



Demir ve Nikel Birlikte Katkılı Titanyum dioksit İnce Filmlerin Görünür Işık Fotokatalitik Aktiviteleri

Hüsnü Arda Yurtsever, Muhsin Çiftçioğlu

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35430, İzmir, Türkiye

husnuarda@gmail.com

Özet

Cam lamlar üzerinde demir ve nikel katkıli titanyum dioksit (TiO_2) ince filmleri sol-jel ve (dip coating) daldırmalı kaplama teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) analizleri Fe ve Ni için atomik bazda %2 civarında bir katı hal çözünürlüğünün olabileceğini ve bu katkı düzeyinin üstünde TiO_2 parçacık ara yüzeylerinde bu elementlerin oksit fazlarının çökebileceğini göstermiştir. TiO_2 'in ışığı soğurma aralığının Fe ve Ni katkısı ile görünür ışık bölgesine genişletilebileceği UV-VIS DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) çalışmaları ile belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin görünür ışık fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisinin bozundurma çalışmaları ile saptanmıştır. En yüksek fotokatalitik aktiviteler %5 Fe ve %1 Ni tekil katkısı için sırası ile %22 ve %28 olarak bulunmuştur. Bu bulgular ışığında %1-5 aralığında Fe/Ni birlikte katkıli filmler hazırlanmış ve bu filmler arasında %2 Fe-%2 Ni içeren filmle en yüksek fotokatalitik aktivite (%34) elde edilmiştir. Çalışmanın bulguları bu birlikte katkı seviyesi ile optimum nanofaz yapısına ve optik özelliklere sahip TiO_2 filmin hazırlandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Titanyum dioksit, demir, nikel, birlikte katkı, görünür ışık, fotokatalitik bozundurma.

Visible Light Photocatalytic Activities of Iron and Nickel Co-doped Titania Thin Films

Abstract

Iron and nickel doped TiO_2 thin films were prepared on glass slides by using sol-gel and dip coating techniques. X-Ray Diffraction (XRD) analysis showed that there may be a

solid state solubility limit of 2% on atomic basis and Fe/Ni oxide phases may be formed on the TiO₂ grain boundaries beyond this doping level. *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-VIS DRS) analysis showed that light absorption range of TiO₂ was extended to visible light region by Fe and Ni doping. Visible light photocatalytic activities of the prepared films were determined by methylene blue degradation experiments. The highest activities were obtained with 5% Fe and 1% Ni monodoped TiO₂ films as 22% and 28%, respectively. TiO₂ films co-doped with 1-5% Fe-Ni were prepared in the light of these findings and the highest activity (34%) was achieved with 2% Fe-2% Ni co-doped TiO₂ film. It was concluded that an optimum nanophase structure and optical properties were achieved at this co-doping level.

Keywords: Titania, iron, nickel, co-doping, visible light, photocatalytic degradation.

Giriş

Titanyum dioksit (TiO₂) kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, düşük maliyeti, güneş ışığını UV bölgede soğurması nedeniyle fotokatalitik süreçleri içeren araştırmalarda ve uygulamalarda yoğun olarak kullanılmaktadır [1]. Ancak TiO₂'in bant genişliği enerjisi (E_g) 3,0-3,2 eV aralığında olup iletkenlik bandındaki elektronların sayısını artırmak için koyu mor ve mor ötesi fotonların soğurulması gerekmektedir [2]. Bununla birlikte güneş ışığının %10'undan daha az bir kısmı UV ışımaya bölgesindedir. TiO₂'in güneş ışığını soğurma özellikleri çeşitli anyon/kasyon (metal veya ametal) katkıları ile geliştirilebilmektedir. Fotokatalizdeki mekanizmaların içerdiği fotonların soğurulması, yük ayrımı ve göçü, yüzey adsorpsiyonu/tepkimleri vb. önemli olayların doğasını temel olarak yarıiletken fotokatalizörlerin yapısal ve elektronik özellikleri belirler. Katkılar malzemenin bu özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Yaş kimyasal süreçler modifikasyonun kolay olması, ucuz olmaları ve karmaşık ekipmanlara gereksinim duymamaları nedeniyle fotokatalizör malzemelerinin hazırlanmasında en çok tercih edilen yöntemlerdir. Geçiş metalleri (V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu vs.) ve ametallerle (N, S, C, B, F, P, I vs.) katkılanmış TiO₂ tozları bu yöntemlerle birçok araştırmada hazırlanmış ve katkıların bant genişliğini azalttığı veya artırdığı ile ilgili çelişkili bulgular rapor edilmiştir. Her iki durumda da TiO₂'in fotokatalitik aktivitesinin genellikle arttığı bulunmuştur [3].

Fotokatalizörün formu çevresel uygulamanın kolaylığı açısından önem taşımaktadır. Toz halindeki fotokatalizörlerin ortamdan geri kazanılabilmesi ancak santrifüj ve filtrasyon gibi ek basamaklarla gerçekleştirilebilmektedir [4]. Çevresel uygulamalara yönelik saf TiO₂ film [4-8] ve toz fotokatalizörlerin [9, 10] hazırlandığı çalışmalara literatürde sıkça

rastlanmaktadır. Literatürde son 15 yıl içerisinde Fe ve Ni'in TiO_2 'e katkılı olduğu toz [11-14] ve film [1, 15-19] formundaki fotokatalizörlerin hazırlandığı ve kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Fe katkılı TiO_2 filmlerin ve tozların hazırlandığı bu çalışmalarda TiO_2 'in bant genişliği enerjisinin katkı ile düştüğü ve fotokatalitik aktivitenin arttığı gözlenmiştir. Aynı durum Ni katkılı filmler ve tozlar için de geçerlidir. Fotokatalitik hidrojen üretimine yönelik yapılan bir çalışmada Fe ve Ni birlikte katkılı TiO_2 tozlar hazırlanmış ve birlikte katkılı tozla tekil katkılı tozlara göre daha yüksek hidrojen üretim miktarı elde edilmiştir [20]. Bir diğer çalışmada ise bu iki geçiş metalinin katkılı olduğu TiO_2 filmleri $LaAlO_3$ ve $SrTiO_3$ substratlar üzerinde lazer eritme yöntemi ile hazırlanmış ve bu filmlerin manyetik ölçümleri yapılmıştır [21]. Bilgimiz dâhilinde Fe/Ni birlikte katkılı TiO_2 filmlerle metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmada sol-jel tekniği kullanılarak hazırlanan Fe/Ni tekil/birlikte katkılı TiO_2 içeren sollar cam yüzeyler üzerine dip kaplama yöntemi kullanılarak ince filmler şeklinde kaplanmıştır. XRD ve optik soğurma davranışlarının karakterizasyonları ile Fe/Ni birlikte katkısının nanofaz yapısı ve optik özelliklere etkileri saptanmıştır. Elde edilen bu bilgiler filmlerin metilen mavisinin adsorpsiyonu ve fotokatalitik bozunması aktiviteleri ile ilişkilendirilmiştir.

