

Bor Katkılı TiO₂ Nanotüp Fotokatalizörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Hakan KIZILTAŞ* 

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Geliş / Received: 23/10/2020, Kabul / Accepted: 21/12/2020

Öz

TiO₂ nanotüp fotokatalizörleri titanyum levhaların anodizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin bor katkılanması, borik asit içeren elektrolit içerisinde elektrokimyasal muamele ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen saf ve katkılı fotokatalizörlerin karakterizasyonu SEM-EDS, XRD, XPS ve kronoamperometri ölçümleri ile yapılmıştır. SEM analizleri yardımıyla fotokatalizörlerin yüzeyinde oluşturulmuş nanotüplerin oluşumunu tamamladığı ve ortalama çaplarının 100-120 nm aralığında homojen bir dağılım sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca, EDS analizleri ile fotokatalizörlerin içeriğinde Ti, O ve B varlığı kanıtlanmıştır. Fotokatalizörlerin XRD analizleri ile numunelerin kristal fazının anataz fazı olduğu ve rutil fazın bulunmadığı görülmüştür. XPS analizi, borun TiO₂'ye katkılanmış olduğunu ve kimyasal bağının Ti-B-O olabileceğini gösterdi. Kronoamperometrik ölçümler ile UV ışınlama altında B katkılanmış TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin (175 µA/cm²) fotoakım yoğunluğu katılma yapılmamış TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinden (50 µA/cm²) çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Üretilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri Orange G boyası kullanılarak gerçekleştirilmiş ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörünün, katkısız TiO₂ fotokatalizörüne göre %24,75 oranında daha fazla giderim gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO₂ nanotüp, fotokatalizör, bor katkılı TiO₂, fotokatalitik aktivite, Orange G

Production and Characterization of Boron Doped TiO₂ Nanotube Photocatalysts

Abstract

The TiO₂ nanotube photocatalysts were synthesized by anodization of titanium plates. Boron addition of synthesized TiO₂ nanotube photocatalysts was carried out by electrochemical treatment in boric acid-containing electrolyte. The characterization of pure and doped photocatalysts was performed by SEM-EDS, XRD, XPS and chronoamperometry measurements. It was determined with the SEM analysis that the nanotubes formed on the surface of photocatalysts completed the formation and showed a homogeneous distribution in the range of 100-120 nm with their average diameter. In addition, the presence of Ti, O and B in the content of photocatalysts has been proven by the EDS analysis. It was observed with the XRD analysis of the photocatalysts that the crystal phase of the samples was the anatase phase and there was not any rutile phase. The XPS analysis showed that boron-boron was incorporated into TiO₂ and its chemical bond could be Ti-B-O. With chronoamperometric measurements, it has been determined that the photocurrent density of B doped TiO₂ nanotube photocatalysts (175 µA/cm²) is much higher than pure TiO₂ nanotube photocatalysts (50 µA/cm²) under the UV irradiation. The photocatalytic activities of the produced photocatalysts were carried out using Orange G dye and it was determined that the B-doped TiO₂ nanotube photocatalyst showed 24.75% more decomposition than the pure TiO₂ nanotube photocatalyst.

Keywords: TiO₂ nanotube, photocatalyst, Boron Doped TiO₂, photocatalytic activity, Orange G

1. Giriş

Dünya nüfusundaki sürekli artış, insanoğlunun ihtiyaçlarında da artışa sebep olmaktadır. İnsan ihtiyaçlarındaki bu artışlar birçok endüstri alanında teknolojik gelişmelere neden olmakta bundan dolayı da atık düzeyi sürekli artmaktadır. İnsanların hayatlarını kolaylaştıran ve renklendiren kozmetikler, kumaşlar, plastikler, medikal ürünler, sıvı kristaller gibi kimyasallar yaşamımızı tehdit eden kirliliklerin temel kaynaklarıdır (Stülpe et al., 2017). Özellikle kâğıt, boya kozmetik ve tekstil gibi endüstri kuruluşları doğal su kaynaklarının biraz daha fazla kirlenmesine sebep olarak, ekosistemin sürekli temiz tutulmasını kaçınılmaz hale getirmektedir (He, Cai, Zhang, & Liang, 2011). Bu tür endüstriyel kuruluşların atıklarının içeriği genel olarak bakteriler, boyarmaddeler, is tabakaları ve kötü kokular gibi organik bileşiklerdir ve yeni teknolojik arıtım cihazları vasıtasıyla giderilebilir duruma getirilebilmektedirler. Ancak bu atıkların içerisinde bulunan organik maddelerin büyük çoğunluğu kanserojen olmaları ve kararlı yapıya sahip olmaları nedeniyle büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu kirliliklerin büyük bir çoğunluğunu oluşturan boyar maddeler, genel olarak biyolojik bozunmalara karşı son derece dirençli olduklarından dolayı bilinen biyolojik prosesler ile bertaraf edilmeleri son derece zor olmasına rağmen ozonlama, adsorpsiyon, mikrofiltrasyon ve klorlama gibi farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik süreçler atık ortamların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Amy, Tan, & Davis, 1991). Ancak bazılarının ikincil bir kirlilik ortam oluşturmaları ve maliyetlerinin yüksek olmaları nedeniyle etkin olarak kullanılmalarını sınırlamaktadırlar.

