



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Cam Yüzeğe Ag ve Ni Nano Parçacıkların Tutunmasına Hazırlama Tekniğinin Etkisi

 Zeynep Cansu AYTURAN^{a,*},  Şükrü DURSUN^a

^a Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya,
TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: zcayturan@ktun.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.560819

ÖZET

Nano malzeme üretimi günümüz dünyasının gelişen konularından bir tanesidir. Bu malzemelerin hazırlanması amacıyla kullanılan hidrotermal, ıslak emdirme gibi birçok yöntem bulunmakla birlikte bunlardan en çok tercih edileni sol-jel yöntemidir. Sol-jel yönteminde, bir öncü malzeme uygun bir çözücü içinde çözülür. Belirli bir karışım periyodunun ardından elde edilen sol üretilmek istenilen malzemeye göre işleminden geçirilir. Bu çalışma kapsamında sol-jel yöntemi kullanılarak nano parçacıklar üretilmiş ve cam yüzeğe daldırma ile kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Temel nano malzeme olarak TiO_2 içeren sol daha önceden denenmiş bir teknikle hazırlanmıştır. Doplama amacıyla Ag ve Ni içeren başka bir sol daha hazırlanarak karışmaları sağlanmıştır. Bu sol'ün hazırlanması sırasında karışım periyodu, kimyasal ilave sırası, çeşidi, molar oranları ve miktarları gibi parametrelerde değişiklikler yapılarak elde edilen son ürün üzerindeki tutunma yüzdeleri kıyaslanmıştır. Toplamda 8 adet deneme yapılarak cam yüzeğe kaplanmıştır. Nano parçacıkların hazırlanmasında kullanılan bu denemelerin sonuçları, enerji yayımlı X-Işını (EDX) analizlerine göre Ag ve Ni' nin cam yüzeyinde tutunma konsantrasyonlarına bakılarak karşılaştırılmıştır. Bunun yanı sıra ilk 5 deneme için X-ışını kırınım (XRD) analizleri de yaptırılmış ve elde edilen kırınım grafikleri de dikkate alınarak yorumlanmıştır. Çalışma sonucunda denemelerin çoğunluğunda yüksek yüzdelerde tutunma oranları elde edilmiştir. Hazırlama sırasında kullanılan kimyasal ve reaktif sayısının son ürünü ciddi şekilde etkilediği ve kompleks bileşik oluşumuna sebep olabileceği ve yüzeydeki Ag ve Ni tutunmasına en çok etki eden faktörlerin doplanan bileşik yüzdesi, sol içerisine kimyasal ekleme sırası ve sol içerisinde kullanılan kimyasalların molar oranları olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nano parçacıklar, Sol-Jel, Daldırma ile kaplama, TiO_2 , Ag, Ni

Effect of Preparation Technique to Attachment of Ag and Ni Nanoparticles on Glass Surface

ABSTRACT

Nanomaterial development is one of the emerging issues of today's world. Although there are several methods such as hydrothermal, wet impregnation for the preparation of these materials, sol-gel is the mostly preferred method. In sol-gel method, a precursor material is dissolved in an appropriate solvent. After mixing procedure during a certain time period, sol is treated with respect to material to be produced. In this study, nanoparticles were produced and coated on a glass surface with sol-gel and dip coating methods. As a base nanomaterial, TiO_2 sol has been prepared with an experimented technique. Another sol has been prepared to dope Ag and Ni nanoparticles as an additive. The effect of experimental parameters such as mixing period, chemical addition order, type, molar rates and amounts on the attachment percentages of Ag and Ni nanoparticles on final product was compared. A total of 8 trials were carried out and the prepared sols were coated on the glass surface. The

results of these experiments, used for the preparation of nanoparticles, were compared according to X-ray spectroscopy (EDX) analysis by evaluating the attachment percentage of Ag and Ni on glass surface. Moreover, X-ray diffraction (XRD) analyzes were performed for the first 5 trials and the obtained diffraction graphs were also taken into consideration. As a result of this research, most experiments have given the good attachment percentages. It was found that the type of the chemicals and the number of the reagents used for the preparation of the sol affect the last product seriously and may lead to formation of complex compounds. Furthermore, it was also found that doped compound percentages, chemical addition order into the sol and molar ratios of chemicals used in the sol are the most influential factors effecting the attachment of Ag and Ni nanoparticles on the glass surface.

Keywords: *Nanoparticles, Sol-gel, Dip coating, TiO₂, Ag, Ni*

I. GİRİŞ

Nano teknoloji herhangi bir maddeye atomik ve moleküler seviyede yeni özellikler kazandırılarak bu malzemelerin farklı alanlarda ve aygıtlarda kullanılmasını sağlamaktadır [1]. Nano malzemeler özellikle büyük boyuttaki benzer malzemelerle kıyaslandıklarında oldukça yeni ve daha üstün özelliklere sahiptirler [2]. Nano boyutta üretilen bu malzemelerin ana kullanım alanları elektronik, enerji, opto-elektronik, yarı iletkenler, depolama, bilgisayar, kimya, endüstriyel proseslerdir [3]. Günümüzde çok çeşitli kullanım alanına sahip olduklarından birçok farklı mühendisliği de bir araya getiren disiplinler arası çalışmaların temel konularından biri olmuştur. Nano malzemelerin üretimleri amacıyla birçok farklı teknoloji geliştirilmiştir. Bu teknolojilerden en çok kullanılanları mekanik aşındırma yöntemi, alev sentezi, asal gaz yoğunlaştırma, hidrojen redüksiyon, kimyasal buhar yoğunlaştırma ve sol-jel yöntemleridir [4,5]. Bu yöntemler, birbirlerinden farklı prosesler kullanarak sentezlenmiş maksimum verimlilikte nano boyutta malzemeler üretmeye yöneliktir. Son dönemlerde özellikle yarı iletken malzemelerin nano boyutta üretimleri mümkün olabilmektedir. Bu malzemeler özellikle temizlik ürünlerinde ya da kirleticilerin fotokatalitik olarak giderimleri için kullanılmaktadır. TiO₂, ZnO, WO₃, ZnS ve CdS gibi yarı iletkenler fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6]. Bu amaçlarla en çok tercih edilen malzemelerden biri TiO₂'dir. TiO₂'in özellikle düşük maliyetli, kolay üretilebilir, yüksek stabiliteye (kararlılığa) sahip bir yarı iletken olması tercih edilme nedenleri arasındadır. TiO₂ özellikle fotokatalitik giderim amacıyla fotokatalizör olarak sıklıkla kullanılmaktadır [7]. TiO₂ doğada rutil, anataz ve brukit gibi farklı kristal yapılarında bulunmaktadır [8]. Bu kristal yapılar içerisinde fotoaktif özelliği en fazla olan anataz formu iken, termodinamik olarak daha stabil olan formun rutil olduğu tespit edilmiştir [9, 0,11]. Bunun yanı sıra her yarı iletken olduğu gibi TiO₂'nin karakterizasyonu bant yapısına bağlıdır. Valans bandı ile kondüksiyon bandının enerji seviyeleri bir bant açıklığı ile birbirinden ayrılmaktadır. Bu bant açıklığı kristal yapıya göre değişiklik göstermekle birlikte, fotokatalitik aktivite ancak bu bant aralığını aşabilecek seviyedeki enerjinin ışık kaynağından sağlanarak fotokatalizörün aktive olmasıyla oluşabilmektedir [8,12]. Bu sebeple UV ışığın dalga boyunu genişleterek gerekli enerjiyi elde etmek fotokatalitik oksidasyon verimliliği açısından oldukça önemlidir. Anataz formunda bir TiO₂ fotokatalizörünün aktivasyonu için 388 nm veya daha az seviyede dalga boyuna ihtiyaç vardır. Bu dalga boyunun genişletilmesi ile ışık spektrumunun %40'lık bir kısmının fotokatalitik aktiviteye dahil olması sağlanabilir [13].

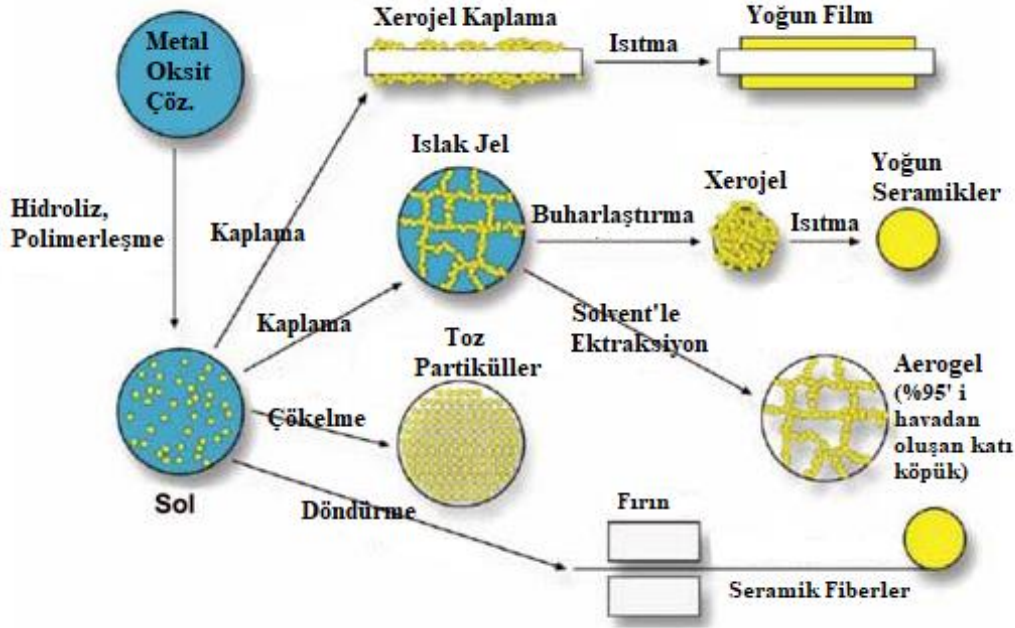
TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini daha geniş dalga boylarına yayabilmek ve yeniden birleştirme için fotojenleşmiş yük taşıma eğilimini azaltabilmek amacıyla hem morfolojik tasarım ve hem de elektronik modifikasyonlar uygulanabilir [13]. Morfolojik tasarımda TiO₂ yarı iletkeninin yüzey alanını genişleterek ortamdaki gaz molekülleri ve ışık kaynağı ile olan temasın artırılması ana

