

## Yarıiletken Seramik Plakaların Atık Sulardaki Organiklerin Gideriminde Fotokatalizör Malzeme Olarak Kullanımı

Mehmet KONYAR<sup>1</sup>, Cengiz YATMAZ<sup>2</sup>, Koray ÖZTÜRK<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli

<sup>2</sup>Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli

e-posta: mehmetkonyar@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

### Özet

Yarıiletken ZnO ("wurtzite") ve TiO<sub>2</sub> ("anatase") tozları değişik ZnO/TiO<sub>2</sub> oranlarında (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50) karıştırılarak şerit döküm yöntemiyle şekillendirilmişlerdir. Elde edilen yaş haldeki şeritler 40 MPa basınç altında lamine edilerek hepsi 700°C 'de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Elde edilen plakalar BET, XRD ve SEM-EDX yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Fotokatalizör malzeme olarak kullanılan plakaların etkinliği, tekstil atık sularında sıkça rastlanan azo boyar madde RR180 'in giderimiyle test edilmiştir. Bu amaçla, derişimi 50 mg/L olan RR180 sulu çözeltisine her bir grup plaka daldırılarak 90 dakika süreyle UVA ışınımı altında fotokatalitik süreçler gerçekleştirilmiştir. Artan TiO<sub>2</sub> oranları, plakaların renk giderim verimini düşürmüştür. Bunun nedeni, sinterleme neticesinde oluşan Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ve Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> fazlarının yapıdaki aktif yarıiletken (ZnO veya TiO<sub>2</sub>) miktarını azaltmasıdır. En yüksek verim %10 TiO<sub>2</sub> katkılı plakalardan elde edilmiş ve artan TiO<sub>2</sub> katkısına bağlı olarak fotokatalitik verimin düştüğü görülmüştür.

### Anahtar kelimeler

Fotokataliz; Kompozit Plaka; ZnO; TiO<sub>2</sub>; RR180

## Utilization of Semiconductor Ceramic Plates as a Photocatalytic Material in the Removal of Organics from Waste Waters

### Abstract

Semiconductor ZnO ("wurtzite") and TiO<sub>2</sub> ("anatase") powders were mixed and produced by tape casting method by varying ratios of mole% (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50). Green tapes were laminated under 40 MPa pressure followed by sintering at 700°C with 1 hour dwelling time. Final samples were characterized by BET, XRD and SEM-EDX analyses. The activities of the photocatalyst plates were tested by decomposition of a common waste azo dye, RR180. For this purpose, three plates were immersed inside of a 50 mg/L concentrated RR180 solution for 90 minute photocatalytic run under UVA irradiation. The increasing TiO<sub>2</sub> ratios decreased the decolorization ability of the plates. The reason is the Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ve Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> phases leading the decrease on the amount of active semiconductors (ZnO or TiO<sub>2</sub>) which are produced after sintering. The highest efficiency was found for the 10% TiO<sub>2</sub> containing plates and the photocatalytic activity decreased for the increasing amount of TiO<sub>2</sub> inside the plates.

### Key words

Photocatalysis; Composite Plates; ZnO; TiO<sub>2</sub>; RR180

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Fotokatalitik yarıiletkenler özellikle son zamanlarda çevreye salınan atık suların gideriminde oldukça önem arz etmektedir. Önceki çalışmalarda elde edilen verilere göre diğer yarıiletkenlere göre TiO<sub>2</sub> daha aktif tespit edilmiştir. Ayrıca, geniş pH aralığındaki kararlılığı kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Diğer yarıiletkenler aktivite bakımında incelendiğinde ZnO da TiO<sub>2</sub> kadar aktivite göstermiştir [Marye Anne Fox ve ark., 1993; Michael R. Hoffmann ve ark., 1995]. Özellikle iki yarıiletken karşılaştırıldıklarında ZnO'nun

absorbans spektrumu UVA dalga boyunda artış göstermektedir [Abdurrahman Akyol ve ark., 2008]. Bu açıdan iki yarıiletkenin birlikte olan kullanımları ilgi çekicidir [Abdurrahman Akyol ve ark., 2010; D. S. Bhatkhande ve ark., 2002; M. A. Hasnat ve ark., 2007]. İki yapının da bant aralıklarının 3.2 eV civarında olması daha uzun süreli bir elektron-boşluk çifti oluşumuna ve aynı zamanda ışıkla etkileşim için gereken enerji aralığını daha geniş tutmaktadır [Maolin Zhang ve ark., 2004]. Bilindiği üzere fotokatalitik yarıiletkenler UV ışıkla etkileşimlerinde bir elektronu iletkenlik bandına