Materyal ve Metot

Demir (Fe) ve nikel (Ni) tekil/birlikte katkılı TiO_2 filmlerin hazırlanmasında titanyum tetra izopropoksit (TTIP) (Aldrich %97), demir (III) nitrat (Sigma-Aldrich %98), nikel (II) nitrat (Sigma-Aldrich), etanol (Merck absolute), nitrik asit (HNO_3) (Merck %65), hidrojen peroksit çözeltisi (H_2O_2 , Riedel-de Haen %30) ve boro-silikat cam lamlar (7,5x2,5) kullanılmıştır. Sentez sırasında 22,5 ml 0,4 M TTIP-etanol çözeltisine son $Ti^{+4}:H^+:H_2O$ oranları molce 1:0,057:2 olacak şekilde su, nitrik asit ve belirlenmiş miktarlarda Fe/Ni nitratı içeren 7 mL etanol çözeltisi damla damla eklenmiş ve kuvvetli bir şekilde 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan sollar 1 gün boyunca oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır. Titan kaplı cam lamların hazırlanmasında dip kaplama yöntemi kullanılmıştır. Kaplama işlemine geçilmeden önce cam lamlar HNO_3 , H_2O_2 ve H_2O (hacimce 50:40:250) çözeltisi içerisinde 1 gün bekletildikten sonra birkaç kez su ve etanolla yıkanıp azot ile kurutulmuştur. Daldırılmalı kaplama yönteminde lamlar solların içerisine 50 mm/dak hızla daldırılmış, 30 saniye beklenmiş ve 200 mm/dak hızla geri çekilmiştir. Bu işlem 1 kez yapılmıştır. Kaplama işlemi sonunda 4x2,5 cm büyüklüğünde filmler elde edilmiştir. Titanyum dioksit kaplı cam lamlar oda sıcaklığında 1 gün kurutulduktan sonra 400-575°C sıcaklık aralığında 1 saat ısıl işleme

tabi tutulmuştur. Filmler molce % 0-20 Fe ve Ni elementi içerecek şekilde hazırlanmıştır ve katkı miktarı, katkı tipi ve ısıl işlem sıcaklığını içeren kodlarla isimlendirilmiştir. Örneğin %5 Fe katkılı ve Fe-Ni birlikte katkılı 450°C’de ısıl işlem görmüş filmler sırasıyla 5Fe450 ve 5Fe5Ni450 şeklinde kodlanmıştır.

Faz yapısı ve optik özellik karakterizasyonu için yapısal olarak filmleri temsil etmesi amacı ile hazırlanan sollar geniş yüzeylerde oda sıcaklığında kurutulmuş, elde edilen tozlara filmlerle aynı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Bu tozlar X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) ve UV-VIS DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan tüm tozların faz karakterizasyonu Philips X’pert Pro XRD cihazı ile 5-80 2θ aralığında 0,033° basamak, 25°/dak, CuKα (λ=1,54Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Kristalit büyüklükleri anatazın 101 pikinin genişlemesinden Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmıştır [22].

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

burada k şekil sabiti (küresel parçacıklar için 0,9), λ X-ışını dalga boyu, β pikin yarı yükseklikteki tam genişliği ve θ Bragg yansıma açısıdır.

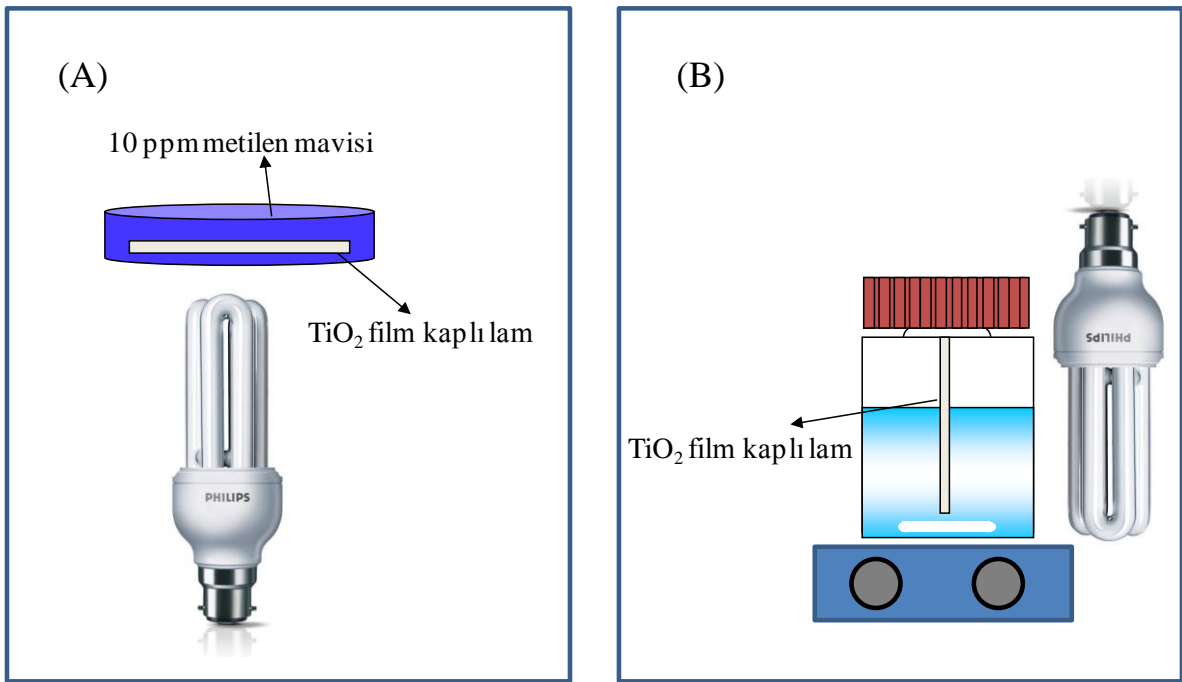
Tozların optik soğurma davranışları UV-VIS Spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda25) ve DRS (diffuse reflectance spectrometer) aksesuarı ve BaSO₄ tozu referans olarak kullanılarak belirlenmiştir. Optik karakterizasyonda 1,5 cm çapında ve 2-3 mm kalınlığında peletler tek eksenli presle basılarak kullanılmıştır. Tozların bant genişlikleri Kubelka-Munk (K-M) dönüşüm eğrilerinden aşağıdaki denklikle dolaylı bant genişliği (n=0,5) için hesaplanmıştır [23].

