


Nanoyapılı TiO₂ Film Yüzeyinde TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO Heteroyapıların Oluşturulması ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Tuncay DİKİCİ^{1,2}, Metin YURDDAŞKAL^{*2,3} 

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Torbalı Meslek Yüksekokulu, Kaynak Programı, İzmir, Türkiye

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi, İzmir, Türkiye

³Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Geliş / Received: 12/05/2018, Kabul / Accepted: 07/02/2019

Öz

Bu çalışmada, saf titanyum yüzeyinde üç farklı aşamada TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıları oluşturularak her bir farklı oksit bileşiğin fotokatalitik performansları incelenmiştir. İlk olarak; elektrokimyasal anotlama tekniği ile saf titanyum yüzeyinde nanoyapılı TiO₂ film yapısı oluşturulmuştur. Bu işlemin sonrasında, TiO₂ film yüzeylerine elektrolitik yöntemle Zn ve Cu kaplanmıştır. Zn ve Cu kaplanmış bu örnekler 500 °C'de 2 saat boyunca ısı işleme tabi tutularak TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO yapılarının oluşumu sağlanmıştır. Hazırlanan örneklerin kristalin yapısı ve yüzey morfolojisi X ışını kırınım cihazı ve taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Fotokatalitik performans testleri, belirli zaman aralıklarında ultraviyole ışık altında bekletilen metilen mavisi çözeltilisinden alınan absorbans ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Testlerin sonucunda en iyi fotokatalitik bozundurma performansına ve reaksiyon hız sabitine TiO₂/ZnO numunesinin sahip olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, yüzey morfolojisi, anotlama, elektrolitik kaplama, nanoyapılar

Formation and Investigation of Photocatalytic Activities of TiO₂/ZnO and TiO₂/CuO Heterostructures on Nanostructured TiO₂ Film Surfaces

Abstract

In this study, the photocatalytic performance of each different oxide compound was investigated in three different stages on pure titanium surface by forming TiO₂/ZnO and TiO₂/CuO structures. Firstly; nanocomposite TiO₂ film structure was formed on pure titanium surface by electrochemical anodization technique. After this process, TiO₂ film surfaces were coated with Zn and Cu by electrolytic method. Zn and Cu coated specimens were heat treated at 500 °C for 2 hours to form TiO₂/ZnO and TiO₂/CuO structures. The crystal structure and surface morphology of the prepared samples were analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. Photocatalytic performance tests were performed with absorbance measurements obtained from the methylene blue solution kept under ultraviolet light at certain time intervals. As a result of the tests, it is understood that the TiO₂/ZnO sample has the best photocatalytic degradation performance and the reaction rate constant.

Keywords: Photocatalysis, surface morphology, anodization, electrolytic coating, nanostructures

1. Giriş

Fujishima ve Honda tarafından titanyum dioksitin (TiO₂) fotokatalitik özelliğini 1972'de gözlemledikleri çalışmalarından günümüze kadar yarı iletken metal oksit fotokatalistler (TiO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, CuO, WO₃, Fe₂O₃) düşük toksisite, düşük maliyet, kimyasal kararlılık ve düşük bant aralığı

değerinden dolayı büyük ilgi odağı olmuştur (Djurišić, Leung, & Ching Ng, 2014; Hoffmann, Martin, Choi, Bahnemannt, & Keck, 1995; Sakthivel vd., 2003; Wang vd., 2013; Zhang vd., 2016). Bu yarı iletkenler arasında, titanyum dioksitin uygulamaları ile alakalı çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Hassan, Zhao, & Xie, 2016; He, Sutton, Rijnaarts, & Langenhoff, 2016; Roguska,