Son yıllarda en etkin alternatif yöntemin geniş kullanıma sahip, verimli olmaları ve seçici olmamaları nedeniyle “İleri Oksidasyon Yöntemleri” olduğu belirlenmiştir (Legrini, Oliveros, & Braun, 1993). Atık sulardaki organik ve bakteriyel kirleticilerin giderilebilmesi için 1976 yılından itibaren yeni bir yöntem olan “Heterojen Fotokatalitik Degrasyon” kullanılmaya başlanmıştır (Ollis, 1985). Bu yöntem, düşük enerjileri UV ışığıyla aktif hale getirilmiş yarı iletkenlerin suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırması ilkesine dayanır.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemleri için fotokatalizör olarak kullanılabilen yarı iletkenler arasında en uygun olanının TiO₂'nin anataz formu olduğu bilim dünyasında kabul edilmektedir (Luttrell et al., 2014). Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının fazla olması, maliyetinin düşük olması, toksik olmaması ve doğada kolaylıkla bulunaabilmesi TiO₂'nin en iyi fotokatalizör olarak kabul edilmesini destekleyen en önemli özelliklerdir (Tryk, Fujishima, & Honda, 2000).

Ancak TiO₂'nin fotokatalizör olarak kullanımını sınırlayan geniş bant aralığı enerjisi ($\approx 3,2$ eV) ve oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon oranı gibi dezavantajları da mevcuttur (Peighambaroust, Khameneh-asl, & Khademi, 2018). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla çeşitli stratejiler kullanılmaktadır. Bu stratejiler arasında, TiO₂'yi metal olmayan elementlerle katkılama yapmak en etkili yollardan biridir. TiO₂ nanotüplerin C (Park, Kim, & Bard, 2006), N (Wu & Zhang, 2011), F (Yu et al., 2008), P (Zhang et al., 2009) ve S (Tang & Li, 2008) gibi ametal atomlarla katkılanmasının TiO₂'nin optik absorbansını daha düşük enerjiye kaydıracağı ve böylece

fotoaktif bölgeyi daha geniş bir spektruma kaydırıldığı ortaya konmuştur.

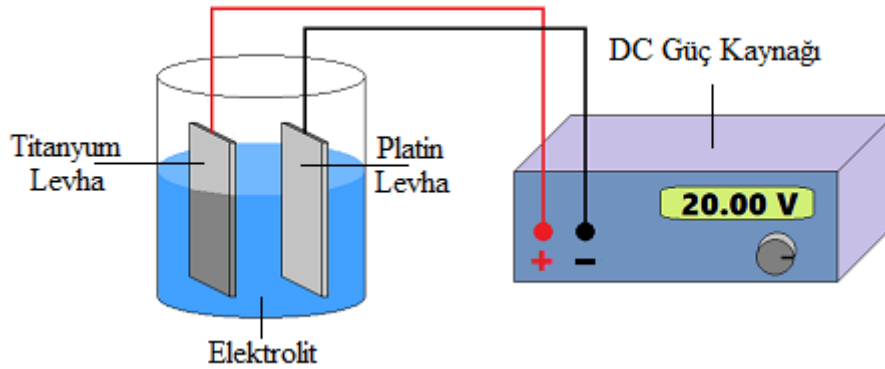
Bu çalışmada, anodizasyon yöntemi kullanılarak TiO₂ nanotüpler üretilmiş ve üretilmiş olan nanotüplere bor katkılanması elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş olan fotokatalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında SEM-EDS, XRD, XPS, kronoamperometri ölçümleri kullanılmıştır ve fotokatalitik etkinliklerini ortaya koymak için tekstil sanayinde sıklıkla kullanılan Orange G boyası kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Sentez aşamasında, 2 mm kalınlığında 1x3 cm boyutlarında titanyum levhalar (Sigma Aldrich, % 99,7), sodyum florür (Sigma Aldrich, ≥ % 99), fosforik asit (Merck, % 85) ve borik asit (Sigma Aldrich, ≥ % 99,5) ve distile su kullanılmıştır. Fotokatalitik etkinliğin belirlenmesinde ise Orange G

(Sigma Aldrich) boyar maddesi kullanılmıştır.