$$F(R) = \frac{(1-R)^n}{2R} \quad (2)$$

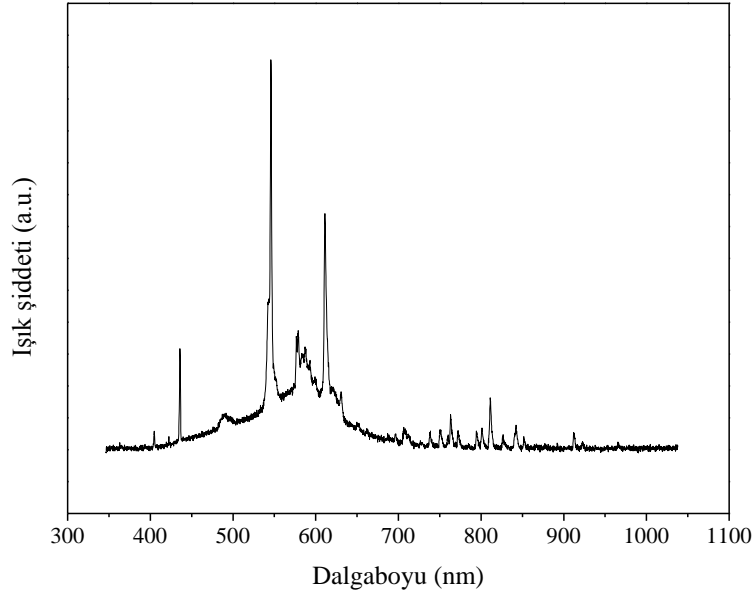
burada R reflektans ve F(R) K-M fonksiyonudur.

Boya arıtma deneyleri tekstil boyalarını temsil eden ve bir azo-boya olan metilen mavisinin adsorpsiyonu ve fotokatalitik bozunması olarak iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla TiO₂ film kaplı lamalar 20 mL 10 ppm metilen mavisi çözeltisi içeren bir petri kabına yerleştirilmiştir. Fotokatalitik deneylerin yapıldığı düzeneklerin şematik gösterimi Şekil 1A’da verilmektedir. Şekil 2’deki spektral dağılıma sahip ışık kaynağı (9W Philips daylight

lamp) ışığın su içerisindeki penetrasyon derinliği ile kırınımı ve saçılımını engellemek amacı ile petri kabının altına yerleştirilmiştir. Her film kodu için 2'şer adet film hazırlanmış ve iki ayrı düzenek oluşturulmuştur. Bu düzeneklerde filmler iki ayrı petri kabına yerleştirilmiş, metilen mavisi çözeltileri eklenmiş ve 60 dakika sonunda düzeneklerin birinde ışık kaynağı açılmıştır. Spektrofotometrik ölçümle metilen mavisinin derişiminin belirlenmesi amacı ile toplamda 150 dakika sonunda iki düzenekten de örnekler toplanmıştır. Şekil 1B'de ise kinetik ölçümlerde kullanılan düzenek görülmektedir. Bu ölçümlerde 100 mL 10 ppm metilen mavisi çözeltileri kullanılmıştır ve zamana bağlı örnekler toplanmıştır. Bu düzenekte çözeltiler deney süresince manyetik bir balık yardımı ile karıştırılmıştır.

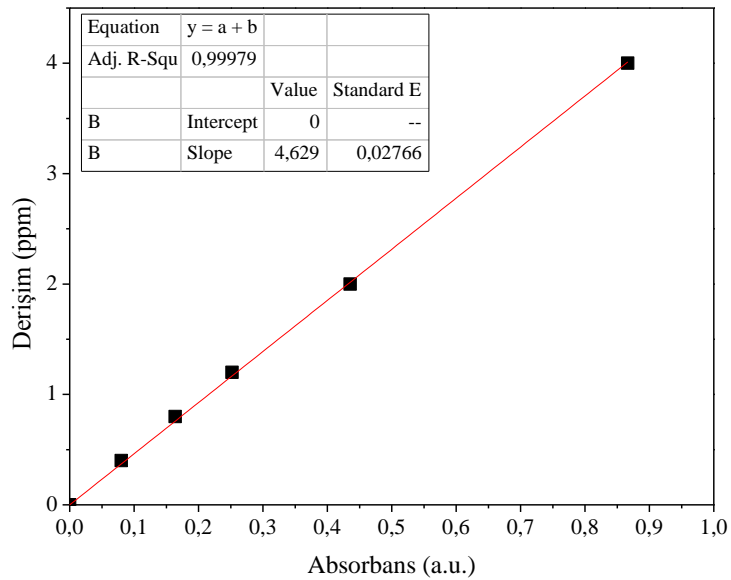


Şekil 1. Fotokatalitik boya bozundurma deney düzeneklerinin şematik gösterimleri (A) Karışmasız, (B) Karıştırılmalı sistem



Şekil 2. Fotokatalitik denemelerde kullanılan ışık kaynağına ait spektral dağılım

Metilen mavisinin derişim belirleme çalışmaları Perkin Elmer Lamda25 UV-VIS Spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik denemelerde kullanılan 10 ppm metilen mavisi çözeltisi spektroskopik ölçümlerde 1'i geçen absorbans değerleri verdiği için örnekler 1:3 oranında seyreltilerek ölçülmüştür. Kalibrasyon noktaları ölçümü yapılan örneklerle aynı derişim aralığında olması için 0-4 ppm aralığında seçilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 3'te verilmektedir.

