshmiri ve diğ., 2006; Siouffi, 2003). Buna karşın kavitezyon teorisiyle açıklanmakta olan bazı durumlarda ise küçük gözenek boyutlu jeller (40 Å) büyük gözenek boyutlu olanlara göre daha kolay kurutulmaktadır (Siouffi, 2003). Sol-jel işleminde kurutma prosesinin gerçekleştirilme şekline göre aerogel, xerogel ve kriyojel olmak üzere üç farklı ara ürün elde edilmektedir (Şekil 2.21). Islak jel otoklav içine yerleştirilip süperkritik koşullarda kurutulduğunda, sıvı ile katı faz arasında arayüzey oluşmamasından dolayı kapiler basınç da meydana gelmemektedir. Buna bağlı olarak yapıda çok az miktarda büzülme gözlemlenmektedir (Callister, 2003). Süperkritik koşullar altında gerçekleşen bu işlem sonucu elde

edilen düşük yoğunluklu ve monolitik yapıya ara ürüne “aerojel” adı verilmektedir (Clapsaddle ve diğ, 2004).

Islak jel ortam sıcaklığında ve atmosferik basınç altında (normal koşullar) konvansiyonel buharlaşmayla kurutulduğunda ise kapiler basınç meydana gelmektedir ve jel ağda büyük oranda büzülme gözlenmektedir. Normal koşullar altında gerçekleşen bu kurutma işlemi sonucu elde edilen ara ürüne kuru jel anlamına gelen “xerojel” adı verilmektedir. Xerojeller stabil, şeffaf, suda ve birçok organik çözücüde çözünmez özelliğe sahiptir (Clapsaddle ve diğ, 2004). Bu işlemde kurutma sürecini kapiler basınç yönetmektedir. Gözeneklerin içinde değişen kapiler basınç, mekanik hasarlara yol açabilmektedir (Scherer ve Smith, 1995).

Sıvı ve gaz fazı arasında arayüzeyin oluşmadığı ve dolayısıyla kapiler basıncın da önemli bir rol oynamadığı diğer bir kurutma şekli ise dondurarak kurutmadır. Gözeneklerde bulunan sıvı, vakum altında dondurulmakta ve süblimleştirilmektedir. Bu işlem sonucu elde edilen malzemeye ise “kriyojel” adı verilmektedir (Bokov ve diğ, 2021; Dorcheh ve Abbasi, 2008). Genellikle dondurma yöntemiyle kurutulan jellerin konvansiyonel buharlaşma ile kurutulan jellere göre daha büyük gözenek hacmine sahip oldukları bilinmektedir (Dilsiz ve Akovalı, 2002). Bunun yanı sıra dondurarak kurutma yönteminin yaşlanma süresini uzatması ve çözücünün gözeneklerde kristalleşmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Dorcheh ve Abbasi, 2008).



**Şekil 2.21** : Kurutma şekline göre üç farklı yapıda elde edilen jel.

### 2.8.3.5 Isıl işlem

Oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hazırlanan jellerin birçok uygulaması olmasına rağmen (fonksiyonel organik veya biyolojik moleküllerin üretilmesini içeren uygulamalar), cam ve seramik üretimi için jeller ısıtılma tabii tutulmaktadır (Ibañez, 2015). Çünkü jeller kurutma prosesinden sonra hala amorf yapıdadır ve kristal yapıya geçiş yapabilmeleri için ısıtılma şarttır (Brinker ve Scherer, 2013). Gerçekleştirilen ısıtılma ara yüzey enerjisiyle ilerleyen bir yoğunlaşma prosesidir. Jeller ısıtılma gördüğünde alkoksi ve hidroksil gruplarının kondensasyon reaksiyonlarıyla uzaklaşmasıyla yüksek seviyede porozite içeren katı yapı oluşmaktadır. Bu katı yapının porozite miktarı yüksek olduğu için, çok büyük yüzey alanına ve bundan dolayı da yüksek yüzey serbest enerjisine sahiptir. Tüm bu nedenlerden ötürü oluşan katı, normal proseslere göre çok daha düşük sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmektedir (Jones, 1989). Hidroksil gruplarının uzaklaşması sebebiyle ısıtılma işlem sonrası bir miktar ağırlık kaybı da yaşanmaktadır (Brinker ve Scherer, 2013).

Isıtılma prosesinde sıcaklık kadar ısıtılma hızı da oldukça önemlidir. Öyle ki bir xerojelin ısıtılma işlemi esnasında meydana gelen kondensasyon reaksiyonları büyük bir hacimdeki gazı serbest bırakmaktadır. Bu da ağ yapısında bulunan düşük geçirgenlikli küçük gözeneklerde yüksek basınç oluşturabilmektedir. Oluşan bu basınç malzemede çatlamaya yol açmaktadır. Bu problemin çözümü yavaş ve kademeli ısıtılma işlemidir. Buna karşın arojellerin ısıtılma işleminde daha az sorunla karşılaşmaktadır. Çünkü serbest bırakılan gaz daha küçük hacimdedir ve gazın büyük gözeneklerdeki akışı küçük gözeneklere göre görece daha kolaydır (Brinker ve Scherer, 2013).

### 2.8.4 Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

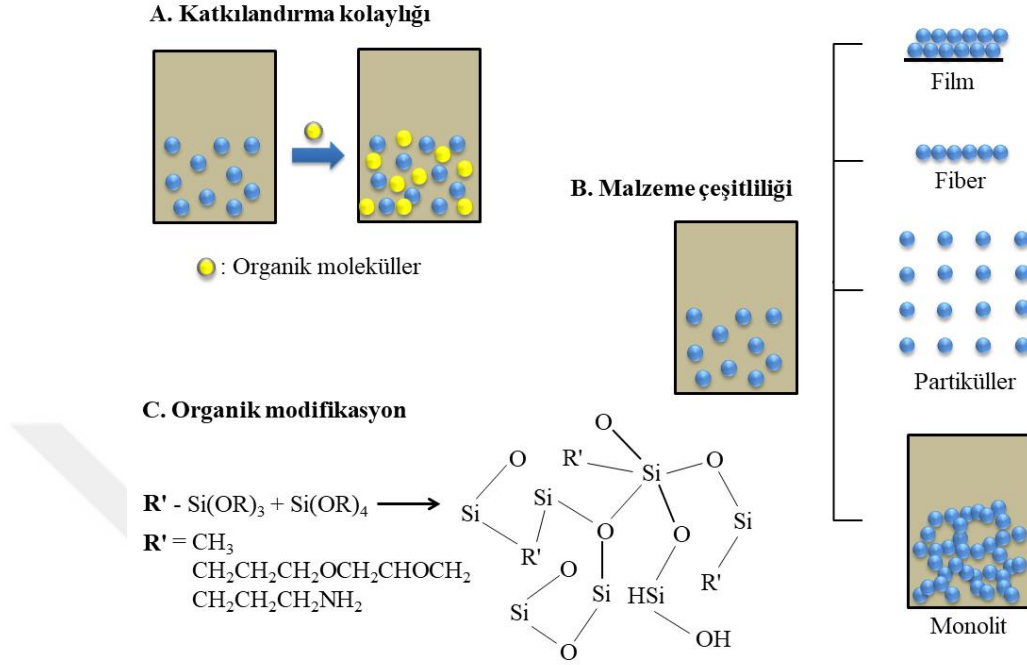
Kimya ve malzeme bilimi perspektifinden bakıldığında sol-jel yöntemi, hem malzemelerin oksit bileşimler ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) oluşturması hem de yeni nesil hibrit organik-inorganik malzemelerin üretimine olanak sağlaması nedeniyle birçok avantaja sahiptir (Collinson, 2002; Wright, 2001; Milea ve diğ., 2011; Schubert ve Pierre, 1998). Bu avantajlardan birçoğu aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır:

- Öncelikle sol-jel yöntemi bir düşük sıcaklık prosesidir ve ısıtılma dışındaki tüm aşamalar oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu nedenle

termal bozunma riski minimum seviyededir. Bunun yanı sıra enerji tasarrufu elde edilmesi, buharlaşma kayıplarının azaltılması, hava kirliliğine sebebiyet vermemesi ve reaksiyonun gerçekleştiği kap malzemesi ile reaksiyona girmemesi yöntemin öne çıkan başlıca özelliklerindedir (Hamadani ve diğ., 2010; Wright, 2001; Mohammadi ve Fray, 2011; Schubert ve Pierre, 1998).

- Sol-jel yöntemi ile yüksek saflıkta ve uygun stokiometride homojen ürün elde edilmektedir (Hamadani ve diğ., 2010; Wright, 2001; Mohammadi ve Fray, 2011).
- Düşük sıcaklık prosesi olmasından dolayı inorganik ağların içine organik moleküllerin girmesine izin vermektedir. Böylelikle katkılandırma homojen ve kontrollü olarak kolaylıkla gerçekleştirilmektedir (Wright, 2001; Wen Li ve diğ., 2004).
- Prosesin kimyasal şartları ılımlıdır. Hidroliz ve kondensasyon, asit veya bazlar ile kataliz edilebilmektedir. Buna ek olarak pH hassasiyeti olan organik yapılar ve enzim içeren biyolojik türler fonksiyonlarını sürdürür durumda hücreler içinde tutulabilmektedir (Toygun ve diğ., 2013).
- Ön başlatıcının uygun kimyasal modifikasyonu ile hidroliz ve kondensasyonun hızı, koloidal partikül boyutu, gözenek boyutu, gözenek dağılımı ve son ürünün yüzey kimyası kontrol edilebilir (Hamadani ve diğ., 2010; Wright, 2001; Schubert ve Pierre, 1998).
- Kaplama prosesinde kullanıldığında film ile altlığın kimyasal olarak birbirine güçlü bir şekilde bağlanmasını sağlamaktadır. Ayrıca film kalınlığı, çözelti viskozitesi, çekme hızı veya tekrarlı kaplamalarla kolaylıkla ayarlanabilmektedir (Thomas ve Klein, 1994).
- İşleme veya eritmeye ihtiyaç duymadan çeşitli konfigürasyonlarda (filmler, fiberler, monolitler, tozlar) malzemeler hazırlanabilmektedir (Şekil 2.22). Ayrıca büyük ve kavisli yüzeyler üzerinde de homojen kaplama oluşturmak mümkündür (Ibañez, 2015; Wright, 2001; Wen Li ve diğ., 2004; Mohammadi ve Fray, 2011).
- Sol-jel prosesinin düşük sıcaklığı genellikle oksit malzeme kristalizasyon sıcaklığının altındadır ve bu durum amorf malzeme üretimine imkân sağlamaktadır (Wright, 2001).

- Sol-jel yöntemi ile üretilen kaplamalar, kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak stabildir ve şeffaftır. Bu da optik karakterizasyon açısından bir artıdır (Ibañez, 2015).



**Şekil 2.22** : Çok yönlü sol-jel prosesinin şematik gösterimi.

Sıralanan avantajlarına rağmen sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin aşağıda maddeler halinde verilen bazı dezavantajları da vardır:

- Başlangıç malzemeleri görece pahalıdır ve birçoğu neme karşı duyarlıdır (Wright, 2001; Schubert ve Pierre, 1998).
- Proses süresi uzundur ve çok aşamalıdır. Özellikle yaşlandırma ve kurutma işlemleri oldukça dikkat gerektirmektedir (Brinker ve Scherer, 2013).
- Solü jelleşme sürecine bağlı olarak sabit vizkozitede tutmak zordur (Brinker ve Scherer, 2013; Thomas ve Klein, 1994).
- Çözücünün sistemden uzaklaşmasıyla oluşan gerilme farklılıklarına bağlı (boyutsal değişimler, çekme ve gerilme çatlakları) ıslak jeli monolitik kuru jele dönüştürmede mekanik olarak zorlayıcı oluşumlar meydana gelmektedir (Wright, 2001).
- Organik çözeltilerin bazıları sağlığa zararlıdır (Brinker ve Scherer, 2013).

## 2.9 Sol-Jel Kaplama Yöntemleri

Sol-jel; cam, seramik, metal, polimer ve kâğıt gibi çeşitli altlık (alttaş) malzemelerinin kaplanabilmesine imkân veren kullanışlı bir yöntemdir. Sol-jel yönteminin özellikle düşük sıcaklık prosesi olması, ısıya dirençli olmayan malzemelerin yüzeyine film kaplanmasına imkân sağlamaktadır (Aegerter ve diğ., 1996). Bu bağlamda en yaygın kullanılan sol-jel kaplama yöntemleri şunlardır:

- Döndürme yöntemi
- Daldırma yöntemi
- Püskürtme yöntemi
- Akıtma yöntemi
- Baskılama yöntemi

Bu yöntemlerden döndürme ve daldırma yöntemleri, özellikle optik filmlerin kaplanmasında kullanılmaktadır (Dislich, 1985).

### 2.9.1 Döndürme yöntemi

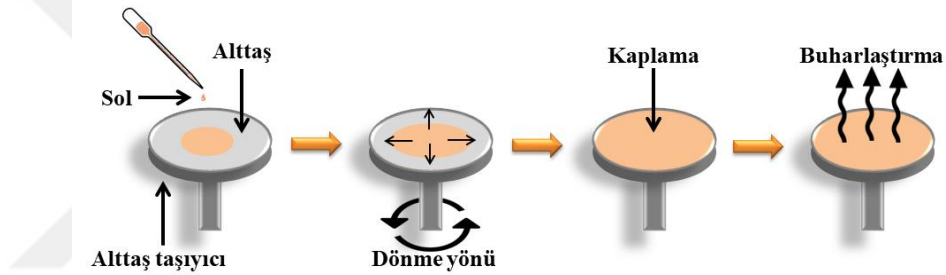
Döndürme yöntemi, kaplama özelliklerinin çözelti bileşimi tarafından kontrol edilebildiği, homojen yayılım sağlayan, düşük maliyetli bir kaplama yöntemidir. Döndürerek kaplama işlemi temelde döndürme hızı ve merkezkaç kuvvetinin ayarlamasına dayanmaktadır (Brinker ve Scherer, 2013; Rath ve diğ., 2009). Döndürme yöntemi sert veya eğimli alttaşlar üzerine kaplama yapmaya imkân sağlamaktadır (Sönmezoğlu ve diğ., 2012). Ayrıca bu yöntem ile alttaşlar küçük bir boyuta indirgenebildiği için özellikle mikroelektronik endüstrisinde oldukça tercih edilmektedir (Thomas ve Klein, 1994). Döndürme yöntemi ile nanometreden mikrona geniş bir aralıkta film kalınlığı elde etmek mümkündür.

Döndürme yöntemi ile sol-jel kaplama işlemi; kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma olmak üzere dört aşamadan meydana gelmektedir (Şekil 2.23). Kaplama aşamasında alttaşın merkezine uygun miktarda çözelti, pipet yardımıyla (manuel veya otomatik) damlatılmaktadır. Döndürme aşamasında ise sol belli bir hızda ve sürede merkezkaç kuvveti ile radyal bir şekilde, taşıyıcı (chuck) üzerinde duran alttaşın merkezinden kenarlarına doğru yayılmaktadır. Eğer sol kenardan damlatıldıysa bu sefer kenardan merkeze doğru yayılım göstermektedir

(Thomas ve Klein, 1994). Döndürme sonunda fazla olan sol, taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk etmektedir. Buharlaştırma ise kaplama kalınlığının belirginleşmesindeki son ve en önemli aşamadır (Brinker ve Scherer, 2013). İyi dizayn edilmiş bir sistemde, kaplama kalınlığı, dönme hızının karekökü ile ters orantılıdır (Denklem 2.10) (Thomas ve Klein, 1994).

$$\text{Kaplama kalınlığı} \propto [1/\text{hız}] \quad (2.10)$$

Bu orana bağlı olarak, ince kaplamalar yüksek dönme hızlarında, kalın kaplamalar düşük dönme hızlarında elde edilmektedir. Buna ek olarak kaplama kalınlığını kaplama solünün konsantrasyonu veya viskozitesi de değiştirebilmektedir (Thomas ve Klein, 1994). Çözeltide bulunan uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olmaktadır (Brinker ve Scherer, 2013; Thomas ve Klein, 1994)



**Şekil 2.23 :** Döndürme yöntemi ile sol-jel kaplamanın şematik gösterimi.

Döndürme yönteminin, diğer kaplama yöntemlerine göre öne çıkan bazı avantajları aşağıda özetlenmektedir:

- Az bir sol miktarı ile geniş yüzeyler kaplanabilmektedir bu nedenle malzeme kullanımını açısından ekonomiktir (Brinker ve Scherer, 2013; Rath ve diğ, 2009).
- Proses oldukça hızlı ve kullanışlıdır.
- Aynı kalınlıkta çok katmanlı kaplamaların oluşturulması için uygundur (Thomas ve Klein, 1994).

Avantajlarının yanı sıra döndürme yöntemini sınırlayan bazı dezavantajlar da vardır:

- Sistemi steril tutmak zordur.
- Belli bir çaptan sonra geniş yüzeylerin homojen olarak kaplanması zorlaşmaktadır.

- Solün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilmesi zorlaşmaktadır. Kaynama noktası yüksek solların kullanımında ise istenilen kaplama kalınlığı elde edilememektedir (Thomas ve Klein, 1994).

### 2.9.2 Daldırma yöntemi

Daldırma yöntemi, kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında, kaplanacak numunenin sole daldırılması ve belirli bir çekme hızıyla solden çekilmesine dayanan bir yüzey kaplama prosesidir (Schmidt ve Mennig, 2000). Bu yöntem ile kaplamanın homojenitesi, kalınlığı, gözenekliliği ve morfolojisi, sol konsantrasyonu, geri çekme hızı, daldırma ve kuruma süresi kontrol edilerek değiştirilebilmekte ve döndürme yöntemine göre daha büyük yüzey alanları kaplanabilmektedir (Kim, ve diğ, 2013; Thongsuriwong ve diğ, 2013).

Daldırma yönteminde kaplama kalınlığı temel olarak çekme hızı, katı içeriği, solün vizkozitesi ve solün raf ömrüyle kontrol edilmektedir (Schmidt ve Mennig, 2000). Solün vizkozitesi ve çekme hızı artırarak alttaş ile birlikte çekilen sol miktarı da artmaktadır (Aegerter ve diğ, 1996). Bu bağlamda Landau ve Levich' in, yüzey geriliminin ( $\sigma$ ) etkisini de hesaba katarak, kaplama kalınlığı ( $t$ ) için geliştirdikleri formül (Levich ve Landau, 1942) daha sonra Strawbridge ve James tarafından aşağıdaki şekliyle yeniden düzenlenmiş ve deneysel çalışmalardan elde ettikleri sonuçlarla desteklenmiştir (Strawbridge ve James, 1986).

$$t = 0,944 (\eta v / \sigma)^{1/6} \cdot (\eta v / \rho g)^{1/2} \quad (2.11)$$

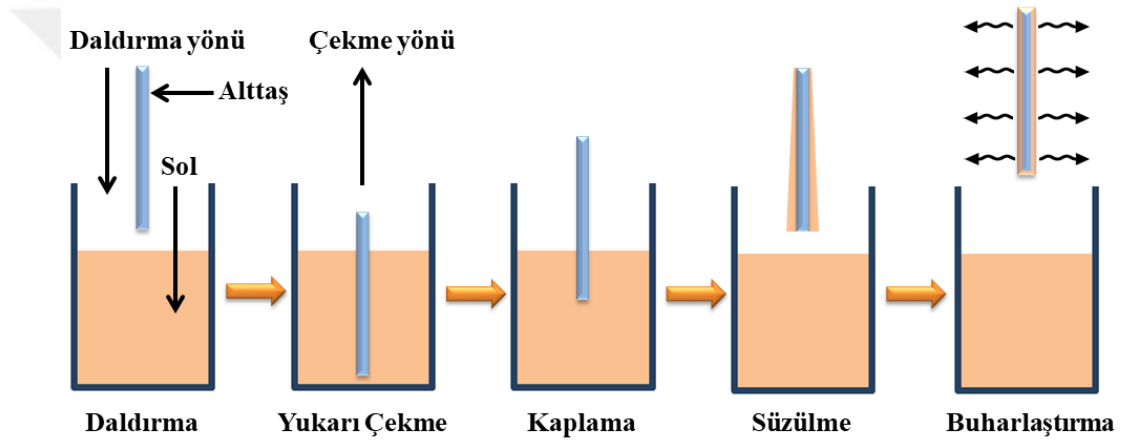
Denklem 2.11' de;  $v$ : çekme hızı,  $\eta$ : Vizkozite,  $\rho$ : Yoğunluk ve  $g$ : Yerçekimini tanımlamaktadır.

Daldırma yöntemi Şekil 2.24' de gösterildiği gibi, daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaştırma (alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşmektedir) olmak üzere beş aşamadan meydana gelmektedir (Scriven ve diğ, 1988). Daldırma aşamasında taşıyıcıya sabitlenmiş olan numune (alttaş), sabit bir hız ile solün içine daldırılmaktadır ve belli bir hızla yukarıya çekilmektedir. Kaplama aşamasında ise numunenin sol ile temas eden kısımları kaplanmaktadır. Şöyle ki, taşıyıcıya sabitlenmiş olan numune, solün bulunduğu haznedan yukarıya doğru çekilirken solün bir kısmını da kendisiyle birlikte dışarıya çıkarmakta ve sınır tabakayı ikiye ayırmaktadır. Numune ile yukarı yükselen solün iç tabakası numune yüzeyinde

kalırken, dış tabaka hazneye geri dökülmektedir (Ghods, 1999). Kaplama üzerinde etkili olan bazı kuvvetler aşağıda sıralanmaktadır:

- Solün viskozitesi
- Yerçekimi kuvveti
- Sol ile numune arasındaki sürtünme kuvveti
- Solün numuneye tutunmasıyla oluşan yüzey gerilimi kuvveti.

Süzülme aşamasında yukarıda sıralanan kuvvetlerin etkisinden dolayı bazı sol damlacıkları numunenin kenarlarından süzülerek yüzeyi terk etmektedir. Buharlaşma aşamasında ise süzülme aşamasında süzilemeyen sol damlacıkları buharlaşmaktadır.



**Şekil 2.24** : Daldırma yöntemi ile sol-jel kaplamanın şematik gösterimi.

Daldırma yönteminin, diğer kaplama yöntemlerine göre öne çıkan bazı avantajları aşağıda özetlenmektedir:

- Her tür şekil ve boyutta numuneler kaplanabilmektedir (Kim ve diğ., 2013).
- Kaplama düzeneği basit olduğundan kurulumu ekonomiktir (Griffin ve O’Kane, 2023).
- Morfoloji (homojenlik, kalınlık, porozite ve kusurlar), proses koşulları (çekilme hızı, süresi ve sayısı) değiştirilerek kontrol edilebilmektedir (Maeng ve diğ., 2020).
- Kirliliği minimumda tutmak kolaydır (Thomas ve Klein, 1994).

Daldırma yöntemin dezavantajları ise:

- Geniş numunelerin kaplanması için çok fazla miktarda çözeltiye ihtiyaç duyulmaktadır (Ghodsi, 1999; Thomas ve Klein, 1994).
- Numunenin her iki yüzeyinin birden kaplanması arzu edilemediğinde sorun oluşturmaktadır (Ghodsi, 1999; Thomas ve Klein, 1994).
- Köşelerin kirlenmesinden dolayı çok katlı numunelerin kaplanması için iyi bir yöntem değildir (Ghodsi, 1999; Thomas ve Klein, 1994).



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

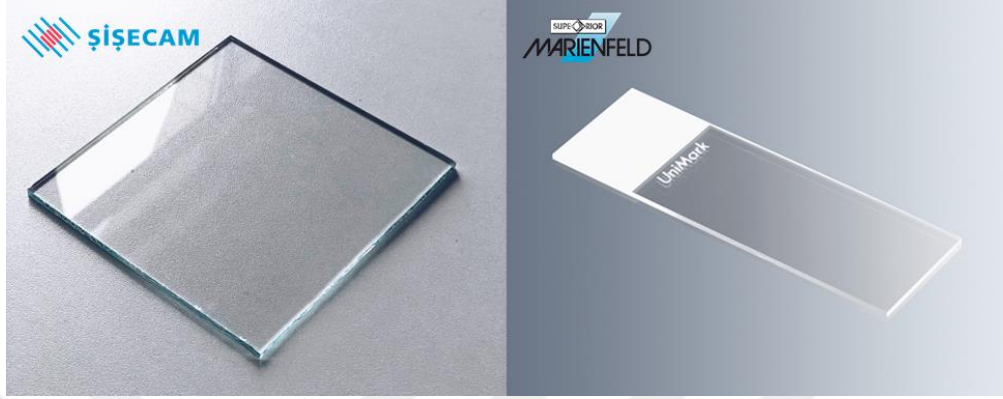
#### 3.1 Cam Numunelerin Saf ve Katkılı TiO<sub>2</sub> ile Kaplanması

Sol-jel yöntemiyle üretilen saf ve katkıli film kaplamalar için temelde TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> esaslı iki sol hazırlanmıştır. Daha sonra yeniden hazırlanan TiO<sub>2</sub> çözeltisi ağırlıkça % 32 grafen katkıli çok katmanlı karbon nanotüp (ÇKKNT-ağ.%32G) ile ağırlıkça % 0.025 - % 0.05 - % 0.01 - % 0.2 - % 0.3 - % 0.4 oranlarında katkılandırılmıştır. Öncelikle hazırlanan SiO<sub>2</sub> esaslı sol ile alttaş olarak kullanılan soda-kireç-silika (SLS) düz camının üzerinde bariyer tabakası oluşturulmuştur. Bu işlemin amacı SLS düz camın yapısında bulunan sodyum oksit (NaO), kalsiyum oksit (CaO) gibi alkalilerin kül fırınında gerçekleşen ısıl işlem esnasında anataz fazının homojen bir şekilde oluşmasını sağlamasıdır. Aksi takdirde engellenmeyen alkaliler fotoaktivite verimini bozmakta, geniş yasak bant aralığına sahip brukit ve sodyum titanatların oluşmasına da sebep olmaktadır (Bach ve Schroeder, 1968). Bu durumun önüne geçmek amacıyla kül fırınında ısıl işlem görecektir numunelerin üzerine, saf ve katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> esaslı sol kaplamadan önce, daldırma yöntemi kullanılarak SiO<sub>2</sub> esaslı sol ile bariyer tabaka oluşturulmuştur. Ardından hazırlanan saf ve katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> esaslı sollar ile daldırma yöntemi kullanılarak bariyer tabaka üzerinde film katmanı oluşturulmuştur. Film kaplanan numuneler kül fırınında ısıl işlem gördükten sonra karakterize edilmiştir.

##### 3.1.1 Alttaşın hazırlanması

Çalışmada alttaş olarak iki ayrı boyutta SLS düz cam numuneler kullanılmıştır. Bunun sebebi bazı karakterizasyon yöntemlerinde o yönteme özel boyutlarda test numunesi tercih edilmesidir. Bu bağlamda alttaş olarak ~100 x 100 x 4 mm boyutlarında kesilmiş düz cam (Şişecam) ile ~76 x 26 x 1 mm standart boyutlarında mikroskop camı (UniMark, Marienfeld) kullanılmıştır (Şekil 3.1). Alttaş olarak kullanılan düz camlar, kaplama işlemi öncesinde yüzeyinde bulunan safsızlıklardan (kir, yağ, toz vb.) arındırmak için temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizleme

işleminin ilk aşamasında düz cam alttaşlar, 1:1 oranında hazırlanmış nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve saf su karışımı içinde bekletilmiş ardından sadece saf su ile yıkanarak nitrik asitten tamamen arındırılmıştır. Son aşamada ise yıkanan düz cam alttaşlar etüv (Ecocell) içinde 50°C’ de kurutulmuştur.



**Şekil 3.1** : Alttaş olarak kullanılan SLS camlar.

### 3.1.2 Başlangıç malzemeleri

TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> esaslı sol-jel sollarını hazırlamak için kullanılan başlangıç malzemelerini metal alkoksit, alkol çözücü, asit katalizör ve saf su bileşenleri oluşturmuştur. TiO<sub>2</sub> esaslı sol, metal alkoksit olarak TTIP kısa adıyla titanyum izopropoksit [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>; Acros Organics, % 98+; M<sub>A</sub>: 284,26 g/mol], çözücü olarak propanol-2 [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH; Merck; M<sub>A</sub>: 60,10 g/mol], katalizör olarak nitrik asit [HNO<sub>3</sub>; Merck; M<sub>A</sub>: 63,01 g/mol] ve hidroliz reaksiyonları için saf su ile hazırlanmıştır. SiO<sub>2</sub> esaslı sol ise, metal alkoksit olarak TEOS kısa adıyla tetraetilortosilikat [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; Alfa Aesar, % 98; M<sub>A</sub>: 208,33 g/mol], çözücü olarak etanol [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; Isolab, ≥ % 99,9; M<sub>A</sub>: 46,07 g/mol] katalizör olarak hidroklorik asit [HCl; Merck, ACS reagent % 37; M<sub>A</sub>: 36,46 g/mol] ve hidroliz reaksiyonları için saf su ile hazırlanmıştır (Çizelge 4). Katkı malzemesi olarak ÇKKNT-ağ.%32G (Nanografi Nano Technology; G: saflık % 99, çap 1.0-12.0 µm, kalınlık 5 nm; ÇKKNT: saflık > % 97, dış çap >50 nm, iç çap 5 nm, uzunluk 15-25 µm) kullanılmıştır.

**Çizelge 4** : SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> esaslı çözeltilerin molar bileşimi.

Çözelti	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	HCl	H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub>	1		4	-	0.3	4
TiO <sub>2</sub>	-	1	-	1.5	0.002	2

### 3.1.3 Bariyer tabaka oluşturma

Temizlenen SLS döz cam alttaşlar üzerinde bariyer tabaka oluşturmak amacıyla SiO<sub>2</sub> esaslı sol hazırlanmıştır. İlk olarak metal alkoksit TEOS ile çözücü etanol manyetik karıştırıcıda yaklaşık 30 dk karıştırılmıştır. Daha sonra hidroklorik asit ve saf sudan oluşan karışım pastör pipeti yardımıyla çözeltiliye yavaş yavaş ilave edilerek bir süre daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan sol, daldırma yöntemiyle alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama cihazı parametreleri (daldırma, çekme hızı ve kaplama süresi) literatüre göre optimize edilerek cam alttaşlar üzerinde koruyucu tabaka oluşturulmuştur. SiO<sub>2</sub> esaslı sol ile kaplanan alttaşlar, önce etüvde kurutulmuş ardından kül fırınında atmosfer ortamında 500°C' de 1 saat boyunca 10°C/dk ısıtma hızında ısıl işleme tabi tutulmuştur.