Titanyum levhaların anodizasyon işleminde iki elektrotlu sistem kullanılmıştır. Bu sistemde titanyum levha anot (+), platin tel ise katot (-) olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arasındaki mesafe literatüre uygun olarak 3 cm olarak ayarlanmıştır (Kızıldaş & Tekin, 2017). Kullanılan elektrolit çözeltisi, 0,5 M fosforik asit ve 0,14 M sodyum florür içeren sulu çözelti olarak F⁻ iyonları varlığından dolayı plastik beher içerisinde hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltinin homojen dağılımı manyetik karıştırıcı yardımıyla sağlanmıştır. Anodizasyon işlemi için potansiyel artışı 0,1 V/s olacak şekilde 20 V'luk gerilim altında GWINSTEK marka GPS-3030D model doğru akım kaynağı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon süresi literatüre uygun olarak 1 saat seçilmiştir (Escada, Nakazato, & Claro, 2017). Anodizasyon işlemine ait deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Anodizasyon işlemi deney düzeneği

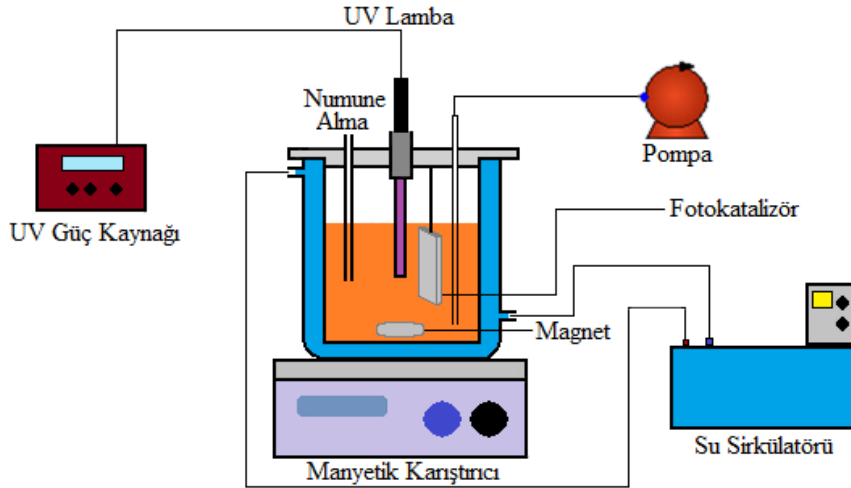
Anodize edilmiş TiO₂ nanotüp levhalara bor katkılama işlemi için iki elektrotlu elektrokimyasal sistem kullanılmıştır. Literatür çalışmalarında sıklıkla tercih edilen elektrokimyasal yöntem yardımıyla, üretilmiş

TiO₂ nanotüp levha anot ve platin levha katot olarak kullanılarak bor katkılanması yapılmıştır. Elektrotlar arasındaki mesafe 3 cm olarak ayarlanmış ve 0,5 M borik asit çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır (Szkoda,

Siuzdak, Lisowska-Oleksiak, Karczewski, & Ryl, 2015). Elektrokimyasal katkılama süresi literatüre uygun olarak 1,8 V'luk gerilim altında 30 dakika olarak gerçekleştirilmiştir (Szkoda et al., 2015). Son olarak, numuneler (saf ve katkılı TiO₂ nanotüpler) deiyonize su ile durularak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra, sentezlenmiş amorf TiO₂ fazına sahip numuneleri anataz fazına dönüştürmek için 1,5°C/dak'lık bir ısıtma hızı ile 3 saat boyunca 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur (Hassan, Ahmed, & Mannaa, 2019; Tekin, Tekin, & Kiziltas, 2020).

Üretilmiş olan fotokatalizörlerin yüzey morfolojisi ve elementer analizleri Inspect S50, FEI marka taramalı elektron mikroskopu (SEM), kristal yapıları D/Max-2200, Rigaku marka X ışını kırınımı (XRD), kimyasal bileşimleri X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Specs-Flex) ve kronoamperometri ölçümleri VersaSTAT3, Amedek marka potansiyostat ile 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde gerçekleştirilerek

belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan Orange G (OG) boyasının giderimi üzerinde incelenmiştir. Fotokatalitik ölçümlerin gerçekleştirildiği sistem Şekil 2'de verilmiştir. Denemeler ceketli bir kesikli reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve reaksiyon ortamının sıcaklığı programlanabilir bir su sirkülatörüyle oda sıcaklığında (25 °C ± 0,5) sabit tutulmuştur. Bor katkılı ve katkısız TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin denemeleri ayrı ayrı 20 mg/L 400 ml OG sulu çözeltisi içerisinde, 44 W/m² ışık yoğunluğuna sahip 254 nm'lik UV lamba ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamına doymuş O₂ konsantrasyonu sağlamak amacıyla, hava sabit akış hızında bir pompa vasıtasıyla beslenmiştir. OG konsantrasyonun kantitatif analizi için belirli zaman aralıklarında reaksiyon çözeltisinden 3 ml çözelti alınarak 476 nm'de Evolution 500, Thermo marka UV-vis spektrofotometrede ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Fotokatalitik Deney Sistemi