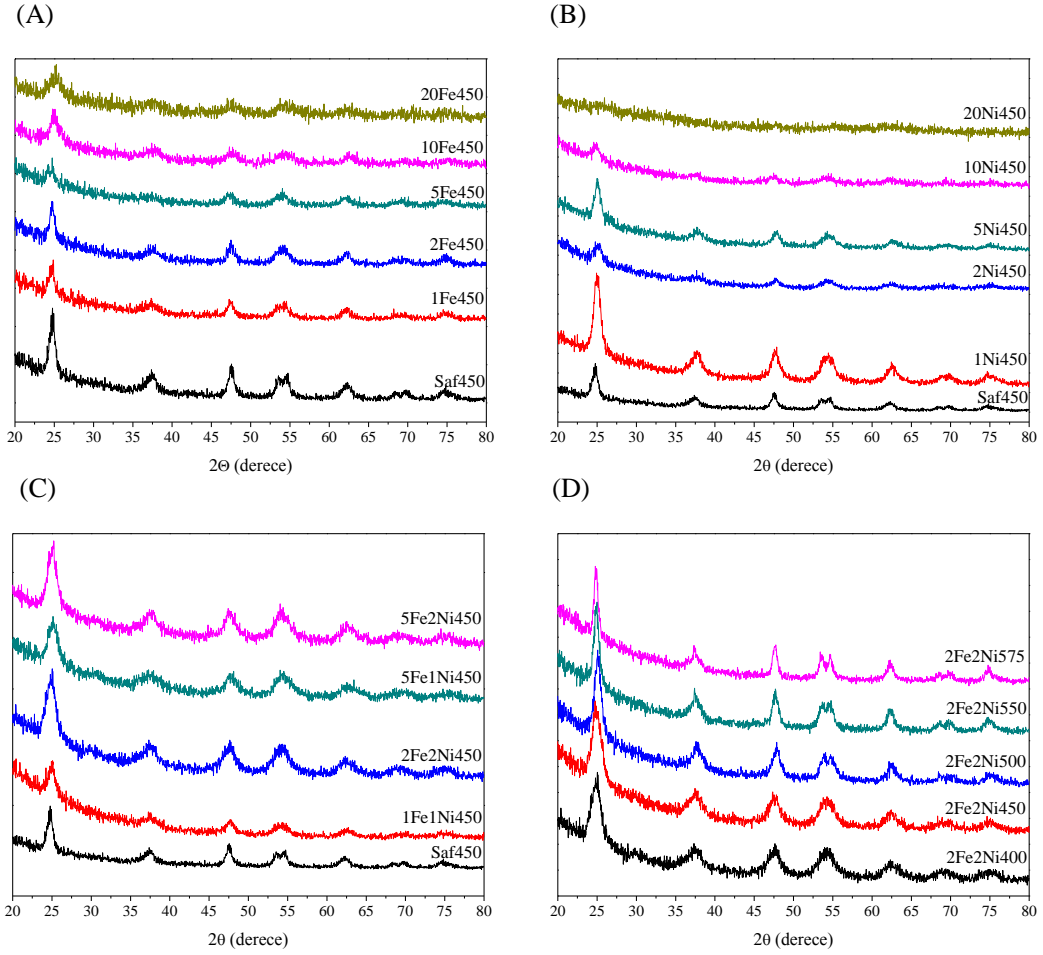


Şekil 3. Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi

Bulgular ve Tartışma

Fe/Ni katkısının ve ısıtma sıcaklığının TiO_2 'in nanofaz yapısı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacı ile farklı katkı düzeylerini içeren TiO_2 sollarının kurutulmuş ısıtma işlemine tabi tutulması ile elde edilen tozların XRD analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonucu XRD desenleri ve bu desenlerden elde edilen kristalit büyüklükleri ile filmlerin saydamlık durumu hakkındaki bilgiler sırasıyla Şekil 4 ve Tablo 1'de sunulmaktadır. Tüm XRD desenlerinden görüldüğü üzere hazırlanan fotokatalizörlerin nano yapıları tamamen anataz fazından oluşmaktadır ve yüksek sıcaklıklarda oluşması beklenen rutil fazına rastlanmamaktadır. Kristalit büyüklükleri ve XRD desenleri Fe ve Ni katkısının TiO_2 'in nanofaz yapısı gelişimi üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Düşük katkı miktarlarında belirgin olmayan kristalit büyüklüğündeki düşüş özellikle %20 Ni katkısında anataz oluşumunun önemli ölçüde baskılandığını ve amorf bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Geçiş elementlerinin anataz ve rutil TiO_2 kafes yapısı içerisinde belirli bir katı hal çözünürlüğünün olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir [11, 24, 25]. Bu çalışmalarda Fe ve Ni elementlerinin özellikle anataz içerisindeki çözünürlüğünün ağırlıkça %1-2'yi geçmediği görülmektedir. Bu çalışmada da özellikle %2 katkı düzeyinden sonra Fe ve Ni'in ayrı oksit fazları şeklinde TiO_2 parçacık ara yüzeylerinde olası çökmesinin anataz faz gelişimini önemli ölçüde engellediği saptanmıştır. Düşük ısıtma sıcaklıkları nedeniyle oluşması muhtemel Fe ve Ni oksit fazlarına XRD desenlerinde rastlanmamıştır. Oluşan bu fazların kristalit büyüklüklerinin XRD tespit sınırından düşük olduğu düşünülmektedir.

Cam lamlar üzerinde oluşturulan filmlerin ışığı geçirme özellikleri de katkı miktarı ile değişmiştir. Fe için %10, Ni için %5 katkı düzeyinden itibaren filmler yarı saydam olmuşlardır. Yukarıda belirtildiği gibi oluşan çift fazlı sistemin filmlerin saydamlığını etkilediği ve filmlerin yarı saydam bir hale gelmesinin ışık kırınımının bu fazlardan dolayı artmasıyla olabileceği düşünülmektedir. Tüm birlikte katkılı ve farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi görmüş $2\text{Ni}_2\text{Fe}$ filmleri ise saydamdır.