Pisarek, Andrzejczuk, & Lewandowska, 2014; Schneider vd., 2014). TiO₂, UV ışık ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir. TiO₂, ışığa maruz bırakıldığında, suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında ve havanın temizlenmesinde kullanılabilir (Sam, Urgen, & Tepehan, 2007). TiO₂, organik bileşiğin ayrışması için benzersiz özelliklere sahip olmasına rağmen, geniş dalga boyu aralığında ultraviyole ışığın emilimini kısıtlayan yüksek bant aralık değeri nedeniyle pratik uygulamalarda bazı sınırlamalara maruz kalmaktadır (Y. Li, Wang, Yao, Dang, & Li, 2011). Şimdiye kadar, TiO₂'nin bu eksikliklerin üzerinden gelebilmesi için bazı yüzey modifikasyon işlemleri üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bir boyutlu nanoyapılar (nano çubuklar, nanotüp gibi), elektron transferini artırmanın ve yüzey modifikasyonları açısından elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden birleşme oranını azaltmanın en önemli yollarından biridir. Aynı zamanda TiO₂ içerisine farklı elementlerin veya oksitlerin katılması ile bant aralığının azaltılması da ultraviyole ışığın emilimini arttırmak için önemli diğer bir yoldur (Marimuthu, Anandhan, Thangamuthu, Mummoorthi, & Ravi, 2016; Moradi, Aberoomand-Azar, Raeis-Farshid, Abedini-Khorrami, & Givianrad, 2016). Son yıllarda bilim insanları, organik boyaların bozunması uygulamaları için çeşitli yarıiletken metal oksitler (CuO, Cu₂O, ZnO ve WO₃) ile heteroyapılı TiO₂'nin hazırlanmasına yönelik çalışmalara yönelmiştir (H. S. Kim, Jung, Ahn, & Kang, 2013; Xie, Li, Xu, & Zhang, 2011; Zou, Wang, & Xie, 2016). Heteroyapı oluşumu n-tipi ve p-tipi oksitlerin varlığı nedeniyle tek metal oksitle kıyaslandığında yük ayırma etkinliğini artırır (In, Vaughn, & Schaak, 2012; Momeni & Ghayeb, 2015). Yarı iletken metal oksitler arasında ZnO, CuO ve Cu₂O

bileşikler, TiO₂ ile karşılaştırıldığında düşük bant boşluk değeri ve daha yüksek elektron hareketliliği nedeniyle heteroyapı üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Guérin & Pauporté, 2011; Yurddaskal, Dikici, & Celik, 2016). Organik bileşiklerin bozunmasında kullanılan heteroyapıların üretimi için sol-jel (Demirci vd., 2016), termal oksitleme (Sheng, Li, Du, Cao, & Cai, 2016), hidrotermal (S.-S. Kim, Na, & Nah, 2011), spin kaplama (Costa vd., 2016) gibi birçok metot vardır. Bu çalışmada titanyum altlıklar anotlama işlemine tabi tutularak öncelikle nanoyapılı TiO₂ filmler oluşturulmuştur. Ardından bu film yüzeylerine elektrolitik yöntemle Zn ve Cu kaplanıp, termal oksitleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TiO₂, TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların fotokatalitik aktivitelerini incelemek amacıyla metilen mavisinin bozundurulması işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda reaksiyon kinetik hesaplamaları yapılarak numunelerin performansları karşılaştırılmıştır. Dolayısıyla, elektrokimyasal ve termal yöntemler ile hızlı, pratik ve ucuz bir maliyetle hazırlanan TiO₂ ile TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların fotokatalitik performanslarının belirlenerek literatüre göre üstün özelliklerinin ortaya çıkarılması bu çalışmanın amacını ortaya koymaktadır.

2. Materyal ve Method

25 mm çapında ve 5 mm kalınlığında saf titanyum altlıklar yuvarlak kesitli çubuktan kesildikten sonra zımparalanmıştır (80-1200 grit). Bu işlem sonrası numuneler aseton, etanol ve saf su karışımı içerisinde ultrasonik banyo ile 10 dakika boyunca temizlenmiştir. Nanoyapılı TiO₂ filmleri oluşturma öncesi örnekler nitrik asit (HNO₃) ve hidroflorik asit (HF) karışımından oluşan bir çözeltide 10 saniye süresince dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Anotlama ve elektrolitik kaplama süreçlerine ilişkin detaylar Tablo 1'de verilmiştir. Elektrokimyasal işlemler, bir DC güç kaynağı (CRS power, Türkiye) yardımıyla oda sıcaklığında (24± 1 °C)

gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyolarının pH dengesi seyreltik sülfürik asit solüsyonu ve amonyak ile ayarlanmıştır. Zn ve Cu kaplama sonrası numuneler 500 °C’de 2 saat boyunca hava atmosferinde termal oksitleme işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan örneklerin faz yapıları RIGAKU marka (D/MAX-2200/PC model) X-ışınları kırınım (XRD, ARL X’TRA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların mikroyapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (COXEM, EM 30 Plus) ile analiz edilmiştir. TiO₂, TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların fotokatalitik performanslarının tayini, her bir numune, derişimi 10⁻⁵ M olarak hazırlanmış 30 ml’lik metilen mavisi çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi çözeltisine daldırılan fotokatalistler (heteroyapılı oksitler) bir reaktör içerisinde UV ışığa belirli süre boyunca maruz bırakılmıştır. Metilen mavisi sulu çözeltisinin pH değeri 7.2 olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. UV ışık kaynağı olarak 300 W tungsten UV (UV-A ve UV-B) lamba (Osram E27, Ultra-Vitalux) kullanılmış ve reaktör içerisinde numunelerin 15 cm üzerine yerleştirilmiştir. Fotokatalistlerin performansını belirlemek ve kinetik