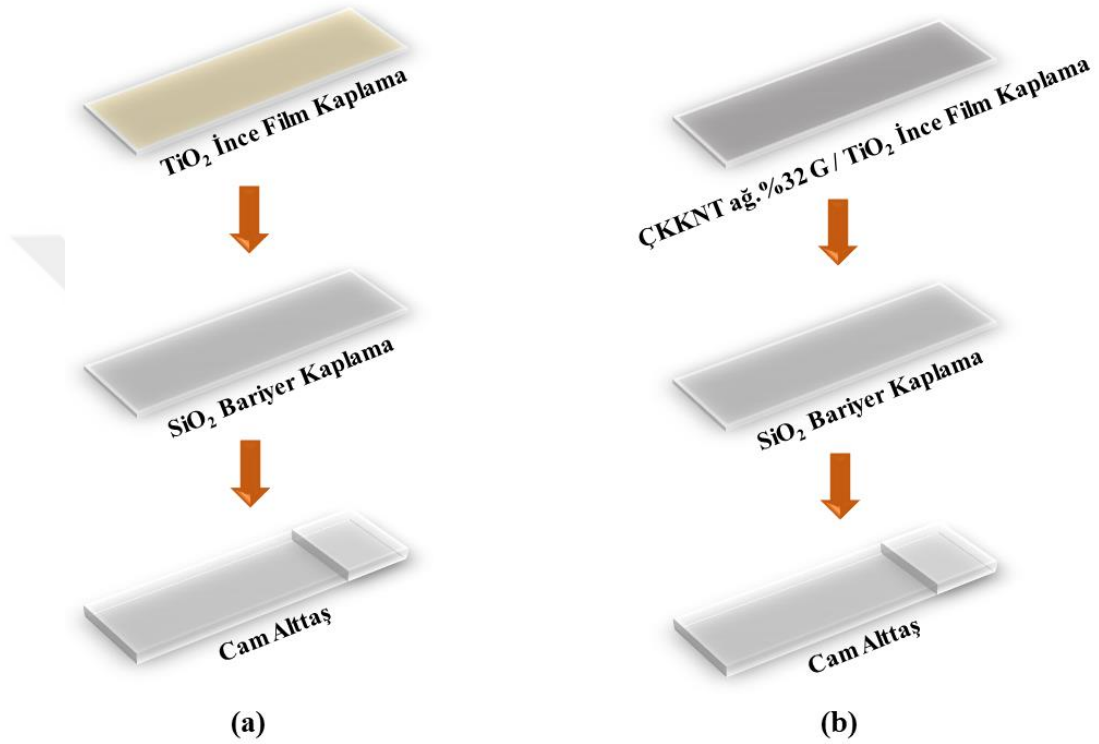
### 3.1.4 TiO<sub>2</sub> esaslı saf ve katkılı sol-jel çözeltilisi hazırlama

Öncelikle saf TiO<sub>2</sub> sol-jel çözeltilisini hazırlamak için metal alkoksit TTIP ile çözücü propanol-2 yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından nitrik asit ve saf sudan oluşan karışım pastör pipeti yardımıyla çözeltiliye yavaş yavaş eklenerek yaklaşık 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Bölüm 2.7.3.3' de tartışılan DLVO teorisinden yola çıkılarak TiO<sub>2</sub> esaslı çözeltiliye uygun sonikasyon şartları sağlanarak yüzey aktif madde kullanmadan ÇKKNT ve G katkılındırmak hedeflenmiştir. Bu bağlamda piyasada ticari olarak satılmakta olan ÇKKNT-ağ.%32G katkı malzemesi olarak seçilmiştir. Çözeltilerin TiO<sub>2</sub> esaslı tabanı yukarıda açıklanan saf TiO<sub>2</sub> çözeltilisi protokolüne göre hazırlanmıştır. Diğer yandan ağırlıkça (ağ.) % 0.025, % 0.05, % 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.4 oranlarında ÇKKNT-ağ.%32G katkısı yine ağ. katkı:alkol oranı 0.01:1 olacak şekilde propanol-2 ile birleştirilerek, sonikatör yardımıyla yaklaşık 1 saat karıştırılmıştır. Ardından hali hazırda manyetik karıştırıcıda karışmakta olan TiO<sub>2</sub> esaslı çözeltiliye, polietilen (PE) pipet yardımı ile ÇKKNT-ağ.%32G ve etanol karışımı damla damla ilave edilmiştir. Altı ayrı konsantrasyonda elde edilen karışımların 1 saat daha sonikatör yardımıyla homojen dağılımı sağlanmıştır. Böylelikle TiO<sub>2</sub> bazlı sole yüzey aktif madde kullanmadan DLVO teorisine uygun sonikasyon yöntemiyle ÇKKNT-ağ.%32G katkılındırılarak ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> sol-jel çözeltileri hazırlanmıştır.

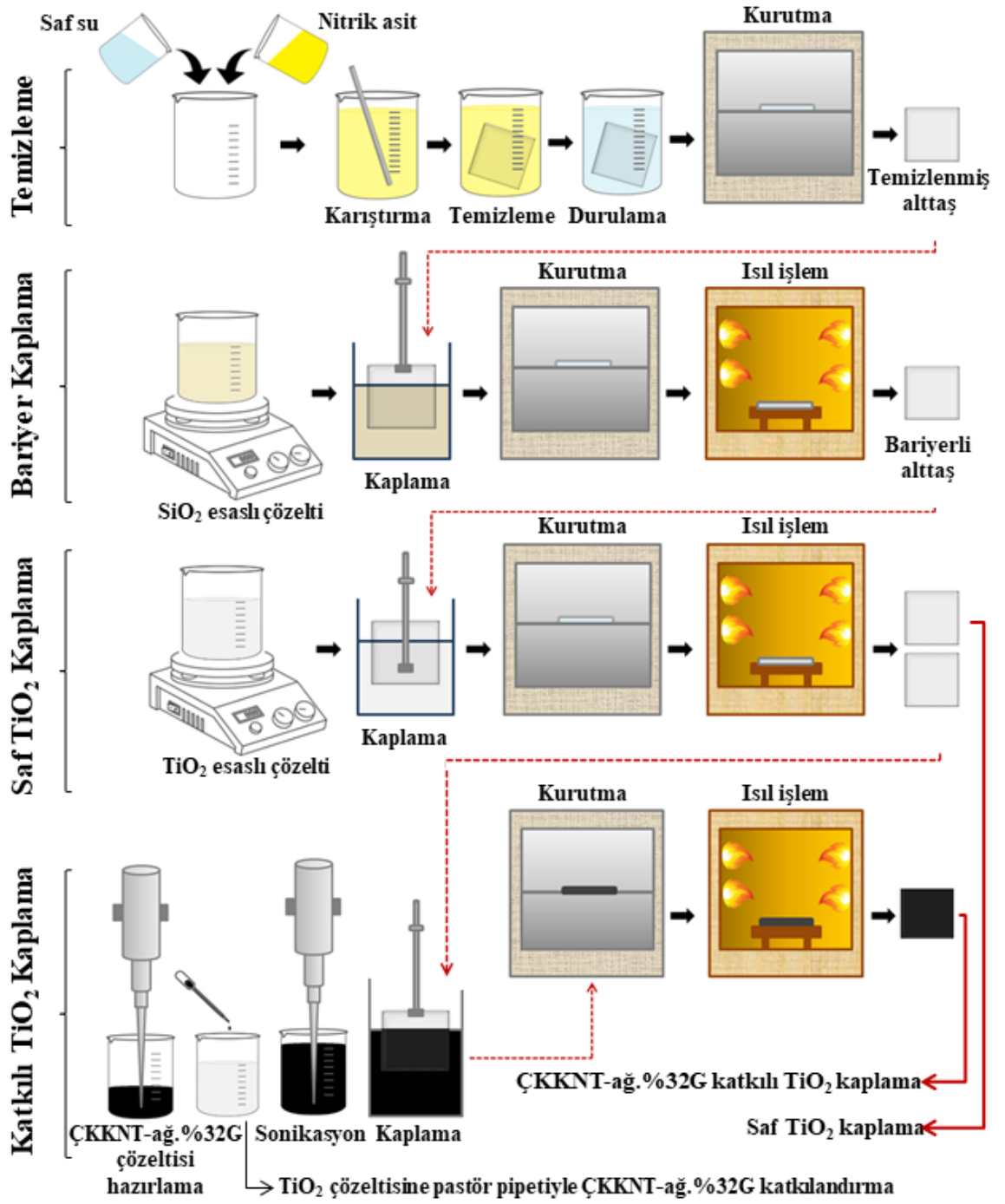
### 3.1.5 Kaplama-kurutma-ısıt işlemleri

Bariyer kaplamalı alttaşlar, saf ve katkıli  $TiO_2$  sollar ile daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Bariyer kaplamada optimize edilen kaplama cihazı parametreleri (Daldırma hızı: 1500  $\mu m/s$ , geri çekme hızı: 400  $\mu m/s$ )  $TiO_2$  bazlı kaplamalarda da aynen muhafaza edilmiştir. Şekil 3.2’ de kaplama sırasına göre elde edilen numuneler şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 3.2 :** (a) Saf ve (b) ÇKKNT ağırlık %32 katkıli  $TiO_2$  film kaplama numunelerinin kaplama sırasına göre şematik gösterimi.

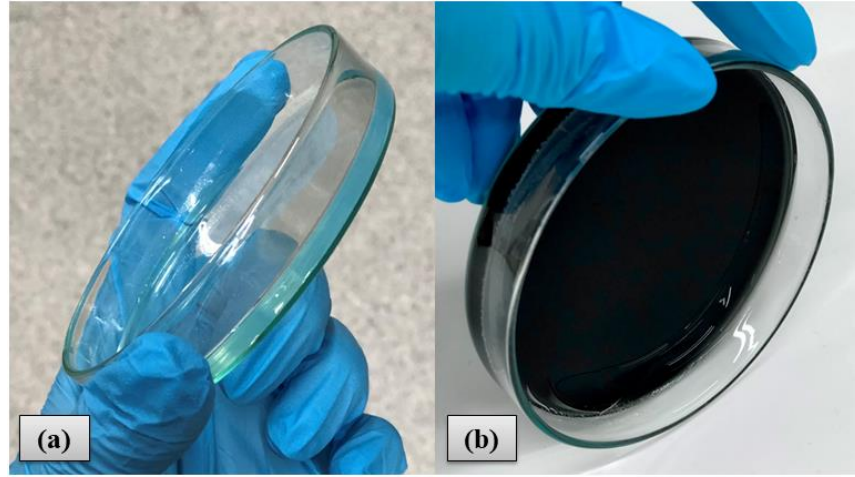
Saf ve katkıli  $TiO_2$  ile kaplanan numuneler jelleşme prosesinin hızlanması için etüvde bir miktar kurutulmuş, kül fırınında atmosfer ortamında 1 saat süre ve  $10^\circ C/dk$  ısıtma hızında,  $500^\circ C$  ısıtma tabii tutulmuştur. Yöntemi oluşturan tüm prosesler Şekil 3.3’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> kaplama proseslerinin şematik gösterimi.

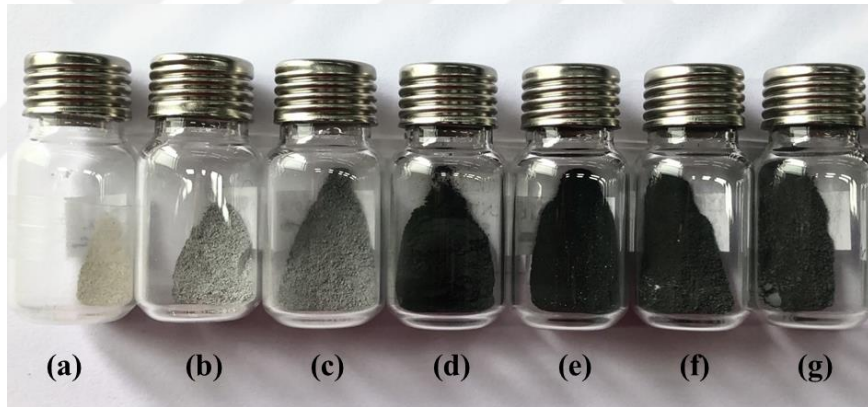
### 3.2 Jellerden Toz Elde Edilmesi

Kaplama işlemi sonrası saf ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> sollar, oda sıcaklığında kurutularak xerojele dönüştürülmüştür (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4 :** (a) Saf ve (b) ÇKKNT-ağ.%32G katkıli TiO<sub>2</sub> xerojeller.

Kuruyan xerojeller kül fırınında atmosfer ortamında 1 saat süre ve 10°C/dk ısıtma hızında, 500°C’ de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen tozların tane boyutu agat havan yardımıyla homojenleştirilerek gerekli karakterizasyon testleri için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5 :** (a) Saf TiO<sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/ TiO<sub>2</sub> tozları.

### 3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

Üretilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkıli TiO<sub>2</sub> filmlerin sahip oldukları özellikleri tespit edebilmek için belirlenen karakterizasyon testleri; kristalografik yapı, yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirlik, optik ve fotoaktivite çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.1 Faz analizi / X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraksiyonu (kırınımı), bir kristal düzleme gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları temeline dayanan, Bragg Kanunu ile açıklanan, malzemelerin kristalografik özelliklerinin belirlenmesinde ve içerdiği fazlarının tanımlanmasında kullanılan tahribatsız analiz yöntemidir (He ve diğ., 2018).

Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin SLS düz cam alttaş üzerinde sertleştirilebilmesi için uygulanan ısı işleminin sıcaklık değerinin belirlenmesinde iki parametre dikkate alınmaktadır. Bu parametreler; anataz fazının oluşma sıcaklığı ve SLS düz cam alttaşın deformasyona uğrama sıcaklığıdır. Isıl işlem için seçilecek sıcaklık derecesi bu iki değer aralığında yer almak zorundadır. Anataz fazı, TiO<sub>2</sub>'nin bulk formunda ve yüzeyinde farklı sıcaklıklarda faz dönüşümünü gerçekleştirmektedir. Literatüre göre 500°C' de hem bulk formu hem de yüzeyi anataz fazına sahiptir. 550°C' de bulk formu rutil fazına geçiş yaparken, yüzeyi 680°C' nin altında anataz fazındadır. 700°C' de bulk form tamamen rutil fazına dönüşmüşken, yüzey bölgesinin % 44' ü hala anataz fazındadır. Isıl işlem sıcaklığı ancak 800°C'ye ulaştığında yüzey bölgesinin tamamı rutil fazına dönüşmektedir (Zhang ve diğ., 2008).

Bu çalışma için diğer bir önemli konu da alttaş olarak kullanılan cam malzemenin ısı işlem karşısında gösterdiği davranıştır. Deneysel çalışmalar cam malzemelerin yaklaşık olarak 600°C' de deformasyona uğradığını ve bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda çalışmanın imkânsız olduğunu göstermektedir (Wei ve diğ., 2013). Buna ek olarak cam alttaş üzerinde bulunan film kaplamaların TiO<sub>2</sub> amorf-anataz ve anataz-rutil fazlarının dönüşüm sıcaklıklarının da tespit edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda film kaplamalara uygulanacak ısı işlem sıcaklığını belirlemek amacıyla kullanılan TiO<sub>2</sub> çözeltisinin xerojel formu 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°, 700°C, 800°C sıcaklıklarda, atmosfer ortamında, kül fırınında, 1 saat süre ve 10 °C/dk ısıtma hızında ısı işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen tozların faz analizi Cu-K $\alpha$  ışınması altında 2°/dk tarama hızında Bragg-Brentano geometrisine ve Lynxeye XE dedektörüne sahip Bruker™ D8 Gelişmiş Serisi Toz Difraktometresi'nde (XRD; Bruker AXS/Discovery D8) cihazında ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 35 kV, 40 mA, 2 $\theta$ : 20°-80°) Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (BTÜ-MERLAB) bünyesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). XRD paternlerinin faz tanımlaması için

Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi® (ICDD) toz kırınım dosyaları kullanılmıştır. XRD analizleri metodun ilk pilot analizini oluşturmuştur. XRD analizinde belirlenen anataz fazı oluşum sıcaklığı tüm deney prosedürünün ısı işlem prosesine uygulanmıştır.



Şekil 3.6 : Bruker AXS / Discovery D8 marka X-ışınları difraktometresi.

### 3.3.2 Kimyasal yapı analizi / X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerjileri  $\sim 6$  eV' den düşük, yumuşak olarak adlandırılan X-ışınlarının bir malzemenin yüzeyini bombardıman ettiği ve yayılan elektronların kinetik enerjisinin ölçüldüğü, yüzeye duyarlı bir analitik tekniktir. Bu tekniği analitik bir yöntem olarak güçlü kılan iki temel özelliği, yüzey hassasiyeti ve numunedeki elementlerin kimyasal yapı bilgilerini ortaya çıkarma yeteneğidir (Stevie ve Donley, 2020). XPS yöntemi ile malzeme yüzeyindeki atomların değerlik durumlarını ve kimyasal ortamlarını karakterize etmek amacıyla electron yapısı araştırılmaktadır (Cong ve diğ, 2011).

Sol-jel yöntemi ile üretilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı  $\text{TiO}_2$  film numunelerinin yüzey kimyasını araştırmak için ultra yüksek vakum altında çoklu argon iyon tabancası, 1 keV-5 keV yüksek tabaka kaldırma ve  $0^\circ$ - $90^\circ$  açı aralığında kısmi taramalı XPS analizi (XPS; PHI 5000 VersaProbe) ODTÜ-Merlab bünyesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



**Şekil 3.7** : PHI 5000 VersaProbe marka XPS cihazı.

### **3.3.3 Kimyasal yapı ve faz analizi / Raman spektroskopisi**

Bir ışın demeti bir molekül topluluğu üzerine düştüğünde, enerjisi  $h\nu$  olan fotonlar ile çarpışarak elastik ve inelastik çarpışmalar meydana getirmektedir. Bir molekül gelen bir ışınım nedeniyle taban durumundan kararlı olmayan yüksek bir titreşim düzeyine çıkarsa molekül ilk durumuna veya başka bir titreşim düzeyine dönmektedir. İlk duruma dönme “Rayleigh Saçılması”, başka bir titreşim düzeyine dönme ise “Raman Saçılması” olarak adlandırılmaktadır (Köksal ve Köseoğlu, 2010). Saçılmalar, sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlıdır ve malzemelerin tanımlanmasında anahtar rolü üstlenmektedir.

Raman spektroskopisi ise, kızılötesi (IR) spektroskopisini tamamlayan, numunenin monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan (çoğunlukla  $90^\circ$ ) ölçümüne dayanan, bir kimyasal yapı ve faz analizi yöntemidir. Özellikle son yıllarda moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı genellikle lazer türü kaynaklar olduğundan bu yöntem Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilmektedir (Karagülle, 2018).

Sol-jel yöntemi ile üretilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı  $TiO_2$  numunelerinin kimyasal yapısı ve faz analizi, konfokal Raman spektrometresinde (Raman; Renishaw inVia) ESOĞÜ-ARUM bünyesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8). Raman analizinde, lazer dalga 532 nm, lazer gücü % 10, tarama süresi 30 saniye seçilmiştir. SLS cam alttaş üzerindeki film kaplamaların analiz sonuçlarının gürültülü olması sebebiyle raman analizinde saf ve katkılı jellerinin toz formları tercih edilmiştir.



**Şekil 3.8 :** Renishaw inVia marka konfokal Raman spektroskopisi cihazı.

### **3.3.4 Yüzey alanı ölçümü / Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi**

Katı veya toz numunelerde yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisine dayalı 77K’ deki sıvı nitrojen ortamında nitrojen (N<sub>2</sub>) absorpsiyon izotermlerine dayanan ölçümle tanımlanmaktadır (Naderi, 2015).

Sollerin kurutulmasıyla elde edilen xerojellerin yüzey alanları yüzey karakterizasyon cihazı (Quantachrome Autosorb-6B) ile ölçülmüştür (Şekil 3.9). Yüzey kirliliğini engellemek amacıyla, numuneler 1 gece boyunca vakum ortamında 120°C altında 20 mbar basınçta ısıtılmıştır. Numuneler analiz cihazına yerleştirilip tekrar 150°C altında 2 saat kurutulmuştur. Hazırlanan numuneler sıvı azot ile soğutulduktan sonra belirli basınçlarda adsorbe olan gaz basıncının ölçülmesiyle xerojellerin yüzey alanları analiz edilmiştir.



**Şekil 3.9 :** Quantachrome Autosorb-6B marka BET cihazı.

### **3.3.5 Morfoloji analizi / taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen

elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz eden bir mikroskop türüdür. Mikroskop ile elde edilen yüksek çözünürlüklü resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronların oluşturduğu sinyaller sayesinde meydana gelmektedir. Bu sinyalleri; ikincil elektronlar (secondary electrons), geri saçılmış elektronlar (backscattered electrons), karakteristik X-ışınları ve Auger elektronları oluşturmaktadır. Bu sayede malzemenin morfolojisi, topografisi, şekli, boyutu, bileşimi ve kristalografisi hakkında bilgi edinilmektedir (Mohammed ve Abdullah, 2018).

Sol-jel yöntemi ile üretilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin yüzey morfolojileri, Scottky yayınlı elektron tabancasına (FEG) sahip taramalı elektron mikroskopuyla (SEM; Carl Zeiss / Gemini 300) BTÜ Merlab bünyesinde görüntülenmiştir (Şekil 3.10). Ölçümler 10.00 KX ile 50.00 KX büyütme aralıklarında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.10** : Carl Zeiss / Gemini 300 marka taramalı elektron mikroskobu.

### **3.3.6 Morfoloji analizi / geçirimli elektron mikroskobu (TEM)**

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), vakum ortamında yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektron demetinin, çok ince (<100 nm) hazırlanmış katı numune üzerinden geçirilmesi sonucu bir floresans ekran veya fotografik film üzerinde yüksek çözünürlüklü 2 veya 3 boyutlu resim oluşturabilen mikroskop türüdür. Bu sayede malzemelerin morfolojisi, kristal yapısı ve bileşimi hakkında bilgi elde edilmektedir (Tang ve Yang, 2017).

Sol-jel yöntemi ile üretilen ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin yapısında bulunan ÇKKNT ve TiO<sub>2</sub> dağılımları, Şekil 3.10’ da gösterilen 200 kV hızlanma gerilimine sahip yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM; Jeo / Jem 2100 Plus) ile Yeditepe Üniversitesi Ar-Ge ve Analiz Merkezi (YÜ-AGAM) bünyesinde görüntülenmiştir (Şekil 3.11). Analiz öncesi toz numuneler, Eppendorf pipetinde propanol ile dağıtılarak homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen homojen süspansiyon mikro pipet yardımıyla uygun gridlere ~10µl damlatılarak kurumaya bırakılmıştır. Ardından numunelerin görüntülenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler “ImageJ” (Optik ve Hesaplamalı Enstrümantasyon Laboratuvarı, Wisconsin Üniversitesi; ABD) adlı bir yazılım programı ile değerlendirilmiştir. Değerlendirme öncelikle HR-TEM görüntülerinin belirlenen bölgelerinden, hızlı Fourier dönüşümü (FFT) görüntüleri ile başlamıştır. Ardından FFT kırınım bölgelerinde, belirgin kırınım noktaları seçilerek, ters hızlı Fourier dönüşümü (IFFT) görüntüsüne çevrilmiştir. IFFT görüntülerindeki belirgin çizgiler arasına dikey pozisyonda çizgi çizilip hesaplanan çevrim sayısından düzlemler arası mesafe hesaplanmıştır.



**Şekil 3.11** : Jeo / Jem 2100 Plus marka geçirimli elektron mikroskobu.

### **3.3.7 Yüzey pürüzlülüğü - topografi analizi / atomik kuvvet mikrosbu (AFM)**

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) taramalı uç mikroskopları (SPM) sınıfına ait bir mikroskop olup, yalıtkan malzemeler dahil hemen hemen her tür yüzeyi (metal,

seramik, polimer, kompozit, biyo numune vb.) nano metre ölçeğinde tanımlama ve yüzeye ait topografi haritası çıkarabilme yeteneğine sahiptir.

SPM sınıfına ait mikroskoplarda yüzeyi tanımlamak için ışık veya elektron yerine küçük bir uç (probe) kullanılmaktadır. Bu uç sayesinde diğer mikroskoplarda engel teşkil eden dalga boyu (ışığın veya elektronun) sınırlandırması aşılarak çok daha yüksek rezulasyon gücünde görüntü ve 3B haritalar elde edilmektedir (Butt ve diğ., 2005).

Sol-jel yöntemi ile üretilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin yüzey pürüzlülüğü ve topografi haritaları Şekil 3.12' de gösterilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM; Nanosurf / FlexAFM) ile BTÜ Merlab bünyesinde tespit edilmiştir. Filmlerin topografi haritaları XY-konumunda ve derinlik profili modunda (Z konumunda) numune yüzeyinin 0.6 x 0.6 µm<sup>2</sup> alanında ölçülmüştür. Elde edilen veriler, görselleştirme ve analiz yazılımı olan Gwyddion programıyla dönüştürülmüştür (Gwyddion, 2023).



Şekil 3.12 : Nanosurf FlexAFM marka atomik elektron mikroskobu.

### 3.3.8 Islanabilirlik özellikleri / temas açısı ölçümü

Bir katı yüzeyi ile temasta olan sıvı yüzeyi arasında açı oluşmaktadır. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır (Cengiz, 2010).

Yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin temas açısı ve ıslanabilirliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Bu nedenle ağırlıkça % katkı oranının artırılmasıyla kaplama yüzeyinde meydana gelen pürüzlülük değişiminin temas açısına olan etkilerini inceleyebilmek amacıyla saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin

temas açısı ölçümleri hem gün ışığı altında hem de 1 saat UV ışınımı (256 nm) sonrasında Şekil 3.13’ de gösterilen optik tensiyometre sistemi temas açısı ölçüm cihazı (Biolin Scientific / Theta Flex) ile BTÜ Merlab bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümlerine ayrıca kaplamasız düz cam alttaşlar da dahil edilmiştir.

Yatay halde duran kaplamalı alttaşların üzerine 5 µl su damlatılmış ve damlanın 10 saniye içerisinde cam yüzeyi ile yaptığı temas açısı değerleri  $\pm 0,1^\circ$  ölçüm hassasiyetinde kaydedilmiştir. Damlanın sağ ve sol tarafından yaklaşık 317 adet ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalamaları kaydedilmiştir. Tüm hesaplamalar cihazın bilgisayar yazılımında yer alan “One Attension” programıyla gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.13 :** Biolin Scientific / Theta Flex marka optik tensiyometre sistemi temas açısı ölçüm cihazı.

### **3.3.9 Optik özellikler / ultraviyole-görünür (UV-vis) ışık spektrofotometresi**

Ultraviyole (UV) - görünür (vis) ışık spektrofotometresi, ışığın geçirgenlik ve absorbans değerini ölçen hızlı bir analitik yöntemdir. UV-vis spektrofotometrelerin çalışma prensibi, bir ışık kaynağının bir numune üzerine yönlendirilmesi ve karşı tarafta bulunan bir detektörün numuneden geçen ışığı kaydetmesine dayanmaktadır. Elde edilen verilere göre oluşturulan grafiklerde ise x eksenini ışığın dalga boyunu (birimi: nanometre / nm) ve y eksenini ise absorbans (A) değerini (birimi: yok / arb.unit.) bildirmektedir (Rocha ve diğ, 2018).

Sol-jel yöntemi ile üretilen saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin optik özellikleri Şekil 3.14’ de gösterilen spektrofotometre cihazı (UV-vis-NIR; Perkin Elmer Lambda 950) ile 280 - 2500 λ dalga boyu aralığında Şişecam Yenişehir Tesisleri Ar-Ge merkezi bünyesinde tespit edilmiştir. Analizler EN 410:2011 sayılı

Avrupa Standartı çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Bu standart, binalardaki camların ışık ve güneş ışığına karşı sergiledikleri davranışları belirleme yöntemlerini kapsamaktadır. Bu davranışlar, odaların aydınlatma, ısıtma ve soğutma hesaplamaları için temel oluşturabilmekte ve farklı cam türleri arasında karşılaştırma yapılmasına olanak sağlayabilmektedir (Parliament, 2011) Bu bağlamda standart kapsamında saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerinin optik özellikleri spektrofotometre ile görünür, UV ve solar olmak üzere üç bölgede incelenmiştir.

Son yıllarda Tauc grafiği olarak adlandırılan yöntem, UV-vis ölçümleri ile bant aralığı değerlerinin belirlenmesinde en sık kullanılan yöntem haline gelmiştir. Ölçülen absorbans değerleri doğrudan veya dolaylı bant aralıklarına ilişkin değerlerin türetilmesinde kullanılmaktadır (Klein ve diğ, 2023). Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film numunelerin UV-vis ölçümlerinden elde edilen absorbans değerlerinden Tauc grafikleri çizilerek yasak bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ) hesaplanmıştır.



Şekil 3.14 : Perkin Elmer Lambda 950 marka UV-vis-NIR spektrofotometresi.

### 3.3.10 Fotokatalitik Aktivite Araştırmaları

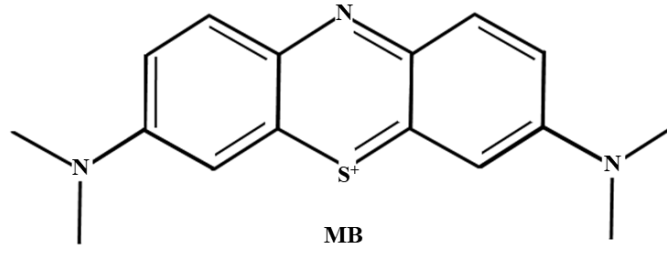
#### 3.3.10.1 ISO 10678:2010 standardı

ISO (International Organization for Standardization), İsviçre' nin Cenevre kenti bünyesinde 168 ulusal standart kuruluşunu barındıran bağımsız, uluslararası bir sivil toplum kuruluşudur. Gönüllülük esasına dayanan bu kuruluş, üyeleri aracılığıyla bilgi paylaşımı ve fikir birliğini baz alarak, pazarlarla ilgili uluslararası standartlar geliştirmek için uzmanları bir araya getirerek, küresel problemlere yenilikçi çözümler sunmaktadır (ISO, 2023).

ISO, 2010 yılında ince seramikler (gelişmiş seramikler, ileri teknoloji seramikleri) başlığı altında, “Metilen mavisinin bozunmasıyla sulu bir ortamdaki yüzeylerin

fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi” isimli 10678:2010 nolu standardını yayınlamıştır (ISO 2010:10678, 2010). ISO 10678:2010 uluslararası standartı, temelde bir UV kaynağı kullanılarak sulu ortamda (çözültide) metilen mavisi (MB) boya molekülünün bozunmasına göre ilgili yüzeylerin (kaplamaların, ince filmlerin vs.) fotokatalitik aktivitesini belirleme yöntemidir. Buna ek olarak, belirtilen bu yöntem ile yüzeylerin fotokatalitik etkiyle üzerlerinde bulunan çözünmüş organik molekülleri bozundurma yeteneği ve kendi kendini temizleme aktiviteleri değerlendirilmektedir. Bu değerlendirme bazı kaynaklara göre tartışmalı bir konudur. Öyle ki özünde fotokatalitik etkiyle yüzeyi temizlemeye değil, suyu temizlemeye (iyileştirmeye) dayalı bu standart, yüzeylerin temas ettikleri organik molekülleri temizleme yeteneğine bir ölçüt sayılmaktadır. Fakat bu yöntem, doğrudan kirlenme, gaz moleküllerinin bozunması ve yüzeylerin antimikrobiyal fotoaktivitesinin belirlenmesi ile ilgili olarak, görünür ışık altında yüzeylerin fotoaktivitesini değerlendirerek için geçerli değildir (Mills, 2012).

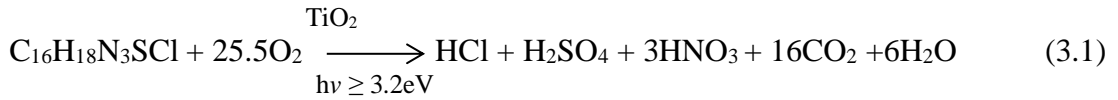
Fakat unutulmamalıdır ki, dünya çapında yılda üretilen 450.000 ton organik boyanın % 11’ inden fazlası üretim / uygulama süreçleri sırasında atık sularda kaybolmaktadır. Organik boyaların çoğu toksiktir ve potansiyel olarak kanserojendir (Vasimalai, 2019). Bu bağlamda birincil hedefi suyu iyileştirmek olan bu standartın günümüzde suyun en büyük organik kirleticisi olan boyar madde ve atıklarının sulardan temizlenmesine yönelik çalışmalarda MB’yi kullanması oldukça mantıklı görünmektedir. Çünkü “Temel Mavi 9” olarak da bilinen MB bir tiyazin boyasıdır ve foto-okside olan bir malzemedir (Şekil 3.15). Bu nedenle test süresince geçirdiği renk değişimi, analizin foto etkinliğinin izlenebilmesine görsel kolaylık sağlamaktadır (Mills, 2012; Vasimalai, 2019). MB’ nin renk değişim özelliği literatüre göre  $(4,0 - 9,5) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  aralığında değişen ( $\lambda_{\text{max}}=665 \text{ nm}$ ) büyük molar absorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır. Bu da demek oluyor ki; MB’ nin fotooksidatif işlem sırasında renginin maviden renksizliğe geçişine yüksek miktardaki molar absorpsiyon kapasitesi izin vermektedir (Atherton ve Harriman, 1993; Matthews, 1989; Mowry ve Ogren, 1999; Rabinowitch ve Epstein, 1941). Bu nedenle MB’ nin sahip olduğu yüksek molar absorpsiyon kapasitesi, ISO 10678:2010 standardında kullanılan UV/vis spektrofotometri yoluyla bir yarı iletken fotokatalizörün gerçekleştirdiği foto ağartma oranı ölçümüne olanak tanımaktadır.