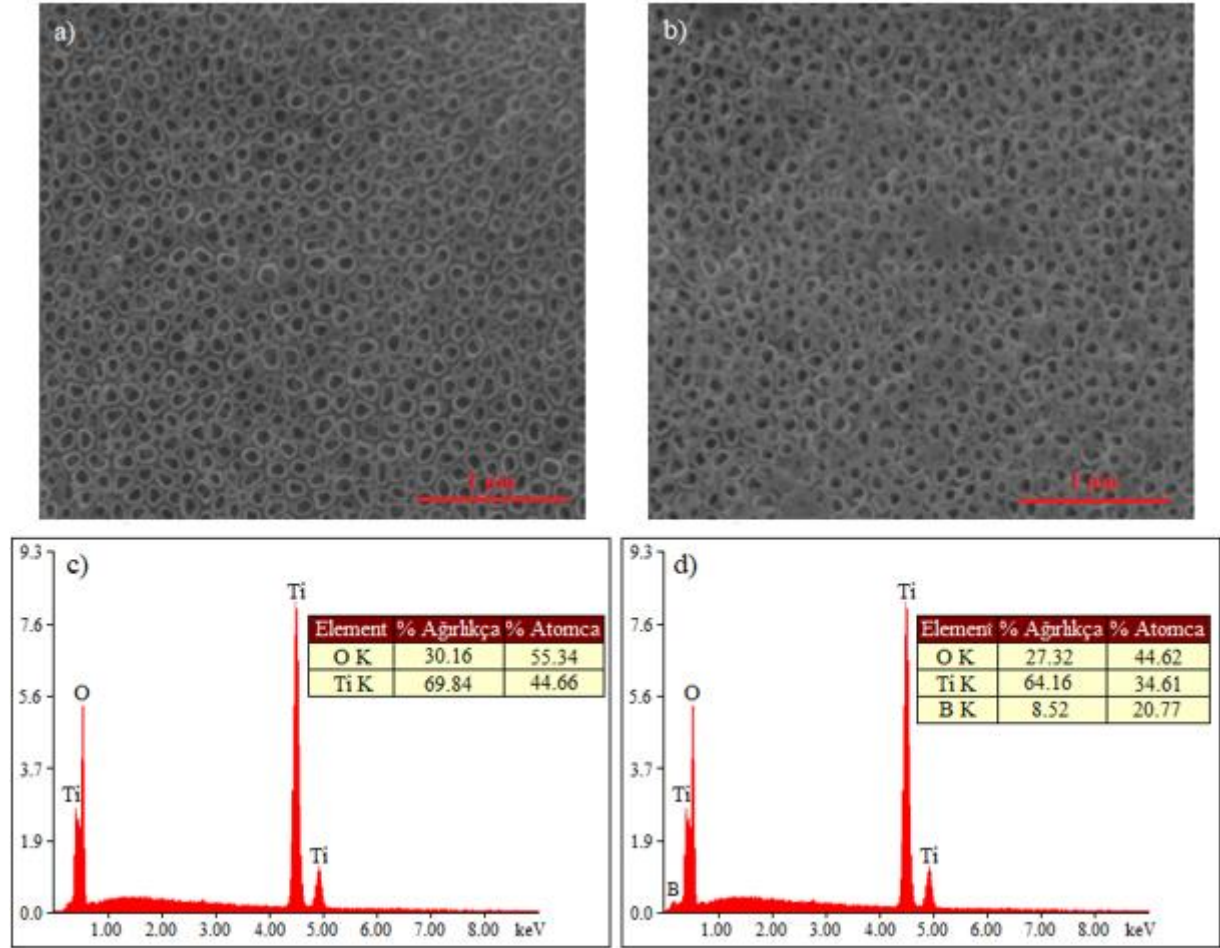
3. Bulgular

Sentezlenmiş olan TiO₂ ve B katkılı TiO₂ nanotüplere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 3'te verilmiştir. SEM

görüntülerinden de görüleceği gibi (Şekil 3a-b), oluşan nanotüpler homojen bir şekilde yüzeye dağılmış ve ortalama çapları yaklaşık 100-120 nm aralığında değişmektedir. Ayrıca nanotüpler düzenli bir şekilde dizilmiş,

oluşumlarını tamamlamış, çapları belirgin ve duvar kalınlıkları muntazamdır. Şekil 3b'de verilen B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM görüntülerinde ise B nanopartiküllerinin nanotüp girişlerinin çevresine tutunduğu görülmektedir. Şekil 3c-d

de verilen fotokatalizörlere ait EDS analizi sonuçları; TiO₂ nanotüp fotokatalizöründe titanyum ve oksijen varlığını ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizöründe ise titanyum, oksijen ve bor varlığını kanıtlamıştır.