hesaplamalarını yapabilmek amacıyla UV ışık altında 60 dk aralıklarla örnekler alınıp UV-Vis spektrofotometre (UV-1240 Shimadzu UV/Vis) aracılığıyla 400-800 nm dalga boyu aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nanoyapılı TiO₂ film ve bu yapı üzerinde oluşturulan TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapılara sahip numuneler, metilen mavisinin sulu çözeltileri içerisinde yerleştirilerek UV ışık altında fotokatalitik aktiviteleri izlenmiştir. Numuneler metilen mavisi sulu çözeltisi içerisinde adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesi oluşana kadar UV ışık açılmadan önce 30 dk süre boyunca karanlıkta bekletilmişlerdir. Ardından UV ışık altında ilk 2 saat boyunca 30 dk aralıklarla, sonraki 2 saat boyunca 60 dk aralıklarla olmak üzere sulu çözeltiden alınan örneklerin dalga boyuna bağlı olarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Metilen mavisinin bulunduğu üzere 664 nm dalga boyunda karakteristik absorbans bandı bulunmaktadır. Zamanla UV ışık ile birlikte metilen mavisi yapısındaki kromoforlar parçalanarak renk değişimi meydana gelmektedir.

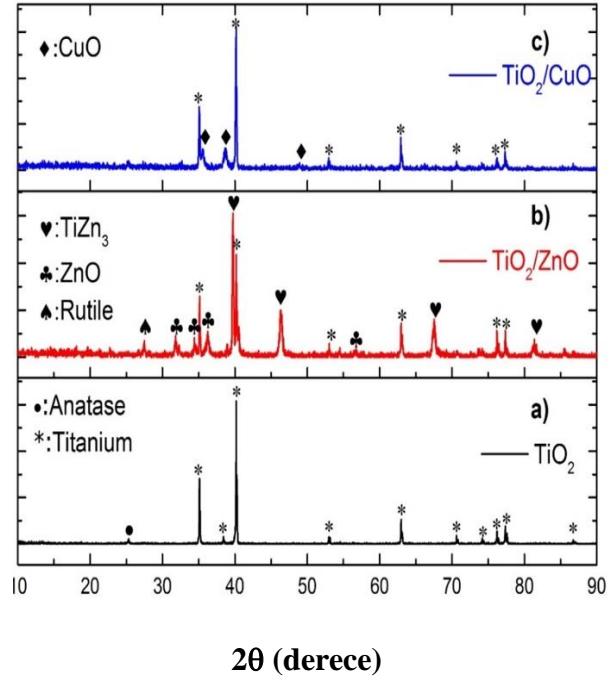
Tablo 1. Kaplama süreçlerine ait bilgiler

	Anotlama	Zn kaplama	Cu kaplama
Banyo kompozisyonu	1% HF	0.2 M ZnSO ₄ .7H ₂ O 0.2 M Na ₂ SO ₄ 0.2 M B(OH) ₃	0.2 M CuSO ₄ .5H ₂ O 0.2 M Na ₂ SO ₄ 0.2 M B(OH) ₃
Anot	Titanyum	Çinko levha	Bakır levha
Katot	Paslanmaz çelik	Nanoyapılı TiO ₂ film kaplı Ti altlık	Nanoyapılı TiO ₂ film kaplı Ti altlık
Akım yoğunluğu (A.dm⁻²)	-	2	2
Voltaj (V)	20	-	-
İşlem süresi	30 dakika	5 dakika	5 dakika
pH	-	3	3