**Şekil 3.15 :** Metilen mavisinin (MB) kimyasal yapısı.

Ayrıca MB' nin sulu ortamda yüksek çözünürlüğe sahip olması, fotokatalizöre duyarlı boyayla fotoağartma deneylerinde kullanılan düşük konsantrasyonlu çözeltilerde (örneğin ISO 10678:2010 testinde  $c \leq 10 \pm 0.5 \mu\text{mol/l}$ ) boyanın çözünmesini kolaylaştırmaktadır. MB' nin bir diğer ilgi çekici özelliği ise büyük ölçüde toksik etki göstermemesidir. Öyle ki MB' nin bu özelliği, sıtma tedavisinde oral, siyanür zehirlenmesinde parenteral yöntemle uzun süreli bir yan etki olmaksızın kullanımıyla kanıtlanmıştır (Mills, 2012).

MB ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ ), günümüzde her ne kadar ISO 10678:2010 standardı ile yarı iletken fotokatalizinde fotokatalitik işlemin etkinliğini vurgulamada mükemmel bir test kirleticisi olduğunu kanıtlasa da bu ünvanını sahada çok daha erken zamanda kazanmıştır. Matthews, 1989 yılında titanyum dioksit ince filmlerin UV ışığı altında MB'nin foto mineralizasyonuna aracılık ettiğini aşağıdaki denklemle (Denklem 3.1) kanıtlamıştır (Matthews, 1989).



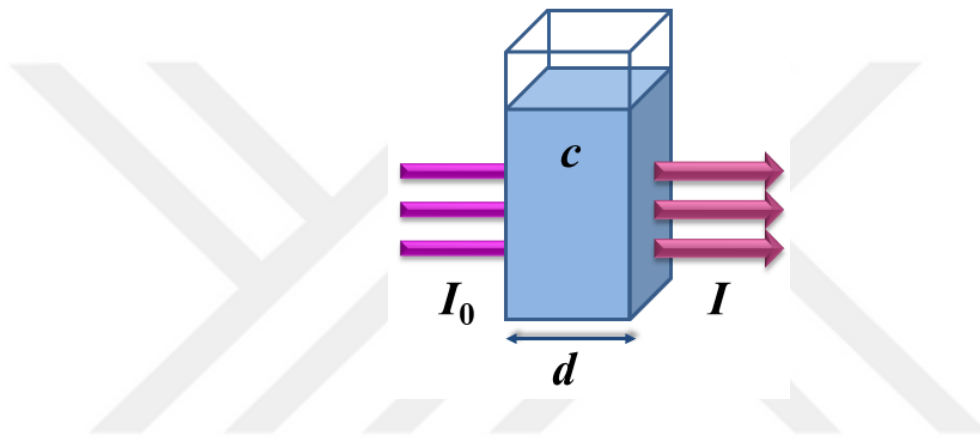
Matthews' in ardından birçok araştırmacı reaktörlerinin, ışık kaynaklarının, katalizörlerinin ve fotokatalizörlerinin etkinliğini araştırmak için bir test reaktifi olarak MB' yi kullanmıştır.

### 3.3.10.2 ISO 10678:2010 standardı temel prensipleri

ISO 10678:2010 standartının temel prensibi; fotokatalitik olarak aktif bir yüzeyle temas halinde bulunan MB sulu çözeltisinin, doğrudan MB fotolizini indüklemeyen, UV ışınımına ( $320 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) maruz kalarak renk değiştirmesine dayanmaktadır. Işınım boyunca sulu çözeltide renk değişimine sebep olan MB'nin azalan miktarı, UV-vis spektrofotometresi ile düzenli aralıklarla ölçülmektedir. Bu ölçüme bir de UV ışınımından soyutlanmış tercihen karanlık ortamda bekleyen referans çözeltisi eşlik etmektedir. UV-vis spektrofotometresinden elde edilen

sonuçlar, test edilen yüzeyin spesifik bozunma oranlarını ( $R$ ) ve ilgili fotonik verimlilik ( $\zeta_{MB}$ ) zelliklerini hesaplamak için kullanılmaktadır (ISO 2010:10678, 2010).

Hesaplamaların tümünde Beer-Lambert yasası temel alınmaktadır. Çünkü Beer-Lambert yasası, bir numune tarafından absorblanan ışık miktarının, ışığın geçtiği numunenin hacmi ve konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilendirmektedir (Tariq ve diğ, 2019). Beer-Lambert yasasına göre çözeltiden geçen ışık miktarı, çözelti konsantrasyonu ( $c$ ) ve çözelti içinde aldığı yolun uzunluğu / tabaka kalınlığı ( $d$ ) ile logaritmik olarak ters orantılı, absorblanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır (şekil 3.16).



**şekil 3.16 :** Beer-Lambert yasası şematik gösterimi.

Genelde absorpsiyon kavramı kullanılsa da ölçülen değer geçirgenlik ( $T$ )' tir. Geçirgenlik, ortama gönderilen ışık demeti ( $I_0$ ) ile ortamdaki geçen ışık demetinin ( $I$ ) birbirine oranıdır (Denklem 3.2) ve genellikle yüzde (%) olarak ifade edilmektedir (denklem 3.3). Absorbans ( $A_\lambda$ ) ise geçirgenliğin eksi logaritma değeridir (Denklem 3.4).

$$T = I / I_0 \quad (3.2)$$

$$\% T = (I / I_0) \times 100 \quad (3.3)$$

$$A_\lambda = -\log_{10} T = -\log_{10} I / I_0 \quad (3.4)$$

Beer-Lambert yasasına göre geçirgenlik doğrudan, molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ), absorplayıcı madde konsantrasyonu ( $c$ ) ve tabaka kalınlığı ( $d$ )' na bağlıdır (Denklem 3.5).

$$A_\lambda = -\log_{10} T = -\log_{10} I / I_0 = \epsilon \times d \times c \quad (3.5)$$

Absorbans değeri birimsizdir bu nedenle absorbans unit (a.u.) olarak ifade edilmektedir. Beer-Lambert yasasının sınırlaması, düşük absorbansa sahip çözeltiler (yaklaşık <1,5 a.u.) için doğrusal olmasıdır. Aksi durumda absorpsiyon ve konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişki bozulmakta, sapmalar yaşanmaktadır (Mayerhöfer ve diğ., 2020). Beer-Lambert yasasının ISO 10678:2010 standartına uyarlanmasıyla elde edilen spesifik bozunma oranları ( $R$ ) ve fotonik verimlilik ( $\zeta_{MB}$ ) aşağıdaki denklemlerle (Denklem 3.6 - 3.7 - 3.8 - 3.9) hesaplanmaktadır. Denklemlerin tanım, sembol ve birimleri çizelge 5’ de paylaşılmaktadır.

$$\zeta_{MB} = \frac{P_{MB}}{E_p} \times 100 \quad (3.6)$$

$$P_{MB}: R_{irr} - R_{dark} \quad (3.7)$$

$$R_{irr}: (V\Delta A_{irr,\lambda})/\varepsilon dA\Delta t \quad R_{dark}: (V\Delta A_{dark,\lambda})/\varepsilon dA\Delta t \quad (3.8)$$

$$E_p : \frac{\lambda_{max}E}{hcNA} \times 3600 = \lambda_{max}E \times 30074 \quad (3.9)$$

ISO 10678 standartına göre bir numunenin fotokatalitik aktivitesinin çalışır durumda olduğunu kabul edebilmek için fotonik verimliliğin % 0.01 barajını aşması gerekmektedir.

**Çizelge 5 :** Beer-Lambert yasasından elde edilen denklemlerin tanım, sembol ve birimleri.

Tanım	Sembol	Birim
Plank Sabiti ( $6,626 \times 10^{-34}$ )	$h$	Js
Avogadro Sayısı ( $6,022 \times 10^{23}$ )	$N_A$	$\text{mol}^{-1}$
Molar absorpsiyon katsayısı	$\varepsilon$	$\text{m}^2/\text{mol}$
Zaman (saat)	$t$	h
Konsantrasyon	$c$	$\text{mol/l}$
Uzunluk/Kalınlık	$d$	cm
Absorbans	$A\lambda$	a.u.
Test çözeltisinin hacmi	$V$	l
Dalgaboyu	$\lambda$	m
UV ışınımı yoğunluğu	$E$	$\text{W}/\text{m}^2$
Işınım alanı	$A$	$\text{m}^2$
Spesifik Fotoaktivite	$P_{MB}$	$\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$
Fotonik UV ışınım yoğunluğu	$E_p$	$\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$
UV’ li spesifik bozunma oranı	$R_{irr}$	$\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$
UV’siz spesifik bozunma oranı	$R_{dark}$	$\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$
Fotonik verimlilik	$\zeta_{MB}$	%

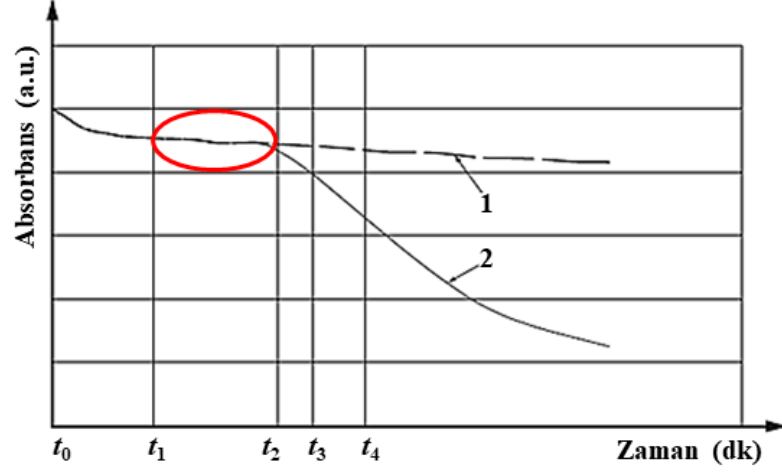
### 3.3.10.3 ISO 10678:2010 Deney Prosedürü

ISO 10678:2010 standardına uygun olarak fotokatalitik yüzey aktivitelerinin ölçümü kapsamında alttaş olarak kullanılacak cam numuneler, asgari 5 cm x 5 cm, azami 10 cm x 10 cm boyutlarında hazırlanmaktadır. İlgili kaplama işlemlerinin ardından yüzeyleri temiz bir bez yardımıyla kaplamaya zarar vermeyecek şekilde temizlenmektedir. Temizlenen yüzeylerin, muhtemel kontaminasyonlardan arındırılması ve şarj edilmesi amacıyla dalga boyu ( $\lambda < 400$  nm) ve ışınım gücü ( $E > 10$  W/m<sup>2</sup>) piranometre ile ayarlanan UV lambalarıyla donatılmış UV kabininde 24-72 saat (optimum 48 saat) UV ışınımına maruz bırakılmaktadır. Bu süre zarfında 20 µM MB içeren koşullandırma çözeltisi ve 10 µM MB içeren test çözeltisi hazırlanmaktadır. Hazırlanan çözeltilerin absorbens değerlerinin görüleceği kalibrasyon eğrisi 664±5 nm' ye sabitlenen spektrofotometre yardımıyla çizilmektedir.

Numune yüzeyinde testin gerçekleşeceği sınırları belirlemek amacıyla şeffaf iki silindir, aynı film kaplamaya sahip iki numunenin üzerine silikon yapıştırıcısı ile sabitlenmektedir. Sabitlenen silindirlerin içerisine 20 µM MB içeren koşullandırma çözeltisi ilave edilerek, silindirlerin üzeri UV geçirgenliği olan düz cam ile kapatılmaktadır. Hazırlanan düzenek karanlık bir ortama alınarak, yüzeyler ile koşullandırma çözeltisinin en az 12 saat boyunca teması sağlanmaktadır.

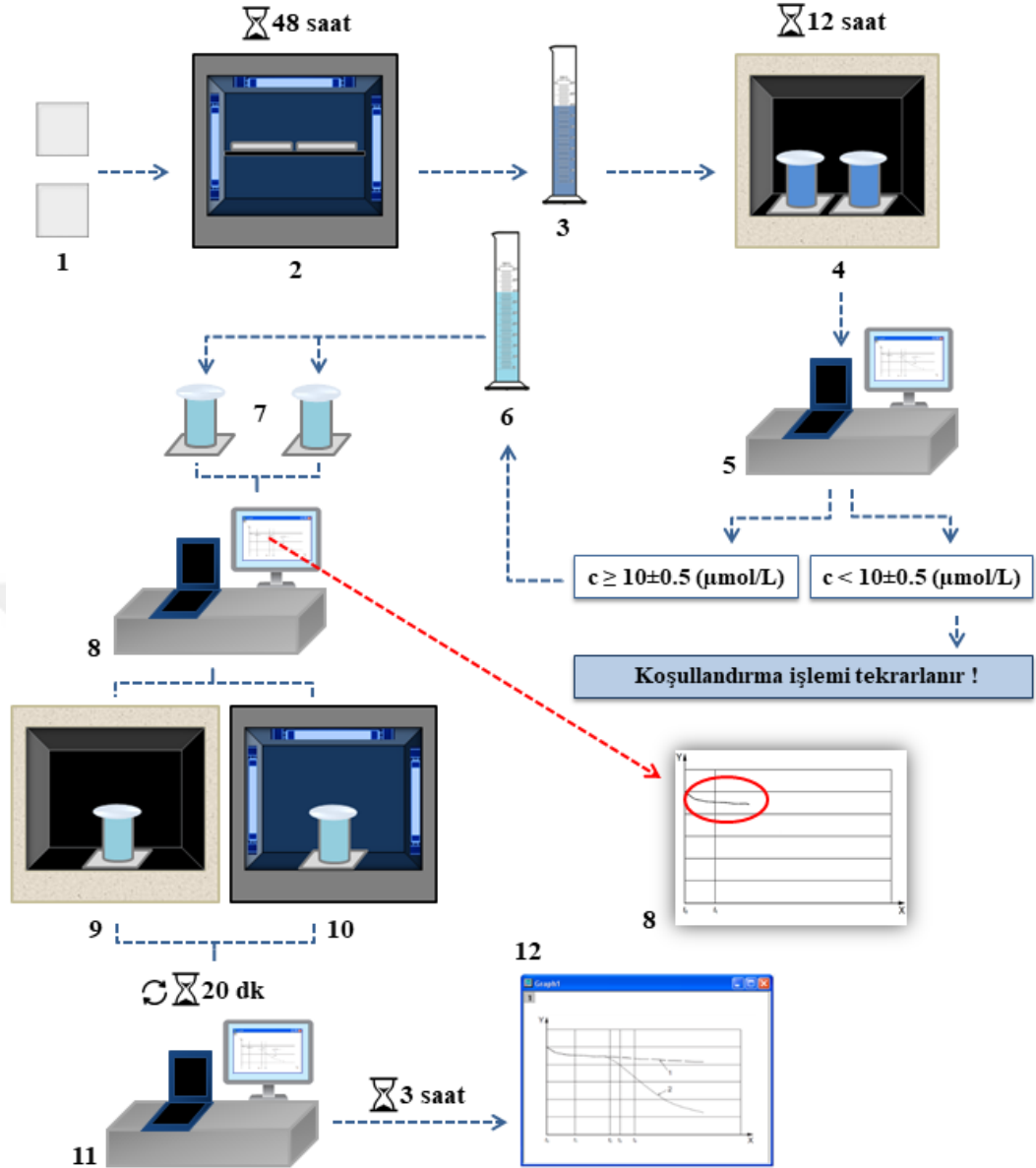
12 saat süren temas süresinin ardından koşullandırma çözeltisinin absorbens değeri spektrofotometre ile ölçülmektedir. Molar konsantrasyon, test çözeltisinin konsantrasyonundan düşük çıktığı ( $c_0 < 10 \pm 0,5$  µmol/l) takdirde koşullandırma işlemi yeni bir koşullandırma çözeltisi hazırlanarak tekrarlanmaktadır, aksi bir durumla karşılaşılmadığı müddetçe bir sonraki aşamaya geçilmektedir.

Uygun konsantrasyon değeri elde edilince, koşullandırma çözeltileri silindir yapıdan boşaltılıp yerine test çözeltisi koyularak belli aralıklarla çözeltilerden alınan örneklerin spektrofotometre yardımıyla absorbens-zaman grafiği çizilmektedir. Her iki örnek Şekil 3.17' de  $t_1$ - $t_2$  aralığında belirtildiği gibi lineer duruma ulaştığında numunelerden biri UV kabinine diğeri karanlık ortama alınır (Şekil 3.17). UV lambalarının ışınım değeri  $E = 10 \pm 0,5$  W/m<sup>2</sup> olacak şekilde piranometre ile ayarlanarak kabin içerisinde ışınım başlatılır.



**Şekil 3.17** : ISO 10678:2010 standardı örnek absorbans-zaman grafiği (1: Karanlık ortamdan; 2: UV ışınımlı ortamdan alınan test çözeltisinin absorbans-zaman eğrisi)

Testin başlamasıyla beraber 20 dk'lık aralıklarla ( $t_3$ ,  $t_4$ ,  $t_5$ ...) test çözeltilerinden örnekler alınarak spektrofotometrede ( $\lambda=664,5\pm 5$  nm) absorbans değerleri ölçülerek kaydedilmektedir. Standart gereği test 3 saat sürmektedir. Testin tüm süreci Şekil 3.18' de gösterilmektedir.



**Şekil 3.18 :** ISO 10678:2010 standardı deney prosesi akış şeması; (1) İnce film numuneler, (2) Numunelerin UV ile temizlenmesi, (3) Koşullandırma çözeltisinin hazırlanması, (4) Numunelerin karanlık ortamda koşullandırma çözeltisiyle temas ettirilmesi, (5) Koşullandırma çözeltisinin absorbans değerinin ölçülmesi, (6) Test çözeltisinin hazırlanması, (7) Test çözeltisinin analiz silindire doldurulması, (8) Her iki numuneden alınan test çözeltisinin absorbans-zaman grafiğinin çizilmesi, (9) Karanlık ortam ve (10) UV ışınımı altında numunelerin bozunmasının test edilmesi (11) Test çözeltilerinin absorbans değerinin 20 dakika aralıklarla ölçülmesi (12) Bozunma grafiği.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

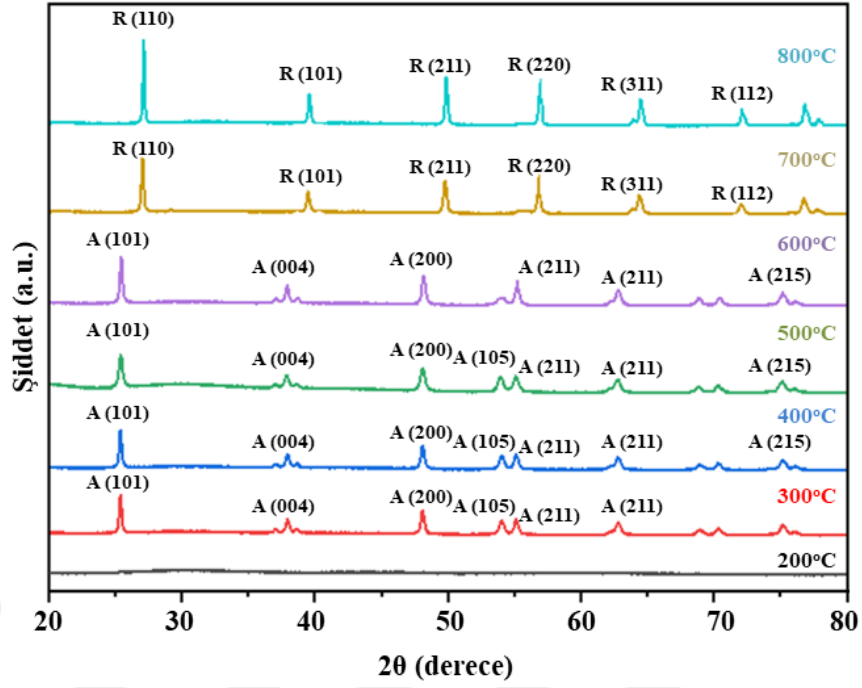
### 4.1 X-ışınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

TiO<sub>2</sub>' nin amorf-anataz ve anataz-rutil fazlarının dönüşüm sıcaklıklarını tespit ederek film kaplamalara uygulanacak ısı işlem sıcaklığını belirlemek amacıyla TiO<sub>2</sub> solünün xerojel formu 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°, 700°C, 800°C sıcaklıklarda, atmosfer ortamında, kül fırınında, ısı işlemine tabi tutulmuştur.

Isı işlem sonucu elde edilen tozların XRD spektrumları Şekil 4.1' de gösterilmektedir. XRD paternlerine göre 200°C' de ısı işlem görmüş TiO<sub>2</sub> tozu amorf yapıdadır. Amorf-anataz dönüşümünde, anataz fazı temsilcisi olan (101) kristal düzlemi yaklaşık  $2\theta=25^\circ$  de gözlenmeye başlamıştır. (101) kristal düzlemini sırasıyla (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) ve (215) kristal düzlemleri takip etmiştir. 300°C' de ısı işlem görmüş TiO<sub>2</sub> tozunda gözlenmeye başlayan anataz fazına ait düzlemler, 400°C, 500°C ve 600°C' de ısı işlem görmüş TiO<sub>2</sub> tozlarında da tespit edilmiştir.

Rutil fazını temsil eden en güçlü pik ise (110) kristal düzlemine karşılık yaklaşık  $2\theta=28^\circ$  açısında 700°C' de ısı işlem görmüş TiO<sub>2</sub> tozunda gözlenmeye başlamıştır. (110) kristal düzlemini sırasıyla (101), (211), (220), (311), (112) kristal düzlemleri takip etmiştir. Rutil fazını tanımlayan kristal düzlemler 800°C' de ısı işlem görmüş TiO<sub>2</sub> tozunda da gözlenmiştir.

XRD sonuçlarından elde edilen faz analizlerine göre yüksek fotokatalitik aktivite özelliğine sahip anataz fazının oluşabilmesi için SLS camının 600°C ve üstünde deformasyona uğradığı bilgisi de göz önünde bulundurularak, ısı işlem sıcaklığı camın yumuşama sıcaklığının altındaki en yüksek sıcaklık olan 500°C olarak belirlenmiştir. Bu belirlemeye göre tüm saf TiO<sub>2</sub> ve ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların ısı işlem sıcaklığı 500°C' ye sabitlenmiştir.



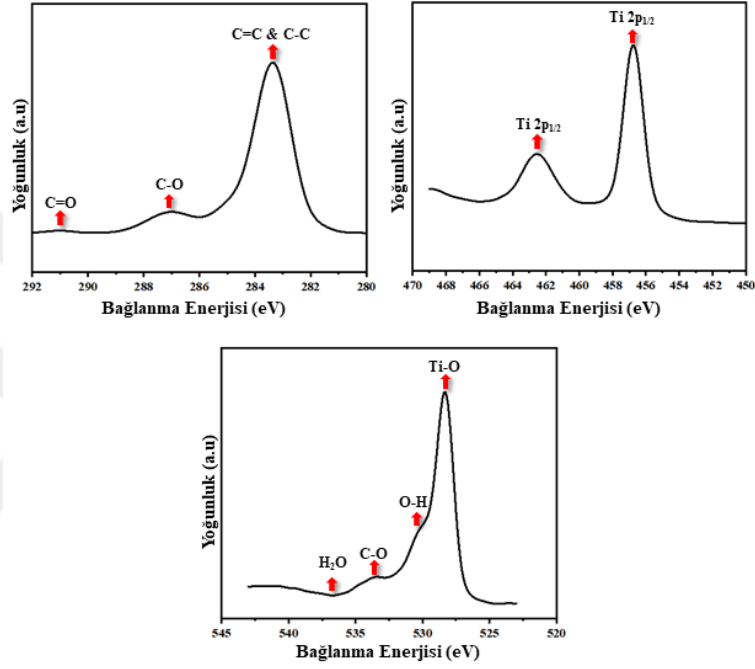
**Şekil 4.1 :** Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan  $\text{TiO}_2$  tozlarının amorf-anataz, anataz-rutil fazı dönüşümünün XRD paternleri (A: Anataz, R: Rutil).

#### 4.2 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

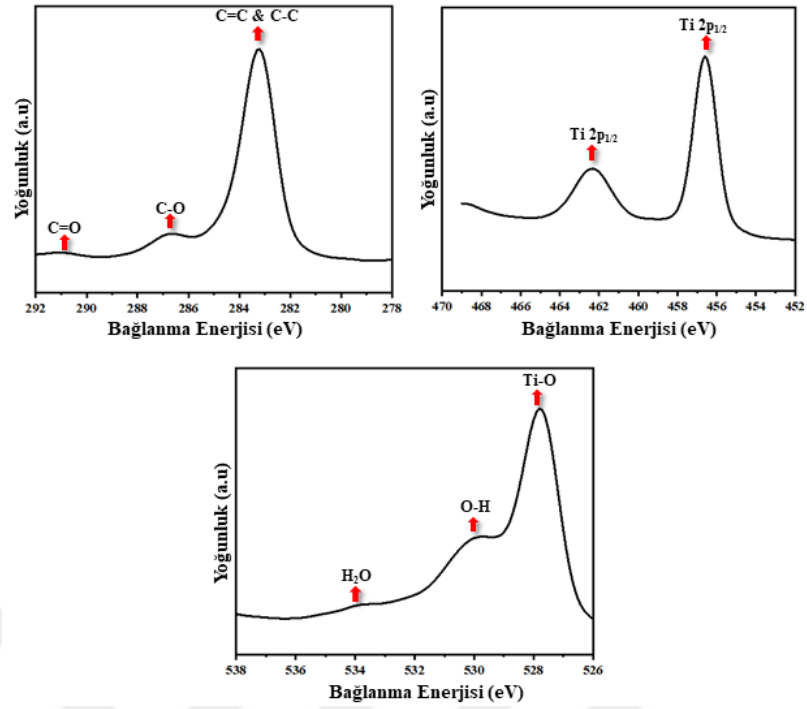
ÇKKNT-ağ.%32G katkılı  $\text{TiO}_2$  numunelerin XPS analizinden elde edilen spektrumlar, numune yüzeyindeki ana elementlerin titanyum, oksijen ve karbon olduğunu göstermiştir (Şekil 4.2).  $\text{C}1s$  spektrumu karbonun yerleştiği üç pik hakkında bilgi vermektedir.  $\sim 284$  eV' lik bağlanma enerjisine sahip ana pik noktası, ÇKKNT'lerden gelen grafit karbona (C=C bağı) ve C-C bağına atfedilmektedir. 286 eV' deki pikler C-O bağına,  $\sim 290$  eV merkezli geniş pik ise C=O veya COO bağlarına atfedilmektedir (Akhavan ve diğ, 2009; An ve diğ, 2007). Bu polar grupların varlığı, ÇKKNT'lerin yüzeyinin bir dereceye kadar oksitlendiğini doğrulamaktadır. Bu durum ÇKKNT'lerin yüzeyinde  $\text{TiO}_2$ 'nin çekirdeklenmesi için elverişli bir ortamdır (An ve diğ, 2007). 281.0 eV' de Ti-C bağına karşılık gelen hiçbir tepe görülmektedir bu da ÇKKNT'lerin yüzeyinde TiC' nin oluşmadığı anlamına gelmektedir.

$\text{O}1s$  spektrumu oksijenin dört kimyasal durumunu sunmaktadır. Yaklaşık 530 eV' deki en güçlü pik,  $\text{TiO}_2$ 'nin Ti-O bağına karşılık gelmektedir ki bu da, oksijenin kimyasal durumunun titanyadaki ana kafes oksijeni olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 531, 532 ve 534 eV' deki pikler, O-H bağına (hidroksil grubu), C-O bağına ve  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde adsorbe edilen su moleküllerine atfedilmektedir.  $\text{C}1s$  ve  $\text{O}1s$

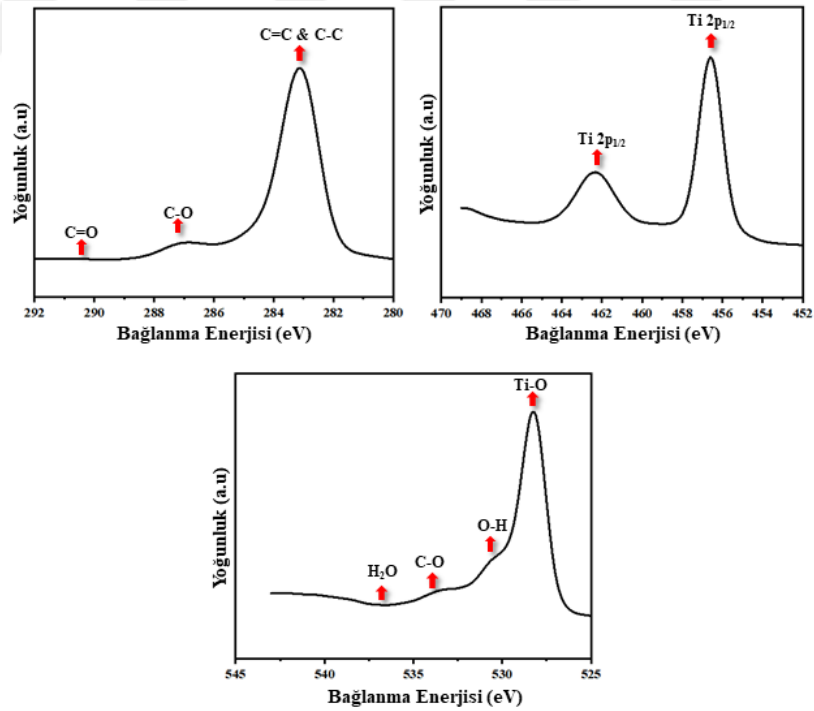
spektrumları, TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin ÇKKNT' lerle yakın temas halinde olduğunu ve bu yakın temas sonucu Ti-O-C bağlarının mevcut olduğunu göstermektedir. Yine Şekil 4.2 - 4.3 - 4.4 – 4.5' den görülebileceği gibi, Ti2p spektrumlarının, Ti2p<sup>1/2</sup> ve Ti2p<sup>3/2</sup> spin-yörünge bölünen fotoelektronlar sırasıyla 463 ve 457 eV' lik bağlanma enerjilerinde bulunmaktadır. Ti2p<sup>3/2</sup> piki, ÇKKNT ve TiO<sub>2</sub> arasındaki bağa atfedilmektedir (C.-H. Wu ve diğ, 2013). Bu bağlanma enerjileri ve spin yörünge yerleşimi anataz fazına işaret etmektedir (An ve diğ, 2007; Cong ve diğ, 2011).