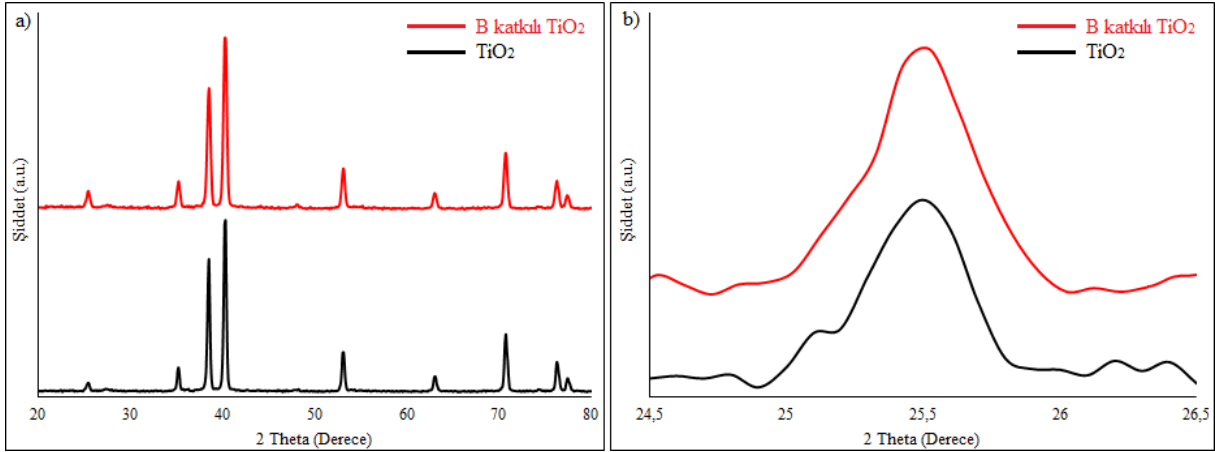
Şekil 3. (a-c) TiO₂ nanotüp, (b-d) B katkılı TiO₂ nanotüp Fotokatalizörlerine ait SEM ve EDS analizi

Şekil 4, katkısız ve bor katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörleri için elde edilen XRD analizleri sonucunu göstermektedir. Her iki fotokatalizör için elde edilen 25,5°, 37,8°, 53,9° ve 62,7° 'deki karakteristik zirveler, anataz fazının (101), (004), (105) ve (204) kristal düzlemlerine (JCPDS No. 21-1272) ve 38,4°, 40,2°, 53,0°, 62,9° ve 70,7°'deki karakteristik zirveler titanyum fazının (002), (101), (102), (110) ve (103) kristal

düzlemlerine (JCPDS No. 44-1294) endekslenmiştir (Chen, Yang, Wang, & Jiang, 2006; Yang et al., 2019). TiO₂'nin bir diğer formu olan rutil faz numunelerin içeriğinde görülmemiştir. Bor katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramında bora ait herhangi bir pik elde edilememiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonda bor bulunmasından kaynaklanabilmektedir (Shannon, 1976).

Ancak Şekil 4b'den de görüleceği gibi B atomlarının katkılanması 25,5°deki anataz piki yoğunluğunda artışa neden olmuştur. B katkılı TiO₂ nanotüpler için gözlemlenen bu olaylar yük taşıyıcı rekombinasyon