3. Bulgular

3.1. X-ışını kırınımı analizi

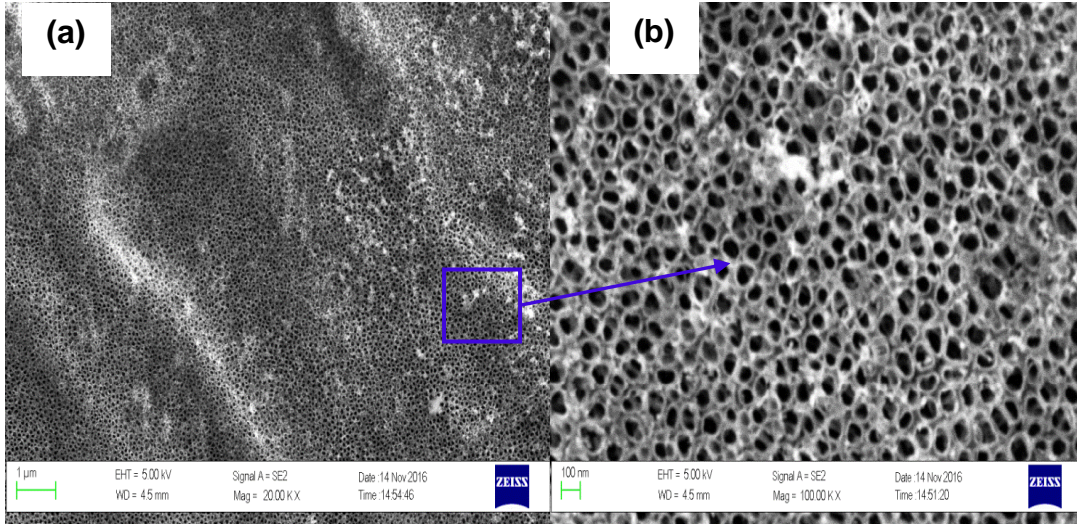
TiO₂ filmin faz yapısı, kimyasal bileşimi, kristalinitesi ve yüzey özellikleri fotokatalitik performans ile foto-elektrokimyasal özellikleri doğrudan etkilemektedir (Yu, Xiong, Cheng, & Liu, 2005; Yurddaskal, Dikici & Celik, 2016). Üretilen kaplamaların X-ışını kırınımı analizi sonucu elde edilen pikler Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekil 1(a)'da görüldüğü gibi $2\theta=35.10$ ve 40.18 açılarında elde edilen en şiddetli pikler Ti altlıktan kaynaklanmaktadır. Anataz fazının piki anotlama sonucu ısıl işleme maruz bırakılmış olan numunede $2\theta=25.32$ açısında gözlenmektedir. Bu tespit edilen metalik Ti ve anataz fazları daha önceki literatür sonuçları ile uyumluluk göstermektedir (Erol, Dikici, Toparli, & Celik, 2014; Yu & Wang, 2010). TiO₂/ZnO numunesine ait XRD pikleri ise Şekil 1(b)'de verilmiştir. TiO₂/ZnO numunesinden elde edilen pikler ZnO, TiZn₃, Ti ve TiO₂ fazlarına karşılık gelmektedir. Altlık malzemeden kaynaklanan Ti ve TiZn₃ fazları diğer gözlemlenen fazlardan daha baskın davranmaktadır. 2θ değerleri 31.82 , 35.12 ve 36.24 açılarında elde edilen pikler sırasıyla (100), (002) ve (101) düzlemlerde yönelmiş olan ZnO kristal yapılarına aittir. Bunlar ZnO'nun karakteristik hekzagonal wurtzite pikleridir (Bozkurt Çırak vd., 2019). Bunlara ilave olarak aynı şekilde $2\theta=27.50$ açısında gözlemlenen pik ise rutil fazını ifade etmektedir. Isıl işlem sonucu $2\theta=35.60$ ve 38.86 açılarında gözlemlenen CuO fazlarına ait pikler ise Şekil 1 (c)'de gösterilmiştir. CuO fazının XRD sonucu monoklinik yapıya sahip CuO oluşumunu yansıtmaktadır (Brito vd., 2018). Ayrıca, Cu elementinin oksitlenmesi sonucu CuO fazı baskın bir şekilde oluşarak yapıda Cu₂O yapısı gözlenmemiştir.