hedefdir. Bu amaçla tasarlanmış fotokatalizör maddeler nanoparçacıklar, nanotüp ve nanoiplikler, nanolevhalar ve gözenekli/bağlı yüzeyler olarak gruplandırılabilirler. Nano boyuttaki titanyum oksit, ticari kullanım amaçlı üretilmiş TiO_2 pigmentlerinin boyutlarına göre 100 kat daha küçüktür [14]. Bu nedenle morfolojik tasarıma ek olarak TiO_2 'nin fotokatalizasyon işleminin eksiklerini gidermek için elektronik modifikasyonlar da uygulanabilir. Hem morfolojik açıdan uygun yüzey alanına sahip, hem de elektronik modifikasyona uğrayan fotokatalizörlerin verimliliğinin arttığı ve yan ürün oluşumunun azaldığı bundan önceki çalışmalarda kanıtlanmıştır. Bu amaçla fotokatalizör üzerine doplama işlemi uygulanır [13]. Metallerin kullanılarak gerçekleştirilen doplama işlemi elektron ve deliklerin yeniden birleştirme hızının azalmasını sağlayarak fotokatalitik aktiviteyi artırır. Bunun yanı sıra valans ve kondüksiyon bant açıklığını aşmak için ihtiyaç duyulan enerji seviyesinin düşmesini sağlar. Geçiş metalleri ve soy metaller bu amaçla kullanılabilirler. Geçiş metalleri ile yapılan çalışmalarda en büyük problem bu metallerin fotokatalizörün kristal yapısını bozarak fotokatalitik aktiveyi düşürme ihtimalidir. Buna karşılık soy metallerin yük taşıyıcı yeniden birleştirme hızını düşürerek fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı saptanmıştır [15]. Metal olmayan maddelerin kullanıldığı doplama işlemi sonucunda da oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir [6]. Bunun yanı sıra metal/metal olmayan maddelerin birlikte doplanması ve kompozit doplama işlemleri de birçok farklı kirletici için denenmiş oldukça verimli sonuçlar elde edilmiştir. Unutulmaması gereken temel konu, doplama işlemi sonucu oluşacak fotokatalitik aktivitenin kullanılan dopantın miktarı, kimyasal yapısı, fotokatalizör oluşturulurken kullanılan yöntem gibi birçok faktöre bağlı olarak değişiklik gösterdiği [16].

Bu çalışma kapsamında sol-jel ve daldırma ile kaplama yöntemi kullanılarak modifiye (Cam yüzeye tutturulmuş Ag-Ni doplanmış (katkılanmış) TiO_2) fotokatalizör nano parçacıklar hazırlanarak, hazırlamada kullanılan tekniğin Ag ve Ni nanoparçacıkların yüzeye tutunma verimine etkisi araştırılmıştır.

A. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel yöntemi koloidal süspansiyonların ve bu süspansiyonlardan elde edilen jellerden çeşitli mekanizmalar vasıtasıyla birçok farklı tür malzemenin üretilmesini sağlamaktadır [17]. Sol-jel prosesi diğer proseslerle karşılaştırıldığında çok daha ılımlı şartlarda gerçekleşebilen bir prosestir [17]. Şekil 1'de sol-jel üretim mekanizması ile elde edilen ürünler şematik olarak gösterilmiştir. Metal içeren bir ön başlatıcı bir çözücü vasıtasıyla hidrolizi ve alkol türevleri sayesinde polimerleşmesi sağlanarak koloidal yapıda sol oluşur ve çözeltinin pH derecesine göre jelleşme hızlı ya da yavaş olarak gerçekleşir [18]. Oluşan sol kaplama, çökeltme, buharlaşma ve ısıtma gibi işlemlere tabi tutularak son aşamada elde edilen ürünler farklılık gösterir. Fiberler, filmler, yoğun seramikler ve partiküller gibi çeşitli boyut, şekil ve biçimlerde ürün elde etmek için kullanılabilir.



Şekil 1. Sol-jel prosesi ile elde edilen ürünlerin şematik gösterimi [19]

II. MATERYAL ve METHOD

Bu çalışma kapsamında sol-jel yöntemi kullanılarak Ag ve Ni doplanmış TiO_2 nano yapılarının hazırlama tekniğine göre yüzeyde ne kadar tutundukları EDX analizleri ile belirlenmiştir. EDX analizleri Selçuk Üniversitesi İLTEK' de bulunan Zess marka EVO- LS 10 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile alınan görüntüler üzerinden yapılmıştır. Elde edilen EDX grafiklerinde sadece üç malzemenin yüzdeleri verilmiştir. Elde edilen malzemelerin bir kısmının kristal yapısını anlamak amacıyla XRD analizleri uygulanmıştır. XRD analizleri ODTÜ MERLAB' da bulunan Rigaku marka Ultimate IV model X-ray difraktometresinde yaptırılmıştır. Sol-jel yöntemi ile özellikle nano boyutta malzeme üretimi stabil şartlar altında yapılabilmektedir. Bu çalışmada iki farklı sol hazırlanarak, bir tanesi ana malzeme olan TiO_2 oluşumunu sağlarken (Sol A), diğer sol (Sol B) doplama amacıyla kullanılmıştır. Karıştırma hızları ve ortam sıcaklığı da tüm denemelerde sabit tutulmuştur. Sıcaklık $20^\circ C$ olarak ayarlanmış, sollar için karıştırma hızları da sabit tutulmuştur. Sol A 20 rpm hızında, Sol B ise 50 rpm hızında manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Deneyler sırasında TiO_2 oluşumu amacıyla hazırlanan sol de değişiklik yapılmamış, sadece doplama amacıyla hazırlanan ikinci sol (Sol B) içerisinde değişiklikler yapılarak karşılaştırılmıştır.

A. SOL-JEL DENEY PROSEDÜRÜ

Tablo 1'de sollar hazırlanırken yapılan deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar, reaktifler ve molar oranlar verilmiştir. Bu yöntemde doplama işleminin yapılması için ilk olarak TiO_2 nano malzemesi elde edilir, ardından istenilen metaller başka bir solüsyon yardımıyla TiO_2 üzerine doplanır. Bu çalışmada Sol A'nın hazırlanması için kullanılan yöntem Epifani ve ark. [20] tarafından daha önce denenmiş bir yöntemdir. Sol A hazırlanırken ilk olarak titanyum bütoksit ve asetil aseton 1-bütanol içerisinde çözülerek, şelatlama işlemi gerçekleştirildi. Bu işlem Ti yapısının korunması amacıyla uygulanır. Hazırlanan çözelti 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından ihtiyaç

duyulan miktarda su, 2-propanol içerisinde çözülerek diğer çözeltiliye eklendi. Hidroliz işlemi bu aşamada gerçekleşir. Bu işlem sonrasında elde edilen sol bir saat daha karıştırıldı. İlk sol (Sol A) hazırlanırken bir yandan planlanan konsantrasyonlarda Ag ve Ni içeren Sol B hazırlanarak Sol A'nın içerisine eklendi. Sol B ve Sol A'nın da karışımı en az 1 saat sağlandıktan sonra sol'un şeffaf ve homojen olması önemlidir. Elde edilen sol daldırma ile kaplama işleminde kullanılmak üzere uygun bir daldırma kabına alındı. Kaplama amacıyla kullanılacak olan cam plakalar küçük boyutlarda (30x30x4mm) kestirilerek analiz için uygun boyuta getirildi ve 2-propanol ile temizlenip saf sudan geçirildi. Batırarak kaplama işlemi daldırma ile kaplama cihazı kullanılarak yapıldı. Bu işlem sırasında kaplanmaya hazır hale getirilen cam plakalar kaplamanın kalınlığının kontrolü için 2 mm/saniye hızla sol içerisine daldırılmış yaklaşık 30 saniye bekletildi ve daha sonra gene aynı hızla geri çekildi. Geri çekme işleminin ardından plakalar oda sıcaklığında desikatör içerisinde 1 saat kurutulduktan sonra, kalıntıların uzaklaştırılmasının sağlanması için kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. 600°C'ye ayarlanmış kül fırınında 1 saat kadar bekletilerek nano malzeme kaplı camlar hazırlanmıştır.

Tablo 1. Sol-jel prosedürü sırasında kullanılan kimyasal, reaktif ve molar oranlar

	Kimyasal ve Reaktifler (Sol A)	Molar Oranlar (Sol A)	Kimyasal ve Reaktifler (Sol B)	Molar Oranlar (Sol B)
Deneme 1			saf su, ethanol, asetik asit, triethyamine, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:10:1:1:1:1
Deneme 2			saf su, ethanol, asetik asit, triethyamine, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:10:3:1:1:1
Deneme 3	Ti((OC ₄ H ₉) ₄), 1-buthanol, 2-propanol, saf su, acacH	1:7:3:4:0.5	ethanol, asetik asit, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:3:1:1
Deneme 4			ethanol, asetik asit, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:3:1:1
Deneme 5			ethanol, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:1:1
Deneme 6			ethanol, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	40:1:1
Deneme 7			ethanol, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:1:1
Deneme 8			ethanol, Ni ₂ (NO ₃), AgNO ₃	20:2:1