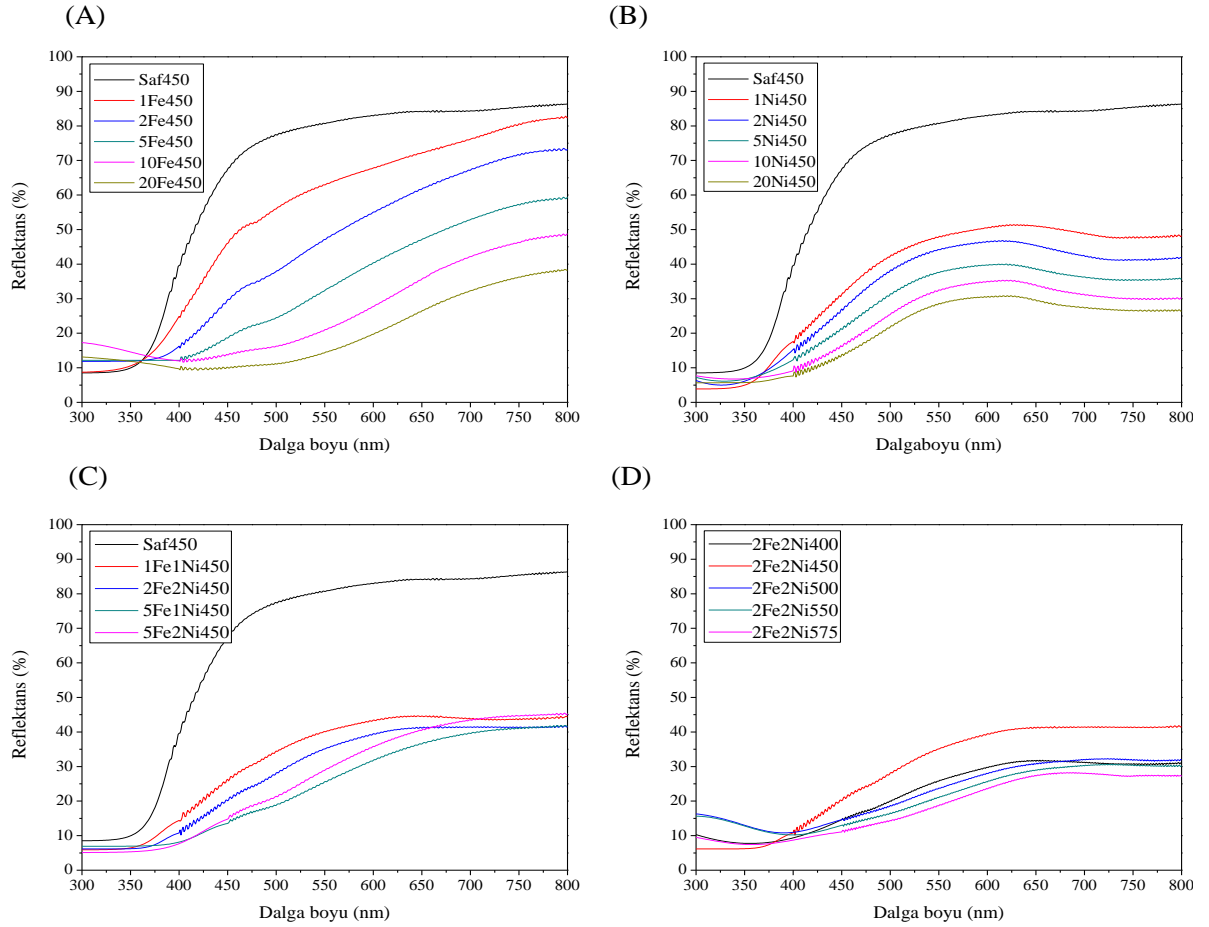
Şekil 4. (A) Fe (B) Ni (C) Fe-Ni katkılı 450°C’de ısıtılmış ve (D) Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış 2Fe2Ni tozlarının XRD desenleri

Tablo 1. Fotokatalizörlerin kristalit büyüklükleri ve filmlerin saydıamlıkları

Fotokatalizör	Kristalit büyüklüğü (nm)	Filmlerin Saydıamlıkları
Saf450	11,1	Saydam
1Fe450	11,9	Saydam
2Fe450	13,5	Saydam
5Fe450	10,9	Saydam
10Fe450	11,3	Yarı saydam
20Fe450	6,3	Yarı saydam
1Ni450	10,2	Saydam
2Ni450	10,7	Saydam
5Ni450	11,2	Yarı saydam
10Ni450	9,1	Yarı saydam
20Ni450	-	Yarı saydam
1Fe1Ni450	10,7	Saydam
2Fe2Ni450	8,4	Saydam
5Fe1Ni450	9,1	Saydam
5Fe2Ni450	7,9	Saydam
2Fe2Ni400	7,5	Saydam
2Fe2Ni500	11,3	Saydam
2Fe2Ni550	14,4	Saydam
2Fe2Ni575	17,5	Saydam

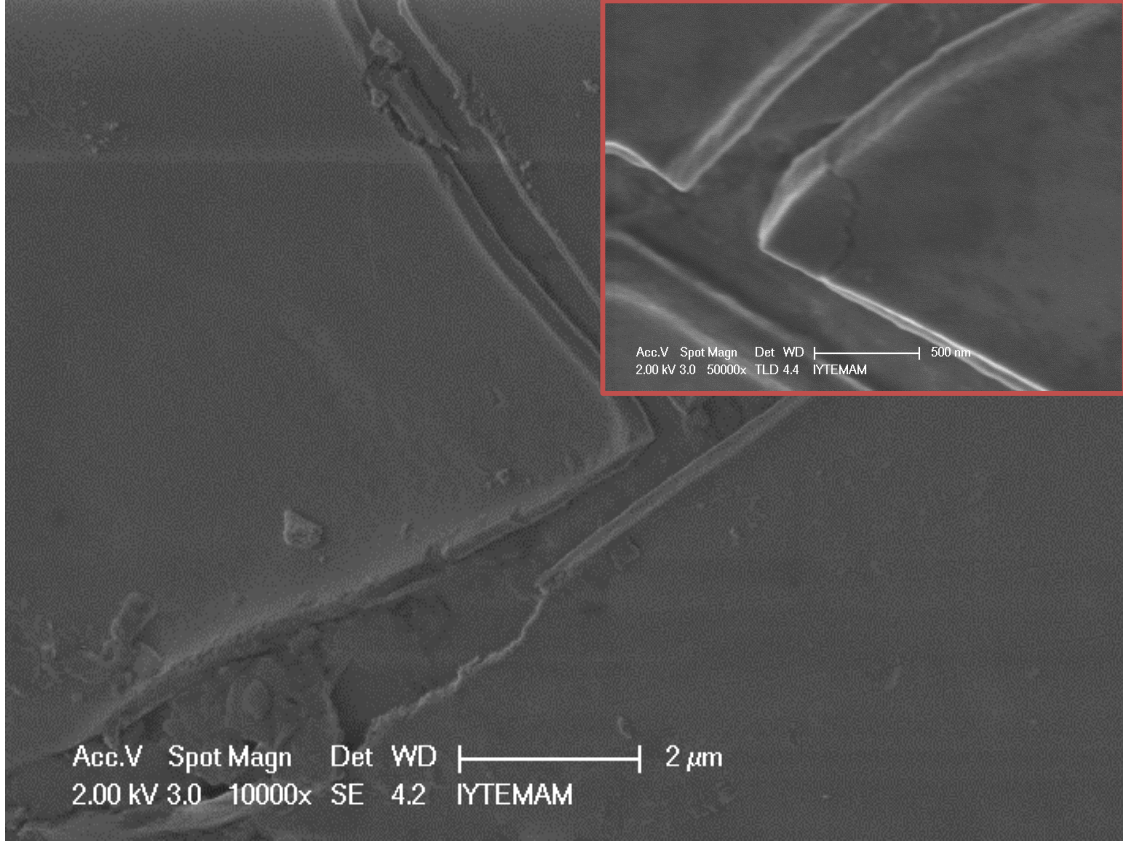
Katkı miktarının optik özelliklere etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan TiO₂ sollarının kurutularak ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen tozların UV-VIS DRS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerle elde edilen 300-800 nm dalga boyu aralığındaki % reflektans değerlerini içeren eğriler Şekil 5'te verilmektedir. Bu eğrilerde görüldüğü gibi katkı ile saf TiO₂'in reflektans eğrisi daha büyük dalga boylarına, dolayısıyla ışık soğurma sınırı da daha