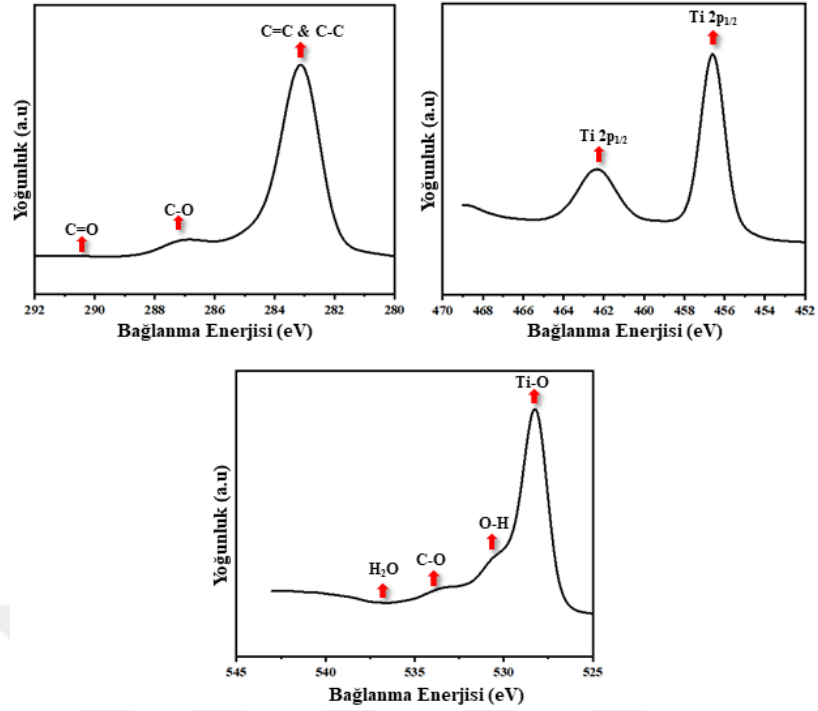
**Şekil 4.2 :** % 0.025 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO<sub>2</sub>'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları.



**Şekil 4.3 :** % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO<sub>2</sub>'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları.



**Şekil 4.4 :** % 0.1 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO<sub>2</sub>'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları.



**Şekil 4.5 :** % 0.2 ÇKKNT-ağ.%32 G/TiO<sub>2</sub>'nin yüksek çözünürlüklü C1s, Ti2p, O1s XPS spektrumları.

### 4.3 Raman Spektroskopisi Analizi

$I_{41/amd}$  uzay grubunun tetragonal kristal yapısına sahip olan anataz TiO<sub>2</sub>, 6 adet aktif Raman moduna ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ) sahiptir (Zhang ve diğ, 2000). Anataz TiO<sub>2</sub>'ye ait aktif mod bantları, 144 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 397 ( $B_{1g}$ ), 515 ( $A_{1g}+B_{1g}$ ), 637 ( $E_g$ ) cm<sup>-1</sup> dalga boylarında büyük bir netlikle gözlenmiştir (Şekil 4.6.a). ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> numunelerinde de anataza ait bantlar yaklaşık olarak aynı dalga boylarında gözlenmiştir. 637 cm<sup>-1</sup> ve 515 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında gözlenen ( $E_g$ ) ve ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) bantları, titanyum-oksijen (Ti-O) germe (stretching) moduna, 397 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda gözlenen ( $E_g$ ) bandı ise oksijen-titanyum-oksijen (O-Ti-O) eğme (bending) moduna atfedilmektedir (Li ve Gu, 2012; Nocuń ve diğ, 2018; Radoń ve diğ, 2018; Wang ve diğ, 2017).

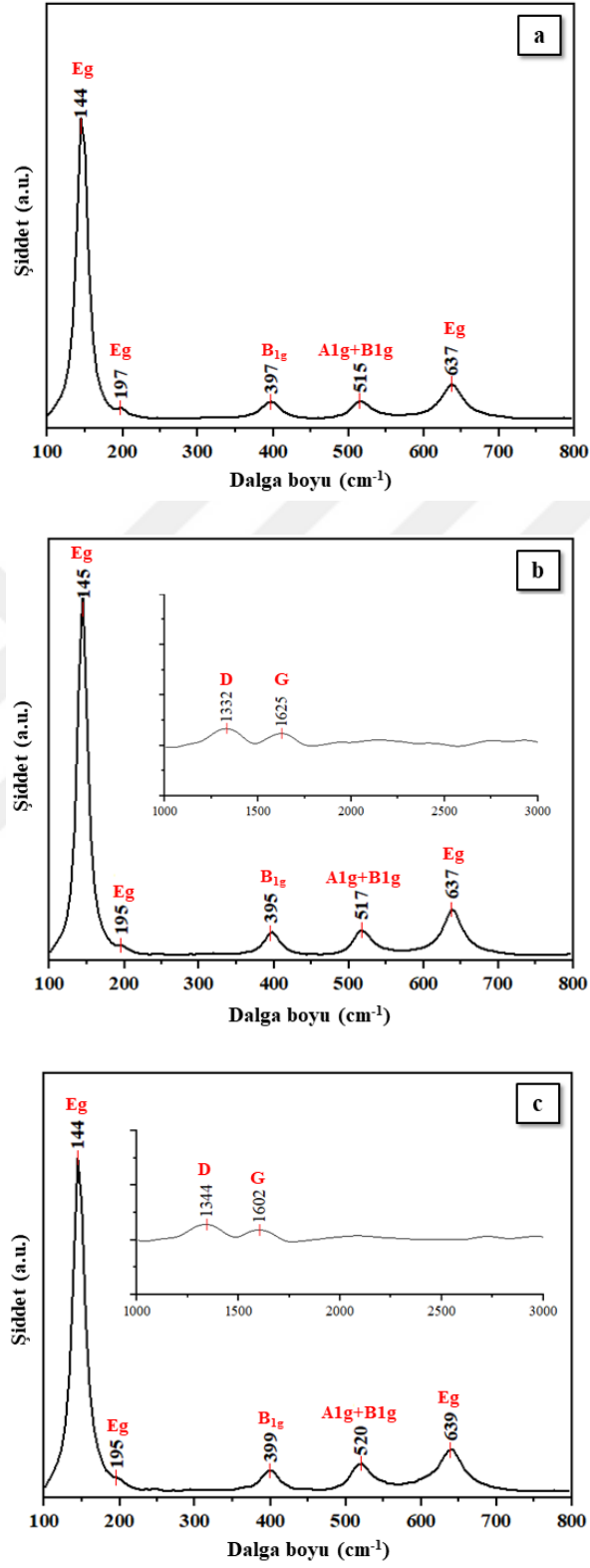
Karbon esaslı malzemelerin (karbon nanotüp, grafen, grafen oksit, grafit, elmas) elektronik yapısını karakterize etmek için de kullanılan Raman spektroskopisi çoğu zaman karbon sistemlerindeki yapısal bozuklukların tespitinde kullanılmaktadır (Krishnamoorthy ve diğ, 2013). Dolayısıyla Raman bandı kaymasındaki bir değişiklik, karbon-karbon bağları ve kusurları hakkında bilgi vermektedir.

ÇKKNT'lerin varlığı grafitte ait karakteristik iki aktif raman modu olan D ve G bantlarıyla tespit edilmektedir. D bandı, karbondaki  $sp^3$  kusurları için ortak bir özelliktir ve kafes distorsiyonu (kusuru) varlığıyla aktive olmaktadır. Ayrıca D bandı karbon nanotüp üzerinde karboksilik asit gruplarından C=O bağlarının oluştuğunu göstermektedir (Shirkavand Hadavand ve diğ., 2013). G bandı ise  $sp^2$  bağlı C-C bağlarının düzlem içi fonon titreşimi hakkında fikir vermektedir (Piao ve diğ., 2021; Sheaa ve Wallb, 2012; Wu ve diğ., 2013). G bandı aynı zamanda KNT'lerin kendine özgü bir özelliğidir ve matris yapı ile nanotüpler arasındaki yük değişimine duyarlıdır (Kamil ve diğ., 2018).

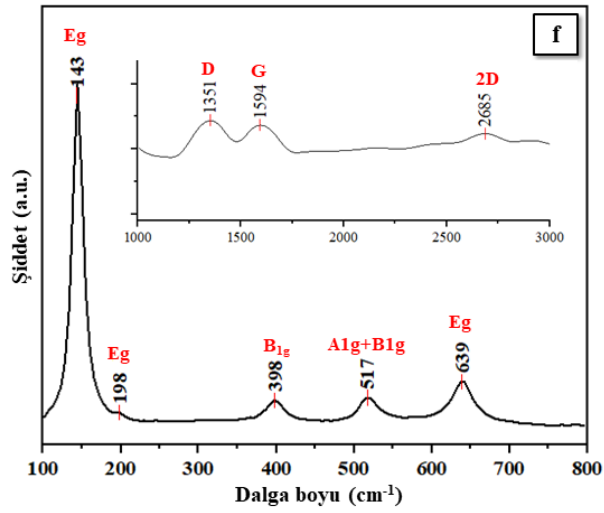
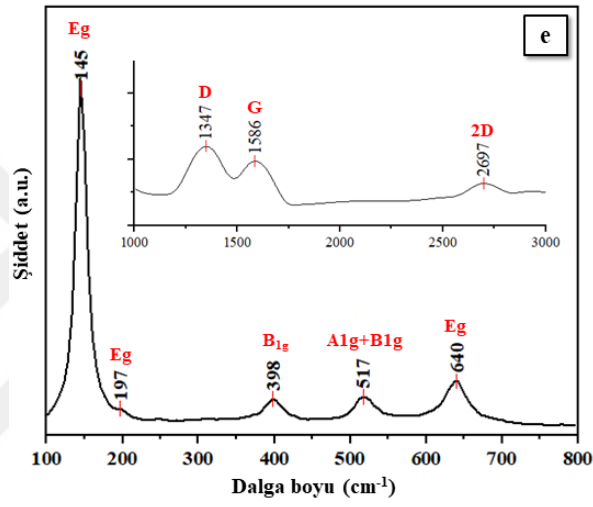
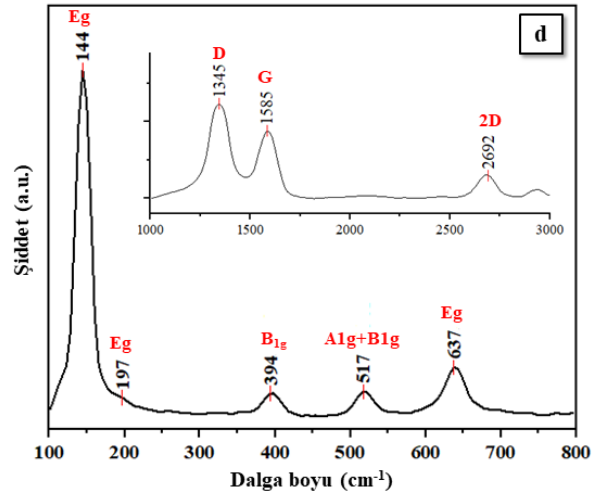
D ve G bantları aynı zamanda grafen varlığına da işaret etmektedir (Sheaa ve Wallb, 2012; Wang ve diğ., 2017). Grafene uygulanan lazer uyarımının neden olduğu Stokes fonon enerji değişimi, Raman spektrumunda iki ana aktif modu oluşturmaktadır. Bunlardan ilki, birincil düzlem içi fonon titreşim modu olan G ( $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) bandı, diğeri D ( $\sim 1347 \text{ cm}^{-1}$ ) bandının üst tonu olan ikinci dereceden bir titreşim modu 2D ( $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ ) bandıdır (bazı araştırmacılar G' demeyi tercih etmektedir) (Childres ve diğ., 2013). 2D bandı elektronik yapıdaki  $\pi$  bandına duyarlı olup çoğu zaman grafen katmanlarının sayısını belirlemek için kullanılmaktadır (Childres ve diğ., 2013; Wu ve diğ., 2016).

ÇKKNT-ağ.%32G katkılı  $\text{TiO}_2$  numunelerden elde edilen Raman analizi sonuçlarına göre D ve G bantları katkı oranı arttıkça belirginleşmiştir. Ağ. % 0.025 ve % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranlarına sahip numunelerde D ve G bantları çok hafif gözlemlenmiştir. Bu durum düşük katkı oranına sahip ÇKKNT-ağ.%32G'nin,  $\text{TiO}_2$  kümesiyle çevrelenmesinden dolayıdır (Wu ve diğ., 2013). Ağ. % 0.1, % 0.2, % 0.3 ve % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranlarından sonra 2D bandı net olarak gözlemlenmiştir (Şekil 4.6.b.c.d.e.f.g). Katkı oranının artışıyla G bandı  $1625 \text{ cm}^{-1}$ 'den  $1598 \text{ cm}^{-1}$  ye kaymıştır. Literatüre göre saf KNT'lerde yaklaşık olarak  $1574 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen G bandı dikkate alındığında elde edilen kayma şaşırtıcı değildir. Yine literatüre göre saf KNT'lerde  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen D bandı % 0.3 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranında  $\sim 1351 \text{ cm}^{-1}$  ye, % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranında  $\sim 1347 \text{ cm}^{-1}$  ye kaymıştır. Bu sonuç  $\text{TiO}_2$  ve ÇKKNT'ler arasındaki etkileşimin ve artan KNT oranının açık bir göstergesidir.  $\text{TiO}_2$  ve ÇKKNT'ler arasındaki etkileşim,  $e^-/h^+$  rekombinasyonunu engelleyebilmekte ve böylece  $\text{TiO}_2$ 'den ÇKKNT'lere yük

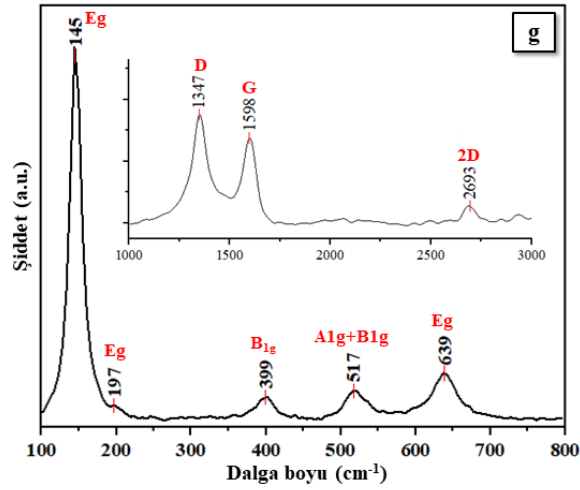
transferini arttırabilmektedir (Kamil ve diğ, 2018; Min ve diğ, 2012; Woan ve diğ, 2009; Yu ve diğ, 2005).



Şekil 4.6 : Saf ve katkıli numunelerin analizleri (a) Anataz TiO<sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05.



Şekil 4.6 (devam) : (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 ÇKKNT-ğ.32G/TiO<sub>2</sub>.



**Şekil 4.6 (devam) :** (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub>.

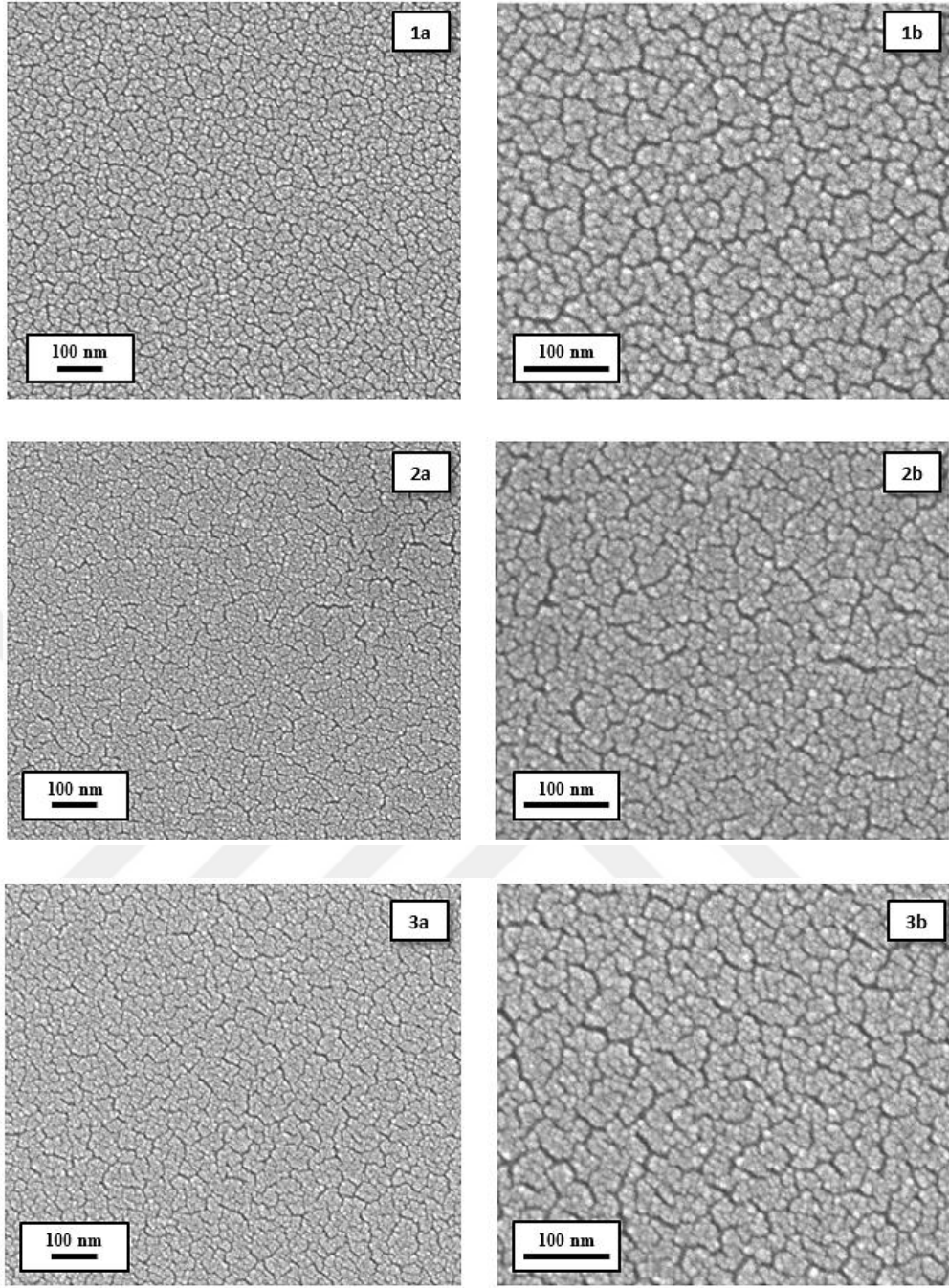
Karbon nanotüplerin Raman spektroskopisine göre D/G bantlarının entegre şiddet oranı ( $I_D/I_G$ ), kusur/amorf karbon konsantrasyonunun bir ölçüsüdür (Silambarasan ve diğ., 2016). Bu çalışmada analiz edilen ÇKKNT+%32G katkıli TiO<sub>2</sub> kaplamaların  $I_D/I_G$  si Çizelge 6' daki gibidir. Çizelge 6' ya göre % 0.1 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub>,  $I_D/I_G$  oranıyla en yüksek kristallığe ve yapısal kusurlara sahiptir. % 0.2 ve % 0.3 katkı oranlarında D ve 2D bantlarının şiddeti birbirine yaklaşırken % 0.4 katkı oranında D bandı yeniden artış göstermiştir. Kullanılan lazer gücüne göre elde edilen sonuçlar beklenene yakındır.

**Çizelge 6 :** ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların entegre şiddet oranları.

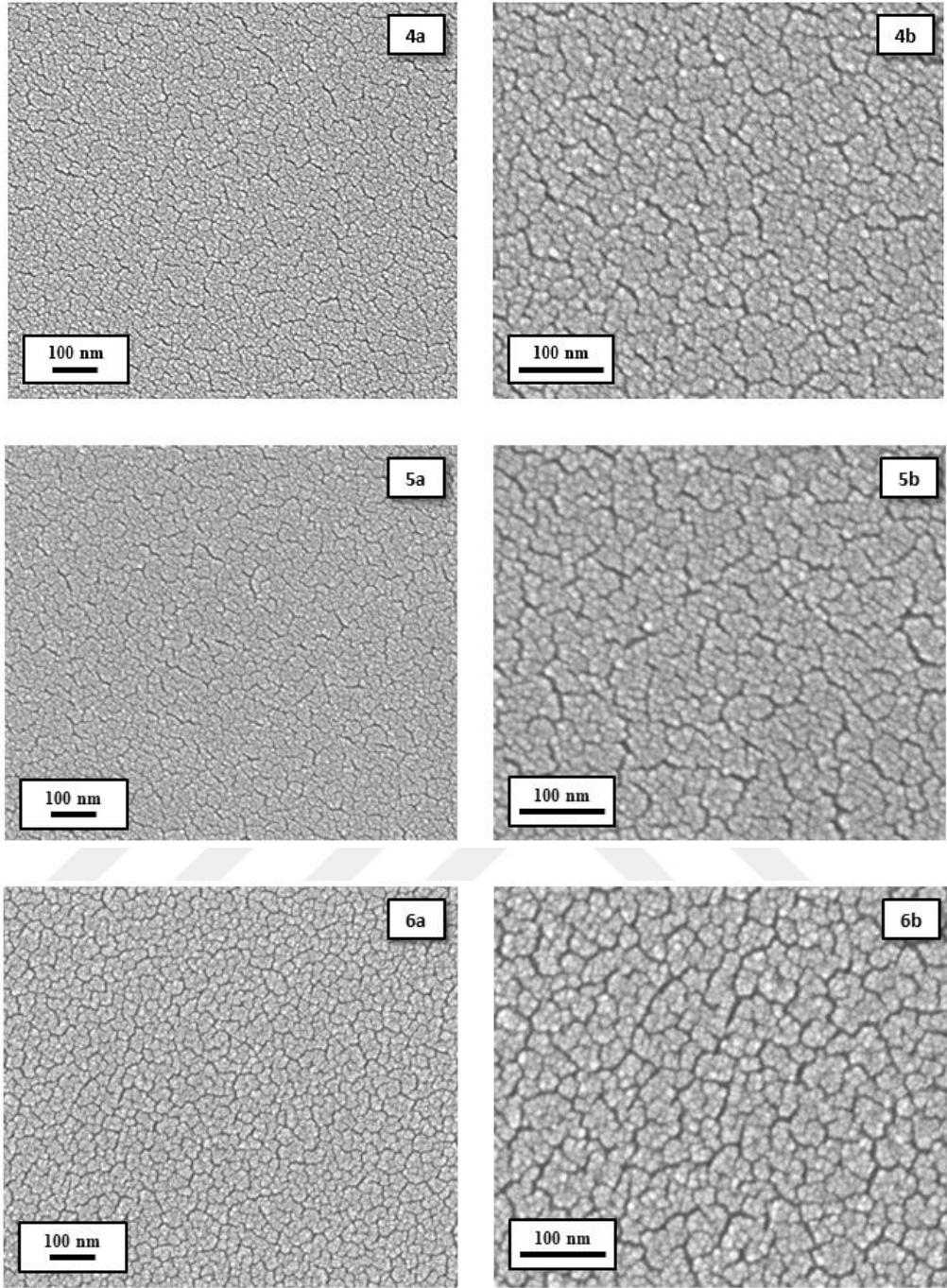
Katkı Oranı	% 0.025	% 0.05	% 0.1	% 0.2	% 0.3	% 0.4
$I_D / I_G$	1.14	1.18	1.52	1.28	1.22	1.43

#### 4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

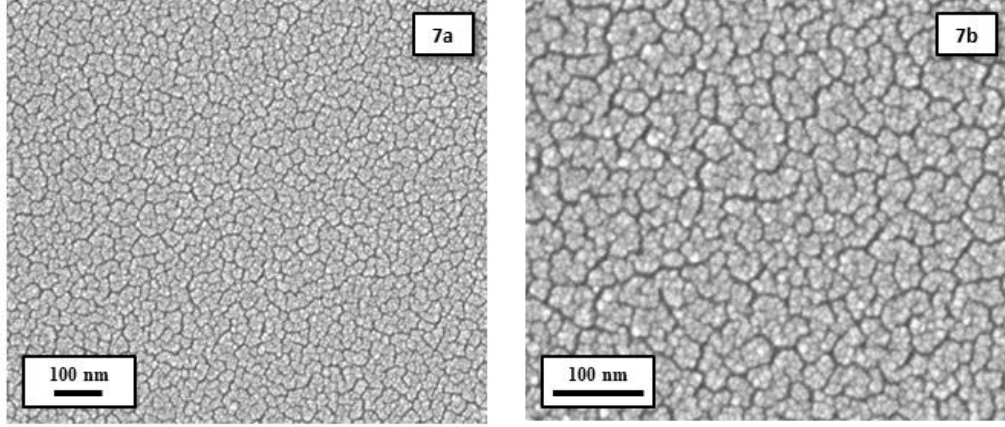
Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkıli TiO<sub>2</sub> filmlerin yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 4.7' de gösterilmektedir. Saf TiO<sub>2</sub> film yüzeyine ait SEM görüntüleri, ÇKKNT-ağ.%32G katkıli TiO<sub>2</sub> filmlerin yüzeyine ait SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, filmlerin genel olarak homojen dağılmış ve rastgele yönlenmiş küresel tanelerden oluştuğu görülmüştür. Taneler arasında kayda değer bir morfoloji farkı olmadığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.7 :** Filmlerin yüzeyine ait farklı büyütme görüntüleri; Saf  $\text{TiO}_2$  (1a) 50X (1b) 100X, % 0.025 ÇKKNT-ağ.%32G/ $\text{TiO}_2$  (2a) 50X (2b) 100X, % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G/ $\text{TiO}_2$  (3a) 50X (3b) 100X,



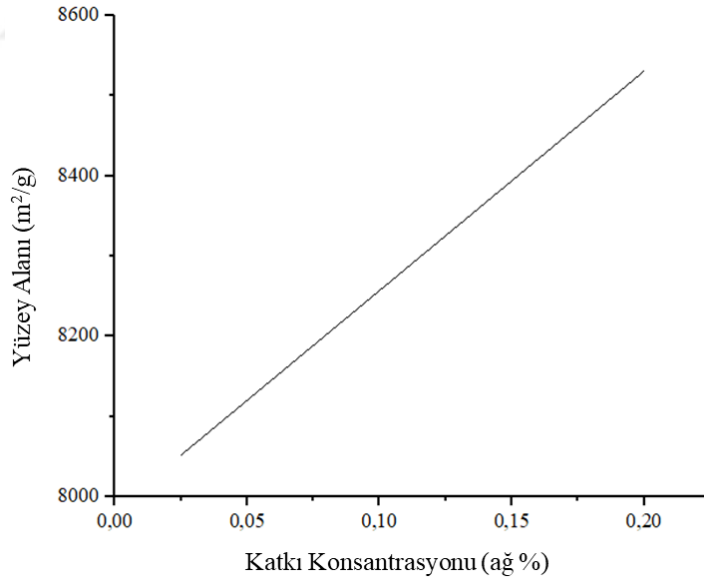
**Şekil 4.7 (devam) :** % 0.1 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> (4a) 50X (4b) 100X, % 0.2 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> (5a) 50X (5b) 100X, % 0.2 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> (5a) 50X (5b) 100X, % 0.3 ÇKKNT ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> (6a) 50X (6b) 100X, % 0.4 ÇKKNT ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> (7a) 50X (7b) 100X.



**Şekil 4.7 (devam) :** % 0.4 ÇKKNT ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> (7a) 50X (7b) 100X.

#### 4.5 Yüzey Alanı / BET Analizi

ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> sollarının kurutulmasıyla elde edilen xerojellerin yüzey alanı BET analizine göre, katkı oranı arttıkça yüzey alanının da arttığı belirlenmiştir. Analiz, ağırlıkça katkı oranı % 0.025 ile % 0.2 aralığında tutulmuştur. Buna göre ağ. % 0.025 katkı oranında 8.051,43 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanan yüzey alanı, katkı oranıyla doğru orantılı olarak artarak 8.530,86 m<sup>2</sup>/g' a yükselmiştir (Şekil 4.8).



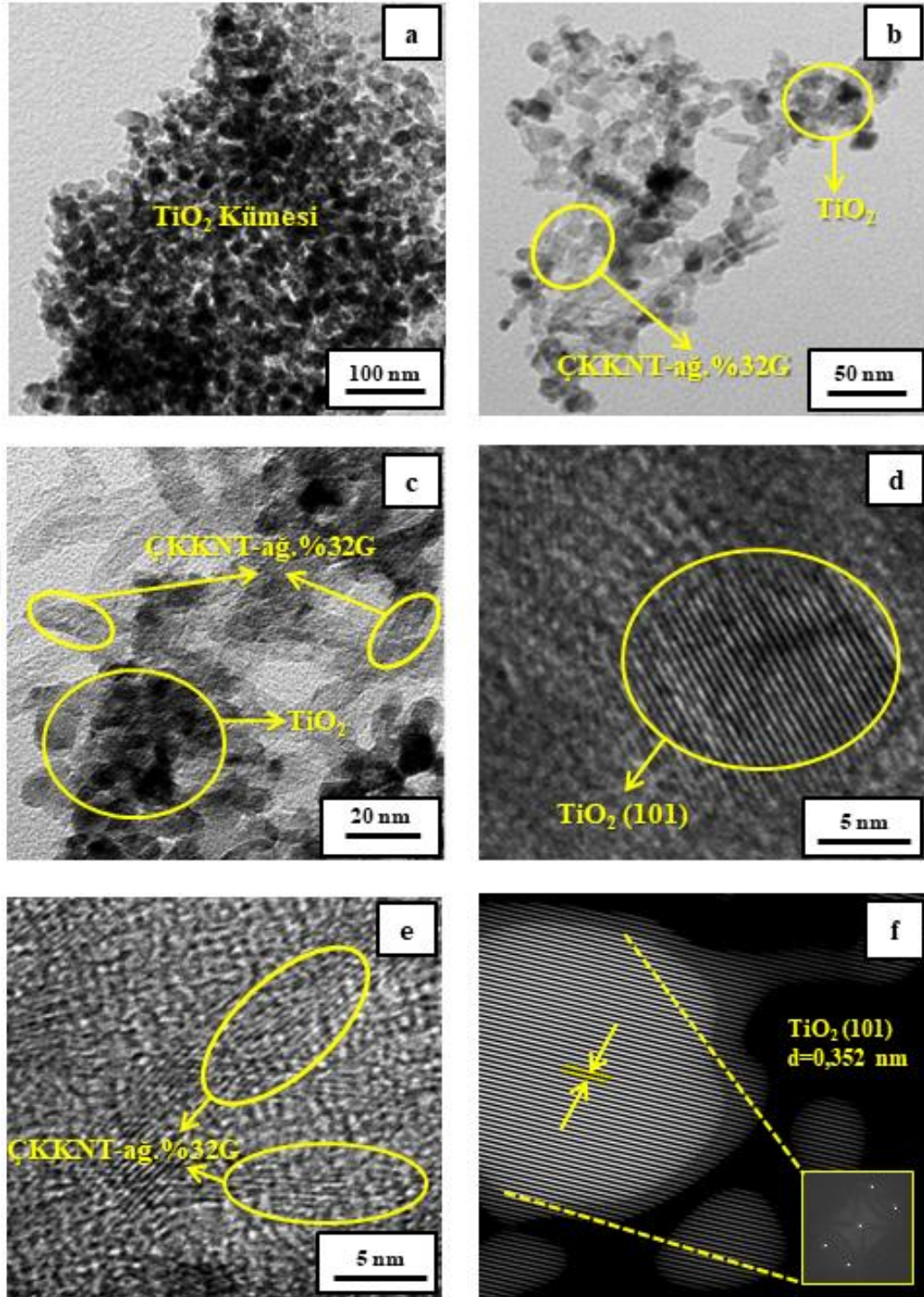
**Şekil 4.8 :** ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> xerojellerin BET analizi grafiği.