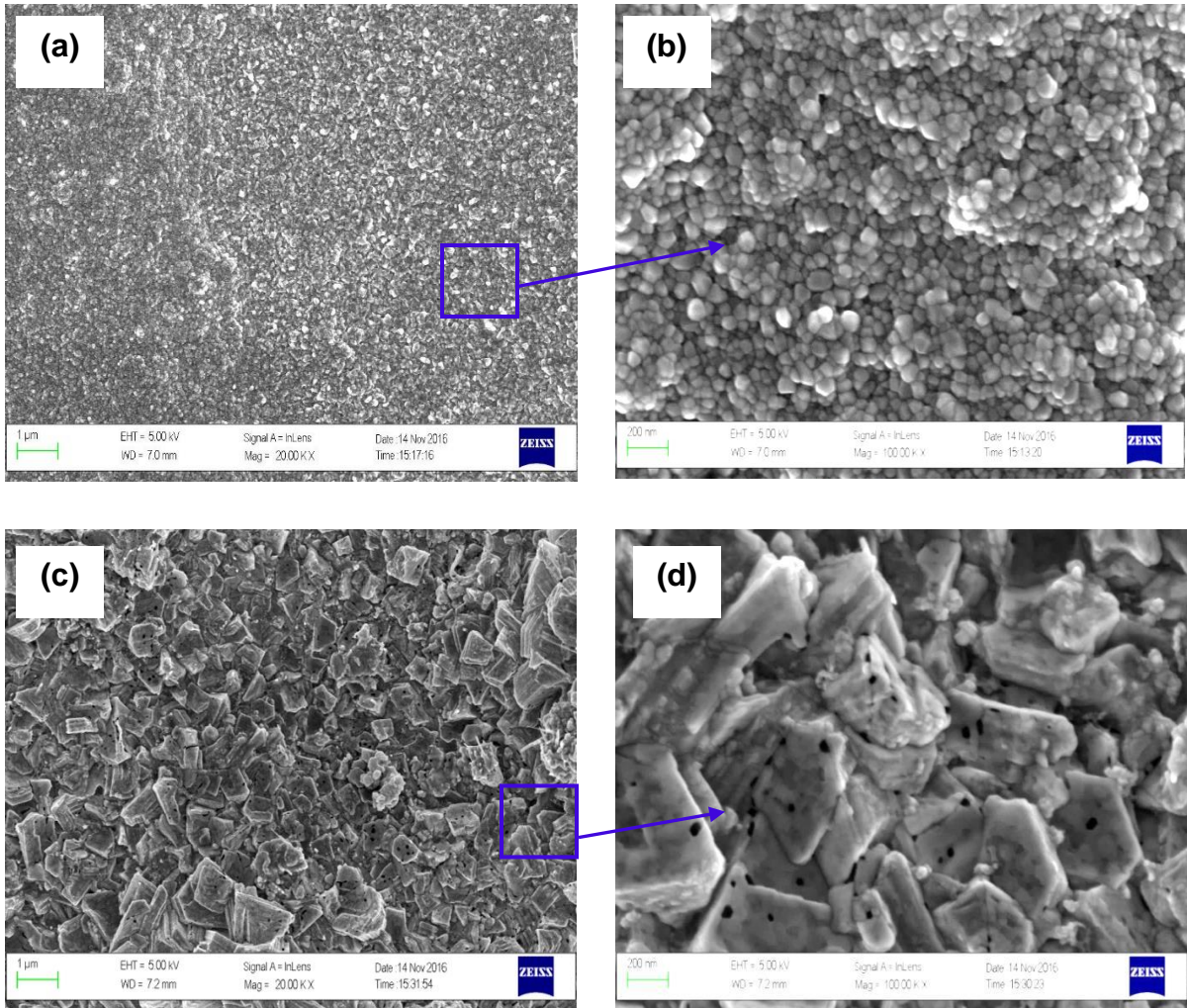
Şekil 1. TiO₂ film yüzeyinde oluşturulan TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların X ışını kırınımı sonuçları.

3.2. Mikroyapı ve yüzey morfolojisinin incelenmesi

Deneysel çalışmalar sonucunda numunelerin yüzeylerinde oluşturulan filmlerin mikroyapı ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Anotlama ile elde edilen TiO₂ nanopor yapılarının mikroyapı ve yüzey morfolojileri düşük ve yüksek büyütmede alınan SEM görüntüleri ile Şekil 2'de verilmiştir. Titanyum yüzeyinde oluşturulan ve üniform dağılım gösteren TiO₂ nanopor yapılarının varlığı net bir şekilde gözlemlenmektedir. Üretilen TiO₂ nanoporların çapları 40 nm ile 90 nm arasında değişiklik göstermektedir.



Şekil 2. TiO₂ nanopor yapılarının a) 20.000x ve b) 100.000x büyütmeledeki SEM görüntüleri.



Şekil 3. TiO₂ nanoporlar üzerinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulmuş a) TiO₂/ZnO (20.000x), b) TiO₂/ZnO (100.000x), c) TiO₂/CuO (20.000x) ve d) TiO₂/CuO (100.000x) heteroyapılarının farklı büyütmeledeki SEM görüntüleri.

Nanoyapılı TiO₂ film üzerine elektrokimyasal yöntemle Zn ve Cu kaplanan numuneler kaplama sonrası termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numune yüzeylerinde

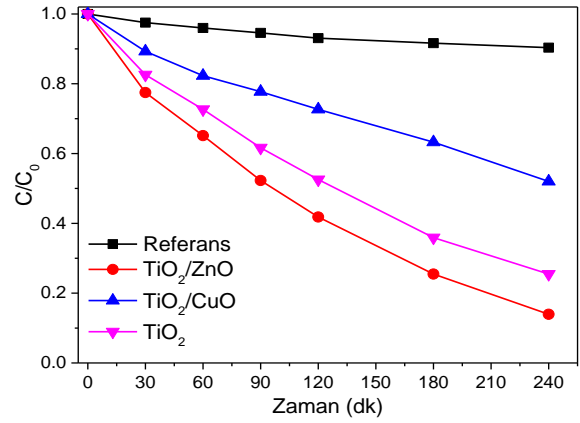
oluşturulan nanoyapılı TiO₂ ile TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapılarının yüzey morfolojileri Şekil 3'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, TiO₂/ZnO heteroyapısının