A.1. Denemeler

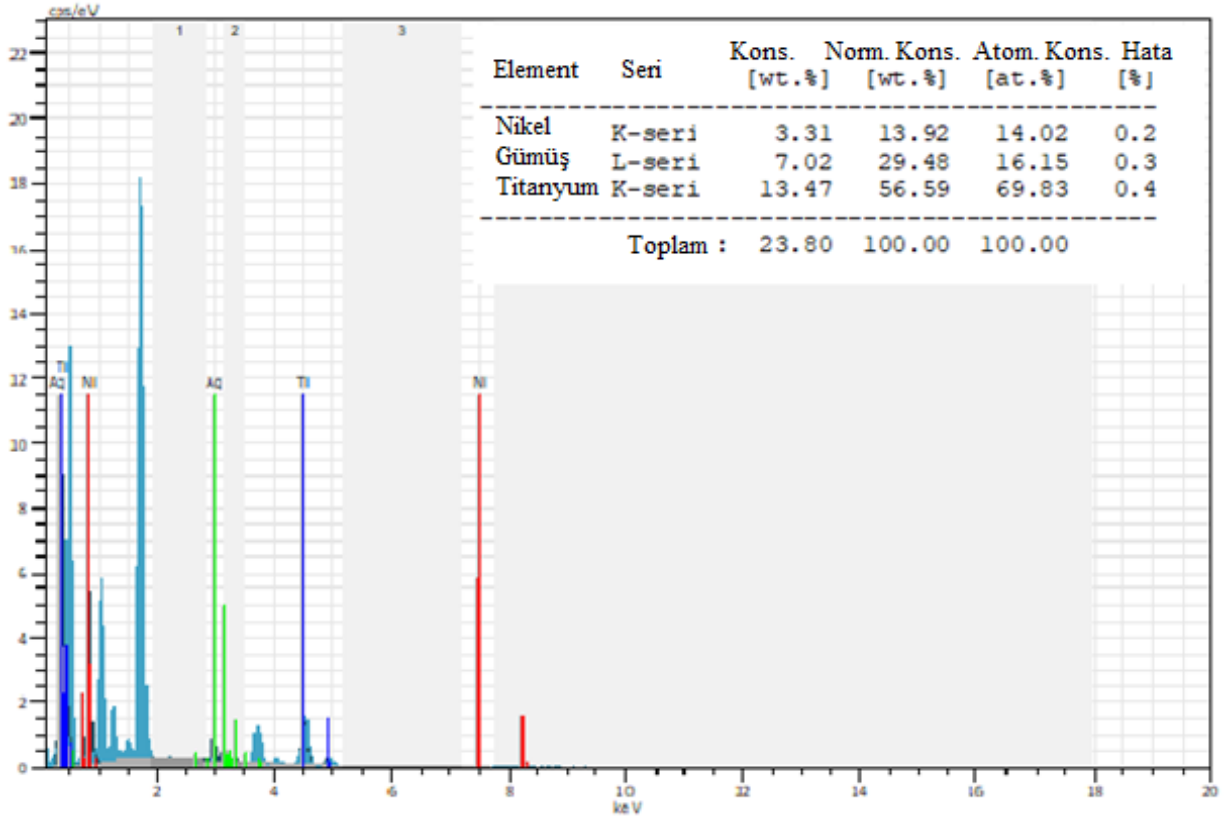
Denemeler sırasında Sol B içerisinde kullanılan gümüş ve nikel içeren bileşiklerin Ti((OC₄H₉)₄)'e göre yüzdeleri, molar oranlar, kimyasal ve reaktif sayısı, karışım periyodu ve kimyasal ekleme sırası gibi etmenler değiştirilerek çeşitli denemeler yapılmıştır. Tablo 2'de sol B hazırlanırken uygulanan deney prosedürleri ve denemeler sonunda elde edilen sol pH'ları verilmiştir. Elde edilen sol'un pH değerleri eklenen asit miktarı ve kullanılan kimyasalların verdikleri reaksiyonlara göre değişiklik göstermektedir. Özellikle indirgeyici madde olarak triethyamine kullanılan denemelerde pH değerinin daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Sol B hazırlarken uygulanan sol-jel deney prosedürü ve elde edilen sol pH değerleri

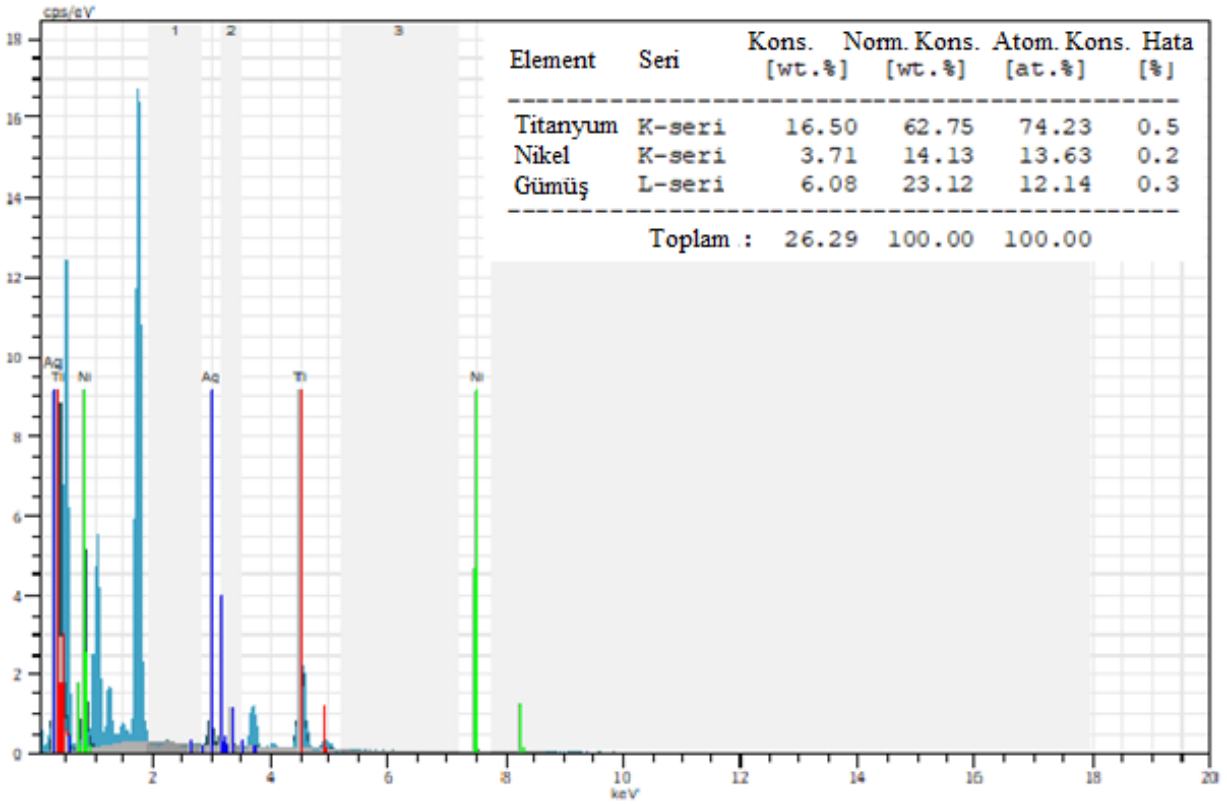
	Deney Prosedürü	Sol pH
Deneme 1 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol ve su içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye indirgeyici olarak triethyamine eklendi. Çözelti 5 dakika karıştırıldı ve içerisine asetik asit eklendi. Bu işlem sonrasında çözelti 45 dakika karıştırıldı. Elde edilen Sol B, Sol A içine eklenerek birlikte bir saat karışmaları sağlandı.	7,19
Deneme 2 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol ve su içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye indirgeyici olarak triethyamine eklendi. Çözelti 5 dakika karıştırıldı ve içerisine molar oranı artırılmış asetik asit eklendi. Bu işlem sonrasında çözelti 45 dakika karıştırıldı. Elde edilen Sol B, Sol A içine eklenerek birlikte bir saat karışmaları sağlandı.	6,37
Deneme 3 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol ve asetik asit içerisinde çözüldü ve 1 saat karıştırıldı. Elde edilen Sol B Sol A içerisine son aşamada eklendi ve bir saat karışmaları sağlandı.	3,08
Deneme 4 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol ve asetik asit içerisinde çözüldü ve 1 saat karıştırıldı. Elde edilen Sol B Sol A içerisine su ve propanol ekleme aşamasında eklenerek birlikte 2 saat karışmaları sağlandı.	3,13
Deneme 5 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol içerisinde çözüldü ve 2 saat karıştırıldı. Elde edilen Sol B Sol A içerisine son aşamada eklendi ve bir saat karışmaları sağlandı.	3,55
Deneme 6 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) eşit miktarlarda bölünen etil alkol içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Ni içeren çözelti 1 saat, Ag içeren çözelti ise 2 saat karıştırıldı. Ni içeren çözelti Sol A içerisine su ve propanol ekleme aşamasında eklenip bir saat kaşım sağlandı. Ag içeren çözelti ise son aşamada eklendi ve bir saat daha birlikte karışmaları sağlandı.	3,61
Deneme 7 [Ni ₂ (NO ₃) → %5, AgNO ₃ → %5]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol içerisinde çözüldü ve 2 saat karıştırıldı. Elde edilen Sol B Sol A içerisine son aşamada eklendi ve bir saat birlikte karışmaları sağlandı.	2,88
Deneme 8 [Ni ₂ (NO ₃) → %2, AgNO ₃ → %2]	Belirlenen miktarlarda tartılan AgNO ₃ ve Ni ₂ (NO ₃) etil alkol içerisinde çözüldü ve 2 saat karıştırıldı. Elde edilen Sol B Sol A içerisine son aşamada eklendi ve bir saat birlikte karışmaları sağlandı.	3,34