#### 4.6 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarına ait geçirimli elektron mikroskobu ile çeşitli büyütmelerde alınan aydınlık alan görüntüleri Şekil 4.9' da gösterilmektedir. Şekil

4.9 (a)' da  $\text{TiO}_2$ 'nin ÇKKNT-ağ.%32G nanopartiküllerinin etrafında kümelendiği gözlenmektedir. Daha yüksek büyütme Şekil 4.9 (b) ve (c)' de  $\text{TiO}_2$  kümesinin içine konumlanmış ÇKKNT-ağ.%32G nanopartiküllerinin yerleşimi, Şekil 4.9 (d) ve (e)' de de sırasıyla  $\text{TiO}_2$  ve ÇKKNT-ağ.%32G' nin yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntüleri açıkça gözlenmektedir. ÇKKNT-ağ.%32G nanopartikülleri  $\text{TiO}_2$  kümesinin içinde yatay düzlemde dağınık bir yayılım göstermektedir. Bu yayılım beklenen bir yerleşim şeklidir. (101) kristal düzlemine sahip anataz fazının varlığı ise Şekil 4.9 (f)' de yer alan IFFT ve FFT görüntüleri ile kanıtlanmaktadır. IFFT görüntüsü üzerinde bulunan belirgin çizgiler ve çevrim sayılarından hesaplanan 0.352 nm' lik düzlemler arası mesafe, tipik anataz (101) kristal düzleminin d-aralığı ile oldukça uyumludur.

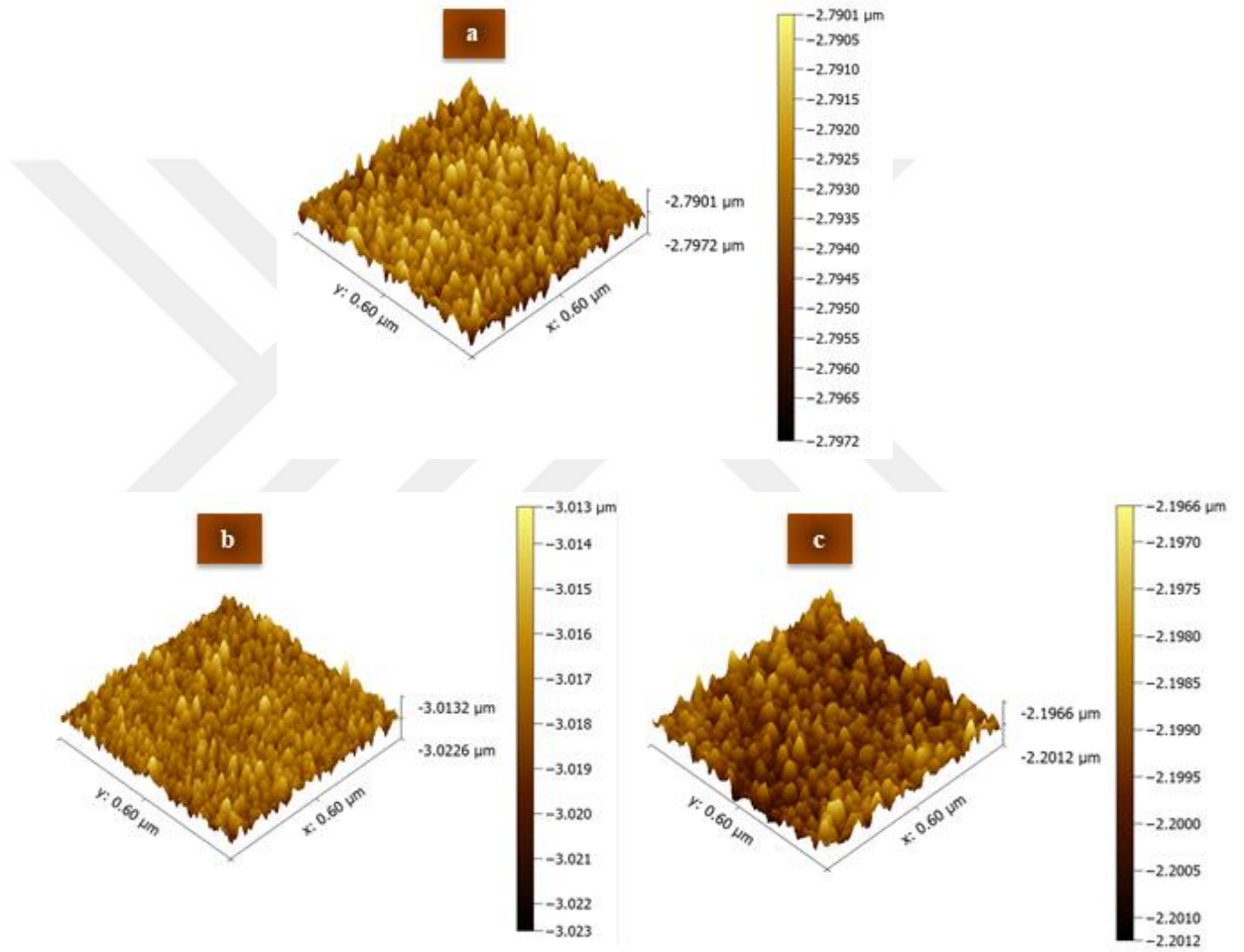




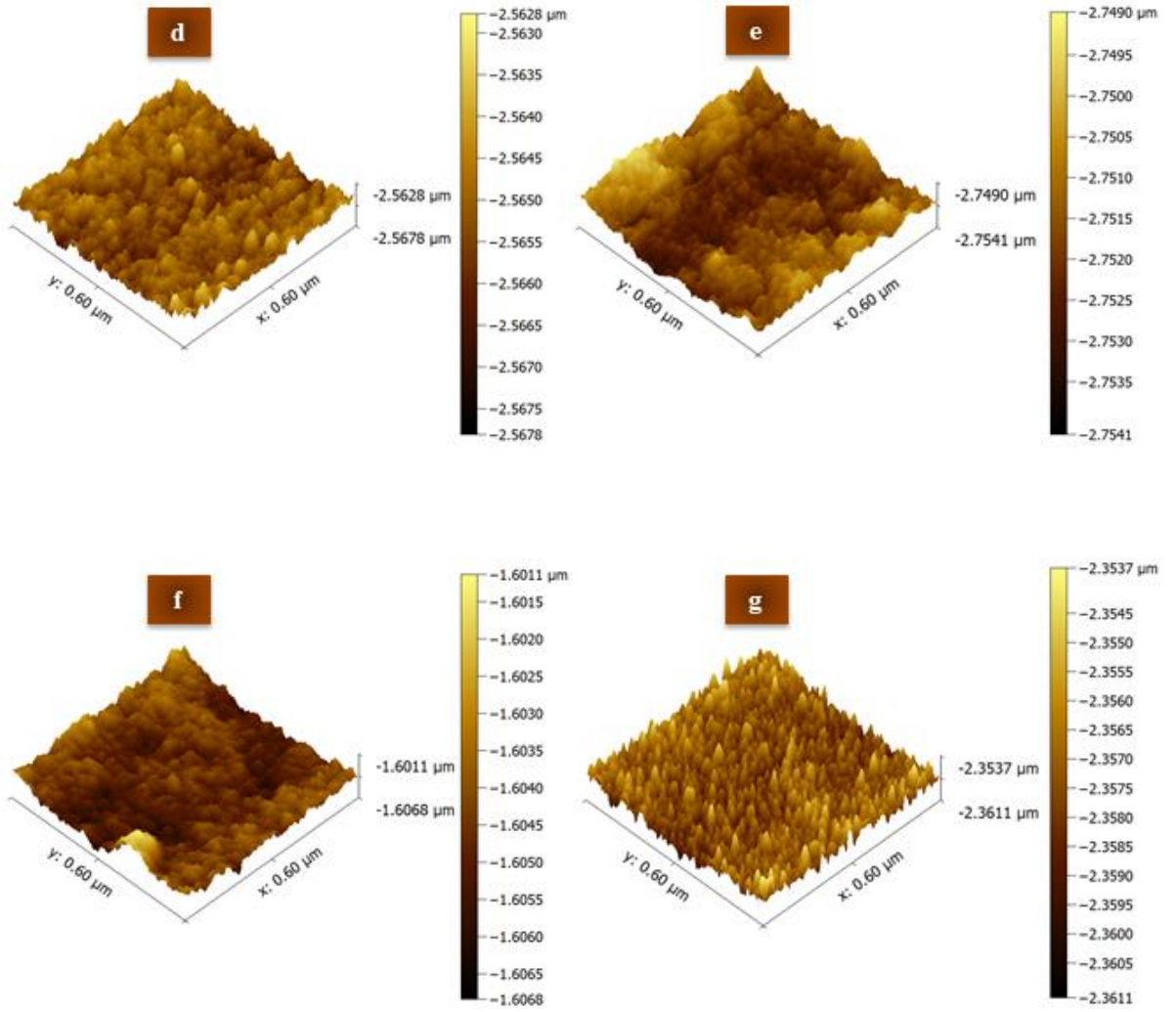
**Şekil 4.9** : ÇKKNT-ağ.%32G katkıli  $\text{TiO}_2$  tozlarına ait TEM aydınlık alan görüntüleri; (a)  $\text{TiO}_2$  partikül kümesi, (b) (c)  $\text{TiO}_2$  partikül kümesi ve etrafını sardığı ÇKKNT-ağ.%32G nanopartikülleri, (d) (101) düzlemine sahip anataz  $\text{TiO}_2$  ve (e) ÇKKNT-ağ.%32G'nin yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntüleri, (f) (101) düzlemine sahip anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin IFFT görüntüsü, (f ek: Anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin FFT görüntüsü).

#### 4.7 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

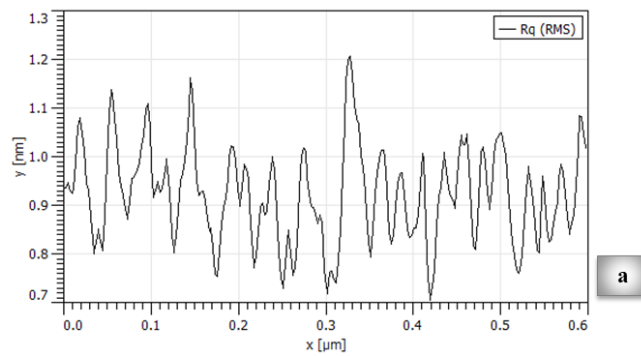
Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı  $\text{TiO}_2$  film numunelerinin yüzey pürüzlülüğü ve topografi haritaları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de gösterilmektedir. Katkı oranı ile pürüzlülük arasında doğru orantı elde edilememiştir bu durum ÇKKNT-ağ.%32G katkısının adeta bir boşluk doldurucu gibi davranarak yüzeyde  $\text{TiO}_2$ ’ nin boşluklarını doldurduğunu göstermektedir (Şekil 4.10).



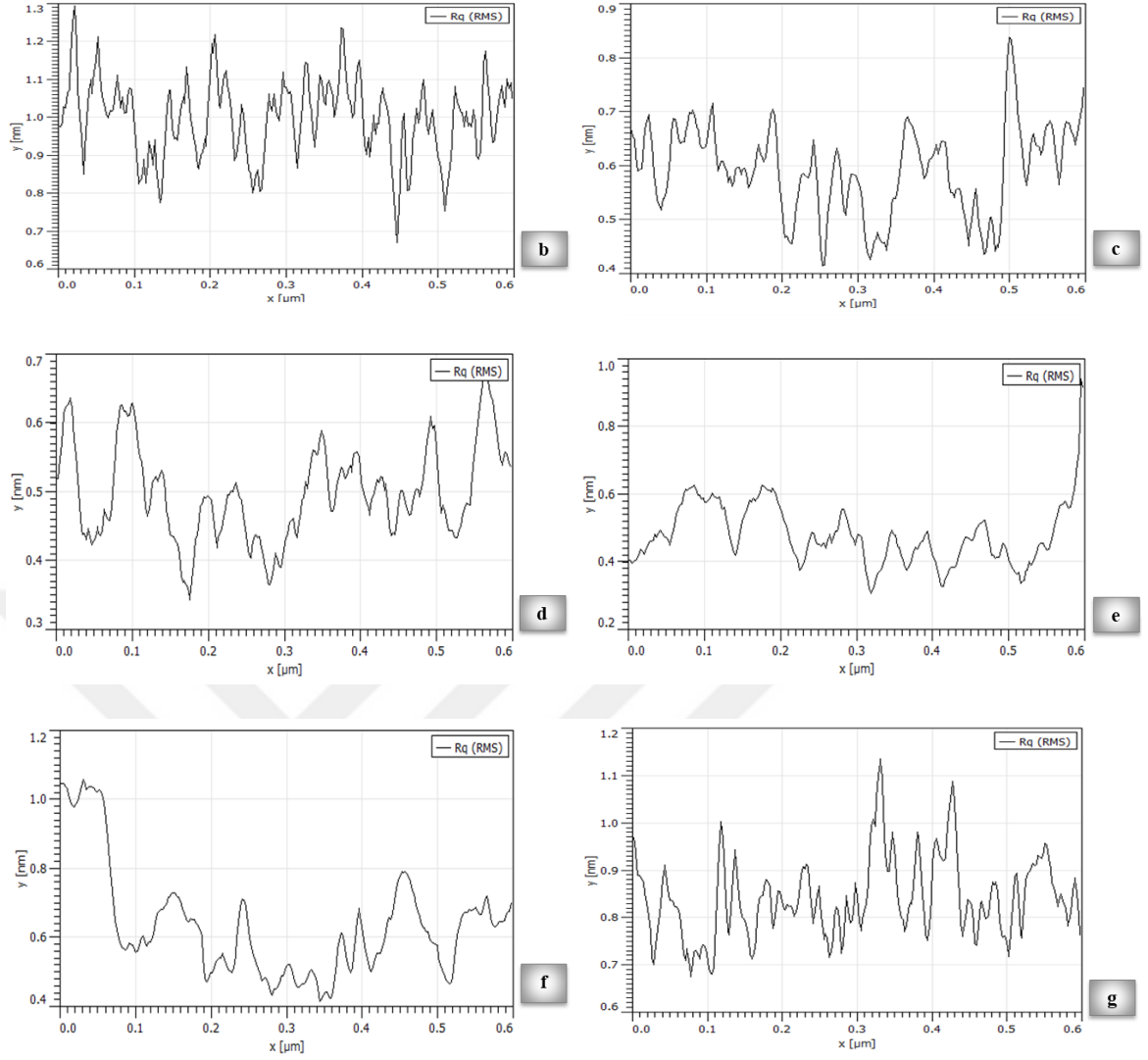
Şekil 4.10 : (a) Saf  $\text{TiO}_2$  (b)  $0.025\%$  (c)  $0.05\%$  ÇKKNT-ağ.%32G/ $\text{TiO}_2$  film kaplamaların 3-boyutlu topografi haritası.



**Şekil 4.10 (devam) :** (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların 3-boyutlu topografi haritası.



**Şekil 4.11 :** (a) Saf TiO<sub>2</sub> film kaplamaların yüzey derinlik profilleri.



**Şekil 4.11 (devam) :** (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ğ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların yüzey derinlik profilleri.

Rastgele pürüzlü yüzeyler analiz edilirken, bazı temsili miktarları belirlemek için genellikle istatistiksel bir yaklaşıma ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda Gwyddion yazılımındaki “Statistical Quantities” aracı kullanılarak ortalama karekök (RMS) pürüzlülük (Rq) değeri ve ortalama pürüzlülük (Ra) hesaplanmıştır (Çizelge 7). RMS değeri, değerlendirilen profilin ortalama sapmasının kareköküdür. Ayrıca RMS değeri, pürüz yüksekliğinin standart sapması olarak da kabul edilmektedir (Hristu ve diğ., 2012). Saf TiO<sub>2</sub>’ ye % 0.025 oranında ÇKKNT-ğ.%32G katkılıdırıldığında Rq ve Ra değerleri önce artmıştır daha sonra katkı oranı % 0.3’ e gelinceye kadar azalmıştır. Pürüzlülük değerleri katkı oranı % 0.3’ den itibaren artışa geçse de saf TiO<sub>2</sub>’ den elde edilen değerlerin altında kalmıştır. Şekil 4.11, bu hesaplamaları profil

derinliği perspektifinden grafiksel olarak göstermektedir. Pürüzlülük değerleri, ÇKKNT-ağ.%32G katkı maddesinin adeta bir boşluk doldurucu görevi üstlenerek saf TiO<sub>2</sub> kaplı yüzeylerdeki pürüzlülüğü azaltmıştır. Bu sonuç temas açısı analizleriyle de uyumludur.

**Çizelge 7 :** ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri (Yüzey alanı: 0.60 x 0.60 µm<sup>2</sup>).

Numuneler	RMS (Rq)	Ra
Saf TiO <sub>2</sub>	0.949 ± 0.09	0.748 ± 0.08
% 0.025 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	1.001 ± 0.10	0.787 ± 0.08
% 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	0.598 ± 0.08	0.477 ± 0.06
% 0.1 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	0.503 ± 0.07	0.396 ± 0.05
% 0.2 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	0.488 ± 0.09	0.388 ± 0.07
% 0.3 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	0.656 ± 0.18	0.511 ± 0.12
% 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	0.845 ± 0.08	0.711 ± 0.08

#### 4.8 Temas Açısı Analizi

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ile temas açıları arasındaki ilişki Wenzel tarafından açıklanmıştır (Wenzel, 1936). Wenzel, pürüzsüz bir katı yüzey üzerindeki temas açısını temsil eden Young denklemini düzenleyerek pürüzlü bir yüzey üzerindeki temas açısını tanımlayan Wenzel denklemini geliştirmiştir. Wenzel denklemini aşağıdaki gibidir (Denklem 4.1):

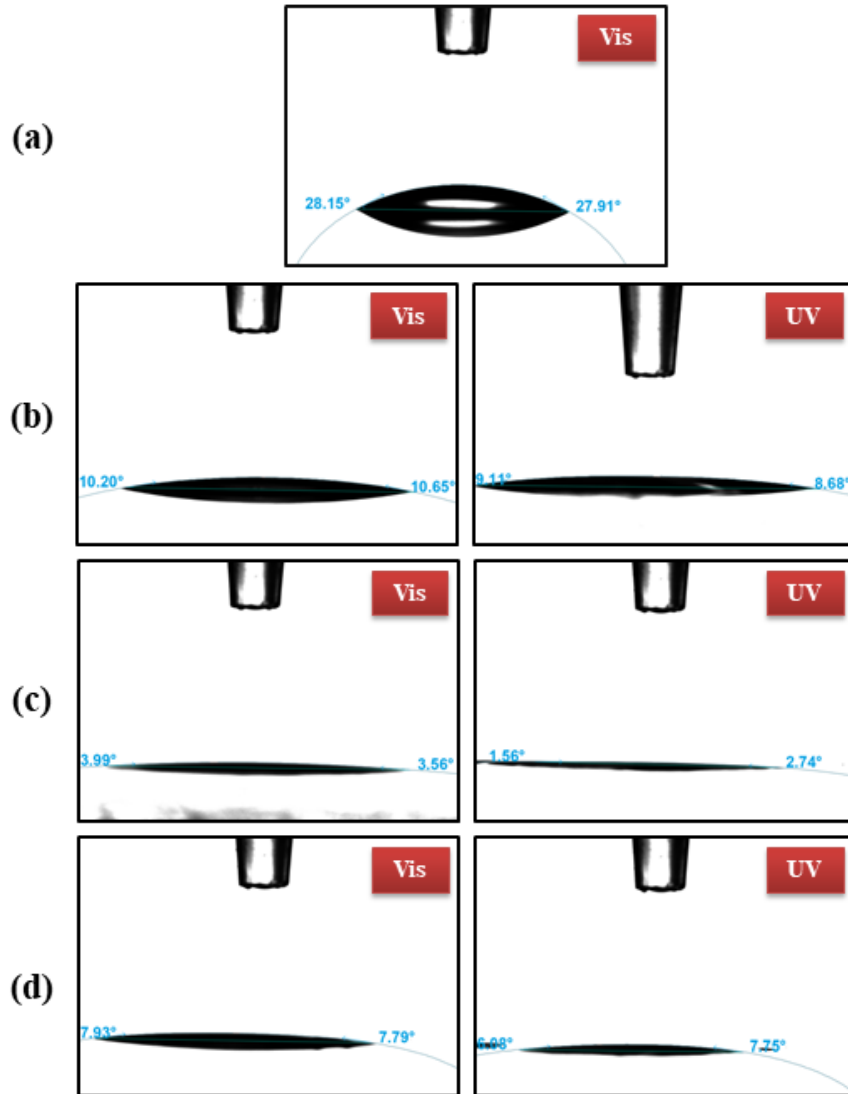
$$\cos \theta_w = r (\gamma_{KB} - \gamma_{KS}) / \gamma_{SB} = r \cos \theta_y \quad (4.1)$$

Denklem (4.1);  $\gamma_{KB}$ ,  $\gamma_{KS}$  ve  $\gamma_{SB}$  sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arayüzlerinin birim alanı başına arayüzey serbest enerjilerini temsil etmektedir. Diğer parametrelerden r; pürüzlülük oranı,  $\theta_w$ ; görünür temas açısı ve  $\theta_y$ ; Young temas açısıdır. Pürüzlü bir katı yüzeyin alanı, pürüzsüz bir katı yüzeyin alanından daha büyük olduğundan r değeri her zaman 1' den büyüktür. Sıvının katı bir yüzey üzerindeki gerçek temas açısı 90°' den küçükse, yüzeyin pürüzlendirilmesi temas açısını azaltırken, 90°' den büyük ise temas açısını artıracaktır.

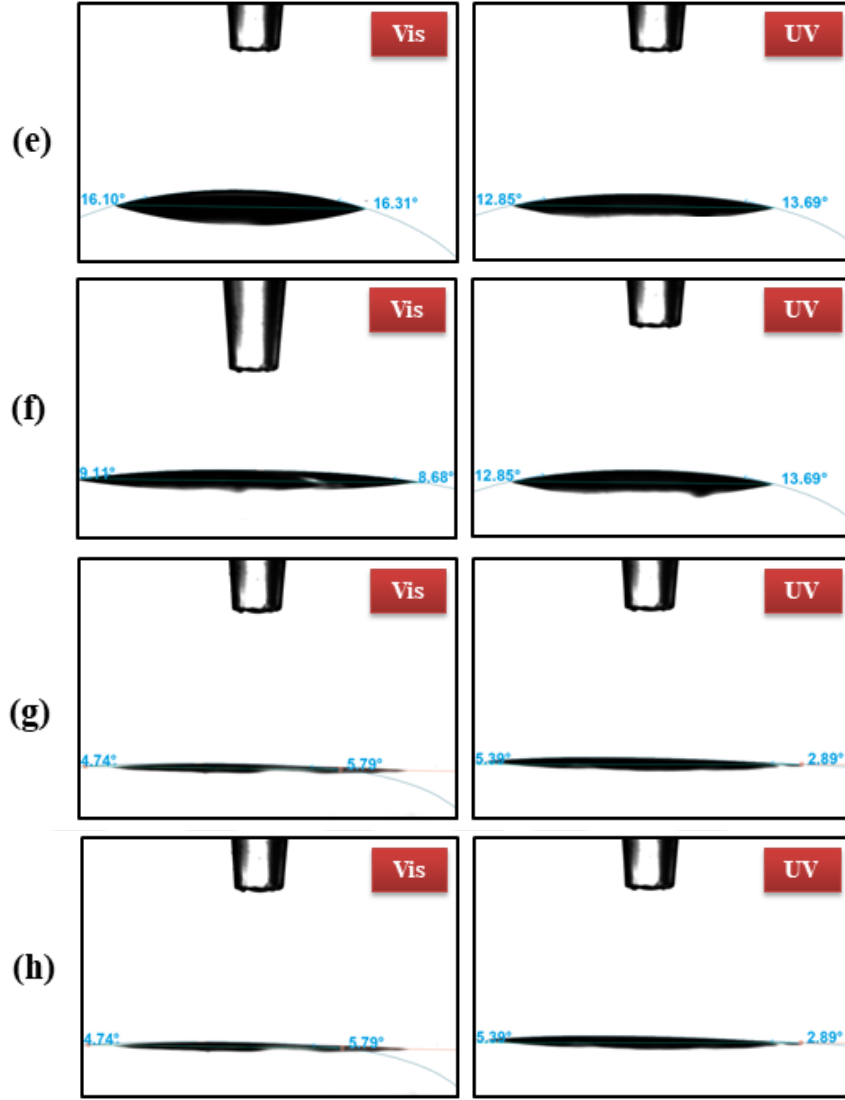
Numunelerin temas açısı ölçümleri önce gün ışığında daha sonra 1 saat UV ışması (254 nm) altında bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, kaplanmış tüm yüzeyler kaplanmamış SLS cam alttaş yüzeye göre daha fazla hidrofilik davranış göstermiştir (şekil 4.12). Tüm yüzeylerin temas açısı AFM analizinden elde edilen pürüzlülük değerleriyle uyumluluk göstererek

Wenzel denklemini doğrulamıştır. 1 saatlik UV ışımından sonra da yine tüm yüzeylerde beklendiği gibi temas açısı azalarak süper hidrofilik özelliğini sürdürmüştür. UV ışması sonrası temas açısının değişmesi literatürde tam açıklanamamakla birlikte yaygın varsayım, titanyum dioksitin yüzeyindeki "oksijen kusurlarının" bu fenomeni oluşturması üzerinedir (Fujishima ve diğ, 1999).

Böylece ÇKKNT-ağ.%32G katkılı tüm yüzeyler sahip oldukları süperhidrofilik özellik sayesinde ultra hızlı kuruma ve buğulanmama gibi avantajlara kavuşmasının yanı sıra yüzeylerden akan su ile kendi kendini temizleme yeteneği ile kir ve kontaminasyonu kolayca giderecektir (Yan Liu ve diğ, 2014) .



**Şekil 4.12 :** (a) SLS cam alttaş (b) SiO<sub>2</sub> bariyer üzerine kaplanmış saf TiO<sub>2</sub> (c) % 0.025 (d) % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamalarının su ile yaptıkları temas açısı ölçümleri (Vis: Gün ışığında; UV: UV ışması sonrası gerçekleştirilen analiz).



**Şekil 4.12 (devam)** : (e) % 0.1 (f) % 0.2 (g) % 0.3 (h) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamalarının su ile yaptıkları temas açısı ölçümleri (Vis: Gün ışığında; UV: UV ışınması sonrası gerçekleştirilen analiz).

#### 4.9 Ultraviyole-Görünür (UV-vis) Bölge Optik Analizi

Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film kaplamaların ortalama geçirgenlik davranışları, 280-2500 nm dalgaboyu aralığında (5 nm aralıklarla) UV-vis spektrofotometre cihazı tarafından görünür, solar ve UV olmak üzere üç bölgede analiz edilmiştir. Analiz, EN 410:2011 standardı çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Standartın baz aldığı aşağıdaki denklemlerden (4.1, 4.2, 4.3) elde edilen değerlerin % ortalaması, Çizelge 7' de yer almaktadır.

$$\text{Görünür Bölge} \quad T_V = \frac{\sum_{380}^{780} D\lambda T(\lambda)V(\lambda)\Delta\lambda}{\sum_{380}^{780} D\lambda V(\lambda)\Delta\lambda} \quad (4.1)$$

$T_V$ : Görünür bölgedeki geçirgenlik,  $D\lambda$ : Standart aydınlatıcı D65' in göreceli spektral dağılımı,  $T(\lambda)$ : Camın spektral geçirgenliği,  $V(\lambda)$ : Fotometri için standart gözlemciyi tanımlayan fotopik görüş için spektral ışık verimliliği,  $\Delta\lambda$ : Dalga boyu aralığıdır. (Kullanılan UV-vis cihazı görünür bölge aralığını 380 nm-780 nm olarak tanımlamıştır.)

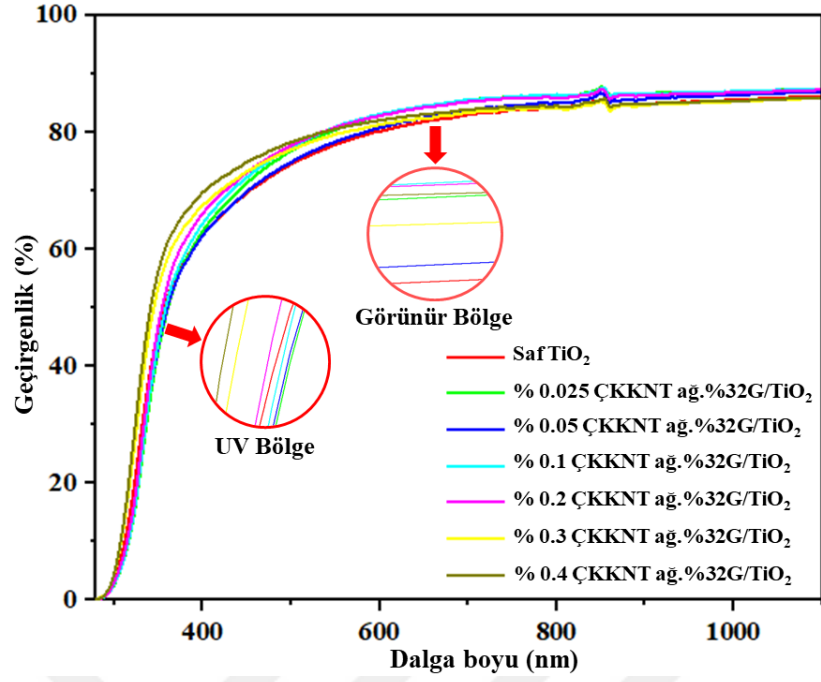
$$\text{Solar Bölge} \quad T_E = \frac{\sum_{300}^{2500} S\lambda T(\lambda)\Delta\lambda}{\sum_{300}^{2500} S\lambda \Delta\lambda} \quad (4.2)$$

$T_E$ : Solar bölgedeki geçirgenlik,  $S\lambda$ : Solar ışınımının bağıl spektral dağılımı,  $T(\lambda)$ : Camın spektral geçirgenliği,  $\Delta\lambda$ : Dalga boyu aralığı. (Kullanılan UV-vis cihazı solar bölge aralığını 300 nm-2500 nm olarak tanımlamıştır.)

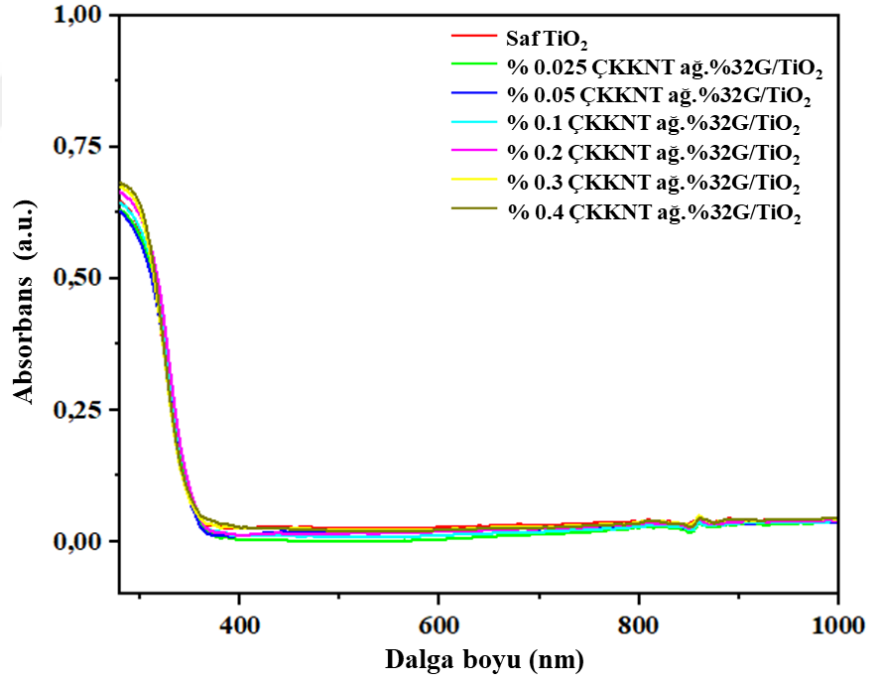
$$\text{UV Bölge} \quad T_U = \frac{\sum_{280}^{380} U\lambda T(\lambda)\Delta\lambda}{\sum_{280}^{380} U\lambda \Delta\lambda} \quad (4.3)$$

$T_U$ : UV bölgedeki geçirgenlik,  $U\lambda$ : Küresel güneş ışınımının UV kısmının göreceli dağılımı,  $T(\lambda)$ : Camın spektral geçirgenliği,  $\Delta\lambda$ : Dalga boyu aralığıdır. (Kullanılan UV-vis cihazı küresel güneş ışınımını UV-B 280 nm-315 nm ve UV-A 315 nm-380 nm olmak üzere 280 nm-380 nm aralığında tanımlamıştır.)