oluşturulduğu numunede TiO₂ nanoporların üzerinde granüler ve küresel şekilli yoğun ve homojen bir morfoloji hâkimdir (Şekil 3a ve 3b). TiO₂ film yüzeyinde aşırı olmayan ancak lokal olarak oluşan bir aglomerasyondan da bahsetmek mümkündür. TiO₂/CuO heteroyapılar, oktahedral benzeri yapılara eşlik eden daha çok plaka benzeri bir morfolojiye sahiptir (Şekil 3c ve 3d). TiO₂ film yüzeyinde oluşturulan CuO yapısı homojen olmayan bir gözenek yapısı, pürüzlü ve üniform olmayan bir morfolojiye sahiptir. Ayrıca, TiO₂ nanoporları üzerinde oluşturulan ZnO tanelerinin büyüklüğünün CuO tanelerinden daha küçük olduğunu söyleyebiliriz.

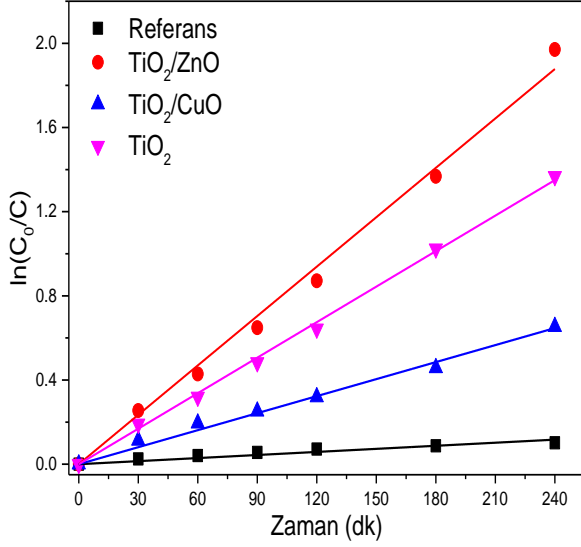
3.3. Fotokatalitik aktivitelerin incelenmesi

Lambert-Beer yasası gereği zamanla metilen mavisi yapısının absorbe ettiği ışık ile derişiminin doğru orantılı olduğu göz önüne alındığında zamanla değişen derişimin başlangıç derişimine oranı (C/C₀) parçalanmanın göstergesi olarak değerlendirilmektedir (Chen, Cho, & Oh, 2010). Şekil 4’de görüleceği üzere nanoyapılı TiO₂ film ve bu yapı üzerinde oluşturulmuş TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların fotokatalitik performans üzerinde oldukça etkili oldukları anlaşılmaktadır. Özellikle TiO₂/ZnO heteroyapısının bozunma hızına daha fazla etki ettiği görülmektedir. Bu durum literatürde de yer aldığı üzere TiO₂/ZnO heteroyapısının fotokatalitik performansının TiO₂ ve ZnO yapılarının tek başına sağladığı etkiden daha fazla olduğu şeklindedir (Yan, Zou, Gao, & Gao, 2012). TiO₂/ZnO heteroyapısının fotokatalitik performansının diğer oksit yapılara kıyasla daha etkili olmasının sebebi, TiO₂/ZnO heteroyapısında ışık kaynağı ile uyarılma sonucu birbirinden ayrılan elektron ve boşluk çiftinin yeniden birleşmesi için gerekli olan süre daha fazladır (Cheng vd., 2015). Ayrıca, SEM görüntülerinden de görüleceği üzere TiO₂ nanopor üzerinde küresel şekilli yoğun ve homojen bir morfolojinin oluşumu ile artan

yüzey alanı da bu durumu desteklemektedir. TiO₂/CuO heteroyapısının oluşturulmasında ise öncelikle bant aralığının TiO₂’ye kıyasla azalması ve ışık ile uyarılması sonucunda fotokatalitik aktivitenin artırılması beklenmekteydi. Ancak, TiO₂/CuO heteroyapısı bu çalışmada literatür çalışmaları ile de uyumlu olarak TiO₂ yapısına göre fotokatalitik performansı arttırmayıp aksine yüzey hatası veya safsızlık gibi davranarak elektron-boşluk çiftinin daha hızlı birleşmesine sebep olmuştur. Dolayısıyla TiO₂/CuO heteroyapısının fotokatalitik performansı TiO₂’ye kıyasla daha düşük çıkmıştır (Luna vd., 2016). Şekil 3c ve Şekil 3d’deki mikroyapı görüntülerinden de görüleceği üzere CuO yapısı homojen olmayan bir şekilde yüzeyde birikerek fotokatalitik aktivite sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4. Nanoyapılı TiO₂ film ve bu yapı üzerinde oluşturulan TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapılara sahip numunelerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.



Şekil 5. Nanoyapılı TiO₂ film ve bu yapı üzerinde oluşturulan TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapılara sahip numunelerin metilen mavisini bozundurma kinetiğinin incelenmesi.