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

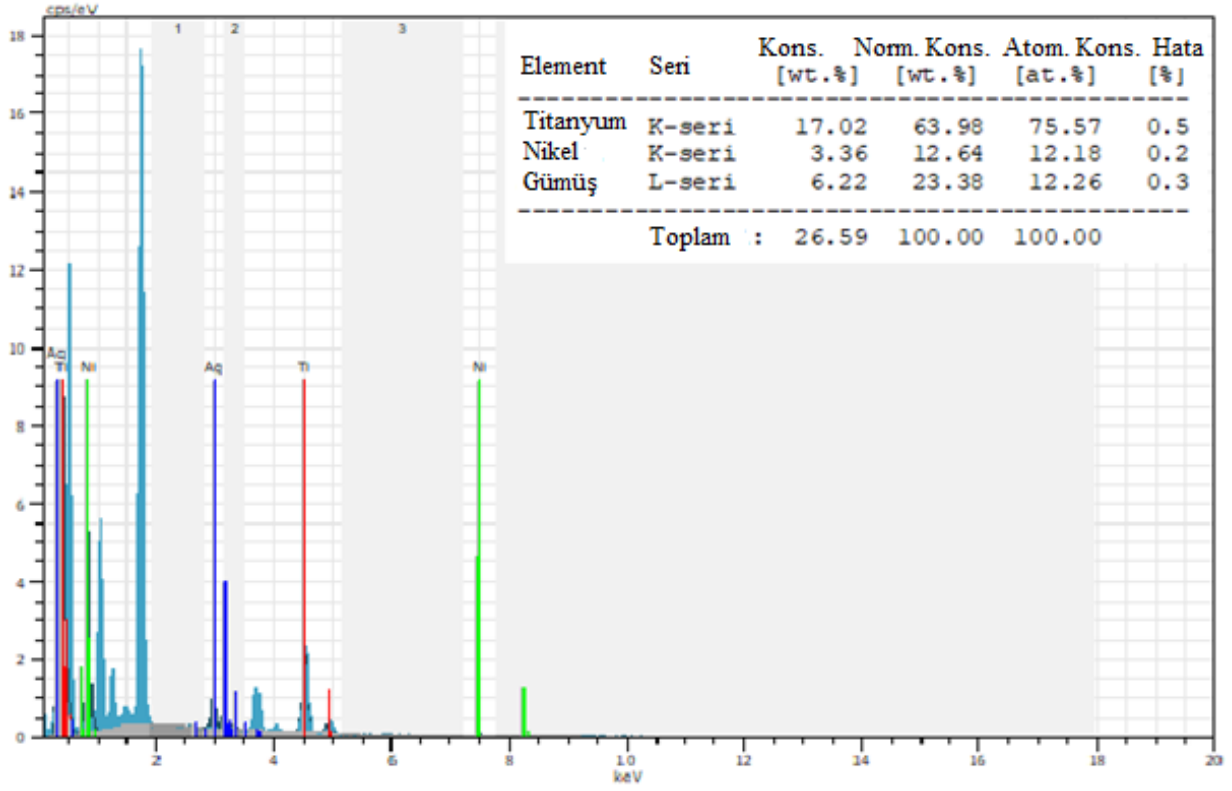
Bu çalışma kapsamında toplam 8 deneme yapılmış ve denemeler sonucunda elde edilen malzemenin yüzeyde tutunma başarıları EDX sonuçlarına bakılarak karşılaştırılmıştır. EDX analizi ile bakılan yüzeydeki element yüzdeleri belirlenebilmektedir. Bu bölümde elde edilen bulgular karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 2-9 arasında denemeler sonucunda elde edilen numunelerin EDX grafikleri verilmektedir.



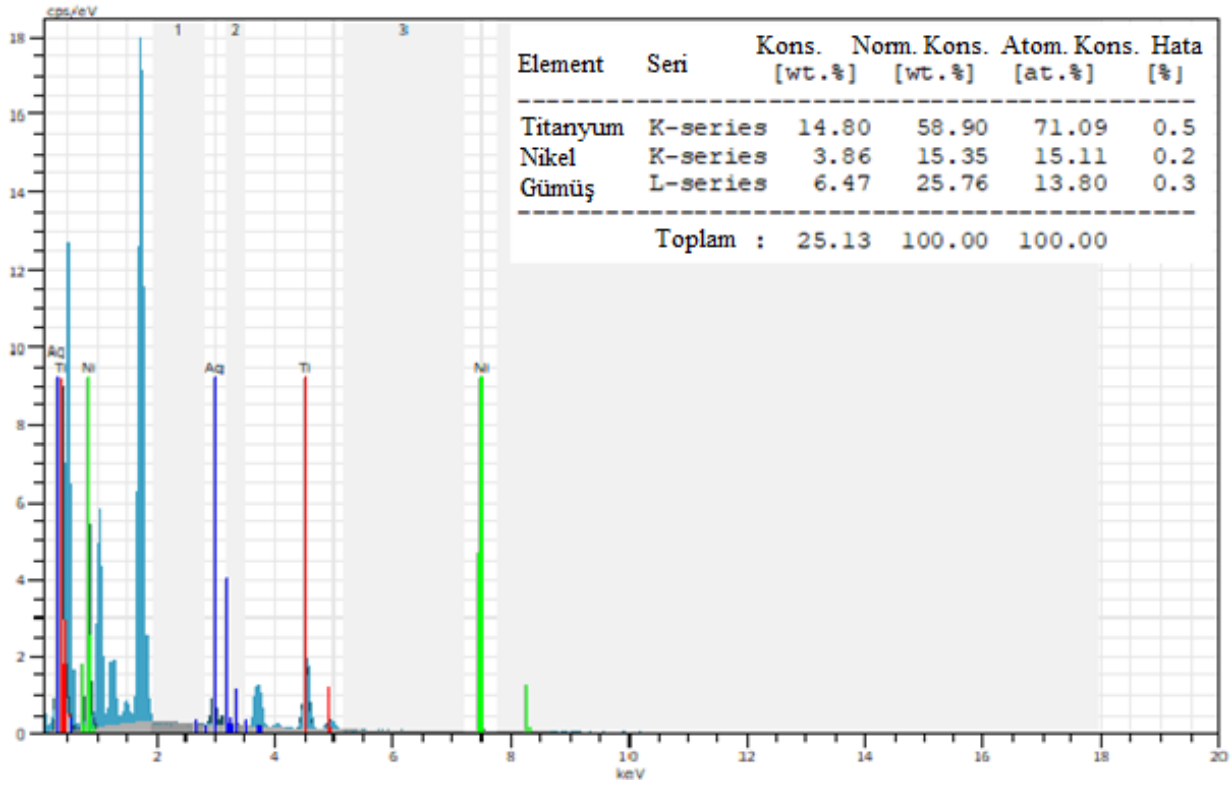
Şekil 2. Deneme 1 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği



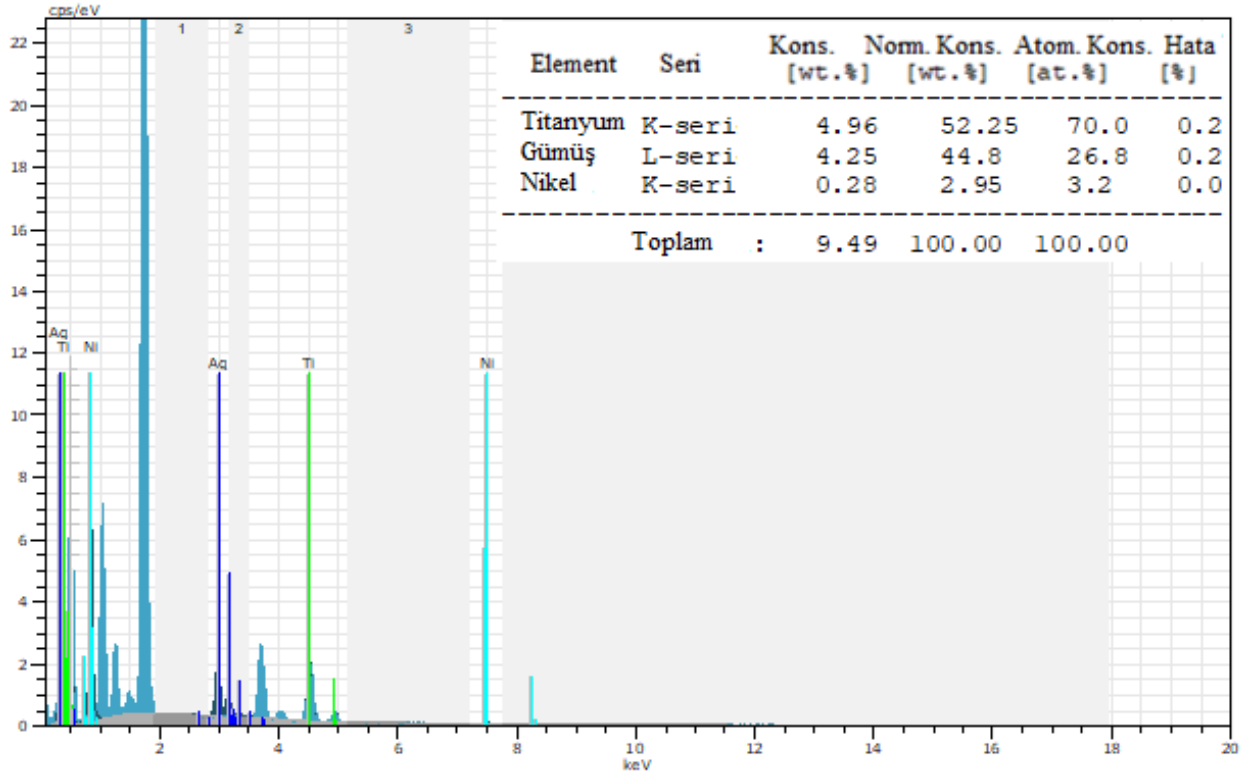
Şekil 3. Deneme 2 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği



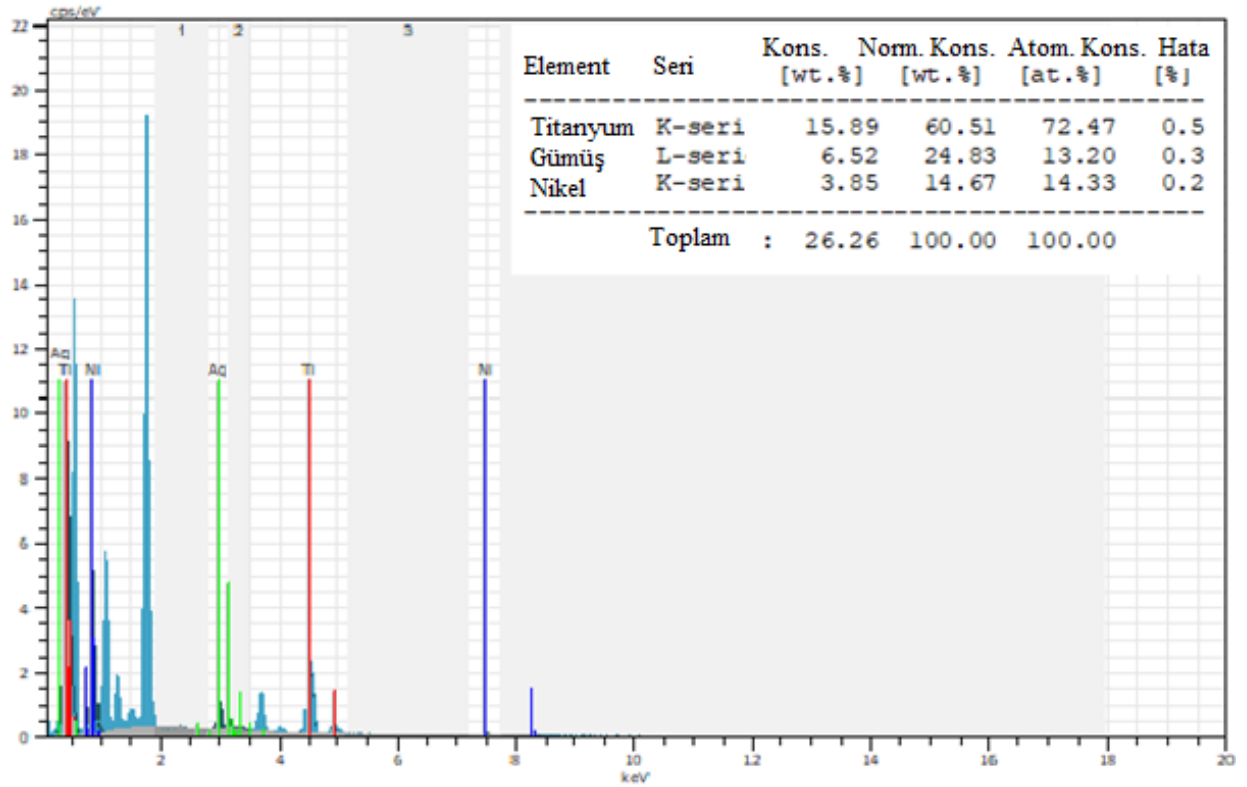
Şekil 4. Deneme 3 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği



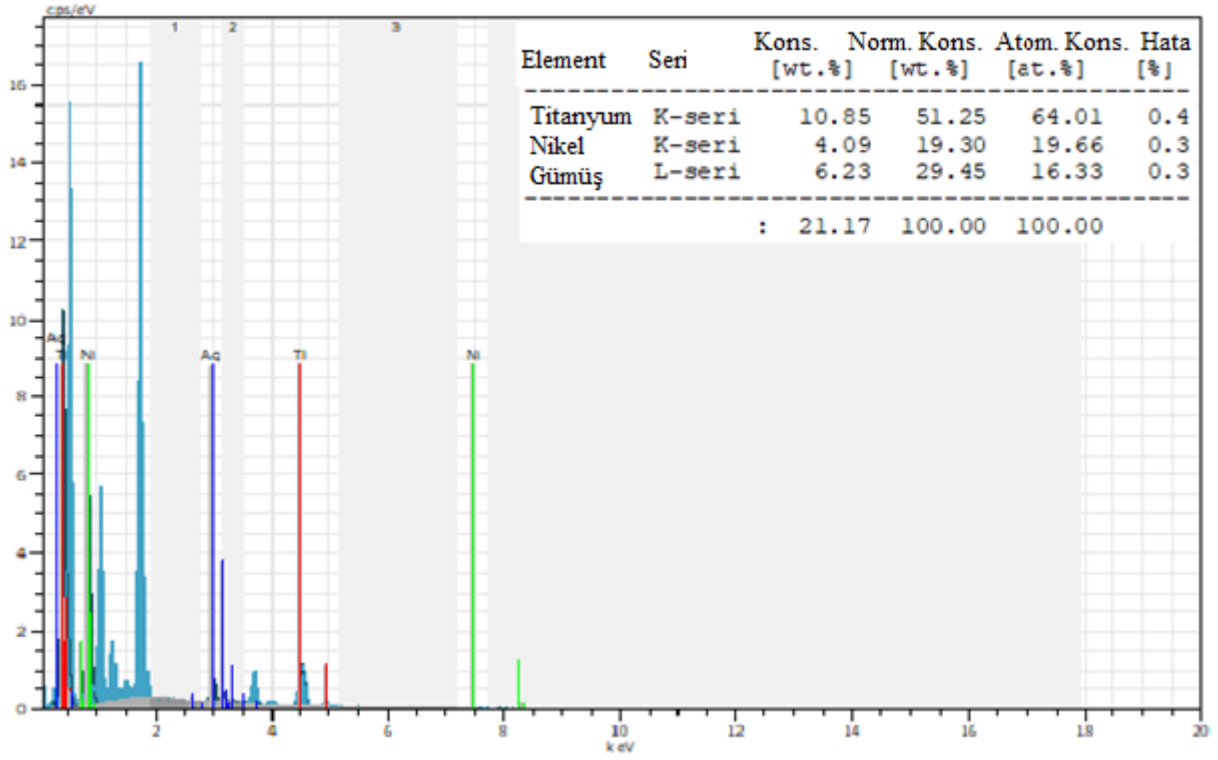
Şekil 5. Deneme 4 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği



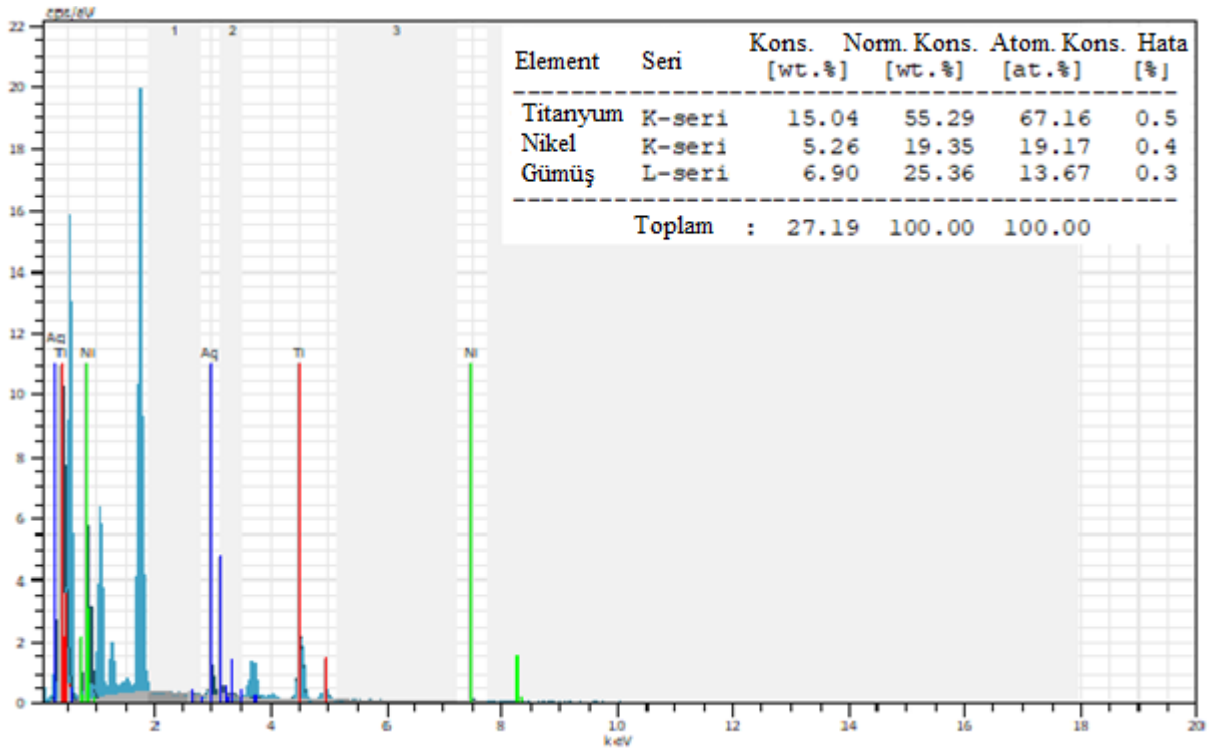
Şekil 6. Deneme 5 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği



Şekil 7. Deneme 6 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği



Şekil 8. Deneme 7 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği

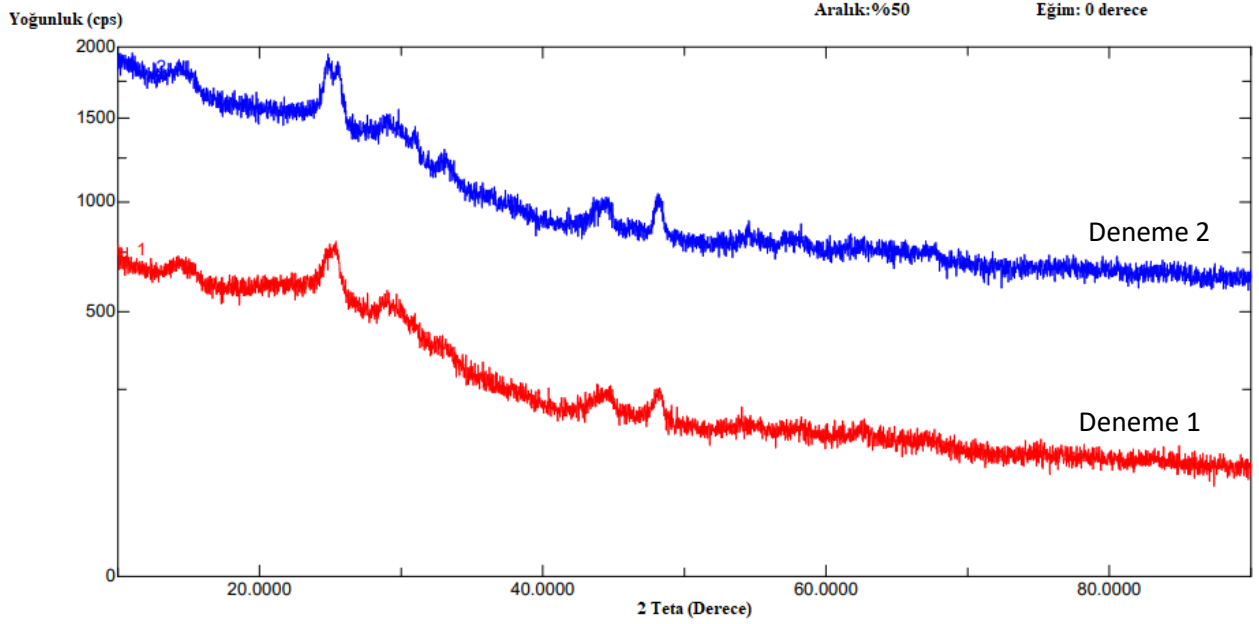


Şekil 9. Deneme 8 sonucu elde edilen EDX sonuç grafiği

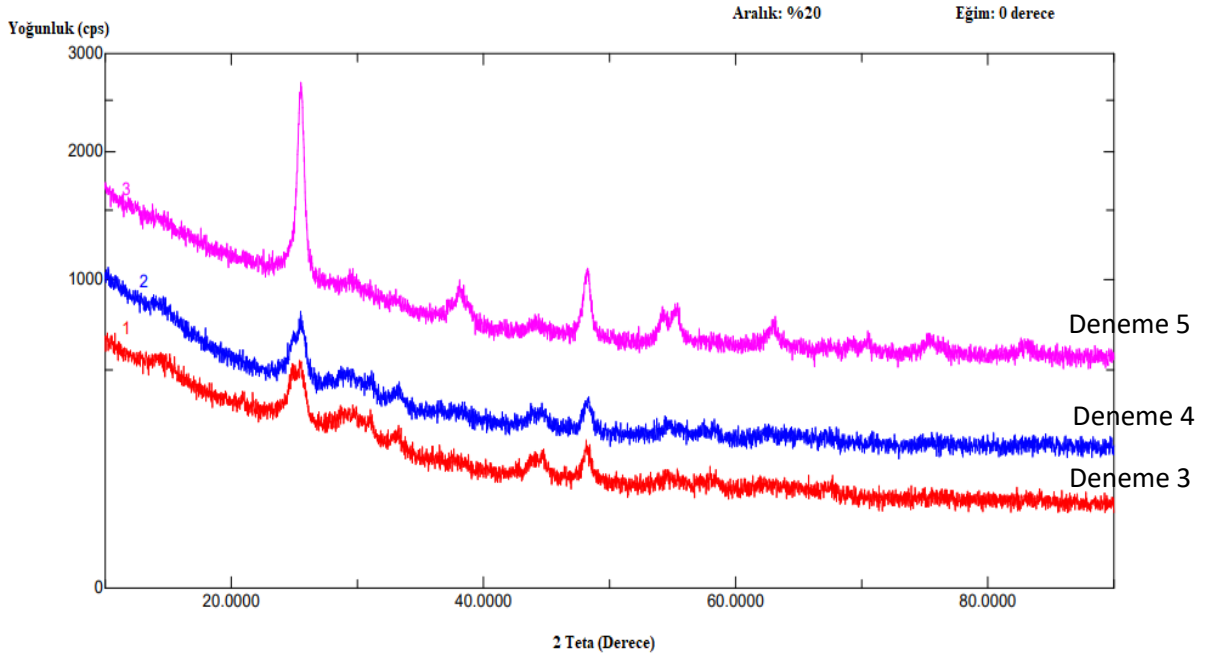
Bu çalışma kapsamında yapılan denemelerde elde edilen normalize edilmiş konsantrasyon yüzdeleri Tablo 3’de titanyum, nikel ve gümüş için ayrı ayrı verilmiştir. Bu yüzdeler malzeme yüzeyindeki kaplama içerisinde bulunan elementlerin yüzeye tutunma durumu hakkında bilgi vermektedir.

Tablo 3. Tüm denemelerde Ti, Ag ve Ni için elde edilen normalize edilmiş konsantrasyon yüzdeleri

Element	Den. 1	Den. 2	Den. 3	Den. 4	Den. 5	Den. 6	Den. 7	Den. 8
Titanyum	%56,59	%62,75	%63,98	%58,90	%52,25	%60,51	%51,25	%55,29
Nikel	%13,92	%14,13	%12,64	%15,35	%2,95	%24,83	%19,30	%19,35
Gümüş	%29,48	%23,12	%23,38	%25,76	%44,8	%14,67	%29,45	%25,36



Şekil 10. Deneme 1 ve deneme 2 sonucu elde edilen çoklu XRD grafiği



Şekil 11. Deneme 3, deneme 4 ve deneme 5 sonucu elde edilen çoklu XRD grafiği

Şekil 10 'da deneme 1 ve 2 'nin, Şekil 11'de ise deneme 3, 4 ve 5 'in çoklu XRD kırınım grafikleri verilmektedir. XRD analizleri sonucunda elde edilen piklerin listesi ve bu piklerde oluşması muhtemel bileşikler Tablo 4 ve Tablo 5'de verilmektedir.

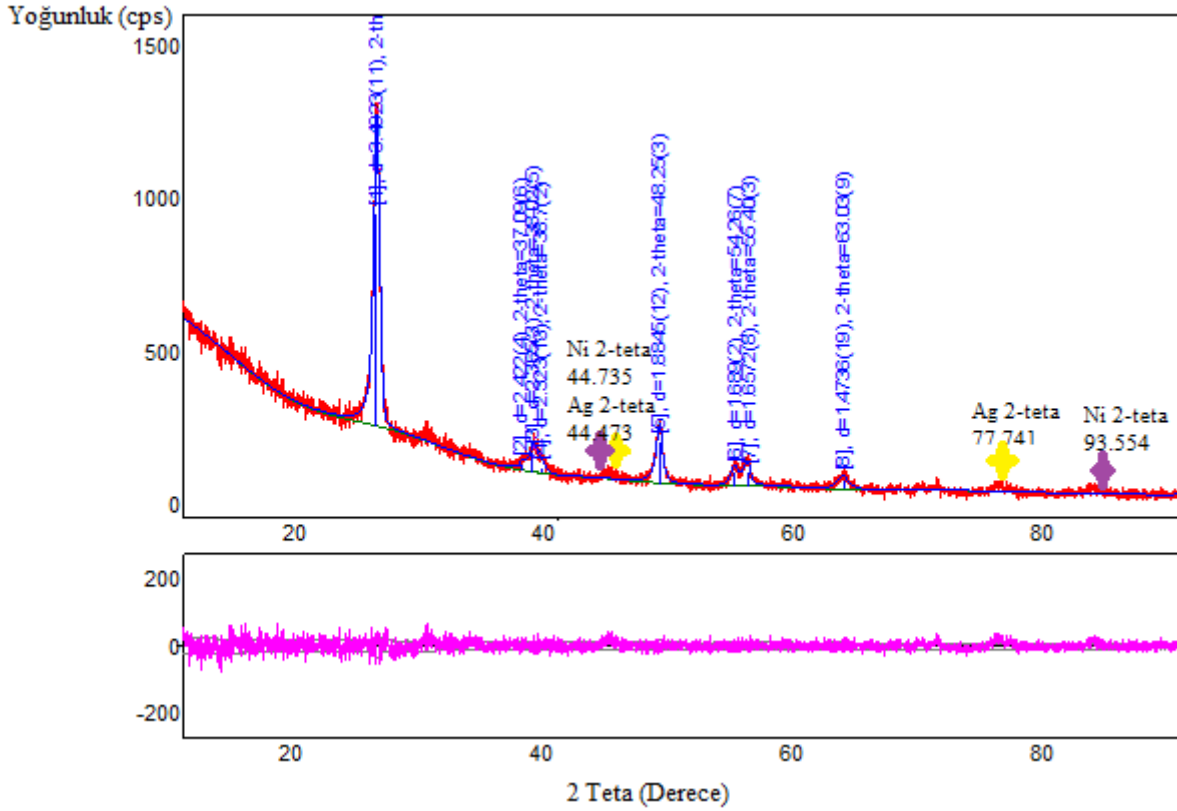
Tablo 4. Deneme 1 ve Deneme 2 XRD pik listesi

	2-teta(derece)	d (Å)	Faz Adı
Deneme 1	14.66(12)	6.04(5)	Bilinmeyen faz
	24.31(11)	3.658(16)	Bilinmeyen faz
	25.48(3)	3.492(4)	Bilinmeyen faz
	29.5(2)	3.03(2)	CaCO ₃
	33.0(2)	2.710(16)	Ca ₅ (PO ₅) ₃ F
	44.58(10)	2.031(4)	[(C ₇ H ₂₁ N ₂) _{1.33}][Al ₁₂ P ₁₂ O ₄₈]
	48.14(7)	1.888(3)	Bilinmeyen faz
Deneme 2	14.68(12)	6.03(5)	Ca(Y,Th)Al ₅ (SiO ₄) ₂ (PO ₄ ,S O ₄) ₂ (OH) ₇ ·6(H ₂ O)
	24.92(4)	3.570(5)	Dolomite CaMg(CO ₃) ₂
	25.46(5)	3.495(6)	Form I (R)-7-chloro-N-(quinuclidin-3-yl)benzo[b]thiophene-carboxamide hydrochloride monohydrate
	28.98(10)	3.078(10)	Kristal hidrat
	30.4778(0)	2.93056	Bilinmeyen faz
	31.08(11)	2.875(10)	C ₇ H ₁₄ FN
	33.12(12)	2.703(9)	(C ₆ H ₁₆ N) ₂
	44.47(7)	2.036(3)	Ammonium Acetate, NH ₄ -CH ₃ CO ₂
	46.2(5)	1.962(19)	Bilinmeyen faz
	48.18(5)	1.8871(19)	Si ₁₇ O ₃₄

Tablo 4 incelendiğinde yüzeyde çoğunlukla kompleks yapıda ya da bilinmeyen fazda bileşik ya da elementlerin teşekkül ettiği görülmüştür. Isıl işlem sıcaklıkları olarak 400-700 °C aralığında çoğunlukla anataz formunda TiO₂ kristallerinin oluşması beklenmektedir ancak hazırlamada kullanılan yöntem ve kimyasallar oluşacak TiO₂ fazını etkileyebilir [26]. Bunun yanı sıra 500-600 °C ısıl işlem sonucunda Ag ve Ni nano parçacıkların ayrı pikler vermesi de beklenmektedir [23,27]. Numune hazırlama sırasında kullanılan kimyasallar ve camın kimyasal yapısı dikkate alındığında ilk 4 deneme sonucu elde edilen piklerin 600 °C' lik ısıl işlem sonucu oluşması beklenen Ag, Ni ve anataz ya da rutil formunda TiO₂ kristalleri ile eşleşmediği görülmektedir. Tablo 5 incelendiğinde gene benzer bir durumun oluştuğu görülmektedir. Sadece deneme 5'de elde edilen malzemenin daha beklenen pikler (Anataz TiO₂) verdiği görülmektedir. Şekil 12'de deneme 5 için oluşturulan detaylı XRD grafiği verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde sadece TiO₂ kaynaklı piklerin işaretlendiği görülmektedir. Ancak aynı grafikte Ag ve Ni den kaynaklanabilecek piklerin (2-teta değeri 44.735 ve 93.554 ise Ni, 2-teta değeri 44.473 ve 77.741 ise Ag) varlığı da gösterilmiştir.