Beer-Lambert yasasını esas alan yukarıdaki denklemlerden elde edilen verilere göre saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı  $\text{TiO}_2$  film kaplamaların geçirgenlik ( $T$ ) grafiği çizilmiştir (Şekil 4.13). Yine geçirgenlik verilerinin eksi logaritmasından da absorbans değerleri hesaplanarak absorbans (%) grafiği çizilmiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.13 : Saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığı geçirgenlik (%) grafiği.

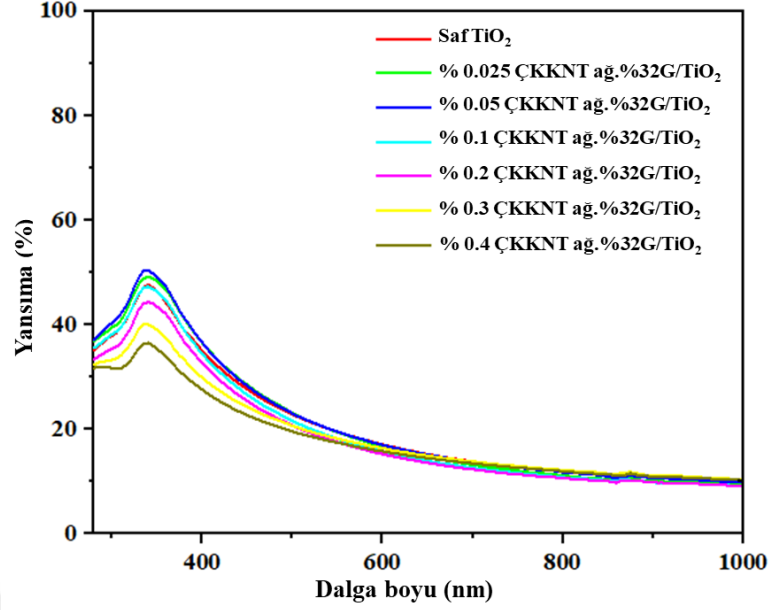


Şekil 4.14: Saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığı absorbanans (%) grafiği.

Elde edilen grafiklere göre görünür bölgede neredeyse tüm katkı oranlarındaki geçirgenlik değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin geçirgenlik değerinin nispeten üzerinde çıkmıştır. UV bölgede ise % 0.025, % 0.05, % 0.1 katkı oranlarında geçirgenlik değerleri saf TiO<sub>2</sub> değerinin altında kalırken % 0.2, % 0.3 ve % 0.4 katkı oranlarında saf TiO<sub>2</sub>

değerinin üstüne çıkmıştır. Metalik olmayan malzemelerin ışığı geçirme özelliğini etkileyen iki temel mekanizma vardır. Bunlardan biri elektronik polarizasyon iken diğeri yasak bant aralığıdır. Özellikle yarıiletken malzemelerde elektronun valans bandından iletim bandına geçmesi için gerekli olan uyarılma enerjisi absorbe edilen fotonun frekansı ile ilişkilidir (Callister, 2003). Absorbsiyona eşlik eden bu uyarılma enerjisi, foton enerjisinin yasak bant aralığı enerjisinden büyük olması durumunda meydana gelmektedir. UV bölgesinde ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranı arttıkça absorbans değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin nispeten üzerinde çıkmıştır. Görünür bölgede ise ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub>' lerin absorbans değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin altında kalmıştır. Literatürde, TiO<sub>2</sub>' ye katkılanırılan grafitin, TiO<sub>2</sub>' yi ışığa duyarlı hale getirici (fotosentizör) olarak görev yaptığı, görünür ışığı absorbladığı ve elektronların iletim bandına ulaşmasını sağladığı bilinmektedir (Kapilashrami ve diğ, 2014). Bununla birlikte, bu çalışmada KNT ve G birlikte katkılanırıldığı için grafitin görünür bölgede göstermiş olduğu ışığı absorblama özelliği gözlenememiştir.

Karbon nanotüpler tarafından TiO<sub>2</sub>' nin fotoaktivitesinin artırılmasında belirleyici tek faktör absorpsiyon değeri değildir. Karbon nanotüpler, oda sıcaklığında elektronları neredeyse hiçbir dirençle karşılaşmadan iletebilen nano silindir yapılı karbon kökenli ideal moleküllerdir. Bu kabul, elektronların atomlardan herhangi bir saçılma veya kusur olmaksızın yapı içerisinde serbestçe hareket ettiği balistik taşıma olarak bilinmektedir (Charlier, 2002; Li ve diğ, 2001). UV ışınımıyla serbest hale gelen elektronlar iletim bandına göç ederler ve ardından TiO<sub>2</sub>' ye bağlı karbon nanotüplere geçiş yaparlar. Böylelikle TiO<sub>2</sub> işleminin kuantum verimini azaltan yüksek orandaki e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftinin rekombinasyonu azaltılır (Kamil ve diğ, 2018; Kapilashrami ve diğ, 2014; Yu ve diğ, 2005). Bu nedenle yansıma değerinin küçük olması içerideki balistik taşımanın güçlü olduğunu göstermektedir. Çizelge 8' de görülmekte olan görünür bölge ve solar bölge özelindeki optik yansıma değerlerinin grafiği (Şekil 4.15) çizilmiştir. Buna göre görünür bölgede % 0.025 ve % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranına sahip film kaplamalar saf TiO<sub>2</sub> film kaplamaya yakın yansıma değerleri gösterirken % 0.1 - % 0.2 - % 0.3 - % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranına sahip ince film kaplamalar saf TiO<sub>2</sub> film kaplamanın altında yansıma değeri göstermiştir. Solar bölgede de elde edilen yansıma değerleri görünür bölge ile paralellik göstermiştir.



**Şekil 4.15:** Saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin 300-1000 nm dalga boyu aralığı yansımada (%) grafiği.

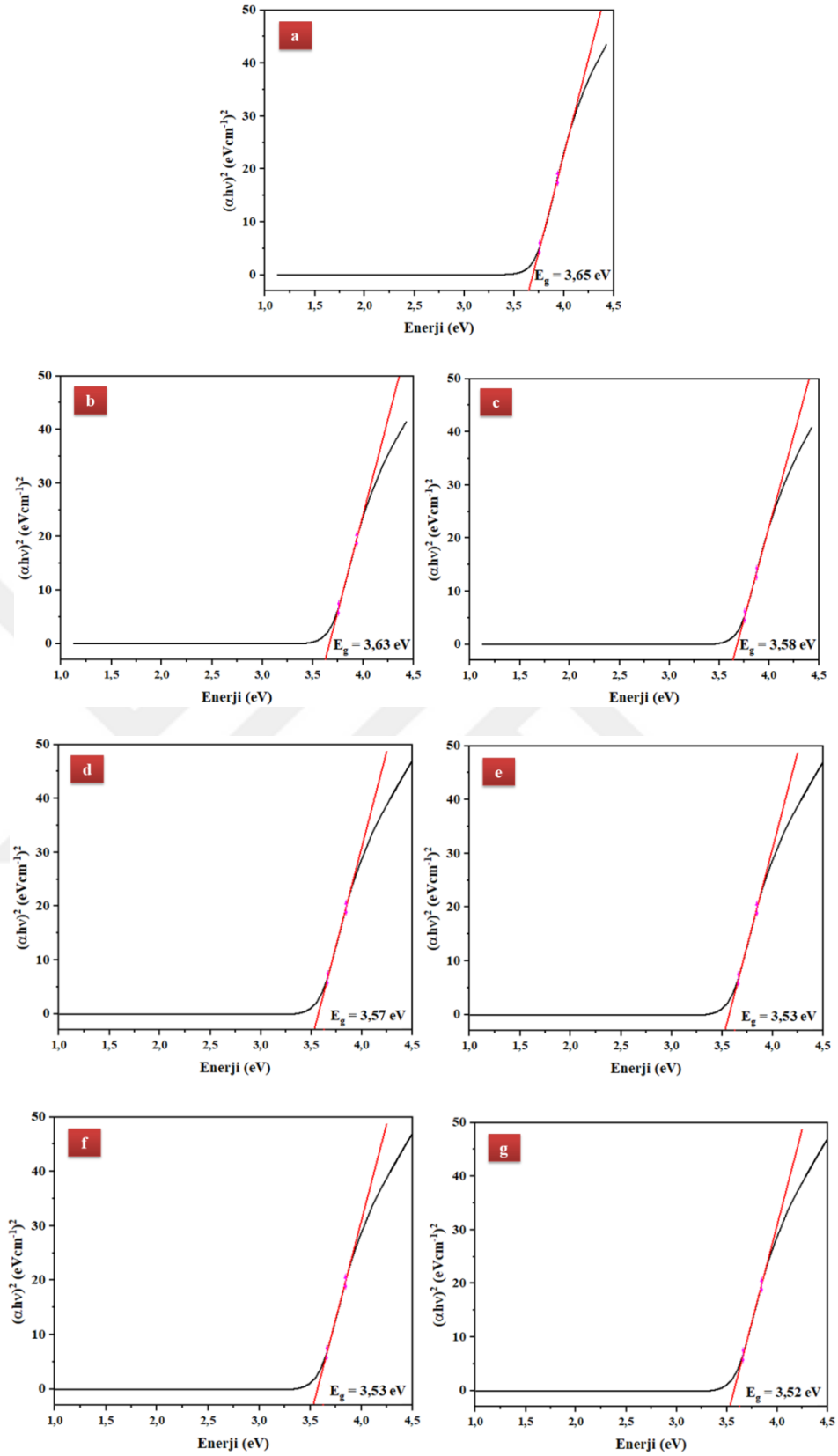
Katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> film kaplamaların özellikle UV bölgede yansıma değerlerinin azalması, foton absorpsiyonunda artış olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak Çizelge 8' de görüldüğü gibi görünür bölgede de yansıma değerlerinde düşüş olduğu gözlenmektedir.

Saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> film kaplamaların yasak bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ) optik absorpsiyon grafikleri kullanılarak denklem 4.4 göre Tauc yöntemi ile belirlenmiştir. Optik absorpsiyona karşı foton enerjisinin Tauc grafiği çizilerek (Şekil 4.16) elde edilen geçirgenlik eğrilerinin doğrusal kısmının ekstrapolasyonu ile doğrudan (direct) geçiş için yasak bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ) hesaplanmıştır (Ben Naceur ve diğ, 2012; Haryński ve diğ, 2022; Klein ve diğ, 2023).

$$(\alpha h\nu)^m = A (h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

( $\alpha$ : Absorpsiyon katsayısı,  $h\nu$ : Foton enerjisi,  $m$ : Doğrudan (2) veya dolaylı (1/2) geçiş sabiti / Tauc üssü,  $A$ : Orantısal sabit,  $E_g$ : Yasak bant aralığı enerjisi.)

Tauc yöntemine göre SLS cam alttaş üzerine kaplanan TiO<sub>2</sub> filmlerin yasak bant aralığı enerjisi ÇKKNT-ag. %32G katkısı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir.



**Şekil 4.16 :** (a) Saf  $\text{TiO}_2$  (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ğ.%32G/ $\text{TiO}_2$  film kaplamaların  $E_g$  değerlerinin Tauc grafiği yardımıyla hesaplanması.

**Çizelge 8 :** Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> film kaplamaların ortalama optik geçirgenlik değerleri (% TV: Görünür, % TE: Solar, % TUV: UV bölgede ışık geçirgenliği; % RV: Görünür, % RE: Solar bölgedeki yansımaya değeridir. 10 ölçümün standart sapması: UV/Vis: ≤ 0,002 nm).

Numuneler	% T <sub>V</sub>	% T <sub>E</sub>	% T <sub>UV</sub>	% R <sub>V</sub>	% R <sub>E</sub>
Saf TiO <sub>2</sub>	77.88	79.20	43.02	19.45	17.20
% 0.025 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	78.41	79.82	40.19	19.37	17.03
% 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	80.38	80.70	40.82	19.48	17.31
% 0.1 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	80.81	81.15	41.38	18.16	16.20
% 0.2 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	80.77	81.25	43.69	17.51	15.67
% 0.3 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	80.53	81.45	49.69	18.14	16.08
% 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	80.41	81.19	52.20	17.36	15.38

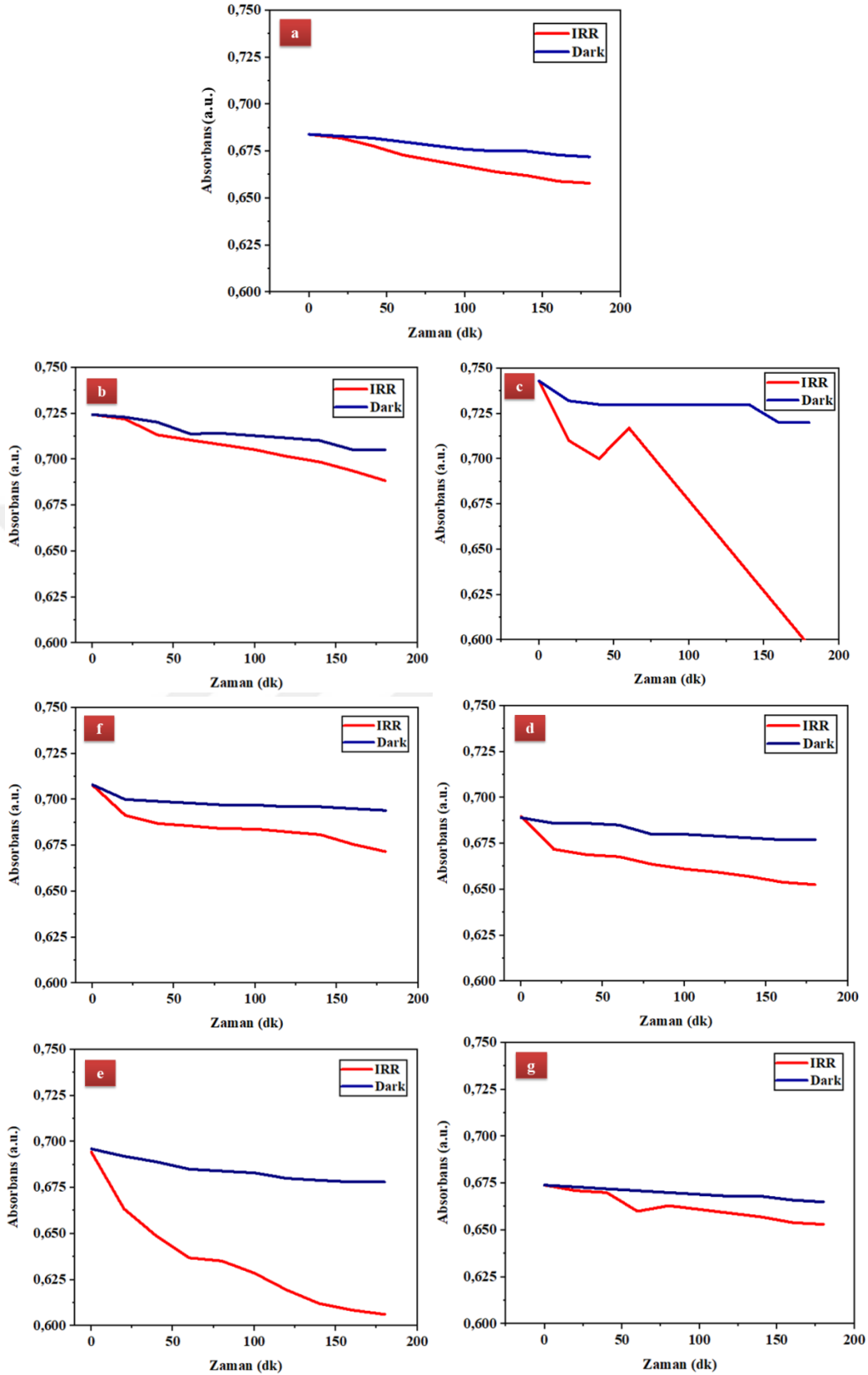
#### 4.10 Fotokatalitik Aktivite Analizi

ISO 10678:2010 standardı doğrultusunda fotokatalitik aktivesi ölçülen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> film kaplamalar, öncelikle 24 saat UV ışınımına maruz bırakıldıktan sonra karanlık ortamda 12 saat boyunca 20 µM' lik MB içeren koşullandırma çözeltisi ile temas ettirilmiştir. Bunun amacı, MB' nin farklı etkenlerle bozunup bozunmadığını gözlemlemektir. Ardından koşullandırma çözeltisinin absorbens değeri spektrofotometre ile ölçülmüştür. Koşullandırma çözeltisinin molar konsantrasyonu, ≥10±0,5 µmol/lit değerini sağlayınca, koşullandırma çözeltisi silindir yapıdan boşaltılarak yerine 10±0,5 µmol/lit' lik konsantrasyona sahip test çözeltisi ilave edilmiştir. Belli aralıklarla test çözeltisinden alınan örneklerin spektrofotometre yardımıyla absorbens-zaman grafiği çizilmiştir. Her iki test çözeltisinin absorbens-zaman grafiği lineer duruma ulaştığında numunelerden biri UV kabineye diğeri karanlık ortama alınarak test başlatılmıştır. Testin başlamasıyla beraber 20 dk' lık aralıklarla ( $t_3, t_4, t_5, \dots$ ) test çözeltilerinden alınan örneklerin UV-vis spektrofotometre aracılığıyla absorbens değerleri kaydedilmiştir.

ISO 10678:2010 standartına göre, fotonik verimin azalmaya başladığı andan itibaren kaydedilen absorbens değerleri dikkate alınmamaktadır. Fotonik verim ise dikkate alınan değerlerin aritmetik ortalamasıyla belirlenmektedir (Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation, 2010). Bu bağlamda Çizelge 9' de verilmekte olan değerlerden, fotonik verimin azalmaya başladığı andan itibaren elde edilen veriler hesaba dahil edilmemiştir. ISO 10678:2010 standardına göre fotonik verim eşiği ≥ % 0.01 kabul edilmektedir. Bu

kabule göre sulu ortamda saf TiO<sub>2</sub> kaplama ve % 0.05, % 0.1 - % 0.2 - % 0.3 - % 0.4 katkı oranına sahip ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> kaplamalar fotonik verim eşiğini geçmiştir (Çizelge 10). Saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> kaplamalar, karanlık ortamda (UV ışınımı olmadan) da MB' yi bozundurmaya devam etmiştir. Bu durumun koşullandırma öncesi numunelerin 48 saat boyunca UV ışınımına maruz bırakılarak enerji stoklaması olarak düşünülmektedir. Özellikle saf TiO<sub>2</sub> film kaplı numune, UV ışınımı altında depoladığı enerjiyi karanlık ortamda nispeten daha kısa sürede boşaltmıştır. ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> kaplamalar saf TiO<sub>2</sub> kaplamalarla kıyaslandığında karanlık ortamda MB' yi bozundurmada daha yavaş performans göstermiştir (Şekil 4.17).

Karbon bazlı katkı maddelerinin UV ortamında absorpsiyon kapasitesinin ve dolayısıyla elektron şarj kapasitesinin artmasına, karbon atomlarının  $\pi$  bantları (2pz), serbest elektron bulutundaki plazmon rezonanslarının 310 - 155 nm (4.0 - 8.0 eV) dalga boyunda UV ışığını absorblaması sebep olmaktadır (Rance ve diğ, 2010; Wang ve diğ, 2014). Ayrıca ÇKKNT' ler, geniş spesifik yüzey alanları, içi boş ve katmanlı yapıları nedeniyle MB için TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü üzerinde daha güçlü absorpsiyona sebep olmaktadır. Literatürde ÇKKNT ve G' nin hiyerarşik yapısının, yüksek elektrik iletkenliği ve yüksek elektron depolama kapasitesi sağladığı bildirilmiştir. Bu hiyerarşik yapının elektron transfer istasyonu gibi davranabileceği öne sürülmüştür. Buna ek olarak ÇKKNT ve G, TiO<sub>2</sub>' nin yüzey alanını genişleterek redoks reaksiyonlarının gerçekleşeceği aktif bölge alanını artırmış (Lu ve diğ, 2016; Jian Zhang ve diğ, 2013), elektron-boşluk rekombinasyonunu geciktirmiştir (Gao ve diğ, 2008; Güler ve Güler, 2017). Tüm bu nedenler, suyu saflaştırmak amacıyla MB gibi organik boyaların bozunması için ÇKKNT ve G katkılı TiO<sub>2</sub>' ye kullanım olanağı sağlamaktadır.



**Şekil 4.17 :** (a) Saf TiO<sub>2</sub> (b) % 0.025 (c) % 0.05 (d) % 0.1 (e) % 0.2 (f) % 0.3 (g) % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamaların UV ışınımı (IRR) ve karanlık ortamda (Karanlık) absorbans değerleri (Absorbans - UV ve karanlık ortamdan alınan test çözeltisinin zaman grafiği doğrusal hale gelir ve t=0 olarak gösterilir).

**Çizelge 9** : Beer-Lambert denkleminde göre MB bozunması ( $P_{MB}$ ) ve ortalama fotonik verimlilik ( $\zeta_{MB}$ ) değerleri ( $E_p$ : 0.110 mol/m<sup>2</sup>h;  $\lambda$ : 664±5 nm;  $E$ : 2.5± 0.13 W/m<sup>2</sup>).

Süre (dk)	Saf TiO <sub>2</sub>		% 0.025 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.05 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	
	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$
0	-	-	-	-	-	-
20	2.073x10 <sup>-6</sup>	0.002	2.827x10 <sup>-6</sup>	0.003	4.222x10 <sup>-5</sup>	0.038
40	1.112x10 <sup>-5</sup>	0.010	4.335x10 <sup>-6</sup>	0.004	7.916x10 <sup>-6</sup>	0.007
60	-6.59x10 <sup>-6</sup>	-0.006	6.220x10 <sup>-6</sup>	0.006	4.712x10 <sup>-6</sup>	0.004
80	5.278x10 <sup>-6</sup>	0.005	3.770x10 <sup>-6</sup>	0.003	5.277x10 <sup>-6</sup>	0.005
100	2.639x10 <sup>-6</sup>	0.002	5.654x10 <sup>-7</sup>	0.001	1.508x10 <sup>-6</sup>	0.001
120	4.712x10 <sup>-6</sup>	0.004	3.204x10 <sup>-6</sup>	0.003	6.031x10 <sup>-6</sup>	0.005
140	3.016x10 <sup>-6</sup>	0.003	2.261x10 <sup>-6</sup>	0.002	-2.262x10 <sup>-6</sup>	-0.002
160	-3.770x10 <sup>-7</sup>	0.000	2.827x10 <sup>-6</sup>	0.003	8.859x10 <sup>-6</sup>	0.008
180	9.990x10 <sup>-6</sup>	0.009	2.073x10 <sup>-6</sup>	0.002	2.827x10 <sup>-6</sup>	0.003
Ortalama $\zeta_{MB}$ (%)	0.010		0.004		0.011	

**Çizelge 9 (devam):** Beer-Lambert denkleminde göre MB bozunması ( $P_{MB}$ ) ve ortalama fotonik verimlilik ( $\zeta_{MB}$ ) değerleri ( $E_p$ : 0.110 mol/m<sup>2</sup>h;  $\lambda$ : 664±5 nm;  $E$ : 2.5± 0.13 W/m<sup>2</sup>).

Süre (dk)	% 0.1 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.2 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.3 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.4 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	
	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$	$P_{MB}$	$\zeta_{MB}$
0	-	-	-	-	-	-	-	-
20	2.751x10 <sup>-5</sup>	0.025	3.204x10 <sup>-5</sup>	0.029	1.621x10 <sup>-5</sup>	0.015	3.770x10 <sup>-6</sup>	0.003
40	4.523x10 <sup>-6</sup>	0.004	2.940x10 <sup>-5</sup>	0.027	6.409x10 <sup>-6</sup>	0.006	3.770x10 <sup>-6</sup>	0.003
60	3.769x10 <sup>-7</sup>	0.000	4.147x10 <sup>-6</sup>	0.004	3.770x10 <sup>-7</sup>	0.000	7.540x10 <sup>-6</sup>	0.007
80	9.424x10 <sup>-7</sup>	-0.001	9.424x10 <sup>-7</sup>	0.001	3.960x10 <sup>-6</sup>	0.004	1.320x10 <sup>-5</sup>	0.012
100	4.900x10 <sup>-6</sup>	0.004	5.655x10 <sup>-7</sup>	0.001	2.450x10 <sup>-6</sup>	-0.002	-3.770x10 <sup>-6</sup>	-0.003
120	5.654x10 <sup>-7</sup>	0.001	3.016x10 <sup>-6</sup>	0.003	2.073x10 <sup>-6</sup>	0.002	1.131x10 <sup>-5</sup>	0.010
140	2.638x10 <sup>-6</sup>	0.002	9.424x10 <sup>-7</sup>	-0.001	1.885x10 <sup>-6</sup>	0.002	-7.540x10 <sup>-6</sup>	-0.007
160	4.523x10 <sup>-6</sup>	0.004	3.960x10 <sup>-6</sup>	0.004	7.351x10 <sup>-6</sup>	0.007	5.655x10 <sup>-6</sup>	0.005
180	2.262x10 <sup>-6</sup>	0.002	1.131x10 <sup>-6</sup>	0.001	8.482x10 <sup>-6</sup>	0.008	3.770x10 <sup>-6</sup>	0.003
Ortalama $\zeta_{MB}$ (%)	0.020		0.030		0.010		0.010	

**Çizelge 10 :** UV ışınması altında (irr) ve karanlık ortamda (dark) UV-Vis spektrofotometresi ile 20 dakika aralıklarla ölçülen absorbans miktarları.

Süre (dk)	Saf TiO <sub>2</sub>		% 0.025 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.05 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	
	Aλ,irr	Aλ,dark	Aλ,irr	Aλ,dark	Aλ,irr	Aλ,dark
0	0.724	0.724	0.584	0.584	0.743	0.743
20	0.722	0.723	0.582	0.583	0.710	0.732
40	0.713	0.720	0.578	0.582	0.700	0.730
60	0.711	0.714	0.573	0.580	0.717	0.730
80	0.708	0.714	0.570	0.578	0.697	0.730
100	0.705	0.713	0.567	0.576	0.677	0.730
120	0.702	0.712	0.564	0.575	0.657	0.730
140	0.699	0.710	0.562	0.575	0.637	0.730
160	0.694	0.705	0.559	0.573	0.617	0.720
180	0.688	0.705	0.558	0.572	0.597	0.720
Fark	0.036	0.019	0.026	0.012	0.070	0.023

**Çizelge 10 (devam):** UV ışınması altında ve karanlık ortamda UV-Vis spektrofotometresi ile 20 dakika aralıklarla ölçülen absorbans miktarları.

Süre (dk)	% 0.1 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.2 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.3 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>		% 0.4 ÇKKNT- ağ.%32G/TiO <sub>2</sub>	
	Aλ,irr	Aλ,dark	Aλ,irr	Aλ,dark	Aλ,irr	Aλ,dark	Aλ,irr	Aλ,dark
0	0.689	0.689	0.694	0.696	0.708	0.708	0.674	0.674
20	0.672	0.686	0.664	0.692	0.691	0.700	0.671	0.673
40	0.669	0.686	0.649	0.689	0.687	0.699	0.67	0.672
60	0.668	0.685	0.637	0.685	0.686	0.698	0.66	0.671
80	0.664	0.680	0.635	0.684	0.684	0.697	0.663	0.670
100	0.661	0.680	0.629	0.683	0.684	0.697	0.661	0.669
120	0.659	0.679	0.619	0.680	0.682	0.696	0.659	0.668
140	0.657	0.678	0.612	0.679	0.681	0.696	0.657	0.668
160	0.654	0.677	0.609	0.678	0.676	0.695	0.654	0.666
180	0.653	0.677	0.606	0.678	0.672	0.694	0.653	0.665
Fark	0.036	0.012	0.088	0.018	0.036	0.014	0.021	0.009

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasını oluşturan SLS cam alttaşlar üzerine sol-jel yöntemiyle kaplanan saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin kristalografik, morfolojik, fotokatalitik, optik ve yüzey özellikleri üzerine yapılan araştırmalardan elde edilmiş sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- SLS cam alttaş ile TiO<sub>2</sub> bazlı kaplamaların arasında bariyer tabaka oluşturması amacıyla kaplanan SiO<sub>2</sub> bariyer film alkali göçünü engelleyerek anataz fazının oluşması sağlanmıştır.
- Hem saf TiO<sub>2</sub> filmlerde hem de farklı katkı oranlarına sahip ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> filmlerde anataz fazının varlığı hem XRD yöntemiyle hem de Raman analiziyle tespit edilmiştir. Aynı şekilde TEM analiziyle de anataz fazının varlığı tespit edilmiş, düzlemler arası mesafe 0.352 nm olarak hesaplanmıştır.
- Grafen tabakalarının arasına boşluk oluşturucu bir malzeme misyonu ile yerleştirilmiş olan ÇKKNT'lerin oluşturduğu hiyerarşik yapı sayesinde ÇKKNT-ağ.%32G yüzey aktif madde kullanmadan sonikasyon yöntemi ile TiO<sub>2</sub>'ye katkılandırılmıştır. Sonikasyon yöntemi ile elde edilen enerjinin ÇKKNT ve G' nin bağlanma enerjisinden büyük, ÇKKNT'lerin morfolojisini korumak için gerekli olan kırılma direncinden de küçük olması sağlanmıştır. Böylelikle elde edilen kayma enerjisi ile aynı elektron yükünü taşıyan karbon esaslı ÇKKNT ve G' nin oluşturacağı van der Waals etkileşiminin önüne geçilerek ve oluşabilecek aglomerasyon engellenmiştir. ÇKKNT-ağ.%32G katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> sollarının hem kaplama esnasında çözelti haznesinde çökmemesi hem de xerojellerin herhangi bir ayrışma göstermeden katkı matris bütünselliğini koruyarak kuruması da sonikasyon yönteminin kendisinden beklenen performansı sağladığını görsel anlamda kanıtlamıştır. ÇKKNT-ağ.%32G katkısına dair literatürde yapılan incelemelere göre benzerine rastlanmamış olan bu sonuç, mevcut çalışmaya oldukça özgün olma niteliği kazandırmıştır.

- ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> filmlerin yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri, homojen partikül dağılımını ispatlamıştır.
- XPS analizlerinde ise 281.0 eV' de bandında Ti-C bağına karşılık gelen hiçbir pikin görülmemesi ÇKKNT' lerin yüzeyinde TiC' nin oluşmadığını düşündürmektedir. Yine C1s ve O1s eğrileri ise TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının ÇKKNT ve G' ler ile yakın olarak temas ettiğini ve oluşturdukları reaksiyonda Ti-O-C bağının mevcut olduğunu göstermiştir.
- Raman analizine göre, ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> numunelerde ÇKKNT ve G' nin varlığına işaret eden karakteristik iki aktif raman modu olan D (~1347 cm<sup>-1</sup>) ve G (~1590 cm<sup>-1</sup>) bantları gözlemlenmiştir. Katkı oranı arttıkça bu bantların belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir.
- BET analizinde, ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> sollarının kurutulmasıyla elde edilen xerojellerin yüzey alanının katkı oranı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.
- Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin AFM görüntüleri ve yüzey derinlik profilleri incelendiğinde, ÇKKNT-ağ.%32G katkısının bir boşluk doldurucu gibi davranarak saf TiO<sub>2</sub>' nin yüzeyindeki pürüzlülüğü azalttığı görülmüştür. AFM analizinden elde edilen bu sonuçlar temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla uyumluluk göstermiştir.
- Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre kaplanmış tüm yüzeylerin kaplanmamış SLS cam alttaş yüzeyine göre hem gün ışığında hem de UV ışımından sonar hidrofilik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. UV ışınması sonrası temas açısının değişmesi titanyum dioksinin yüzeyindeki oksijen kusurlarına atfedilmektedir.
- UV-vis ışık spektrofotometresinden elde edilen sonuçlara göre görünür bölgede neredeyse tüm katkı oranlarındaki geçirgenlik değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin geçirgenlik değerinin nispeten üzerinde çıkmıştır. UV bölgede ise % 0.025, % 0.05, % 0.1 katkı oranlarında geçirgenlik değerleri saf TiO<sub>2</sub> değerinin altında kalırken % 0.2, % 0.3 ve % 0.4 katkı oranlarında saf TiO<sub>2</sub> değerinin üstüne çıkmıştır. UV bölgesinde ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranı arttıkça absorpsiyon değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin nispeten üzerinde çıkmıştır. Görünür bölgede ise ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub>' lerin absorpsiyon değeri saf TiO<sub>2</sub>' nin altında kalmıştır. Görünür bölgede % 0.025 ve % 0.05 ÇKKNT-ağ.%32G katkı oranına sahip filmler saf TiO<sub>2</sub> filmlere yakın yansımaya değerleri gösterirken % 0.1 - % 0.2 - % 0.3 - % 0.4 ÇKKNT-ağ.%32G

katkı oranına sahip ince filmler saf TiO<sub>2</sub> film kaplamanın altında yansıma değeri göstermiştir. Solar bölgede de elde edilen yansıma değerleri görünür bölge ile paralellik göstermiştir.

- Optik sonuçlara göre; ÇKKNT-ağ.%32G katkısının kaplamanın estetik görüntülerini önemli ölçüde değiştirmedeği gözlemlenmiştir.
- Optik analiz verilerinden elde edilen Tauc grafiklerine göre hem doğrudan hem de dolaylı geçiş için yasak bant aralığı enerjisinin ( $E_g$ ) katkı oranı arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir.
- Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin fotokatalitik aktivite araştırmalarında ise ISO 10678:2010 standartı kullanılarak metilen mavisinin (MB) degradasyonu üzerinden tespitlerde bulunulmuştur. Buna göre sulu ortamda saf TiO<sub>2</sub> film kaplama ve % 0.05, % 0.1 - % 0.2 - % 0.3 - % 0.4 katkı oranına sahip ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplamalar  $\geq$  % 0.01 değeri ile ISO 10678:2010 standartının belirlediği fotonik verim eşliğini geçmiştir. Buna ek olarak, saf TiO<sub>2</sub> film kaplı numune, UV ışınımı altında depoladığı enerjiyi karanlık ortamda ÇKKNT-ağ.%32G katkılı numunelere göre daha hızlı boşaltmıştır. ÇKKNT-ağ.%32G/TiO<sub>2</sub> film kaplı numuneler ise yapılarındaki karbon atomlarından dolayı karanlık ortamda depolanan enerjiyi yeterince aktif hale getirememiştir. Böylece meydana gelen redoks reaksiyonlarının yavaşladığı düşünülmektedir.

Tez çalışmasına ek olarak sunulan öneriler aşağıda sıralanmaktadır.

- ÇKKNT-ağ.%32G katkısının üreteceği kusurların (oksijen boşlukları) TiO<sub>2</sub> yarıiletkenin dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi iki veya dört nokta testi ile incelenebilir. Buna ek olarak, TiO<sub>2</sub> fazları ile dielektrik direnç ilişkisi araştırılabilir.
- Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin tribolojik çalışmaları gerçekleştirilebilir.
- Saf ve ÇKKNT-ağ.%32G katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin sertleştirilmesi lazer sinterleme ile gerçekleştirilebilir. Literatürde lazer sinterlemenin sol-jel filmleri sertleştirmedeki başarısına vurgu yapılırken, grafen ve KNT'lerin oksidasyonunu önlediği belirtilmektedir (Castro ve diğ. 2008).

## KAYNAKLAR

- Abbas, N., Shao, G. N., Haider, M. S., Imran, S. M., Park, S. S., Jeon, S.-J. ve Kim, H. T. (2016). Inexpensive sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> hybrids for high performance antibacterial materials. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 780–788.
- Abe, R., Sayama, K. ve Arakawa, H. (2003). Significant effect of iodide addition on water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Pt-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst: suppression of backward reaction. *Chemical Physics Letters*, 371(3–4), 360–364.
- Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S. ve Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174–199. doi:10.3934/matricsci.2019.2.174
- Adhikari, K. R. (2014). Electrical Conductivity: Classical Electron and Quantum Mechanical Approaches. *Himalayan Physics*, 5, 31–35.
- Aegerter, M. A., Mehrota, R. C., Oehme, I., Reissfeld, R., Sakka, S., Wolfbeis, O., ... Sakka, S. (1996). Sol-gel coating films for optical and electronic application. *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, 1–49.
- Ai, L. ve Jiang, J. (2012). Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chemical Engineering Journal*, 192, 156–163.
- Akhavan, O., Abdollahad, M., Abdi, Y. ve Mohajerzadeh, S. (2009). Synthesis of titania/carbon nanotube heterojunction arrays for photoinactivation of E. coli in visible light irradiation. *Carbon*, 47(14), 3280–3287.
- Alaf, M., Toçoğlu, U. ve Akbulut, H. (2018). Li-O<sub>2</sub> Piller için  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Grafen/KNT Nanokompozit Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu. *ACADEMIC PLATFORM-JOURNAL OF ENGINEERING AND SCIENCE*, 6(1), 49–55.
- Ali, H. M. (Ed.). (2022). Titanium Dioxide. Rijeka: IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.94670
- An, G., Ma, W., Sun, Z., Liu, Z., Han, B., Miao, S., ... Ding, K. (2007). Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation. *carbon*, 45(9), 1795–1801.
- Anandan, S., Narasinga Rao, T., Sathish, M., Rangappa, D., Honma, I. ve Miyauchi, M. (2013). Superhydrophilic graphene-loaded TiO<sub>2</sub> thin film for self-cleaning applications. *ACS applied materials & interfaces*, 5(1), 207–212.
- Anke, M. ve Seifert, M. (2004). Titanium. *Elements and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, 1125–1140.
- Anpo, M., Shima, T., Kodama, S., Kubokawa, Y. J. (1987). Photocatalytic

- hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 4305–4310.
- Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O. ve Cho, M. H. (2015). Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@ m-TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 162–170.
- Aqel, A., Abou El-Nour, K. M. M., Ammar, R. A. A. ve Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 1–23.
- Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W. ve Freeman, A. J. (2000). Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 61(11), 7459.
- Asahi, Ryoji, Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ve Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528), 269–271.
- Askeland, D. R., Phulé, P. P., Wright, W. J. ve Bhattacharya, D. K. (2003). The science and engineering of materials.
- Atherton, S. J. ve Harriman, A. (1993). Photochemistry of intercalated methylene blue: photoinduced hydrogen atom abstraction from guanine and adenine. *Journal of the American Chemical Society*, 115(5), 1816–1822.
- Aurobind, S. V, Amirthalingam, K. P. ve Gomathi, H. (2006). Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. *Advances in colloid and interface science*, 121(1–3), 1–7.
- Bach, H. ve Schroeder, H. (1968). Kristallstruktur und optische eigenschaften von dünnen organogenen titanoxyd-schichten auf glasunterlagen. *Thin Solid Films*, 1(4), 255–276.
- Balek, V., Li, D., Šubrt, J., Večerníková, E., Hishita, S., Mitsuhashi, T. ve Haneda, H. (2007). Characterization of nitrogen and fluorine co-doped titania photocatalyst: effect of temperature on microstructure and surface activity properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5–6), 770–774.
- Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V ve Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International journal of hydrogen energy*, 45(13), 7764–7778.
- Baur, W. H. (1961). Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, 14(3), 214–216.
- Bellamkonda, S., Thangavel, N., Hafeez, H. Y., Neppolian, B. ve Rao, G. R. (2019). Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene-TiO<sub>2</sub> nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting. *Catalysis Today*, 321, 120–127.
- Ben Naceur, J., Gaidi, M., Bousbih, F., Mechiakh, R. ve Chtourou, R. (2012). Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel technique. *Current Applied Physics*, 12(2), 422–428. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.041>
- Bergin, S. D., Nicolosi, V., Cathcart, H., Lotya, M., Rickard, D., Sun, Z., ...

- Coleman, J. N. (2008). Large populations of individual nanotubes in surfactant-based dispersions without the need for ultracentrifugation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4), 972–977.
- Besov, A. S., Vorontsov, A. V ve Parmon, V. N. (2009). Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO<sub>2</sub> aerosol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), 602–612.
- Betancourt-Buitrago, L. A., Ossa-Echeverry, O. E., Rodriguez-Vallejo, J. C., Barraza, J. M., Marriaga, N. ve Machuca-Martínez, F. (2019). Anoxic photocatalytic treatment of synthetic mining wastewater using TiO<sub>2</sub> and scavengers for complexed cyanide recovery. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18, 853–862.
- Bhanvase, B. A., Shende, T. P. ve Sonawane, S. H. (2017). A review on graphene–TiO<sub>2</sub> and doped graphene–TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment. *Environmental Technology Reviews*, 6(1), 1–14.
- Bhushan, B. ve Gupta, B. K. (1991). Handbook of tribology: materials, coatings, and surface treatments.
- Biggar, G. M. ve O'hara, M. J. (1969). A comparison of gel and glass starting materials for phase equilibrium studies. *Mineralogical Magazine*, 37(286), 198–205.
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., ... Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1–21.
- Boningari, T., Inturi, S. N. R., Suidan, M. ve Smirniotis, P. G. (2018). Novel one-step synthesis of sulfur doped-TiO<sub>2</sub> by flame spray pyrolysis for visible light photocatalytic degradation of acetaldehyde. *Chemical Engineering Journal*, 339, 249–258.
- Boutillier, S., Fourmentin, S. ve Laperche, B. (2021). History of titanium dioxide regulation as a food additive: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 1–17.
- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K. ve Wang, S. (2017). A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 310, 537–559. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>
- Braun, J. H., Baidins, A. ve Marganski, R. E. (1992). TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review. *Progress in organic coatings*, 20(2), 105–138.
- Brinker, C. J. ve Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- Brook, R. (1989). Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes. Edited by LC Klein. Noyes Publications, New Jersey, USA 1988. xxi, 407 pp., bound, US \$72.–ISBN 0-8155-1154-X. Wiley Online Library.
- Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C. S., Stout, J. ve Gole, J. L. (2003). Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nano letters*, 3(8), 1049–1051.
- Butt, H.-J., Cappella, B. ve Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic

- force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1), 1–152. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003
- Cao, Y., Yang, W., Zhang, W., Liu, G. ve Yue, P. (2004). Improved photocatalytic activity of Sn 4+ doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *New Journal of Chemistry*, 28(2), 218–222.
- Castro, M. R. S., Sam, E. D., Veith, M. ve Oliveira, P. W. (2008). Structure, wettability and photocatalytic activity of CO<sub>2</sub> laser sintered TiO<sub>2</sub>/multi-walled carbon nanotube coatings. *Nanotechnology*, 19(10), 105704.
- Cengiz, O. (2010). *Temas Açısı Ölçüm Cihazı Tasarımı*. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Çeşmeli, S. ve Biray Avcı, C. (2019). Application of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in cancer therapies. *Journal of drug targeting*, 27(7), 762–766.
- Chae, S.Y., Park, M.K., Lee, S.K., Kim, T.Y., Kim, S.K., Lee, W. . (2003). Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films. *Chemistry of Materials*, 15, 3326.
- Chandra, B., Bhattacharjee, J., Purewal, M., Son, Y.-W., Wu, Y., Huang, M., ... Neaton, J. B. (2009). Molecular-scale quantum dots from carbon nanotube heterojunctions. *Nano letters*, 9(4), 1544–1548.
- Charlier, J-C. (2002). Defects in carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 35(12), 1063–1069.
- Charlier, Jean-Christophe, Blase, X. ve Roche, S. (2007). Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of modern physics*, 79(2), 677.
- Chen, D., Wang, D., Ge, Q., Ping, G., Fan, M., Qin, L., ... Shu, K. (2015). Graphene-wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for high performance photocatalysis. *Thin Solid Films*, 574, 1–9.
- Chen, L., Qin, Y., Chen, G., Li, M., Cai, L., Qiu, Y., ... Lau, T.-C. (2019). A molecular noble metal-free system for efficient visible light-driven reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Dalton Transactions*, 48(26), 9596–9602.
- Chen, Xiao-qing, Yang, J. ve Zhang, J. (2004). Preparation and photocatalytic properties of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Central South University of Technology*, 11(2), 161–165.
- Chen, Xiaobo, Lou, Y., Dayal, S., Qiu, X., Krolicki, R., Burda, C., ... Becker, J. (2005). Doped semiconductor nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(9), 1408–1420.
- Chen, Xiaobo, Lou, Y., Samia, A. C. ve Burda, C. (2003). Coherency strain effects on the optical response of core/shell heteronanostructures. *Nano Letters*, 3(6), 799–803.
- Chen, Xiaobo ve Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891–2959.
- Childres, I., Jauregui, L., Park, W., Caoa, H. ve Chena, Y. P. (2013). Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Developments in Photon and Materials Research*, 403–418.

- Chilkuri, V. G., Evangelisti, S., Leininger, T. ve Monari, A. (2015). The electronic structure of short carbon nanotubes: the effects of correlation. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2015.
- Choi, H., Stathatos, E. ve Dionysiou, D. D. (2007). Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination*, 202(1–3), 199–206.
- Choi, Y., Umabayashi, T. ve Yoshikawa, M. (2004). Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of materials science*, 39(5), 1837–1839.
- Christie, A. B. ve Brathwaite, R. L. (1998). Mineral commodity report 16-titanium. *New Zealand mining*, 23, 15–25.
- Chu, J., Han, X., Yu, Z., Du, Y., Song, B. ve Xu, P. (2018). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production on CdS/Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary heterostructures. *ACS applied materials & interfaces*, 10(24), 20404–20411.
- Clapsaddle, B. J., Sprehn, D. W., Gash, A. E., Satcher Jr, J. H. ve Simpson, R. L. (2004). A versatile sol–gel synthesis route to metal–silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase. *Journal of non-crystalline solids*, 350, 173–181.
- Coelho, L. L., Hotza, D., Estrella, A. S., de Amorim, S. M., Puma, G. L. ve Moreira, R. de F. P. M. (2019). Modulating the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> (P25) with lanthanum and graphene oxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 372, 1–10.
- Collinson, M. M. (2002). Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(1), 31–39.
- Cong, Y., Li, X., Qin, Y., Dong, Z., Yuan, G., Cui, Z. ve Lai, X. (2011). Carbon-doped TiO<sub>2</sub> coating on multiwalled carbon nanotubes with higher visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1–2), 128–134.
- Coto, M., Divitini, G., Dey, A., Krishnamurthy, S., Ullah, N., Ducati, C. ve Kumar, R. V. (2017). Tuning the properties of a black TiO<sub>2</sub>-Ag visible light photocatalyst produced by a rapid one-pot chemical reduction. *Materials Today Chemistry*, 4, 142–149.
- Cozzoli, P. D., Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M. L. ve Agostiano, A. (2003). Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals in homogeneous organic solutions. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6–8), 707–713.
- Cromer, D. T. ve Herrington, K. (1955). The structures of anatase and rutile. *Journal of the American Chemical Society*, 77(18), 4708–4709.
- Daghrir, R., Drogui, P. ve Robert, D. (2013). Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581–3599.
- Damasceno, J. P. V. ve Kubota, L. T. (2021). Colloidal chemistry as a guide to design intended dispersions of carbon nanomaterials. *Materials Today Chemistry*, 21. doi:10.1016/j.mtchem.2021.100526

- Dao, D. V., van den Bremt, M., Koeller, Z. ve Le, T. K. (2016). Effect of metal ion doping on the optical properties and the deactivation of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for application in sunscreens. *Powder Technology*, 288, 366–370.
- Davis, K. A. (1982). Titanium dioxide. *Journal of Chemical Education*, 59(2), 158.
- Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation. ISO 10678:2010 (2010). Geneva. <https://www.iso.org/standard/46019.html> adresinden erişildi.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5–8), 53–229.
- Dilsiz, N. ve Akovalı, G. (2002). Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres. *Materials Science and Engineering: A*, 332(1–2), 91–96.
- Dimitrakakis, G. K., Tyliaakis, E. ve Froudakis, G. E. (2008). Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. *Nano letters*, 8(10), 3166–3170.
- Dislich, H. (1971). New routes to multicomponent oxide glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 10(6), 363–370.
- Dislich, H. (1985). Sol-Gel 1984→ 2004 (?). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1–3), 599–612.
- Dislich, H. ve Hinz, P. (1982). History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 11–16.
- Dong, X., Ma, Y., Zhu, G., Huang, Y., Wang, J., Chan-Park, M. B., ... Chen, P. (2012). Synthesis of graphene–carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 17044–17048.
- Dorcheh, A. S. ve Abbasi, M. H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of materials processing technology*, 199(1–3), 10–26.
- Egerton, T. A., Kosa, S. A. M. ve Christensen, P. A. (2006). Photoelectrocatalytic disinfection of E. coli suspensions by iron doped TiO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(3), 398–406.
- Endo, M., Hayashi, T., Ahm Kim, Y., Terrones, M. ve Dresselhaus, M. S. (2004). Applications of carbon nanotubes in the twenty–first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1823), 2223–2238.
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. ve Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29.
- Fan, Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., ... Wei, F. (2010). A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. *Advanced materials*, 22(33), 3723–3728.
- Frank, S. N. ve Bard, A. J. (1975). Semiconductor electrodes. II. Electrochemistry at

- n-type titanium dioxide electrodes in acetonitrile solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 97(26), 7427–7433. doi:10.1021/ja00859a007
- Fricke, J. ve Emmerling, A. (1998). Aerogels—recent progress in production techniques and novel applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 299–303.
- Fu, X., Zeltner, W. A. ve Anderson, M. A. (1997). Applications in photocatalytic purification of air. *studies in surface science and catalysis* içinde (C. 103, ss. 445–461). Elsevier.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, (238), 37–38. doi:https://doi.org/10.1038/238037a0
- Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T. (1999). *TiO<sub>2</sub> photocatalysis : fundamentals and applications*. TA - TT - (1. ed.). Tokyo SE - 176 Seiten Illustrationen, Diagramme: Bkc Tokyo. doi:LK - https://worldcat.org/title/248580986
- Fujishima, A. ve Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37–38.
- Fujishima, A. ve Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5–6), 750–760.
- Fujishima, A., Zhang, X. ve Tryk, D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports*, 63(12), 515–582.
- Fujishima, F. (1999). TiO<sub>2</sub> photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in cleaning technology*, 14–21.
- Ganguly, P., Harb, M., Cao, Z., Cavallo, L., Breen, A., Dervin, S., ... Pillai, S. C. (2019). 2D nanomaterials for photocatalytic hydrogen production. *ACS Energy Lett* 4: 1687–1709.
- Gao, B., Chen, G. Z. ve Puma, G. L. (2009). Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO<sub>2</sub>) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), 503–509.
- Gao, B., Peng, C., Chen, G. Z. ve Puma, G. L. (2008). Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO<sub>2</sub>) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1–2), 17–23.
- Gedanken, A. (2004). Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics sonochemistry*, 11(2), 47–55.
- Ghodsi, F. E. (1999). CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) ince filmlerinin oluşturulması, optik yapısal ve bazı elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi.
- Gliemeroth, H. S. G. (1971). Method for producing glass compositions.
- Goodeve, C. F. ve Kitchener, J. A. (1938). The mechanism of photosensitisation by solids. *Transactions of the Faraday Society*, 34, 902–908.
- Gopinath, K. P., Vo, D.-V. N., Gnana Prakash, D., Adithya Joseph, A., Viswanathan, S. ve Arun, J. (2021). Environmental applications of carbon-based materials: a

- review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 557–582.
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *nature*, 414(6861), 338–344.
- Griffin, J. ve O’Kane, M. (2023). Dip Coating: Practical Guide to Theory and Troubleshooting. <https://www.ossila.com/pages/dip-coating> adresinden erişildi.
- Gudarzi, M. M. ve Sharif, F. (2010). Characteristics of polymers that stabilize colloids for the production of graphene from graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1), 63–69. doi:10.1016/j.jcis.2010.05.064
- Güler, S. H. ve Güler, Ö. (2017). Karbon nanotüp katkılanmış TiO<sub>2</sub>’in elektriksel ve optik özellikleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 870–873.
- Günister, E. (2004). *Study On The Effect Of BDTDAI And DTABr Cationic Surfactants On The Particle Interactions In The Na-Activated Bentonite Water System By Using Rheological And Electrokinetic Methods*. İstanbul Technical University, Master Thesis.
- Gwyddion. (2023). Software, Open Source. *General Public License*. <http://gwyddion.net/> adresinden erişildi.
- Hamadian, M., Reisi-Vanani, A. ve Majedi, Ajj. (2010). Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: application to the degradation of methyl orange. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7, S52–S58.
- Hamilton, D. L. ve MacKenzie, W. S. (1960). Nepheline solid solution in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>–KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Journal of Petrology*, 1(1), 56–72.
- Hamilton, D. L. t ve Henderson, C. M. B. (1968). The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 36(282), 832–838.
- Harris, P. J. F. ve Harris, P. J. F. (2009). *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. Cambridge university press.
- Haryński, Ł., Olejnik, A., Grochowska, K. ve Siuzdak, K. (2022). A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*, 127, 112205. doi:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12).
- He, J., Du, Y., Bai, Y., An, J., Cai, X., Chen, Y., ... Feng, Q. (2019). Facile formation of anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Molecules*, 24(16), 2996.
- He, K., Chen, N., Wang, C., Wei, L. ve Chen, J. (2018). Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction. *Crystal Research and Technology*, 53(2), 1700157. doi:<https://doi.org/10.1002/crat.201700157>
- Hench, L. L. ve West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33–72.
- Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66(6–7), 185–297.
- Herrero-Latorre, C., Álvarez-Méndez, J., Barciela-García, J., García-Martín, S. ve

- Peña-Creciente, R. M. (2015). Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: a review. *Analytica chimica acta*, 853, 77–94.
- Herrmann, J.-M., Disdier, J. ve Pichat, P. (1984). Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. *Chemical Physics Letters*, 108(6), 618–622.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. ve Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69–96.
- Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S. ve Heisler, G. (1994). New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental science & technology*, 28(4), 670–674.
- Hoque, M. A. ve Guzman, M. I. (2018). Photocatalytic activity: Experimental features to report in heterogeneous photocatalysis. *Materials*, 11(10), 1990. doi:10.3390/ma11101990
- Horie, Y., David, D. A., Taya, M. ve Tone, S. (1996). Effects of Light Intensity and Titanium Dioxide Concentration on Photocatalytic Sterilization Rates of Microbial Cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(11), 3920–3926. doi:10.1021/ie960051y
- Hristu, R., Stanciu, S. G., Stanciu, G. A., Çapan, İ., Güner, B. ve Erdoğan, M. (2012). Influence of atomic force microscopy acquisition parameters on thin film roughness analysis. *Microscopy Research and Technique*, 75(7), 921–927. doi:https://doi.org/10.1002/jemt.22014
- Hsiang, H.-I. ve Lin, S.-C. (2004). Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO<sub>2</sub> gels. *Materials Science and Engineering: A*, 380(1–2), 67–72.
- Huang, L., Fu, W., Fu, X., Zong, B., Liu, H., Bala, H., ... Zhang, Z. (2017). Facile and large-scale preparation of N doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 209, 585–588.
- Huang, Y. Y. ve Terentjev, E. M. (2012). Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*, 4(1), 275–295. doi:10.3390/polym4010275
- Hunter, R. J. (2001). *Foundations of colloid science*. Oxford university press.
- Hutchings, I. ve Shipway, P. (2017). 7 - Surface engineering. I. Hutchings ve P. B. T.-T. (Second E. Shipway (Ed.), (ss. 237–281). Butterworth-Heinemann. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00007-6
- Ibañez, M. M. (2015). Development of osteoinductive Si-based coatings to improve dental implants' performance. Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea.
- Ibrahim, K. S. (2013). Carbon nanotubes? properties and applications: A review. *Carbon letters*, 14(3), 131–144.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56–58.

- Iijima, S. ve Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430), 603–605.
- Irie, H., Watanabe, Y. ve Hashimoto, K. (2003). Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters*, 32(8), 772–773.
- ISO. (2023). International Organization for Standardization. <https://www.iso.org/home.html> adresinden erişildi.
- ISO 2010:10678. (2010). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. *International Organization for Standardization*. <https://www.iso.org/standard/46019.html> adresinden erişildi.
- J.D.Wright, N. A. J. S. (2001). Sol-Gel Materials Chemistry and Applications., *CRC Press, OPA Overseas Publishers Association*.
- J.J. Ebelmen. (1842). Ueber einige verbindungen des urans. *Justus Liebigs Ann Chem*, 43, 286–31.
- J.J. Ebelmen. (1846). Untersuchungen über die verbindungen der borsäure und kieselsäure mit aether. *Justus Liebigs Ann Chem.*, 57, 319–55.
- Jiang, T., Zhang, L., Ji, M., Wang, Q., Zhao, Q., Fu, X. ve Yin, H. (2013). Carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye. *Particuology*, 11(6), 737–742.
- Jin, C., Liu, X., Tan, L., Cui, Z., Yang, X., Zheng, Y., ... Wu, S. (2018). Ag/AgBr-loaded mesoporous silica for rapid sterilization and promotion of wound healing. *Biomater. Sci.*, 6(7), 1735–1744. doi:10.1039/C8BM00353J
- John, E. (2001). An AZ Guide to the elements. *Oxford Univ. Press*, 539, 970–978.
- Jones, R. W. (1989). Fundamental principles of sol-gel technology. (*No Title*).
- Kamil, A. M., Mohammed, H. T., Balakit, A. A., Hussein, F. H., Bahnemann, D. W. ve El-Hiti, G. A. (2018). Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Carbon Nanotube/Titanium Dioxide Nanocomposites. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(1), 199–210. doi:10.1007/s13369-017-2861-z
- Kanofsky, J. R. (2016). Photosensitization. *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences* içinde . The Royal Society of Chemistry. doi:10.1039/9781782622208-00093
- Kapilashrami, M., Zhang, Y., Liu, Y.-S., Hagfeldt, A. ve Guo, J. (2014). Probing the optical property and electronic structure of TiO<sub>2</sub> nanomaterials for renewable energy applications. *Chemical reviews*, 114(19), 9662–9707.
- Karagülle, T. (2018). Raman Spektroskopisi. *Ankara Üniversitesi Açıkders*. <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=61075> adresinden erişildi.
- Kato, S. ve Mashio, F. (1956). Autooxidation by TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. *Abtr. Book Annu. Meet Chemical Society of Japan*, 223.
- Kaufmann, H. D. P. H. R. (1973). Process for the manufacture of multi component substances.
- Keleşoğlu, E. (2011). Sert Kaplamalar.

- Keshmiri, M., Troczynski, T. ve Mohseni, M. (2006). Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol-gel TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings. *Journal of hazardous materials*, 128(2–3), 130–137.
- Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z., Sana, L. ve Ahmed, M. (2013). Enhanced photocatalytic activity of graphene-TiO<sub>2</sub> composite under visible light irradiation. *Current Applied Physics*, 13(4), 659–663.
- Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. ve Ingler Jr, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. *science*, 297(5590), 2243–2245.
- Kim, S., Hwang, S.J., Choi, W. . (2005). Visible Light Active Platinum-Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 24260–24267.
- Kim, N. K., Kim, K., Payne, D. A. ve Upadhye, R. S. (1989). Fabrication of hollow silica aerogel spheres by a droplet generation method and sol-gel processing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(3), 1181–1184.
- Kim, S. H., Song, W., Jung, M. W., Kang, M., Kim, K., Chang, S., ... Myung, S. (2014). Carbon nanotube and graphene hybrid thin film for transparent electrodes and field effect transistors. *Advanced Materials*, 26(25), 4247–4252.
- Kim, S., Yoon, H., Kim, S.-O. ve Leem, J.-Y. (2013). Optical properties and electrical resistivity of boron-doped ZnO thin films grown by sol-gel dip-coating method. *Optical materials*, 35(12), 2418–2424.
- Kirk Othmer, O. (2021). *Encyclopedia of chemical technology*. WATCHER.
- Klein, J., Kampermann, L., Mockenhaupt, B., Behrens, M., Strunk, J. ve Bacher, G. (2023). Limitations of the Tauc Plot Method. *Advanced Functional Materials*, 33(47), 2304523. doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.202304523>
- Klosek, S. ve Raftery, D. (2001). Visible light driven V-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photooxidation of ethanol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(14), 2815–2819.
- Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Chrzanowski, W. ve Namieśnik, J. (2010). Sol-gel technique—a versatile tool for adsorbent preparation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40(3), 172–186.
- Klumpp, C., Kostarelos, K., Prato, M. ve Bianco, A. (2006). Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1758(3), 404–412.
- Köksal, F. ve Köseoğlu, R. (2010). *Spektroskopi ve lazerlere giriş*. Nobel Yayın Dağıtım (yayımları): Teknik Bilimler dizisi. Nobel Yayın Dağıtım. <https://books.google.com.tr/books?id=NQLTYgEACAAJ> adresinden erişildi.
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. ve Kim, S.-J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38–49. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- Kumar, A., Malik, A. K., Tewary, D. K. ve Singh, B. (2008). A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. *Analytica chimica acta*, 610(1), 1–14.
- Lan, Y., Lu, Y. ve Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide

- nanoparticles and their solar applications. *Nano energy*, 2(5), 1031–1045.
- Landau, M. V. (2008). Sol–Gel Process. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* içinde (ss. 119–160). John Wiley & Sons, Ltd. doi:https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcac0009
- Le, T. H., Bui, A. T. ve Le, T. K. (2014). The effect of Fe doping on the suppression of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for the application in sunscreens. *Powder technology*, 268, 173–176.
- Lee, J. S., You, K. H. ve Park, C. B. (2012). Highly photoactive, low bandgap TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped by graphene. *Advanced Materials*, 24(8), 1084–1088.
- Lettieri, S., Pavone, M., Fioravanti, A., Santamaria Amato, L. ve Maddalena, P. (2021). Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. *Materials*, 14(7). doi:10.3390/ma14071645
- Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W. ve Maier, W. F. (2001). Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32(4), 215–227.
- Levich, B. ve Landau, L. (1942). Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS*, 17, 42.
- Li, F. B. ve Li, X. Z. (2002). Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. *Applied Catalysis A: General*, 228(1–2), 15–27.
- Li, F. ve Gu, Y. (2012). Improvement of performance of dye-sensitized solar cells by doping Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into TiO<sub>2</sub> electrodes. *Materials science in semiconductor processing*, 15(1), 11–14.
- Li, Q., Guo, B., Yu, J., Ran, J., Zhang, B., Yan, H. ve Gong, J. R. (2011). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 133(28), 10878–10884.
- Li, W., Wang, Y., Lin, H., Ismat Shah, S., Huang, C. P., Doren, D. J., ... Barteau, M. A. (2003). Band gap tailoring of Nd<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 83(20), 4143–4145.
- Li, Wen, Fries, D. P. ve Malik, A. (2004). Sol–gel stationary phases for capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 1044(1–2), 23–52.
- Li, X. Z., Li, F. B., Yang, C. L. ve Ge, W. K. (2001). Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2–3), 209–217.
- Li, X., Zhang, N. ve Xu, Y. (2015). Promoting Visible-Light Photocatalysis with Palladium Species as Cocatalyst. *ChemCatChem*, 7(14), 2047–2054.
- Liang, Y. T., Vijayan, B. K., Gray, K. A. ve Hersam, M. C. (2011). Minimizing graphene defects enhances titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for improved solar fuel production. *Nano letters*, 11(7), 2865–2870.
- Lindgren, T., Mwabora, J. M., Avendano, E., Jonsson, J., Hoel, A., Granqvist, C.-G.