çıkart ve elektron-boşluk çifti oluşur ve oluşan elektron-boşluk çifti bir dizi tepkimeye yol açarak OH<sup>•</sup> oluşturup organikleri parçalayabilir [U. I. Gaya ve ark., 2008; K. Kabra ve ark., 2004; H. C. Yatmaz ve ark., 2004]. Bu oluşumu daha sürekli kılabilmek adına çift yarıiletkenler önem arz etmektedir. Bir elektronun oluşup iletkenlik bandından tekrar yerine valans bandına geri donmesi radikal oluşumunu azalttığından dolayı arzu edilmez. Ancak yarıiletken çiftinin kullanılması ve yapısındaki transfer mekanizmasıyla diğer yarıiletkenin daha düşük enerjili iletkenlik bandına akış sağlanarak bir dönüşüm oluşturulur ve tepkime oranlarında buna bağlı bir artış sağlanır. Ancak bu oluşumda yapıdaki saf yarıiletken fazlarının korunması çok önemlidir [Giuseppe Marci ve ark., 2001].

Bu makalede de ZnO/TiO<sub>2</sub> yapısı farklı oranlarda karıştırılarak bilinen bir seramik üretim yöntemi olan şerit döküm yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve plakaların fotokatalitik verimliliklerine bakılmıştır. Ayrıca önceki çalışmalarda üretilen saf ZnO plakalarla kıyaslama yapılmıştır [E. Yassitepe ve ark., 2008]. Bu bağlamda kendi kendini destekleyen bir yapı şeklinde üretilmiş olan plakaların çevre kirliliğine olan katkısı tartışılmıştır.

## 2. Deneysel Metod

### 2.1. Malzemeler

Elde edilen plakaların üretiminde başlangıç tozu olarak ticari toz formda ZnO (Sigma-Aldrich, 96492) ve TiO<sub>2</sub> (Hombikat, UV100) ile şerit dökümde bağlayıcı olarak kullanılmak üzere MSE bağlayıcı çözeltisi, çözücü olarak kullanılmak üzere Etil-Metil-Keton (Merck) ile Etanol (Merck) temin edilmiştir. Ayrıca fotokatalitik süreçte plakaların aktivitesini ölçebilmek adına DyStar® firmasından ticari adı Remazol Red Brilliant F3B olarak bilinen ve color index kodu RR180 olan toz boya temin edilmiştir.

### 2.2. Plakaların Hazırlanması

Ticari olarak temin edilen yarıiletken ZnO ve TiO<sub>2</sub> tozları TiO<sub>2</sub>'nin artan miktarına bağlı oranlarında (molce %10, %20, %30 ve %50) karıştırılarak şerit döküm yöntemiyle plaka haline getirilmiştir. Şerit döküm süreci için ilgili oranlarda hesabı yapılarak

birbirine karıştırılan yarıiletken tozların sinterleme esnasında mukavemet kazanabilmelerine imkân sağlamak üzere ve tozların birbirini tutması amacıyla bağlayıcı ile karıştırılmış; ayrıca döküm için hem bir homojenizasyon hem de viskoziteyi ayarlayabilmek adına çözücü ilavesi yapılmıştır. Elde edilen çamur 3 mm çapındaki zirkonya bilyalar ile 24 saat boyunca değirmenlemeye tabi tutularak homojenizasyon sağlanmaya çalışılmıştır. 24 saat sonunda elde edilen çamur bir behere alınarak manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakılmıştır. Şerit döküm için gerekli viskozite elde edilinceye kadar, sabit basınç altında ve hiçbir ısı etki uygulanmaksızın, döndürülme sürdürülmüştür. Uygun viskoziteye erişen çamur düz bir cam yüzey üzerine mikrometre düzenekli şerit döküm bıçağıyla, bıçak aralığı 200 µm olacak şekilde ve 10 cm/sn hızla dökülmüştür. Daha sonra nispeten daha kontrollü buharlaşma sağlamak adına kapalı bir ortamda kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen bütün şerit 40x95mm boyutlarında dikdörtgen olarak kesilmiş ve 15 tanesi üst üste dizilerek 40 MPa basınç altında laboratuvar ölçekli bir hidrolik preste lamine edilmiştir. Nihai plakaları elde etmek adına yaş numunelere 3 aşamalı bağlayıcı uçurma ve sinterleme rejimi laboratuvar ölçekli bir kutu fırında (Nabertherm Controller P320) uygulanmıştır. İlk olarak 250°C'ye 50°C/sa hızla, sonrasında 275°C'ye 30°C/sa hızla ve son olarak 700°C'ye 45°C/sa hızla erişilmiştir. Her bir aşamada 1 saat beklenecek yapıdaki bağlayıcının tamamen kaybolması istenmiştir.