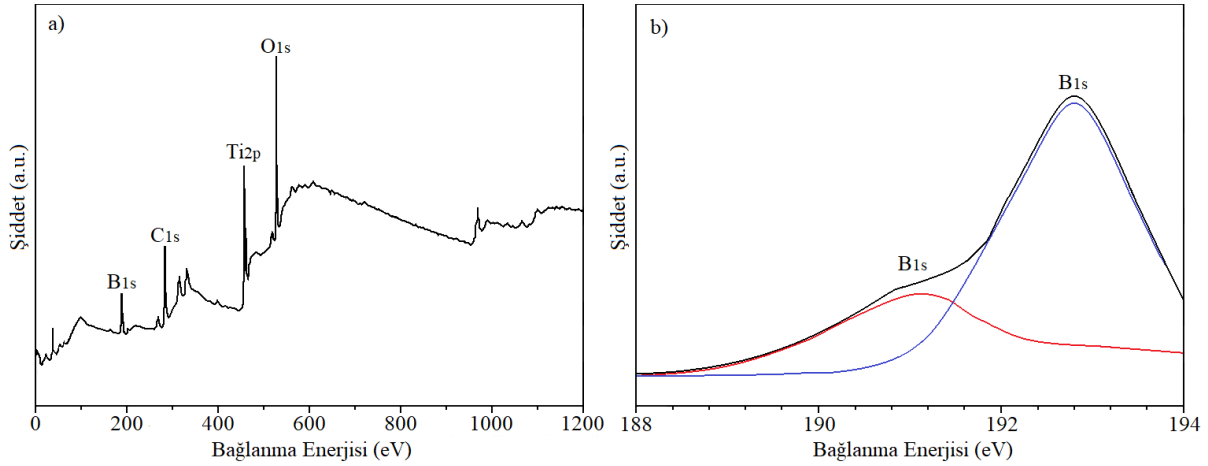
merkezleri olarak görev yapan tane sınırlarının ve amorf bölgelerin azalmasından kaynaklanmaktadır (Li, Lu, Quan, Chen, & Zhao, 2008).



Şekil 4. Saf ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerine ait (a) XRD analizi ve (b) A(101) tepe noktasının büyütmesi

Şekil 5, B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XPS spektrumlarını göstermektedir. Şekil 5a sentezlenen fotokatalizördeki Ti, O, C ve B elementlerinin varlığını kanıtlayan spektrumunu göstermektedir. Numunede saptanan elementler arasında bulunan C numunede veya test cihazı ortamında bir miktar kirliliğin varlığını göstermektedir. Şekil 5b'den de görüleceği üzere B1s bölgesinin XPS spektrumu incelendiğinde iki

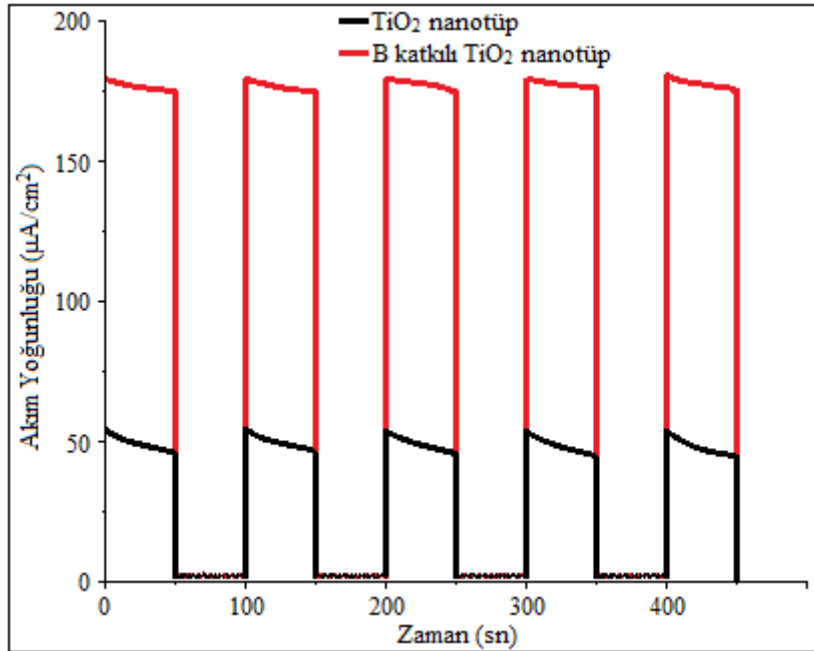
tekli tepe noktası görülmektedir. Bunlardan 190,7 eV bağlanma enerjisine sahip tepe noktasının doğrudan titanyum atomlarına bağlı bora atfedildiği literatür çalışmaları ile ortaya konmuştur (Nam, Cho, & Boo, 2012). 192,6 eV bağlanma enerjisine sahip olan ikinci tepe noktası ise Ti-O-B veya B-O-B bağlanmasından kaynaklandığı önceki çalışmalar ile belirlenmiştir (Finazzi, Di Valentin, & Pacchioni, 2009; Szkoda, Lisowska-Oleksiak, & Siuzdak, 2016).