düşük ışık enerjisi seviyelerine (görünür ışık bölgesine) kaymıştır. Özellikle yüksek katkı düzeylerinde soğurma sınırınının Fe için 500-600 nm ve Ni için 400-450 nm dalga boyu aralığına kaydığı saptanmıştır. Fe katkılı TiO₂ tozlarının 475 nm civarında bir ara enerji bantına sahip olduğu ve ışığın dalga boyunun artmasıyla reflektans değerlerinde artışın olduğu görülmektedir. Ni katkısında ise 600 nm'ye kadar artan reflektans değerleri bu noktadan itibaren düşüş göstermektedir. Birlikte katkılı fotokatalizörlerin optik soğurma davranışlarının tekil katkılı tozların karakteristik özelliklerini taşıdığı ve birlikte katkı ile kompozit bir soğurma eğrisinin oluştuğu saptanmıştır. Bu eğrilerin ve Kubelka-Munk dönüşüm fonksiyonu kullanımıyla hesaplanan bant genişlikleri fotokatalitik boya bozundurma aktiviteleri kinetik olarak da incelenen 5Fe450, 2Ni450, 2Fe2Ni450 ve saf TiO₂ fotokatalizörleri için sırasıyla 1,95, 2,6, 2,4 ve 2,98 olarak bulunmuştur. Saf TiO₂'e göre katkılı/birlikte katkılı fotokatalizörlerin ışığı çok daha geniş bir aralıkta soğurabildiği bu sonuçlardan anlaşılmaktadır.



Şekil 5. (A) Fe (B) Ni (C) Fe-Ni katkılı 450°C'de ısıtılmış ve (D) Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış 2Fe2Ni tozlarının UV-VIS DRS eğrileri

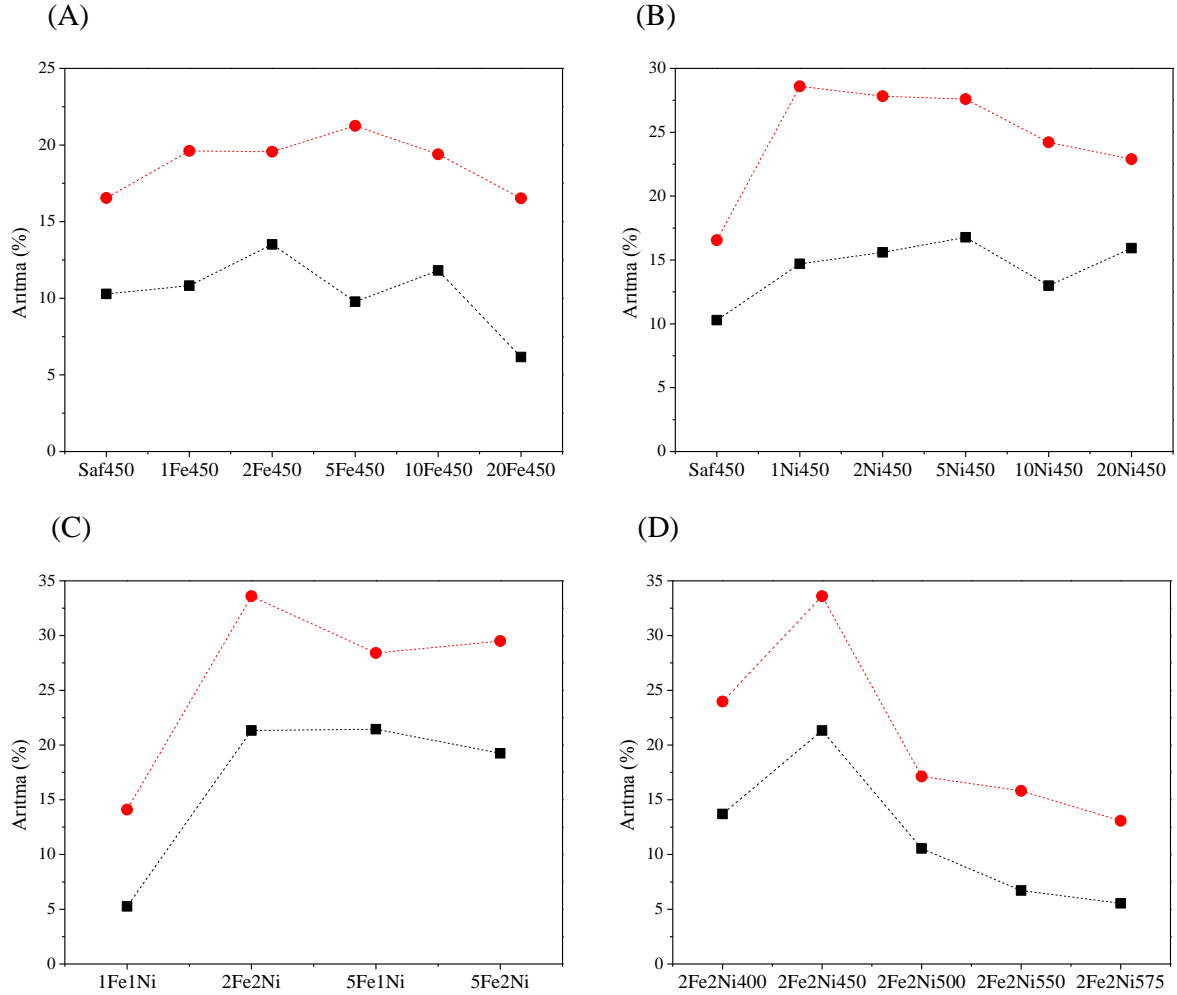
5Fe450 filmine ait SEM görüntüleri Şekil 6’da verilmektedir. Bu görüntülerden pürüzsüz ancak çatlaklar içeren 100 nm civarında kalınlığa sahip bir filmin oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6. 5Fe450 filminin SEM görüntüsü