### 2.3. Karakterizasyon

Başlangıç tozları (ZnO ve TiO<sub>2</sub>) ile sinterlenmiş kompozit plakaların yüzey alanları BET analiziyle (Quantachrome-Autosorb®-1) tespit edilmiştir. Sinterlenmiş plakaların mikroyapısal gelişimi, yüzeyleri altın kaplanarak, Taramalı Elektron Mikroskobu'nda (SEM, Philips XL30SFEG) incelenmiştir. Ayrıca incelenen yapıdaki elementel içerik Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi (EDX) uygulaması ile tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten yapısal faz içeriği Cu Kα yayını yapan X Işınları Kırınımı analiziyle incelenmiştir (XRD, Bruker D8 Advance).

## 2.4. Fotokatalitik Süreç ve Reaktör

Başarıyla üretimi gerçekleştirilmiş olan kompozit plakaların fotokatalitik aktiviteleri tasarımı kendimize ait olan UVA ışınım yayan lambaların kullanıldığı laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir [E. Yassitepe ve ark., 2008]. Kolon tipi bu reaktör, ışığı hem dışarı kaçırmaması hem de geri yansıtabilmesi amacıyla alüminyum folyo kaplanmış silindirik bir perspeks ortasına 500 mL hacimli, 34 cm yüksekliğinde ve 4.6 cm çapında silindirik bir kuvarz tüp yerleştirilmiş ve perspeksin iç yüzeyine eşit konumlanacak şekilde UVA dalga boyunda ışık yayan lamba (Philips Actinic BL, 8W) düzeneğinden oluşmaktadır. 6 lambadan her birinin 365 nm dalga boyunda yaydığı ışık şiddeti 6.33 mW/cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür (Lutron UVA-365). Süreç sırasında ayrıca tüp içerisine 150 mL/dak hızla hava üflenerek yapılan ilave oksijen takviyesiyle tepkimelerin hızlanması amaçlanmıştır. Ayrıca hava kaynağı ikinci bir yolla soğutulmuş reaktör içerisindeki lambalar ile tüp arasına verilmiş ve ortam sıcaklığının 25°C civarında kalması sağlanmıştır. Sistem hazırlandıktan sonra konsantrasyonu 50 mg/L olarak ayarlanan RR180 çözeltisi 500 mL olacak şekilde ayarlanmış ve buna göre 3 kompozit plaka altlı-üstlü asılmak suretiyle 90 dakikalık fotokatalitik verimlilik testine tabi tutulmuştur. Fotokatalitik işlem sırasında ve öncesinde tüm ölçümler renk giderimine bağlı olarak yapılmıştır. Başlangıçtan itibaren her 15 dakikada bir çözeltiden numune alınarak görünür dalgada ölçüm yapabilen bir UV-fotometre (Hach-Lange DR3800) ile dalga boyu 520 nm'de ölçüm yapılacak şekilde, absorpsiyon ölçümüne bağlı konsantrasyon değerleri elde edilmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1. BET Yüzey Alanı Analizi

Sinterlenmiş plakalara ve başlangıç tozlarına ait özgül yüzey alanları BET metoduyla tespit edilerek Tablo 1'de kıyaslanmıştır. Sinterlenmiş plakaların yüzey alanlarının tozlara göre oldukça düştüğü ancak hala göreceli olarak yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca yapıya katılan TiO<sub>2</sub> oranı

artıkça yüzey alanlarında az da olsa bir artış tespit edilmiştir. Sonuçlarla kıyaslamak üzere önceki çalışmamızda üretilen saf ZnO plakalara ait özgül yüzey alanı verisi de tabloya eklenmiştir.