Şekil 5. B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XPS spektrumu a) Genel spektrum b) B1s spektrumu

Katkısız ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin fotoaktivite özellikleri, 0,5 V'da (Ag/AgCl/0,1M KCl referans elektrotu kullanılarak) kronoamperometri analizleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Ölçümler periyodik UV ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörler Şekil 6'da gösterildiği gibi, karanlık ortamda çok düşük elektrokimyasal

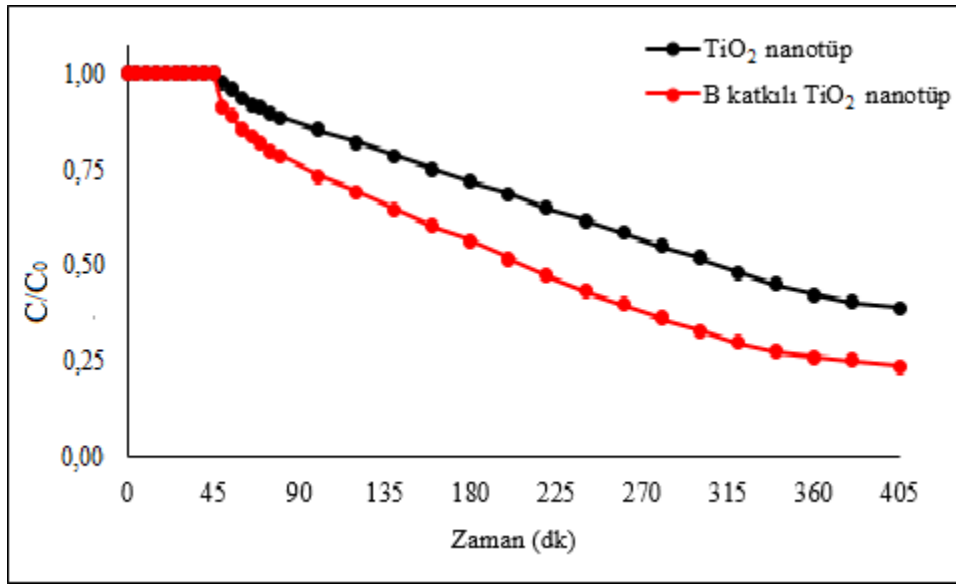
akım göstermiştir. Bununla birlikte mevcut yoğunluk, UV ışınlama altında üretilen elektronların katkısı nedeniyle önemli ölçüde artmıştır. Sonuç olarak, B katkılanmış TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin (175 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) fotoakım yoğunluğu, katkılanmamış TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinden (50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) çok daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 6. Katkısız ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerine ait kronoamperometri ölçümleri

Şekil 7’de katkısız TiO₂ nanotüp fotokatalizörüyle B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait OG çözeltisi üzerinde gerçekleştirilmiş fotokatalitik deneme sonuçları verilmiştir. İlk 45 dakikalık zaman dilimindeki denemeler karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi karanlık ortamda boya konsantrasyonunda bir azalma meydana gelmemesi, UV ışık altında gerçekleşen giderimin adsorpsiyon kaynaklı

olmadığının kanıtıdır. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülür seviyededir. Katkısız TiO₂ nanotüp fotokatalizörü UV ışınlama altında 6 saat süre sonunda boyanın %61,08’ini gidermişken ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörü %76,19’luk bir giderim sağlamıştır. Bor katkılanması yapılmış fotokatalizörün boya giderimi daha iyi seviyededir.



Şekil 7. Katkısız ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerine ait fotokatalitik deneme sonuçları

4. Sonuç

TiO₂ nanotüp fotokatalizörü anodizasyon yöntemi ile hazırlandı ve B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörü, elektrokimyasal yöntem ile elde edildi. Hazırlanan katkısız ve katkılı fotokatalizörlerin karakterizasyonu SEM-EDS, XRD, XPS ve kronoamperometri ölçümleriyle yapıldı. SEM analizi ile nanotüplerin oluşumunu tamamladığı ve 100-120 nm aralığında ortalama çapa sahip oldukları belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin kalitatif analizi EDS analizi ile gerçekleştirilmiş ve Ti, O ve B varlığı kanıtlanmıştır. Fotokatalizörlerin XRD analizleri ile numunelerin kristal fazının

anataz fazı olduğu ve rutil fazın bulunmadığı görülmüştür. XPS analizi, borun TiO₂'ye katkılanmış olduğunu ve kimyasal bağının Ti-B-O olabileceğini gösterdi. Kronoamperometrik ölçümler ile UV ışınlama altında B katkılanmış TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin (175 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) fotoakım yoğunluğunun katkılanması yapılmamış TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinden (50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. TiO₂ nanotüp fotokatalizörü, B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörü ile karşılaştırıldığında, B katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörü, UV ışık altında OG'nin bozunmasında yaklaşık %25 daha yüksek fotokatalitik giderim ortaya koyduğu belirlenmiştir.