Tablo 5. Deneme 3, 4 ve 5 XRD pik listesi

	2-teta(derece)	d (Å)	Faz Adı
Deneme 3	14.33(13)	6.18(6)	[(C ₁₀ H ₂₁ N) _{1.7}][Si _{30.4} B _{1.6} O ₆₄]
	20.91(9)	4.244(18)	Si ₁₁₂ O ₂₂₄
	24.88(3)	3.575(5)	[(C ₁₀ H ₁₇ N) ₄][Si ₆₄ O ₁₂₈]
	25.46(4)	3.496(5)	Bilinmeyen faz
	29.09(15)	3.068(15)	Bilinmeyen faz
	30(2)	3.0(2)	Bilinmeyen faz
	31.03(10)	2.880(9)	Mathiasite, (K,Ca,Sr)(Ti,Cr,Fe,Mg) ₂₁ O ₃₈
	33.19(11)	2.697(9)	[(Na _{28.8} Ca _{14.4} (H ₂ O) ₂₆₃][Si _{134.4} Al _{57.6} O ₃₈₄]
	43.80(10)	2.065(4)	Cu (1,1,1)
	44.65(4)	2.0280(15)	Bilinmeyen faz
	48.13(6)	1.889(2)	Si ₅₆ O ₁₁₂
Deneme 4	14.6(2)	6.08(9)	(2- methylpyrrol-2-yl)-1H- benzimidazole-4- carboxamide kris. form 1
	24.88(10)	3.575(14)	Calcium malate hydrate, CaC ₄ H ₄ O ₅ ·2H ₂ O
	25.53(6)	3.487(8)	Bilinmeyen faz
	29.01(11)	3.075(11)	Bilinmeyen faz
	31.11(12)	2.872(10)	Bilinmeyen faz
	33.07(5)	2.707(4)	[(C ₇ H ₂₁ N ₂) _{1.33}][Al ₁₂ P ₁₂ O ₄₈]
	44.58(10)	2.031(5)	Bilinmeyen faz
	48.24(5)	1.8850(18)	[(Na ₈₈ (H ₂ O) ₂₂₀][Si ₁₀₄ Al ₈₈ O ₃₈₄]
Deneme 5	25.485(8)	3.4923(11)	Anataz TiO ₂ , (1,0,1)
	37.09(6)	2.422(4)	Anataz TiO ₂ , (1,0,3)
	38.02(5)	2.365(3)	Anataz TiO ₂ , (0,0,4)
	38.7(2)	2.323(13)	Anataz TiO ₂ , (1,1,2)
	48.25(3)	1.8845(12)	Anataz TiO ₂ , (2,0,0)
	54.26(7)	1.689(2)	Anataz TiO ₂ , (1,0,5)
	55.40(3)	1.6572(8)	Anataz TiO ₂ , (2,1,1)
	63.03(9)	1.4736(19)	Anataz TiO ₂ , (2,1,3)



Şekil 12. Deneme 5 için oluşturulan detaylı XRD grafiği (Ag ve Ni kaynaklı olabilecek piklerin gösterimi)

A. BİLEŞİK YÜZDELERİNİN ETKİSİ

Bu çalışma kapsamında doplanan bileşikleri yüzdeleri çoğu denemede sabit tutulmuştur. Deneme 5 ve Deneme 7 yüzdenin Ag ve Ni tutunmasına etkisini anlamak amacıyla yapılmıştır. Her iki deneme içinde ortam şartları (sıcaklık ve karıştırma hızı), molar oranlar ve deney prosedürleri sabit tutulmuş, sadece doplanan bileşik yüzdeleri değiştirilerek tutunma üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneme 5 için $Ni_2(NO_3)_2$ ve $AgNO_3$ bileşiklerinin titanyum öncü maddesine göre yüzdeleri %2 olarak ayarlanırken, Deneme 7' de bu yüzdeler %5 olarak ayarlanmıştır. Şekil 6 ve Şekil 8'de gösterilen sonuçlar incelendiğinde malzeme yüzeyinde bulunan Ag ve Ni miktarlarının yüzde değişiminden etkilendikleri görülmektedir. Ni yüzdesinin %2,95 seviyesinden, %19,30 seviyesine, Ag yüzdesinin ise %44,8 seviyesinden %29,45 seviyesine geldiği görülmüştür. Bileşik yüzdelerinin artırılması ile doplama yapılan elementlerin oranları da birbirine yaklaşmıştır.

B. KİMYASAL VE REAKTİF SAYISININ ETKİSİ

Özellikle sol-jel yönteminde, kullanılacak kimyasallar ve bunların malzeme üzerine etkileri oldukça önemli konulardan bir tanesidir. Bu çalışma kapsamında yapılan denemeler için tercih edilen kimyasallar özellikle literatür tarandıktan sonra belirlenmiş, Sol B hazırlanırken kullanılan malzemelerin sayısı değiştirilmiştir. Bu çalışma ile sol hazırlanırken kullanılan bazı malzemelerin Ag ve Ni nano parçacıklarının oluşumuna çok fazla etki etmediği görülmüştür. Deneme 2, Deneme 3 ve Deneme 5 sonucunda elde edilen veriler karşılaştırıldığında (Şekil 3, Şekil 4, Şekil 6) özellikle deneme 2 ve 3 sonucunda çıkan tutunma yüzdelerinin birbirlerine çok yakın çıktığı görülmüştür. Deneme 2 içerisinde saf su ve triethimine kullanılmıştır. Saf su etil alkol'e yardımcı ajan olarak katılma, $Ni_2(NO_3)_2$ ve $AgNO_3$ çözünmesinde çözücü görevi görmesi amacıyla kullanılmıştır. Triethimine ise

tamamen indirgeyici özellikte olan bir reaktif olarak sisteme eklenmiştir. Sol içerisindeki çözünmüş formda bulunan Ag ve Ni elementleri indirgeyerek daha aktif bir forma dönüştürme görevindedir. Ancak sol içerisinde kompleks oluşumuna katkıda bulunmaktadır, ayrıca pH 'ı yükselterek sol'un stabilitesini etkileme riski de bulunmaktadır Şekil 10 incelendiğinde oluşan yapıların kompleks formunda olduğu, TiO₂, Ag ve Ni için elde edilmesi gereken piklerin doğru noktalarda oluşmadığı görülmektedir. Tablo 4 ve 5'de verilen 2 teta değerleri ve bu değerlerde görülebilecek faz isimleri kompleks oluşumu olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil 12 'de deneme 5 sonucu oluşan anataz formunda TiO₂ piklerinin yanı sıra Ag ve Ni elementlerinden kaynaklanabilecek pikler de gösterilmiştir. Triethyamine sol içerisine atıldığında çökelek oluşturarak malzemenin saflığını etkilemektedir. Bu oluşum deneyler sırasındaki gözlemler sonucunda belirlenmiştir. Ancak asit takviyesi yapıldığında çökelek oluşumunun çözünmenin artmasına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Sol-jel yönteminde özellikle yüksek pH seviyelerinde sol'un stabilitesi düşmekte ve jelleşme başlamaktadır. Özellikle 10'dan yüksek pH değerlerinde jelleşme çok daha hızlı olmaktadır [17,18,21]. Bu durum kaplama yapmayı imkânsız hale getirmektedir. Bu amaçla yapılan asit takviyesi sol'un pH değerini uygun değerlere getirilmesini sağlamaktadır [22]. Benzer çalışmalarda pH seviyesi 3 ve daha düşük seviyelerde ayarlanmıştır [23,24,25]. Bu sebeple deneme 2' de asetik asit kullanılmış ve pH ayarlanmıştır. Deneme 3' de saf su ve triethyamine kullanılmamış sadece etil alkol' ün çözücülüğüne katkı sağlamak için asetik asit eklemesi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda çok daha stabil bir sol elde edilmiştir. Asit eklemesinin tek dezavantajı sol içerisinde kompleks oluşturma riskinin bulunmasıdır. Tablo 5'de verilen 3. Deneme için 2-teta değerlerine karşılık gelen fazlar bunu kanıtlamaktadır. Deneme 5 'te ise sadece etil alkol çözücü olarak kullanılmış ve elde edilen sol'un gene yüksek stabiliteye sahip ve homojen yapıda olduğu gözlemlenmiştir. EDX sonuçlarına göre deneme 5'te Ni tutunma yüzdesinin diğer denemelerle kıyaslandığında biraz daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Şekil 11'e bakıldığında deneme 3 için elde edilen piklerin belirgin şekilde Ag ve Ni katkısını göstermediği görülürken, deneme 5 için elde edilen piklerin daha doğru noktalarda oluştuğu görülmektedir (Şekil 12). Sol' ün stabilitesi dikkate alındığında malzeme ekleme sırası değiştirilerek yapılan deneme 6 ile bu sorun aşılabilmektedir. Şekil 7 incelendiğinde, deneme 5 için kullanılan malzemeler kullanılarak gene aynı bileşik yüzdesine sahip ancak çok daha fazla Ni tutunmasının sağlandığı bir malzeme üretilebilmiştir. Bu sonuç sol B içerisine eklenen malzeme sayısının tutunma yüzdesi üzerinde çok fazla etkili olmadığını ancak kompleks oluşma riski nedeniyle malzeme sayısını azaltmanın mantıklı olacağını göstermektedir.