**Tablo 1.** Başlangıç tozları ile üretilen plakaların yüzey alanları.

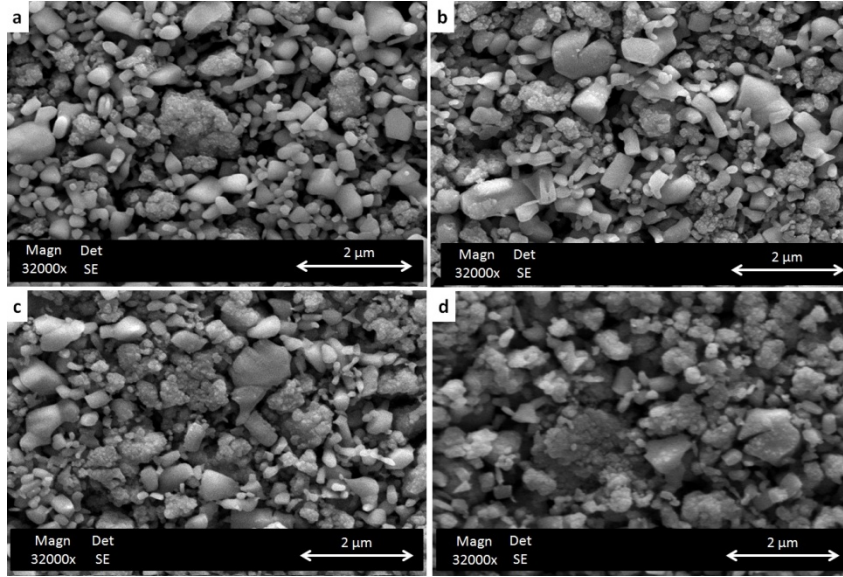
Numune	TiO <sub>2</sub> Katkısı (%)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Saf ZnO Toz	Yok	148.1
Saf TiO <sub>2</sub> Toz	Saf Toz	302.6
Saf ZnO Plaka	Yok	2.02
Kompozit Plaka	10	4.8
Kompozit Plaka	20	5.6
Kompozit Plaka	30	5.9
Kompozit Plaka	50	6.1

### 3.2. SEM/EDX Analizi

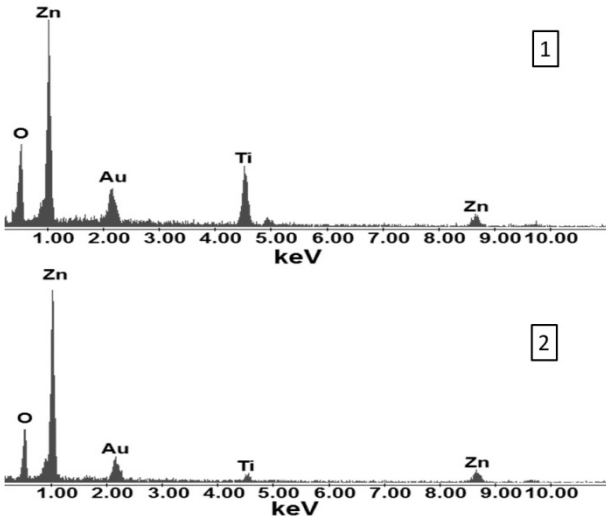
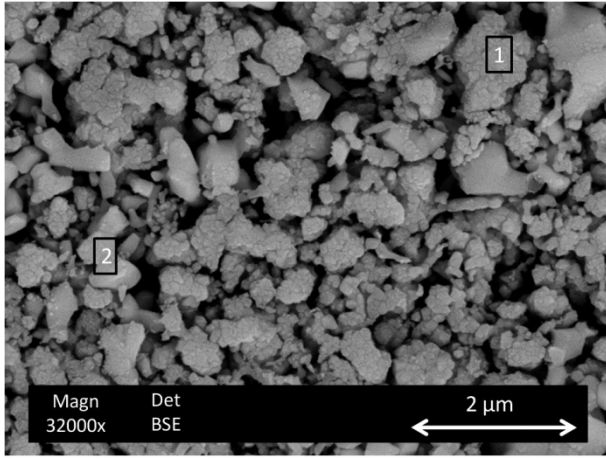
Sinterlenmiş plakalara ait SEM mikroyapı görüntüleri Şekil-1'de verilmiştir. Tüm TiO<sub>2</sub> bileşimleri için yapının düşük sinterleme sıcaklığı nedeniyle oldukça gözenekli olduğu görülmektedir. Bu beklenen sonuç, Tablo-1'deki göreceli yüksek yüzey alanları ile uyumludur. Genel olarak büyük boşlukların yanında iri ve ince taneli bölgeler yapıda gözlemlenmektedir. Bu iki farklı görünümde olan bölgenin kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla SEM/EDX analizi yapılmış ve tipik sonuçlar Şekil-2'de verilmiştir. İnce taneli ve kendi içinde yine gözenekli olan bölgelerin (Örn. Şekil-2'de 1 ile işaretli bölge) titanyumca zengin olduğu tespit edilmiştir. Diğer iri taneli bölgelerin (Örn. Şekil-2'de 2 numaralı bölge) ise göreceli olarak az Ti fakat oldukça fazla Zn içerdiği görülmüştür. Bunlara ilaveten görülen Au piki SEM numune hazırlama sırasında yapılan altın kaplamadan kaynaklanmaktadır.