5. Kaynaklar

- Amy, G. L., Tan, L., & Davis, M. K. (1991). The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Water Research*, 25(2), 191-202. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90029-P](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90029-P)
- Chen, D., Yang, D., Wang, Q., & Jiang, Z. (2006). Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(12), 4110-4116. doi:10.1021/ie0600902
- Escada, A. L., Nakazato, R. Z., & Claro, A. P. R. A. (2017). Influence of anodization parameters in the TiO₂ nanotubes formation on Ti-7.5 Mo alloy surface for biomedical application. *Materials Research*, 20(5), 1282-1290.
- Finazzi, E., Di Valentin, C., & Pacchioni, G. J. T. J. o. P. C. C. (2009). Boron-doped anatase TiO₂: pure and hybrid DFT calculations. *113*(1), 220-228.
- Hassan, S. M., Ahmed, A. I., & Mannaa, M. A. (2019). Preparation and characterization of SnO₂ doped TiO₂ nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), 400-412. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.06.004>
- He, X., Cai, Y., Zhang, H., & Liang, C. (2011). Photocatalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free-standing TiO₂ nanotube arrays and interface electrochemical response. *Journal of Materials Chemistry*, 21(2), 475-480. doi:10.1039/C0JM02404J
- Kiziltaş, H., & Tekin, T. (2017). Increasing of Photocatalytic Performance of TiO₂ Nanotubes by Doping AgS and CdS. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 852-857. doi:10.1080/00986445.2017.1304387
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698. doi:10.1021/cr00018a003
- Li, J., Lu, N., Quan, X., Chen, S., & Zhao, H. (2008). Facile Method for Fabricating Boron-Doped TiO₂ Nanotube Array with Enhanced Photoelectrocatalytic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3804-3808. doi:10.1021/ie0712028
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO(2) films. *Scientific Reports*, 4, 4043. doi:10.1038/srep04043
- Nam, S.-H., Cho, S.-J., & Boo, J.-H. J. N. r. l. (2012). Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures. *7*(1), 1-6.
- Ollis, D. F. (1985). Contaminant degradation in water. *Environmental Science & Technology*, 19(6), 480-484. doi:10.1021/es00136a002
- Park, J. H., Kim, S., & Bard, A. J. (2006). Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters*, 6(1), 24-28. doi:10.1021/nl051807y
- Peighambardoust, N.-S., Khameneh-asl, S., & Khademi, A. (2018). Fabrication of doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photo-catalytic activity. *AIP Conference Proceedings*, 1920(1), 020004. doi:10.1063/1.5018936
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*

- Section A*, 32(Sep1), 751-767. doi:10.1107/S0567739476001551
- Stülp, S., Cardoso, J. C., de Brito, J. F., Flor, J. B. S., Frem, R. C. G., Sayão, F. A., & Zanoni, M. V. B. (2017). An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. *Electrocatalysis*, 8(3), 279-287. doi:10.1007/s12678-017-0367-9
- Szkoda, M., Lisowska-Oleksiak, A., & Siuzdak, K. J. J. o. S. S. E. (2016). Optimization of boron-doping process of titania nanotubes via electrochemical method toward enhanced photoactivity. *20*(6), 1765-1774.
- Szkoda, M., Siuzdak, K., Lisowska-Oleksiak, A., Karczewski, J., & Ryl, J. (2015). Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochemistry Communications*, 60, 212-215. doi:https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.09.013
- Tang, X., & Li, D. (2008). Sulfur-Doped Highly Ordered TiO₂ Nanotubular Arrays with Visible Light Response. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), 5405-5409. doi:10.1021/jp710468a
- Tekin, D., Tekin, T., & Kiziltas, H. (2020). Synthesis and characterization of TiO₂ and Ag/TiO₂ thin-film photocatalysts and their efficiency in the photocatalytic degradation kinetics of Orange G dyestuff. *Desalination and Water Treatment*, 198, 376-385. doi:10.5004/dwt.2020.26012
- Tryk, D. A., Fujishima, A., & Honda, K. (2000). Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochimica Acta*, 45(15), 2363-2376. doi:https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00337-6
- Wu, H., & Zhang, Z. (2011). High photoelectrochemical water splitting performance on nitrogen doped double-wall TiO₂ nanotube array electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21), 13481-13487. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.014
- Yang, J., Du, J., Li, X., Liu, Y., Jiang, C., Qi, W., . . . Luo, M. J. N. (2019). Highly hydrophilic TiO₂ nanotubes network by alkaline hydrothermal method for photocatalysis degradation of methyl orange. *9*(4), 526.
- Yu, Y., Wu, H.-H., Zhu, B.-L., Wang, S.-R., Huang, W.-P., Wu, S.-H., & Zhang, S.-M. (2008). Preparation, characterization and photocatalytic activities of F-doped TiO₂ nanotubes. *Catalysis Letters*, 121(1-2), 165-171.
- Zhang, Y., Fu, W., Yang, H., Liu, S., Sun, P., Yuan, M., . . . Li, Y. (2009). Synthesis and characterization of P-doped TiO₂ nanotubes. *Thin Solid Films*, 518(1), 99-103. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.051