- ve Lindquist, S.-E. (2003). Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(24), 5709–5716.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J. T. (1995). Photocatalysis in TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanism, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. ve Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735–758.
- Liu, H., Dong, X., Wang, X., Sun, C., Li, J. ve Zhu, Z. (2013). A green and direct synthesis of graphene oxide encapsulated TiO<sub>2</sub> core/shell structures with enhanced photoactivity. *Chemical engineering journal*, 230, 279–285.
- Liu, Q., Zhou, Y., Kou, J., Chen, X., Tian, Z., Gao, J., ... Zou, Z. (2010). High-yield synthesis of ultralong and ultrathin Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> nanoribbons toward improved photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuel. *Journal of the American Chemical Society*, 132(41), 14385–14387.
- Liu, Yan, Li, S., Zhang, J., Wang, Y., Han, Z. ve Ren, L. (2014). Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with controlled adhesion by electrodeposition. *Chemical Engineering Journal*, 248, 440–447.
- Liu, Yan, Li, Z., Green, M., Just, M., Li, Y. Y. ve Chen, X. (2017). Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(19), 193003.
- Liu, Yang, Fang, P., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, F., Liu, Z. ve Dai, Y. (2013). Study on enhanced photocatalytic performance of cerium doped TiO<sub>2</sub>-based nanosheets. *Chemical engineering journal*, 219, 478–485.
- Livage, J ve Ganguli, D. (2001). Sol–gel electrochromic coatings and devices: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(3–4), 365–381.
- Livage, Jacques. (1997). Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2), 132–138.
- Livage, Jacques. (2001). Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry. *New Journal of Chemistry*, 25(1), 1.
- Livage, Jacques, Beteille, F., Roux, C., Chatry, M. ve Davidson, P. (1998). Sol–gel synthesis of oxide materials. *Acta materialia*, 46(3), 743–750.
- Locher, M., Romano, V. ve Weber, H. P. (2005). Rare-earth doped sol–gel materials for optical waveguides. *Optics and lasers in engineering*, 43(3–5), 341–347.
- Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S. ve Coleman, J. N. (2010). High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS nano*, 4(6), 3155–3162.
- Lu, K.-Q., Zhang, N., Han, C., Li, F., Chen, Z. ve Xu, Y.-J. (2016). Insight into the origin of boosted photosensitive efficiency of graphene from the cooperative experiment and theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(48), 27091–27103.
- Luo, W. ve Zafeiratos, S. (2017). A brief review of the synthesis and catalytic applications of graphene-coated oxides. *ChemCatChem*, 9(13), 2432–2442.
- Luth, W. C. ve Ingamells, C. O. (1965). Gel preparation of starting materials for

- hydrothermal experimentation. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 50(1–2), 255–258.
- Mackenzie, J. D. ve Bescher, E. P. (2007). Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol–gel process. *Accounts of chemical research*, 40(9), 810–818.
- Maeng, W. Y., Yoon, J. H. ve Kim, D. J. (2020). Effect of process conditions (withdrawal rate and coating repetition) on morphological characteristics of sol–gel TiO<sub>2</sub> film during dip coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17, 1171–1193.
- Mancinelli, R., Botti, A., Bruni, F., Ricci, M. A. ve Soper, A. K. (2007). Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(48), 13570–13577.
- Martin, P. M. (2010). Chapter 1—Deposition Technologies: An Overview. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 1–31.
- Maruszewski, K., Stręk, W., Jasiorski, M. ve Ucyk, A. (2003). Technology and applications of sol-gel materials. *Radiation effects and defects in solids*, 158(1–6), 439–450.
- Mathew, S., Ganguly, P., Rhatigan, S., Kumaravel, V., Byrne, C., Hinder, S. J., ... Pillai, S. C. (2018). Cu-doped TiO<sub>2</sub>: visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity. *Applied Sciences*, 8(11), 2067.
- Matthews, R. W. (1989). Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO<sub>2</sub>. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85(6), 1291–1302.
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew.
- Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S. ve Popp, J. (2020). The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *ChemPhysChem*, 21(18), 2029–2046. doi:<https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>
- Metroke, T. L., Parkhill, R. L. ve Knobbe, E. T. (2001). Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials—a review. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 233–238.
- Meyer, G. J. (2005). Molecular approaches to solar energy conversion with coordination compounds anchored to semiconductor surfaces. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6852–6864.
- Meyyappan, M. ve Sunkara, M. K. (2018). *Inorganic nanowires: applications, properties, and characterization*. CRC Press.
- Milea, C. A., Bogatu, C. ve Duta, A. (2011). The influence of parameters in silica sol-gel process. *Bulletin of The Transilvania University of Brasov*, 4, 53.
- Mills, A. (2012). An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 144–149. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.019>
- Mills, A. ve Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1–35.

- Min, Y., Zhang, K., Zhao, W., Zheng, F., Chen, Y. ve Zhang, Y. (2012). Enhanced chemical interaction between TiO<sub>2</sub> and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, s 193–194, 203–210. doi:10.1016/j.cej.2012.04.047
- Mishra, P. R., Shukla, P. K. ve Srivastava, O. N. (2007). Study of modular PEC solar cells for photoelectrochemical splitting of water employing nanostructured TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1680–1685.
- Moghadam, A. D., Omrani, E., Menezes, P. L. ve Rohatgi, P. K. (2015). Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene—a review. *Composites Part B: Engineering*, 77, 402–420.
- Mohammadi, M. R. ve Fray, D. J. (2011). Sol–gel derived nanocrystalline and mesoporous barium strontium titanate prepared at room temperature. *Particuology*, 9(3), 235–242.
- Mohammed, A. ve Abdullah, A. (2018). Scanning electron microscopy (SEM): A review. *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* içinde (C. 2018, ss. 7–9).
- Mora-Seró, I. ve Bisquert, J. (2003). Fermi level of surface states in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nano Letters*, 3(7), 945–949.
- Morpurgo, M., Teoli, D., Palazzo, B., Bergamin, E., Realdon, N. ve Guglielmi, M. (2005). Influence of synthesis and processing conditions on the release behavior and stability of sol–gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds. *Il Farmaco*, 60(8), 675–683.
- Mowry, S. ve Ogren, P. J. (1999). Kinetics of methylene blue reduction by ascorbic acid. *Journal of chemical education*, 76(7), 970.
- Mukherjee, S. P. (1988). Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, 247.
- Nadaraia, L., Jalabadze, N., Khundadze, L., Rurua, L., Japaridze, M. ve Chedia, R. (2021). Effects of graphene on morphology, fracture toughness, and electrical conductivity of titanium dioxide. *Diamond and Related Materials*, 114, 108319.
- Naderi, M. (2015). Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). S. Tarleton (Ed.), *Progress in Filtration and Separation* içinde (ss. 585–608). Oxford: Academic Press. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8
- Neaman, D. A. (1994). *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. Richard D. Irwin, Inc., University of New Mexico.
- Niederberger, M. ve Pinna, N. (2009). *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*. Springer Science & Business Media.
- Niu, X., Yan, W., Zhao, H. ve Yang, J. (2018). Synthesis of Nb doped TiO<sub>2</sub> nanotube/reduced graphene oxide heterostructure photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 440, 804–813.

- Nocuń, M., Kwaśny, S., Kwaśny, M. ve Grelowska, I. (2018). Spectroscopy studies of TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes nanocomposite layers synthesized by the sol-gel method. *Journal of Molecular Structure*, 1167, 194–199.
- Noman, M. T., Ashraf, M. A. ve Ali, A. (2019). Synthesis and applications of nano-TiO<sub>2</sub>: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4), 3262–3291.
- Novaes, F. D., Rurali, R. ve Ordejón, P. (2010). Electronic transport between graphene layers covalently connected by carbon nanotubes. *ACS nano*, 4(12), 7596–7602.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V, ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666–669.
- Ohno, T. (2004). Preparation of visible light active S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities. *Water Science and Technology*, 49(4), 159–163.
- Ohno, Teruhisa, Akiyoshi, M., Umabayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. ve Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 115–121.
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157–178.
- Okato, T., Sakano, T. ve Obara, M. (2005). Suppression of photocatalytic efficiency in highly N-doped anatase films. *Physical Review B*, 72(11), 115124.
- Ossila. (2023). Graphene Carbon Nanotubes Composite. <https://www.ossila.com/products/graphene-carbon-nanotubes-composite> adresinden erişildi.
- Padmanabhan, N. T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D. T., Ganguly, P., John, H. ve Pillai, S. C. (2021). Graphene coupled TiO<sub>2</sub> photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere*, 271, 129506.
- Parliament, E. (2011). SIST EN 410: 2011 Glass in building - Determination of luminous and solar characteristics of glazing. *EUROPEAN STANDARD NORME*. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/511a6697-5bf9-4bf1-ba5d-dfe9cfd01aa8/en-410-2011> adresinden erişildi.
- Peng, S., Li, Y., Jiang, F., Lu, G. ve Li, S. (2004). Effect of Be<sup>2+</sup> doping TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic activity. *Chemical Physics Letters*, 398(1–3), 235–239.
- Pfaff, G. ve Reynders, P. (1999). Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments. *Chemical Reviews*, 99(7), 1963–1981. doi:10.1021/cr970075u
- Piao, Y., Tondare, V. N., Davis, C. S., Gorham, J. M., Petersen, E. J., Gilman, J. W., ... Walker, A. R. H. (2021). Comparative study of multiwall carbon nanotube nanocomposites by Raman, SEM, and XPS measurement techniques. *Composites Science and Technology*, 208, 108753.
- Rabinowitch, E. ve Epstein, L. F. (1941). Polymerization of dyestuffs in solution. thionine and methylene blue. *Journal of the American Chemical Society*, 63(1), 69–78.

- Radoń, A., Włodarczyk, P. ve Łukowiec, D. (2018). Structure, temperature and frequency dependent electrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 99, 82–90.
- Rajender, G., Kumar, J. ve Giri, P. K. (2018). Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 960–972.
- Rance, G. A., Marsh, D. H., Nicholas, R. J. ve Khlobystov, A. N. (2010). UV–vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the  $\pi$ -electron plasmon and nanotube diameter. *Chemical Physics Letters*, 493(1–3), 19–23.
- Rath, C., Mohanty, P., Pandey, A. C. ve Mishra, N. C. (2009). Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(20), 205101.
- Reck, E. ve Richards, M. (1997). Titanium dioxide—Manufacture, environment and life cycle analysis: The tioxide experience. *Surface coatings international*, 80(12), 568–572.
- Rengaraj, S. ve Li, X. Z. (2006). Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by doping with Ag for degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243(1), 60–67.
- Rio-Echevarria, I. M., Ponti, J., Urbán, P. ve Gilliland, D. (2019). Vial sonication and ultrasonic immersion probe sonication to generate stable dispersions of multiwall carbon nanotubes for physico-chemical characterization and biological testing. *Nanotoxicology*, 13(7), 923–937.
- Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S. ve Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12), 2512–2517. doi:<https://doi.org/10.1002/cjce.23344>
- Rodgers, J., Thibobeaux, D., Cui, X., Martin, V., Watson, M. ve Knowlton, J. (2008). Instrumental and Operational Impacts on Spectrophotometer Color Measurements., 12.
- Roy, D. M. ve Roy, R. (1955). Synthesis and stability of minerals in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 40(3–4), 147–178.
- Russell, A. (1955). The Rev. William Gregor (1761-1817), discoverer of titanium. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 30(229), 617–624.
- Salvador, A., Pascual-Martí, M. C., Adell, J. R., Requeni, A. ve March, J. G. (2000). Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 22(2), 301–306.
- Sam, E. D. (2007). *Saf ve Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri*. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T. ve Godbert, N. (2018). Mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films: State of the art. *Titanium Dioxide-Material for a Sustainable*

*Environment*, 508(1), 135–142.

- Scherer, G. W. ve Smith, D. M. (1995). Cavitation during drying of a gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189(3), 197–211.
- Schlur, L., Begin-Colin, S., Gilliot, P., Gallart, M., Carré, G., Zafeiratos, S., ... Greneche, J.-M. (2014). Effect of ball-milling and Fe-/Al-doping on the structural aspect and visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards Escherichia coli bacteria abatement. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 11–19.
- Schmidt, H. (1985). New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1), 681–691. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90388-6
- Schmidt, H. ve Mennig, M. (2000). Wet coating technologies for glass. *SolGel. com*, <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>.
- Schroeder, H. (1962). No Title. *Optica Acta*, 9, 249.
- Schroeder, H. ve Hass, G. (1969). Physics of thin films. *Advances in Research and Development*, 5, 87.
- Schubert, U. ve Pierre, A. C. (1998). Introduction to sol-gel processing. *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(23), 3324–3325.
- Scriven, L. E., Brinker, C. J., Clark, D. E. ve Ulrich, D. R. (1988). Better ceramics through chemistry III. *Mat. Res. Soc., Pittsburgh*.
- Serpone, N. (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104(1–3), 1–12.
- Seshan, K. ve Schepis, D. (2018). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- Sheaa, M. J. ve Wallb, M. H. (2012). Representative Raman measurements of carbon nanotubes. *Spectroscopy Europe/World*, 1(24), 14–16.
- Shen, L., Zhang, X., Li, H., Yuan, C. ve Cao, G. (2011). Design and tailoring of a three-dimensional TiO<sub>2</sub>–graphene–carbon nanotube nanocomposite for fast lithium storage. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(24), 3096–3101.
- Shen, M., Wu, Z., Huang, H., Du, Y., Zou, Z. ve Yang, P. (2006). Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation. *Materials Letters*, 60(5), 693–697.
- Shi, J., Li, J., Wang, Y. ve Zhang, C. Y. (2022). TiO<sub>2</sub>-based nanosystem for cancer therapy and antimicrobial treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133714.
- Shirkavand Hadavand, B., Javid, K. ve Gharagozlou, M. (2013). Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy polysulfide nanocomposite. *Materials & Design*, 50, 62–67. doi:10.1016/j.matdes.2013.02.039
- Silambarasan, D., Kanmani, M., Iyakutti, K., Jeyanthinath, M., Ravindran, T. R. ve Vasu, V. (2016). Investigation of hydrogen storage in MWCNT–TiO<sub>2</sub> composite. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 80, 207–211.

- Singh, R. ve Nalwa, H. S. (2011). Medical applications of nanoparticles in biological imaging, cell labeling, antimicrobial agents, and anticancer nanodrugs. *Journal of biomedical nanotechnology*, 7(4), 489–503.
- Siouffi, A.-M. (2003). Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures. *Journal of Chromatography A*, 1000(1–2), 801–818.
- Skákalová, V., Vretenár, V., Kopera, L., Kotrusz, P., Mangler, C., Meško, M., ... Hulman, M. (2014). Electronic transport in composites of graphite oxide with carbon nanotubes. *Carbon*, 72, 224–232.
- Smith, R. J., Lotya, M. ve Coleman, J. N. (2010). The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics*, 12(12), 125008.
- Sönmezoğlu, S., Mehmed, K. ve Seçkin, A. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389–404.
- Stevie, F. A. ve Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6).
- Strano, M. S., Moore, V. C., Miller, M. K., Allen, M. J., Haroz, E. H., Kittrell, C., ... Smalley, R. E. (2003). The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 3(1–2), 81–86.
- Strawbridge, I. ve James, P. F. (1986). Thin silica films prepared by dip coating. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82(1–3), 366–372.
- Summer, E. (2020). Artificial Photosynthesis Changes CO2 into Energy. *The Government of Japan*.
- Survey, M. R. (2022). *Titanium Dioxide Market Analysis by Grade (Anatase-grade, Rutile-grade Titanium Dioxide), by Application (Paints & Coatings, Plastic, Pulp & Paper, Cosmetics), by Region - Global Forecast 2022-2032*. United States. <https://www.factmr.com/report/4641/titanium-dioxide-market> adresinden erişildi.
- Takalapally, S., Kumar, S., Pusuluri, S. H. ve Palle, M. (2016). A critical review on surface coatings for engineering materials. *Int. J. Mech. Eng. Technol*, 7(5), 80–85.
- Tang, C. Y. ve Yang, Z. (2017). Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM). N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura ve D. Oatley-Radcliffe (Ed.), *Membrane Characterization* içinde (ss. 145–159). Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>
- Tant, M. R. ve Wilkes, G. L. (1981). An overview of the nonequilibrium behavior of polymer glasses. *Polymer Engineering and Science*, 21(14), 874–895.
- Tariq, M. K., Riaz, A., Khan, R., Wajid, A., Haq, H., Javed, S., ... Islam, M. (2019). Comparative study of Ag, Sn or Zn doped TiO2 thin films for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange. *Materials Research Express*, 6(10), 106435.
- Thitinun, S., Thanabodeekij, N., Jamieson, A. M. ve Wongkasemjit, S. (2003). Sol-gel processing of spiro-silicates. *Journal of the European Ceramic Society*,

23(3), 417–427.

- Thomas, I. M. ve Klein, L. C. (1994). *Sol-gel Optics: Processing and Applications*. Kluwer Academic Publishers Norwell.
- Thongsuriwong, K., Amornpitoksuk, P. ve Suwanboon, S. (2013). Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 275–280.
- Tkalya, E. E., Ghislandi, M., de With, G. ve Koning, C. E. (2012). The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(4), 225–232.
- Toygun, Ş, Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. (2012). diğerleri, “Yaşlandırma Zamanı Etkisinin İncelendiği TiO<sub>2</sub> Nanokristal Tozlarının Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları”, II. *Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul*, 85–91.
- Toygun, Şafak, Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31(4), 456–476.
- Trajkovska-Petkoska, A. ve Nasov, I. (2014). Surface engineering of polymers: Case study: PVD coatings on polymers. *Zaštita materijala*, 55(1), 3–10.
- Trengove, L. (1972). William Gregor (1761–1817) discoverer of titanium. *Annals of Science*, 29(4), 361–395.
- Tsega, M. ve Dejene, F. B. (2015). Structural and optical properties of Ce-Doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles using the sol-gel process. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(2), R17.
- Tweij, W. A. A., Al-Hamdani, A. H., Al-Khafaji, A. A. ve Ali, F. H. (2015). Photocatalytic activity of iron doped TiO.
- Umabayashi, T, Yamaki, T., Itoh, H. ve Asai, K. (2002). Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied physics letters*, 81(3), 454–456.
- Umabayashi, Tsutomu, Yamaki, T., Itoh, H. ve Asai, K. (2002). Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(10), 1909–1920.
- Umabayashi, Tsutomu, Yamaki, T., Tanaka, S. ve Asai, K. (2003). Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO<sub>2</sub>. *Chemistry letters*, 32(4), 330–331.
- V.Chiola, J.E.Ritsko, C. D. V. (1971). USPatent3.
- Vaiano, V. ve Iervolino, G. (2018). Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. *Journal of colloid and interface science*, 518, 192–199.
- Van Sau, N., An, N. T. ve Long, N. Q. (2017). Photocatalytic oxidation of toluene in presence of water vapor using sol-gel synthesized N-doped TiO<sub>2</sub>. *AIP Conference Proceedings* içinde (C. 1878, s. 20015). AIP Publishing LLC.
- Vasimalai, N. (2019). Titanium Dioxide and Carbon Nanomaterials for the Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Photocatalytic Functional Materials for Environmental Remediation* içinde (ss. 1–39).

doi:<https://doi.org/10.1002/9781119529941.ch1>

- Vidyasagar, D., Manwar, N., Gupta, A., Ghugal, S. G., Umare, S. S. ve Boukherroub, R. (2019). Phenyl-grafted carbon nitride semiconductor for photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction and rapid degradation of organic dyes. *Catalysis Science & Technology*, 9(3), 822–832.
- Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., ... Poulin, P. (2000). Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290(5495), 1331–1334.
- W F Zhang, Y L He, M S Zhang, Z Yin ve Q Chen. (2000). Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8), 912. doi:10.1088/0022-3727/33/8/305
- Wang, C.C., Zhang, Z., Ying, J. Y. (1997). Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. *Nanostructured Materials*, 9(1–8), 583–586.
- Wang, C., Cao, M., Wang, P., Ao, Y., Hou, J. ve Qian, J. (2014). Preparation of graphene–carbon nanotube–TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity for the removal of dye and Cr (VI). *Applied Catalysis A: General*, 473, 83–89.
- Wang, D. ve Bierwagen, G. P. (2009). Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in organic coatings*, 64(4), 327–338.
- Wang, Howard ve Hobbie, E. K. (2003). Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants. *Langmuir*, 19(8), 3091–3093.
- Wang, Huanli, Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., ... Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234–5244.
- Wang, L., Liu, S., Gou, J., Zhang, Q., Zhou, F., Wang, Y. ve Chu, R. (2019). Study on the wear resistance of graphene modified nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> coatings. *Applied Surface Science*, 492, 272–279.
- Wang, Rong, Zhang, W., Zhu, W., Yan, L., Li, S., Chen, K., ... Wang, J. (2018). Enhanced visible-light-driven photocatalytic sterilization of tungsten trioxide by surface-engineering oxygen vacancy and carbon matrix. *Chemical Engineering Journal*, 348, 292–300.
- Wang, Ruinan, Ni, S., Liu, G. ve Xu, X. (2018). Hollow CaTiO<sub>3</sub> cubes modified by La/Cr co-doping for efficient photocatalytic hydrogen production. *Applied catalysis B: environmental*, 225, 139–147.
- Wang, X., Zhang, J., Zhang, X. ve Zhu, Y. (2017). Characterization, uniformity and photo-catalytic properties of graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites via Raman mapping. *Optics Express*, 25(18), 21496–21508.
- Wei, H., Wu, Y., Lun, N. ve Zhao, F. (2004). Preparation and photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum. *Journal of materials science*, 39(4), 1305–1308.
- Wei, R.-B., Huang, Z.-L., Gu, G.-H., Wang, Z., Zeng, L., Chen, Y. ve Liu, Z.-Q. (2018). Dual-cocatalysts decorated rimous CdS spheres advancing highly-efficient visible-light photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B:*

*Environmental*, 231, 101–107.

- Wei, X., Zhu, G., Fang, J. ve Chen, J. (2013). Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
- Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994.
- William D. Callister. (2003). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (Materials Science and Engineering)*. (P. D. K. Genel, Ed.) (8. bs.). John Wiley & Sons.
- Wimalasiri, Y. ve Zou, L. (2013). Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance. *Carbon*, 59, 464–471.
- Woan, K., Pyrgiotakis, G. ve Sigmund, W. (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO<sub>2</sub> Composites. *Advanced Materials*, 21, 2233–2239. doi:10.1002/adma.200802738
- Wu, C.-H., Kuo, C.-Y. ve Chen, S.-T. (2013). Synergistic effects between TiO<sub>2</sub> and carbon nanotubes (CNTs) in a TiO<sub>2</sub>/CNTs system under visible light irradiation. *Environmental Technology*, 34(17), 2513–2519. doi:10.1080/09593330.2013.774058
- Wu, X., Liu, Y., Yang, H. ve Shi, Z. (2016). Large-scale synthesis of high-quality graphene sheets by an improved alternating current arc-discharge method. *RSC Advances*, 6(95), 93119–93124. doi:10.1039/C6RA22273K
- Wu, Y., Zhou, Z., Tuo, Y., Wang, K., Huang, M., Huang, Y. ve Shen, S. (2015). A transparent CNTs/TiO<sub>2</sub> composite film with superhydrophobic and photocatalytic functions self-assembled by liquid-phase deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 149, 522–529.
- Xia, K., Zhan, H. ve Gu, Y. (2017). Graphene and carbon nanotube hybrid structure: a review. *Procedia Iutam*, 21, 94–101.
- Xiang, Q., Yu, J. ve Jaroniec, M. (2011). Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, 3(9), 3670–3678.
- Xiang, Q., Yu, J. ve Jaroniec, M. (2012). Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 782–796.
- Yamada, T., Maeda, M. (2007). Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process. *Journal of Physics: Conference Series* 61, 755–759.
- Yamaki, T., Umebayashi, T., Sumita, T., Yamamoto, S., Maekawa, M., Kawasuso, A. ve Itoh, H. (2003). Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206, 254–258.
- Yan, H., Wang, X., Yao, M. ve Yao, X. (2013). Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO<sub>2</sub>. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4), 402–407.
- Yan, N., Zhu, Z., Zhang, J., Zhao, Z. ve Liu, Q. (2012). Preparation and properties of ce-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Materials Research Bulletin*, 47(8), 1869–1873.
- Yang, J., Zhang, X., Li, B., Liu, H., Sun, P., Wang, C., ... Liu, Y. (2014).

- Photocatalytic activities of heterostructured TiO<sub>2</sub>-graphene porous microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of alloys and compounds*, 584, 180–184.
- Yang, M.-Q., Han, C., Zhang, N. ve Xu, Y.-J. (2015). Precursor chemistry matters in boosting photoredox activity of graphene/semiconductor composites. *Nanoscale*, 7(43), 18062–18070.
- Yoldas, B. E. (1993). Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1, 65–77.
- Yu, D. ve Dai, L. (2010). Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(2), 467–470.
- Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang ve Zhang. (2002). Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders. *Chemistry of materials*, 14(9), 3808–3816.
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C. E. ve Loos, J. (2007). Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 45(3), 618–623. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>
- Yu, Y., Jimmy, C. Y., Yu, J.-G., Kwok, Y.-C., Che, Y.-K., Zhao, J.-C., ... Wong, P.-K. (2005). Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 289(2), 186–196.
- Yu, Y., Yu, J., Chan, C.-Y., Che, Y.-K., Zhao, J.-C., Ding, L., ... Wong, P. K. (2005). Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 1–11. doi:[10.1016/j.apcatb.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.008)
- Yuan, S., Chen, W. ve Hu, S. (2005). Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine. *Materials Science and Engineering: C*, 25(4), 479–485.
- Zallen, R. ve Moret, M. P. (2006). The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 137(3), 154–157.
- Zetty Akhtar, A. M., Rahman, M. M., Kadirgama, K. ve Maleque, M. A. (2020). An Experimental Investigation on Thermal Conductivity and Viscosity of Graphene doped CNTs /TiO<sub>2</sub> Nanofluid. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 17(3 SE-Articles), 8224–8233. doi:[10.15282/ijame.17.3.2020.16.0620](https://doi.org/10.15282/ijame.17.3.2020.16.0620)
- Zhang, C., Chaudhary, U., Lahiri, D., Godavarty, A. ve Agarwal, A. (2013). Photocatalytic activity of spark plasma sintered TiO<sub>2</sub>-graphene nanoplatelet composite. *Scripta Materialia*, 68(9), 719–722.
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y. ve Cai, Z. (2019). Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. *Applied Sciences*, 9(12). doi:[10.3390/app9122489](https://doi.org/10.3390/app9122489)
- Zhang, Hao, Lv, X., Li, Y., Wang, Y. ve Li, J. (2010). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS nano*, 4(1), 380–386.
- Zhang, Huixian, Lin, J., Li, Z., Li, T., Jia, X., Wu, X.-L., ... Zhu, J. (2019). Organic dye doped graphitic carbon nitride with a tailored electronic structure for

enhanced photocatalytic hydrogen production. *Catalysis Science & Technology*, 9(2), 502–508.

Zhang, Jian, Zhu, Z., Tang, Y. ve Feng, X. (2013). Graphene encapsulated hollow TiO<sub>2</sub> nanospheres: efficient synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(11), 3752–3756.

Zhang, Jing, Xu, Q., Feng, Z., Li, M. ve Li, C. (2008). Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie*, 120(9), 1790–1793.

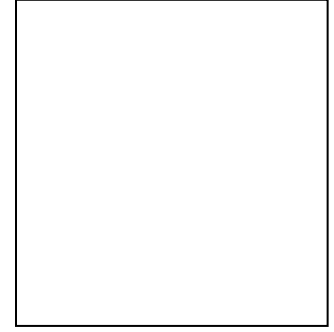
Zhang, X. V ve Martin, S. T. (2006). Driving parts of Krebs cycle in reverse through mineral photochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 128(50), 16032–16033.

Zhang, Y., Tang, Z.-R., Fu, X. ve Xu, Y.-J. (2010). TiO<sub>2</sub>– graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO<sub>2</sub>– graphene truly different from other TiO<sub>2</sub>– carbon composite materials? *ACS nano*, 4(12), 7303–7314.

Zhao, D., Yang, X., Chen, C. ve Wang, X. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue on multiwalled carbon nanotubes–TiO<sub>2</sub>. *Journal of colloid and interface science*, 398, 234–239.

Zhu, P., Nair, A. S., Shengjie, P., Shengyuan, Y. ve Ramakrishna, S. (2012). Facile fabrication of TiO<sub>2</sub>–graphene composite with enhanced photovoltaic and photocatalytic properties by electrospinning. *ACS applied materials & interfaces*, 4(2), 581–585.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Melike ARSLANHAN

**Doğum Tarihi ve Yeri** :

**E-posta** :

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği.
- **Yüksek Lisans** : 2016, Bursa Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği.

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

#### Burs:

- YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Bursu (2017-2021).

#### Deneyim:

- Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Laboratuvarları, YÖK 100/2000 Bursiyer Araştırmacı (2017-2021),
- Bursa Teknik Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MERLAB), Kısmi Zamanlı Çalışma (2021-2022),

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

#### Makale:

- Arslanhan, M. & Parmak, E. D. Ş. (2023). Structure, Wettability and Photocatalytic Activity of Graphene Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes/Titanium Dioxide Hybrid Coatings, *Thin Solid Films*, 140149, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140149>,

**Bidiri:**

- Yurekturk, Y., Parmak, E. D. Ş. & Arslanhan, M. (2022). Surface Properties of 316 L Stainless Steel by a TiO<sub>2</sub> Nano Coating Prepared by Sol-Gel Method, 4, International Sciences and Innovation Congress (ISARC), Ankara, (Özet Bildirim/Sözlü Sunum),

**Proje:**

- Saf ve Nano-Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu (2022). Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Normal Araştırma Projesi (NAP), Proje No: 211N031,

**DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:****Makale:**

- Arslanhan, M., Eroğlu, M., Kaykılarlı, C., Parmak, E, D, Ş. (2021). Production of Bio-Polymer Structures by Soft Molding Method with Biomimetic Approach, *Journal of Innovative Science and Engineering (JISE)*,

**Poster:**

- Arslanhan, M. ve Parmak, E, D, Ş. (2018). Ağacın Mikroyapılarının Farklı Yöntemlerle Taklit Edilerek Biyomimetik Malzemelerin Üretilmesi, Bursa Teknik Üniversitesi Ar-Ge Proje ve Fikir Pazarı, (Poster/Sözlü Sunum)

**Proje:**

- Ağacın Mikroyapılarının Farklı Yöntemlerle Taklit Edilerek Biyomimetik Malzemelerin Üretilmesi (2017), Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Normal Araştırma Projesi (NAP), Proje No: 2016-01,020,