### 3.3. XRD Analizi

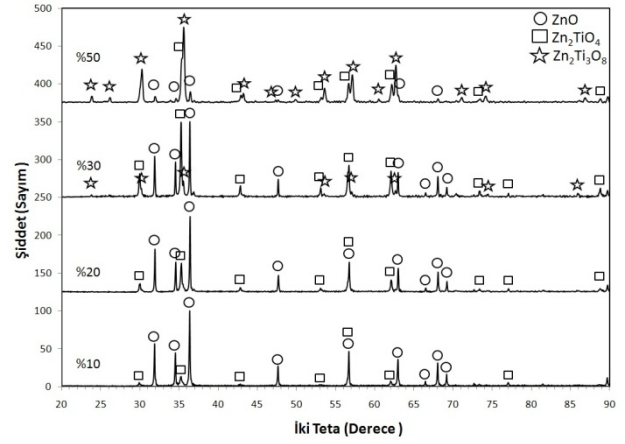
700°C'de sinterlenen plakaların bünyelerinde bulunan fazları tespit etmek amacıyla yapılan XRD analizine ait sonuçlar Şekil-3'te verilmiştir. Elde edilen tüm pikler JSPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards") veritabanıyla eşleştirilerek yapılarda ZnO ("wurtzite" - 00-036-



**Şekil 1.** 700°C'de sinterlenen plakaların mikroyapılarına ilişkin 32000 büyütmede ve SE modundaki SEM mikrografları. A: %10, B: %20, C: %30, D: %50 TiO<sub>2</sub> katkıli kompozit plakaya ilişkin mikrograf



**Şekil 2.** %30 TiO<sub>2</sub> katkıli kompozit plakaların mikroyapısındaki kimyasal analizi belirten EDX analizi.



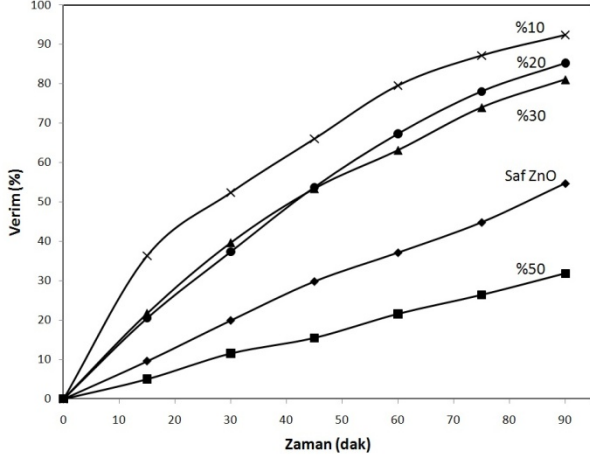
**Şekil 3.** Kompozit plakaların yapısındaki fazları gösterir XRD analizi.

1451), Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ("inverse spinel" - 00-025-1164) ve Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ("defect spinel" - 01-87-1781) fazları tespit edilmiştir. Başlangıçta yapıya TiO<sub>2</sub> ("anatase" - 00-021-1272) eklenmesine karşın 700°C'deki sinterleme neticesinde bu faza ait herhangi bir pik tespit edilememiştir (Şekil-3). Yüksek oranda TiO<sub>2</sub> içeren (%30 ve %50) sinterlenmiş plakalarda ZnO, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ve Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> fazları bulunmuşken, düşük oranda TiO<sub>2</sub> (%10 ve %20) içeren plakalarda sadece ZnO ve Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> bulunmuştur (Şekil-3).