Hazırlanan tekil/birlikte katkılı TiO₂ filmlerle gerçekleştirilen boya adsorpsiyon ve fotokatalitik boya bozundurma deneyleri sonuçları Şekil 7’de verilmektedir. Fe katkılı filmlerde %2 katkı düzeyine kadar boya adsorpsiyonu artmış ancak bu katkı düzeyinden sonra azalma tespit edilmiştir. Fotokatalizle boya bozundurmada ise %5 katkı düzeyinde diğer filmlere göre daha düşük boya adsorpsiyon yüzdesine rağmen en yüksek aktivite (%22) elde edilmiştir. Ni katkısında ise adsorpsiyon katkısı ile sürekli bir artış göstermektedir. En yüksek fotokatalitik aktivite ise %1 katkı düzeyinde %28 olarak tespit edilmiştir. Yüksek katkı düzeylerinde aktivitenin düşme nedeninin katı hal çözünürlüğünün aşılmasından dolayı TiO₂ parçacık ara yüzeyinde çökmesi muhtemel Fe ve Ni oksit fazlarının fotokatalitik olarak oldukça aktif olan TiO₂ yüzeyini perdelemesinin olduğu düşünülmektedir. Birlikte katkılı filmlerde katkı düzeyinin % 1Fe-1Ni’den % 2Fe-2Ni’ye çıkması adsorpsiyonla birlikte fotokatalitik aktiviteyi %14’ten %34’e çıkarmıştır. Ancak Fe katkısının artışı ile her iki değerde de düşüş gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığı ile adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivitede

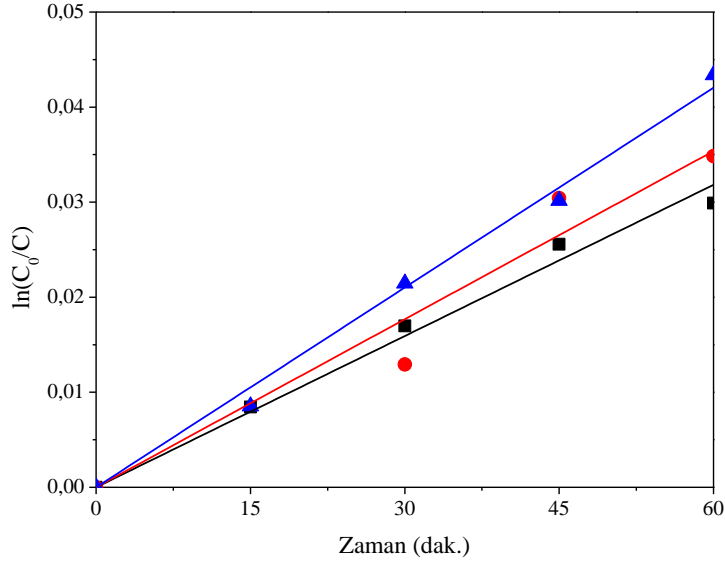
450°C'den itibaren düşüş gözlenmiştir. Bu ısıl işlem sıcaklığı ile optimum faz yapısı, yüzey alanı ve optik özelliklerin elde edilmesiyle en yüksek fotokatalitik aktiveye ulaşıldığı düşünülmektedir.



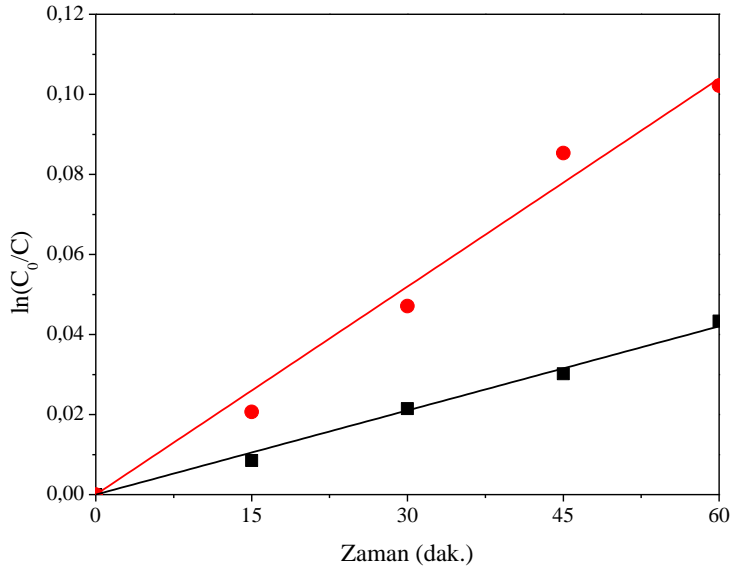
Şekil 7. (A) Fe (B) Ni katkıli (C) Fe-Ni birlikte katkıli 450°C'de ısıl işlem görmüş ve (D) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş % 2Fe-% 2Ni birlikte katkıli TiO₂ fotokatalizörlerin boya adsorpsiyonu (■) ve fotokatalitik bozundurma (●) aktiviteleri