C. MOLAR ORANLARIN ETKİSİ

Çalışma kapsamında molar oranlar deneme 1 ve deneme 2 arasında asit eklemesinin etkisine bakmak için, deneme 5 ve deneme 6 arasında çözücü miktarı ve ekleme sırasının etkisini görmek için, deneme 5 ve deneme 8 arasında Ni miktarındaki değişime bakılabilmesi amacıyla değiştirilmiştir. Deneme 1 ve deneme 2 sonucunda elde edilen malzemelerin EDX sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 2-3, Şekil 10), pH değişiminin malzeme üzerine Ag ve Ni tutunmasına çok fazla etkisinin olmadığını ve kompleks oluşumunun gözlemlendiğini göstermektedir (Tablo 4). Birbirlerine oldukça yakın tutunma yüzdeleri elde edilmiştir. Deneme 5 ve deneme 6 arasındaki molar oranlarla oynanmış ve etil alkol miktarı artırılarak Ni₂(NO₃) ve AgNO₃ ayrı ayrı etil alkol içerisinde çözüldükten sonra sol A içerisine eklenmişlerdir. Bu denemeler sonucunda (Şekil 6-7), tutunma yüzdelерinin bu durumdan etkilendiği görülmüştür. Deneme 8 (Şekil 9) ise tamamen deneme 5'te elde edilen düşük Ni tutunma yüzdelерinin Ni₂(NO₃)'ın molar oranından nasıl etkileneceğini anlamak amacıyla yapılmış, sonucunda Ni seviyesi %2,95 seviyesinden %19,35' e kadar yükselmiştir.

D. KARIŞTIRMA SÜRESİNİN ETKİSİ

Karıştırma süresinin etkisinin anlaşılabilmesi için Sol B farklı karıştırma süreleri kullanılarak hazırlanmıştır. 45 dakika, 1 saat ve 2 saat sürelerle karışım sağlanmıştır. Özellikle malzemelerin tamamen çözünmelerinin sağlanması çok önemlidir. Deneme 1 ve 2 'de 45 dakika olarak ayarlanan Sol B'nin karıştırma süresi deneme 3 ve 4'te 1 saat olarak ayarlanmıştır. Diğer denemeler (deneme 5 ve deneme 7-8) de ise karıştırma süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. $AgNO_3$ 'ın tamamen çözünmesi $Ni_2(NO_3)$ 'dan daha uzun sürmektedir. Bu sebeple karıştırma süreleri uzatılmıştır. Sol B' nin karışma süresinin tutunma yüzdelerine etkisinin çok fazla olmadığı belirlenmiştir. Ancak deneme 4'te hazırlanan sol B, sol A içerisine erken eklenerek birlikte karışma süreleri uzun tutulmuştur (2 saat). Bu denemelerin sonuçlarına bakıldığında sol B ve Sol A'nın birlikte karışma süresinin uzun tutulmasının pozitif bir etki yarattığı görülmektedir. Aynı şekilde deneme 6' da Ni içeren çözeltinin, sol A içerisine önce eklenerek daha uzun süre karışması sonuçları olumlu etkilemiş ve Ni için tutunma yüzdesinin arttığı görülmüştür.

IV. SONUÇ

Sol-jel prosesi nano boyutta farklı özelliklerde malzemelerin hazırlanması amacıyla en çok tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Bu prosesin diğer yöntemlerden en büyük avantajı uygulamasının daha kolay olması ve daha ılımlı şartlarda uygulanabilmesidir. Bununla birlikte sol-jel yönteminde ortam ısısı, kimyasal sayısı, kimyasalların molar oranları, karıştırma süresi, pH gibi birçok faktör son ürünü etkilemektedir. İstenilen özelliklerde bir ürün elde edebilmek için bu faktörlere dikkat edilmeli karıştırma süresi ve pH doğru ayarlanmalı ve nano malzeme üretimi için tercih edilecek kimyasallar dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Bu çalışma kapsamında deneysel koşullardan bazıları değiştirilerek elde edilen malzemelerin tutunma yüzdeleri üzerinden bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında sol-gel yöntemi kullanılarak Ag ve Ni doplaması yapılmış TiO_2 nano malzemesi iki farklı sol hazırlanarak oluşturulmuştur. Bu amaçla farklı doplama prosedürleri takip edilmiş ve elde edilen bulgular EDX grafiklerinden yararlanılarak yorumlanmıştır. Çalışma kapsamında karıştırma hızları, sıcaklık, TiO_2 üretmek için hazırlanan solde (sol A) kullanılan molar oranlar gibi parametreler sabit tutularak sadece doplama amacıyla hazırlanan diğer sol'un (sol B) hazırlanması sırasında kullanılan bazı parametreler üzerinde değişiklik yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda özellikle sol B içerisine eklenen kimyasalların molar oranlarının, bileşik yüzdelerinin ve karıştırma süresindeki artışın malzeme üzerinde doplanan element konsantrasyonlarını pozitif yönde etkilediği görülmüştür. Bunun yanı sıra hazırlanan sol içerisinde kullanılan kimyasal ve reaktiflerin sayısının çok fazla olması kompleks oluşumuna katkı sağlamıştır. Sol-gel prosesinde daha az sayıda kimyasal kullanılarak yüksek verimlilikte nano malzemeler üretmek mümkün olabilir. Bu araştırmanın sonuçları sol-jel yönteminin çok hassas dengeler üzerine kurulu olduğunu ve içerisine eklenen kimyasal türlerinin son ürünü ciddi boyutlarda etkileyebileceğini göstermektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ARDEB tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 118Y080)

V. KAYNAKLAR

[1] E. Özdoğan, A. Demir ve N. Seventekin, "Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları," *Tekstil ve Konfeksiyon*, c. 3, ss. 159-168, 2006.

- [2] H. Ateş ve E. Bahçeci, “Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri,” *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 3, s. 2, ss. 483-499, 2015.
- [3] H. Ateş, “Nano Parçacıklar ve Nano Teller,” *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 3, s. 1, ss. 437-442, 2015.
- [4] S. Gürmen ve B. Ebin, “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1,” *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası Dergisi - Metalurji*, s. 150, ss. 31-38, 2008.
- [5] U.G. Akpan and B.H. Hameed, “The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts,” *Applied Catalysis A: General*, no. 375, pp. 1–11, 2010.
- [6] Z. Shayegan, C. Lee and F. Haghghat, “TiO₂ Photocatalyst For Removal Of Volatile Organic Compounds in Gas Phase – A review,” *Chemical Engineering Journal*, no. 334, pp. 2408-2439, 2017.
- [7] H. Persson, “Photocatalytic Oxidation for VOC Abatement,” Master Thesis Project, Department of Chemical Engineering and Technology, School of Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm , Sweden 2015.
- [8] E.D. Şam, M. Ürgen ve F.Z. Tepehan, “TiO₂ fotokatalistleri,” *itüdergisi/d mühendislik*, c.6, s.5-6, ss. 81-92, 2007.
- [9] T. Dikici ve M. Yurddaşkal, “Anodik spark oksitleme tekniği ile üretilen titanyum dioksit (TiO₂) kaplamaların karakterizasyonu ve fotokatalitik özellikleri,” *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, c.20, s.1, ss. 83-93, 2018.
- [10] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surface science reports*, vol. 48, no. 5-8, pp. 53-229, 2003.
- [11] G. Yang, Z. Yan, T. Xiao, and B. Yang, “Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange,” *Journal of Alloys and Compounds*, no. 580, pp.15-22, 2013.
- [12] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, “TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications,” BKC, Inc Publishers, Japan. 1999.
- [13] S.W. Verbruggen, “TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, no. 24, pp. 64–82, 2015.
- [14] N. Rahimi, R.A. Pax, and E.M. Gray, “Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications,” *Progress in Solid State Chemistry*, no. 44, pp.86-105, 2016.
- [15] J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, D. Sannino, and P. Ciambelli, “Cyclohexane photocatalytic oxidation on Pt/TiO₂ catalysts,” *Catalysis Today*, no. 209, pp. 164-169, 2013.

- [16] J. Vargas Hernández, S. Coste, A.G. Murillo, F.C. Romo, and A. Kassiba, "Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO₂," *Journal of Alloys and Compounds*, no. 710, pp. 355-363, 2017.
- [17] Ş. Toygun, G. Göneçoğlu ve Y. Kalpaklı, "Sol- Jel Yöntemi Genel Prensipleri," *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* , s. 31, ss. 456-476, 2013.
- [18] A.M., Siouffi, "Silica Gel-Based Monoliths Prepared by The Sol-Gel Method: Facts And Figures," *Journal of Chromatography A*, no. 1000, pp. 801-818, 2003.
- [19] Anonim, (23 Eylül 2017). [Online]. Erişim: <https://nanova.org/fabricacion-de-nanoparticulas/attachment/etapas-de-reaccion-y-procesamiento-en-el-proceso-sol-gel/>.
- [20] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer and L. Vasanelli, "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 10, pp. 2385-2393, 2000.
- [21] Anonim, (20 Mart 2019). [Online]. Erişim: <https://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-04-2104>.
- [22] Y. Han, J. Zhang and Y. Zhao, "Visible-light-induced photocatalytic oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide: Discrete kinetics and mechanism," *Energy*, no. 103, pp. 725-734, 2016.
- [23] K. Ubonchonlakate, L. Sikong, T. Tontai ve F. Saito, "*P. Aeruginosa* Inactivation with Silver and Nickel doped TiO₂ Films Coated on Glass Fiber Roving," *Advanced Materials Reserach*, vol. 150-151, pp. 1726-1731, 2011.
- [24] M. A. Santana-Aranda, M. Morán-Pineda, J. Hernández and S. Castillo, "Physical properties of TiO₂ prepared by sol-gel under different pH conditions for photocatalysis," *Superficies y Vacío*, vol. 18, no. 1, pp. 46-49, 2005.
- [25] M. Behpour, M. Mehrzad and S. M. Hosseinpour-Mashkani, "TiO₂ Thin Film: Preparation, Characterization, and its Photocatalytic Degradation of Basic Yellow 28 Dye," *Journal of Nanostructures*, no. 5, pp.183-187, 2015.
- [26] Y. Sun, T. Egawa, L. Zhang and X. Yao, "High Anatase-Rutile Transformation Temperature of Anatase Titania Nanoparticles Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 41, pp. L945-L948, 2002.
- [27] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova and B. Vertruyen, "Characterization of nanostructured TiO₂: Ag films: structural and optical properties," *Journal of Physics: Conference Series*, no. 764, pp. 1-7, 2016.