### 3.1. Plakaların Fotokatalitik Verimlilikleri

Üretimi gerçekleştirilen kompozit plakalar karakterizasyon haricinde ayrıca fotokatalitik aktivite testine tabi tutulmuşlardır. 50 mg/L

konsantrasyonunda hazırlanan RR180 çözeltisinden 15 dakikada bir alınan numunelerde renk değişimi absorbans değerlerine bakılarak konsantrasyon değerleri ölçülmüştür. Elde edilen konsantrasyon değerleriyle plakaların fotokatalitik giderim verimleri, çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonuna oranlanarak elde edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Plakaların fotokatalitik aktivitesi.

Elde edilen bulgulara göre en yüksek verim %10 katkılı kompozit plakalar için elde edilmiştir. Ayrıca bulgulara daha önce çalışması yapılan saf ZnO plakaların aktiviteleri de eklenmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Şerit döküm yöntemiyle üretilmiş olan farklı oranlardaki ZnO/TiO<sub>2</sub> kompozit plakalar 700°C'de başarıyla üretilmişlerdir. Yapının gözenekli fakat elle tutulacak mukavemette olmasının nedeni katı hal sinterleme neticesinde başlangıç tozları arasında oluşan boyun oluşumlarıdır. Sinterlenme ancak daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanabileceğinden gözenekli yapının yok olması 700°C'de mümkün olmamaktadır. Buna karşın gözenekli yapı fotokatalitik işlemlerde yüksek yüzey alanı sağlaması nedeniyle tercih edilmekte ve yüzey alanı etkisi önceki çalışmamızda gösterilmiştir [Mehmet Konyar ve ark., 2012]. Kompozit plakalarda daha yüksek yüzey alanı artan TiO<sub>2</sub> miktarıyla elde edilmiştir. Nedeni başlangıç TiO<sub>2</sub> tozlarının ZnO tozlarına göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır.

Sinterlemenin boyun oluşumu ve belki bir takım açık gözeneklerin kapanması aşamasında olmasına rağmen yapıda bir miktar tane büyümesi görülmektedir (Şekil-1). Büyük taneli bölgeler çinkoca zengindir ve bir miktar Ti<sup>4+</sup> iyonu içeren ZnO taneleridir. ZnO tanelerinin büyümesi ZnO kafesinin içine bir miktar göreceli küçük boyutta olan Ti<sup>4+</sup> iyonlarının difüzyonla yayılımı ve kristal kafesinde bir miktar çarpılmaya neden olmasıdır [K. Park ve ark., 2007]. Kafes çarpıklığından kaynaklanan kararsızlık sinterleme rejimiyle beraber tane büyümesi olarak neticelenmektedir. EDX analizinden elde edilen bulgulara göre de elde edilen pikler taranan bölgede saf bir faz olamayacağını, özellikle Ti şiddetinin fazla çıktığı bir bölgede Zn şiddetinin yüksek olması Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> veya Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> bileşiklerinin varlığına işaret eder.

XRD sonuçlarına göre yapıya TiO<sub>2</sub> katkısı yapılmasına rağmen anataz pikine rastlanmamıştır. Başlangıçta kullanılan TiO<sub>2</sub> tozunun tane yapısının oldukça küçük olması kimyasal tepkimeye kolaylıkla girebilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle uygulanan sinterleme rejimi sonucunda ZnO/TiO<sub>2</sub> yapısının bileşikleri elde edilmiştir. ZnO/TiO<sub>2</sub> faz diyagramında da belirtildiği üzere iki oksidin öncelikli dönüşümünden Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> fazı elde edilir [F. H. Dulin ve ark., 1960]. Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> fazı spinel yapıdadır ancak yapısındaki eksik Ti<sup>4+</sup> iyonlarından ötürü "defect spinel" olarak bilinir. Bu yapıya dönüşüm imkanı verildiğinde hatalı yapısını tamamlayarak daha kararlı hale geçer ve Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> fazına dönüşür. Elde edilen yapılar uygulanan XRD analizinde de görüldüğü üzere %30'a kadar yapılan TiO<sub>2</sub> katkısında öncelikli olarak Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> elde edilmiş, ancak katkı miktarı arttırıldığında (%30'dan fazla) uygulanan sinterleme rejiminden ötürü yapı dönüşmeye fırsat bulamamış ve yapıda Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> fazı olarak kalmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda plakaların verimleri değerlendirildiğinde TiO<sub>2</sub> katkısının artmasına ve yüzey alanlarında buna bağlı ufak bir artış olmasına rağmen oluşan bu fazlar dolayısıyla plakaların net verimi giderek düşmekte ve %50'de asgari oranı yakalamaktadır. Ayrıca önceki