Yüksek fotokatalitik aktivelerin elde edildiği filmlerle ve iki farklı ışık şiddeti altında elde edilen 1. dereceden tepkime kinetiğine ait eğriler ve bu eğrilerden hesaplanan tepkime hız sabitleri sırasıyla Şekil 8, Şekil 9 ve Tablo 2'de verilmektedir. Tepkime hız sabitinin birlikte katkıli filmde Fe ve Ni tekil katkıli filmlere göre daha yüksek olduğu Şekil 8'den görülmektedir. Ni katkısının Fe katkısına göre anataz faz dönüşümünün engellenmesi üzerinde daha etkin olduğu XRD çalışmalarıyla gösterilmiştir. Fe ve Ni birlikte katkısının TiO₂'in optik davranışı ve nanofaz yapısı üzerindeki kompozit etkisinin aktivite artışıdaki en önemli etkenler olduğu ve katkı ile TiO₂ nanoyapısında elektron-deşik çifti birleşmesini

engelleyen uygun noktaların oluşmasının da aktivite artışına katkı sağladığı düşünülmektedir. Şekil 9’da verilen farklı iki ışık şiddeti ile elde edilen 1. derece tepkime kinetiği eğrilerinden ışık şiddetinin aktiviteyi artırdığı ancak literatürde de olduğu gibi [26] aktivitenin ışık şiddeti ile aynı oranda artmadığı saptanmıştır.



Şekil 8. Seçilmiş katkılı TiO₂ filmler ile zamana bağlı fotokatalizle boya artıma deneyleri (■: 5Fe450, ●: 2Ni450, ▲: 2Fe2Ni450)



Şekil 9. 2Fe2Ni450 filmi ile farklı ışık şiddeti altında zamana bağlı fotokatalizle boya artıma deneyleri (■: 1500 lumen, ●: 4800 lumen)

Tablo 2. Seçilmiş TiO₂ filmlerle elde edilen 1. derece tepkime hız sabitleri

Fotokatalizör	Işık şiddeti (lumen)	1. dereceden tepkime hız sabiti (dak ⁻¹)*10 ⁴
5Fe450	1500	5,3
2Ni450	1500	5,9
2Fe2Ni450	1500	7,0
2Fe2Ni450	4800	17,3

Sonuçlar

Sol-jel ve dip kaplama teknikleri ile Fe ve Ni tekil/birlikte katkılı yüksek ışık geçirgenliğine sahip TiO₂ filmler cam lamlar üzerinde başarıyla oluşturulmuştur. Bu filmlerin metilen mavisi adsorpsiyonu ve görünür ışık fotokatalitik bozunma aktiviteleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada Fe/Ni birlikte katkısının TiO₂'in faz yapısı ve optik özellikleri üzerinde kompozit bir etki yaratarak fotokatalitik aktiviteyi tekil katkıya göre daha fazla artırdığı tespit edilmiş ve fotokatalitik aktivitenin filmlerin faz yapısı/optik özellikleri ile ilişkilendirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- [1] R. Su, R. Bechstein, J. Kibsgaard, R. T. Vang, F. Besenbacher, *J Mater Chem*, 2012, **22**, 23755.
- [2] N. K. Dey, M. J. Kim, K. D. Kim, H. O. Seo, D. Kim, Y. D. Kim, D. C. Lim, K. H. Lee, *J Mol Catal A-Chem*, 2011, **337**, 33-38.
- [3] A. Zaleska, *Recent Patents on Engineering*, 2008, **2**, 157-164.
- [4] S. C. Jung, S. J. Kim, N. Imaishi, Y. I. Cho, *Appl Catal B-Environ*, 2005, **55**, 253-257.
- [5] A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia, *Bull Mater Sci*, 2010, **33**, 365-369.
- [6] W. S. Kuo, P. H. Ho, *Chemosphere*, 2001, **45**, 77-83.
- [7] R. S. Sonawane, S. G. Hegde, M. K. Dongare, *Mater Chem Phys*, 2003, **77**, 744-750.
- [8] R. T. Thomas, V. Nair, N. Sandhyarani, *Colloid Surface A*, 2013, **422**, 1-9.
- [9] S. Chin, E. Park, M. Kim, J. Jurng, *Powder Technol.*, 2010, **201**, 171-176.
- [10] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M. Z. C. Hu, *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**, 373-379.

- [11] D. H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song, K. S. Lee, *J Alloy Compd*, 2004, **375**, 259-264.
- [12] G. G. Nakhate, V. S. Nikam, K. G. Kanade, S. Arbuji, B. B. Kale, J. O. Baeg, *Mater Chem Phys*, 2010, **124**, 976-981.
- [13] Y. Niu, M. Xing, J. Zhang, B. Tian, *Catal Today*, 2013, **201**, 159-166.
- [14] S. H. Woo, W. W. Kim, S. J. Kim, C. K. Rhee, *Mat Sci Eng A-Struct*, 2007, **449-451**, 1151-1154.
- [15] J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. J. Martins, M. Mendes, M. Ribeiro, A. Vieira, *Vacuum*, 2009, **83**, 1303-1306.
- [16] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, C. P. Sharma, *Appl Catal A-Gen*, 2006, **314**, 40-46.
- [17] J. Tian, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, J. Chu, *J Alloy Compd*, 2013, **581**, 318-323.
- [18] C. Xu, J. Huang, X. Tan, T. Yu, Z. Cui, L. Zhao, *J Disper Sci Technol*, 2010, **31**, 1732-1739.
- [19] Y. Zhang, Q. Li, *Solid State Sci.*, 2013, **16**, 16-20.
- [20] T. Sun, J. Fan, E. Liu, L. Liu, Y. Wang, H. Dai, Y. Yang, W. Hou, X. Hu, Z. Jiang, *Powder Technol.*, 2012, **228**, 210-218.
- [21] N. H. Hong, W. Prellier, J. Sakai, A. Hassini, *Appl Phys Lett*, 2004, **84**, 2850.
- [22] Z. Sun, Z. Hu, Y. Yan, S. Zheng, *Appl Surf Sci*, 2014, **314**, 251-259.
- [23] R. López, R. Gómez, *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, **61**, 1-7.
- [24] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, *J Mater Sci*, 1999, **34**, 3721-3729.
- [25] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, *Appl Surf Sci*, 2002, **189**, 344-348.
- [26] T. Kako, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Res Chem Intermediat*, 2005, **31**, 371-378.