Şekil 5’de nanoyapılı TiO₂ film ve bu yapı üzerinde oluşturulan TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların metilen mavisinin bozundurulmasındaki kinetik davranışları görülmektedir. Farklı yapılarla sahip numuneler ile gerçekleştirilen metilen mavisini bozundurma deneyleri sonucunda elde edilen veriler birinci dereceden kinetik davranışa uygun olarak hareket etmiştir. Reaksiyon hız sabitleri $\ln(C_0/C) = kt$ (X. . Li,

Li, Yang, & Ge, 2001) denkleminde elde edilmiş ve parçalanma verimleri ile birlikte Tablo 2’de verilmiştir. En hızlı metilen mavisini bozunduran yapı TiO₂/ZnO yapıdır. Bunun sebebinin TiO₂ nanopor yapısının Zn ile kaplanması ve ardından nanoyapılı TiO₂/ZnO elde edilmesi sonucunda TiO₂/CuO yapısına göre daha küçük granüler ve küresel şekilli yüzey morfolojisidir. TiO₂ yapısı ile birlikte ZnO yapısının birlikte bulunması da yalnızca TiO₂ nanopor yapısına sahip numuneye oranla fotokatalitik aktiviteyi hızlandırmıştır. Dolayısıyla elektron-boşluk çiftlerinin birleşimi engellenmiş olmaktadır (Pirzada vd., 2015). TiO₂/ZnO yapısına sahip numune 240 dakika sonunda metilen mavisini % 86 gibi yüksek bir oranda parçalamış olup TiO₂/CuO yapısına sahip numuneye göre yaklaşık 3 kat daha hızlı reaksiyon hız sabitine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen parçalanma verimi ve reaksiyon hız sabiti değerleri benzer çalışmalar (Dikici, 2017; Nuengmatcha, Chanthai, Mahachai, & Oh, 2016; Teixeira, Martins, Lanceros-Méndez, Kühn, & Cuniberti, 2016) ile kıyaslandığında da bu çalışmada elde edilen TiO₂/ZnO heteroyapısının hepsinden daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 2. Numunelerin fotokatalitik kinetiğine ait parametreler

Numune	Referans	TiO ₂ /ZnO	TiO ₂ /CuO	TiO ₂
Parçalanma verimi (%)	9.66	86.06	47.99	74.53
Reaksiyon hız sabiti (k) (10 ⁻⁴ .dk ⁻¹)	4.9	78.2	27.0	56.3
R ²	0.995	0.997	0.996	0.999

4. Sonuç

Sonuç olarak, nanoyapılı TiO₂ film yüzeyine elektrolitik yöntemle kaplanan Zn ve Cu tabakası üzerinde termal oksidasyon ile TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO yapıları başarılı bir şekilde üretilmiştir. Katalizör olarak hazırlanan nanoyapılı TiO₂ film ve bu yapı üzerinde oluşturulan TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO heteroyapıların fotokatalitik aktivite testleri metilen mavisi çözeltisi içinde yapılmıştır. Farklı morfoloji ve faz yapısında sahip TiO₂, TiO₂/ZnO ve TiO₂/CuO yapıların, fotokatalitik performansları da değişkenlik göstermiştir. TiO₂ film yüzeyinde oluşturulan ZnO yapısı diğer numunelere kıyasla daha yüksek bir fotokatalitik performansa sahip olmuştur. Metilen mavisi gibi farklı organik kirleticilerin gideriminde TiO₂/ZnO yapıların verimli bir şekilde yer alabileceği anlaşılmıştır.

5. Kaynaklar

- Bozkurt Çırak, B., Çağlar, B., Kılınç, T., Morkoç Karadeniz, S., Erdoğan, Y., Kılıç, S., Çırak, Ç. (2019). Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 109, 160–167. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2018.09.039>
- Chen, M. L., Cho, K. Y., & Oh, W. C. (2010). Synthesis and photocatalytic behaviors of Cr₂O₃-CNT/TiO₂ composite materials under visible light. *Journal of Materials Science*, 45(24), 6611–6616. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4751-6>
- Cheng, C., Amini, A., Zhu, C., Xu, Z., Song, H., & Wang, N. (2015). Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures. *Scientific Reports*, 4(1), 4181. <https://doi.org/10.1038/srep04181>
- Costa, D. L., Leite, R. S., Neves, G. A., Santana, L. N. de L., Medeiros, E. S., & Menezes, R. R. (2016). Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. *Materials Letters*, 183, 109–113. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2016.07.073>
- Brito, J. F., Tavella, F., Genovese, C., Ampelli, C., Zanoni, M. V. B., Centi, G., & Perathoner, S. (2018). Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 136–145. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.09.071>
- Demirci, S., Dikici, T., Yurddaskal, M., Gultekin, S., Toparli, M., & Celik, E. (2016). Synthesis and characterization of Ag doped TiO₂ heterojunction films and their photocatalytic performances. *Applied Surface Science*, 390, 591–601. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.145>
- Dikici, T. (2017). Temperature-dependent growth of ZnO structures by thermal oxidation of Zn coatings electrodeposited on steel substrates and their photocatalytic activities. *Ceramics International*, 43(11), 8289–8293. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.03.162>
- Djurišić, A. B., Leung, Y. H., & Ching Ng, A. M. (2014). Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 1(4), 400. <https://doi.org/10.1039/c4mh00031e>
- Erol, M., Dikici, T., Toparli, M., & Celik, E. (2014). The effect of anodization parameters on the formation of