çalışmalarda elde edilen bulgularla karşılaştırma yapıldığında yüzey alanı %50 katkılı plakaların yarısı olarak bulunan saf ZnO plakaların verimi tersine iki misli olarak elde edilmiştir. Yapıda oluşan bu bileşikler iki oksidin birbiriyle oluşturacağı elektron transfer mekanizmasını engellemekte ve dolayısıyla elektron-boşluk çiftinin üretimini azaltıp fotokatalitik olarak aktif bölge sayısını düşürmektedir. Dolayısıyla üretilen kompozit plakalar arasında en iyi verim en az fotokatalitik olarak pasif faz miktarına sahip olan %10 katkılı plakalar için elde edilmiş ve çevresel olarak tehlike arz eden tesislerde üretilip dışarı verilmek durumunda olan atık sularda yaygın olarak rastlanan AZO boyar maddelerden RR180'in parçalanmasında nispeten yüksek bir verim sağlamıştır.

#### Teşekkür

Çalışmamızın her adımında bizden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen GYTE Ailesi'ne teşekkürü bir borç biliriz.

#### Kaynaklar

- Abdurrahman Akyol ve Mahmut Bayramoglu, "The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47, 12, 2150-6, DOI: 10.1016/j.cep.2007.11.002, (2008).
- Abdurrahman Akyol ve Mahmut Bayramoglu, "Preparation and characterization of supported ZnO photocatalyst by zincate method", *Journal of Hazardous Materials* 175, 1-3, 484-91, (2010).
- Bhatkhande, V. G. Pangarkar ve Aacm Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications - a review", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 1, 102-16, (2002).
- Dulin ve D. E. Rase, "Phase Equilibria in the System ZnO—TiO<sub>2</sub>", *Journal of the American Ceramic Society* 43, 3, 125-31, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1960.tb14326.x, (1960).
- Gaya ve A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* 9, 1, 1-12, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003, (2008).

- Giuseppe Marci, Vincenzo Augugliaro, María J. López-Muñoz, Cristina Martín, Leonardo Palmisano, Vicente Rives, Mario Schiavello, Richard J. D. Tilley ve Anna Maria Venezia, "Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO<sub>2</sub> Systems. 1. Surface and Bulk Characterization", *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 5, 1026-32, 10.1021/jp003172r, (2001).
- Hasnat, M. M. Uddin, A. J. F. Samed, S. S. Alam ve S. Hossain, "Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces", *Journal of Hazardous Materials* 147, 1-2, 471-7, (2007).
- Kabra, R. Chaudhary ve R. L. Sawhney, "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 24, 7683-96, 10.1021/ie0498551, (2004).
- Marye Anne Fox ve Maria T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews* 93, 1, 341-57, DOI: 10.1021/cr00017a016, (1993).
- Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi ve Detlef W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews* 95, 1, 69-96, DOI: 10.1021/cr00033a004, (1995).
- Mehmet Konyar, H. Cengiz Yatmaz ve Koray Öztürk, "Sintering temperature effect on photocatalytic efficiencies of ZnO/TiO<sub>2</sub> composite plates", *Appl. Surf. Sci.* 258, 19, 7440-7, 10.1016/j.apsusc.2012.04.058, (2012).
- Maolin Zhang, Taicheng An, Xiaohong Hu, Cun Wang, Guoying Sheng ve Jiamo Fu, "Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO—SnO<sub>2</sub> coupled oxide", *Applied Catalysis A: General* 260, 2, 215-22, 10.1016/j.apcata.2003.10.025, (2004).
- Park ve K. Y. Ko, "Effect of TiO<sub>2</sub> on high-temperature thermoelectric properties of ZnO", *Journal of Alloys and Compounds* 430, 1-2, 200-4, DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.04.065, (2007).
- Yassitepe, H. C. Yatmaz, C. Öztürk, K. Öztürk ve C. Duran, "Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198, 1, 1-6, (2008).
- Yatmaz, A. Akyol ve M. Bayramoglu, "Kinetics of the photocatalytic decolorization of an Azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 19, 6035-9, DOI: 10.1021/ie049921z, (2004).