- nanoporous TiO₂ layers and their photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.105>
- Guérin, V.-M., & Pauporté, T. (2011). From nanowires to hierarchical structures of template-free electrodeposited ZnO for efficient dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2971. <https://doi.org/10.1039/c1ee01218e>
- Hassan, M., Zhao, Y., & Xie, B. (2016). Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal*, 285, 264–275. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.09.093>
- He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. H., & Langenhoff, A. A. M. (2016). Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 132–141. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.09.015>
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., & Keck, W. M. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev*, 95, 69–96. Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00033a004>
- In, S. I., Vaughn, D. D., & Schaak, R. E. (2012). Hybrid CuO-TiO₂-xNx Hollow Nanocubes for Photocatalytic Conversion of CO₂ into Methane under Solar Irradiation. *Angewandte Chemie*, 124(16), 3981–3984. <https://doi.org/10.1002/ange.201108936>
- Kim, H. S., Jung, S.-W., Ahn, K., & Kang, S. H. (2013). Enhanced light harvesting of CdSe quantum dot sensitized bilayered ZnO nanostar/TiO₂ nanotubes. *Current Applied Physics*, 13, S162–S167. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2013.01.006>
- Kim, S.-S., Na, S.-I., & Nah, Y.-C. (2011). TiO₂ nanotubes decorated with ZnO rod-like nanostructures for efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 58, 503–509. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2011.09.076>
- Li, X., Li, F., Yang, C., & Ge, W. (2001). Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2–3), 209–217. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00446-4)
- Li, Y., Wang, J., Yao, H., Dang, L., & Li, Z. (2011). Chemical etching preparation of BiOI/Bi₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic activities. *Catalysis Communications*, 12(7), 660–664. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2010.12.011>
- Luna, A. L., Valenzuela, M. A., Colbeau-Justin, C., Vázquez, P., Rodríguez, J. L., Avendaño, J. R., De la Rosa, J. M. (2016). Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO-TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 521, 140–148. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.10.044>
- Marimuthu, T., Anandhan, N., Thangamuthu, R., Mummoothi, M., & Ravi, G. (2016). Synthesis of ZnO nanowire arrays on ZnO/TiO₂ mixed oxide seed layer for dye sensitized solar cell

- applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 211–218. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.03.219>
- Momeni, M. M., & Ghayeb, Y. (2015). Visible light-driven photoelectrochemical water splitting on ZnO–TiO₂ heterogeneous nanotube photoanodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(6), 557–566. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0836-x>
- Moradi, S., Aberoomand-Azar, P., Raeis-Farshid, S., Abedini-Khorrami, S., & Givianrad, M. H. (2016). The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(4), 373–378. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2012.08.002>
- Nuengmatcha, P., Chanthai, S., Mahachai, R., & Oh, W.-C. (2016). Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/TiO₂ nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L, texbrite BBU-L and texbrite NFW-L) under ultrasonic irradiation. *Dyes and Pigments*, 134, 487–497. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2016.08.006>
- Pirzada, B. M., Mir, N. A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S., & Muneer, M. (2015). Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*, 193, 137–145. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2014.12.005>
- Roguska, A., Pisarek, M., Andrzejczuk, M., & Lewandowska, M. (2014). Synthesis and characterization of ZnO and Ag nanoparticle-loaded TiO₂ nanotube composite layers intended for antibacterial coatings. *Thin Solid Films*, 553, 173–178. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.11.057>
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65–82. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6)
- Sam, E. D., Urgan, M., & Tepehan, F. Z. (2007). TiO₂ fotokatalistleri. *İtüdergisi/Mühendislik*, 6(5–6), 81–92. http://www.itudergi.itu.edu.tr/index.php/itudergisi_d/article/viewFile/395/337 adresinden alınmıştır.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- Sheng, P., Li, W., Du, P., Cao, K., & Cai, Q. (2016). Multi-functional CuO nanowire/TiO₂ nanotube arrays photoelectrode synthesis, characterization, photocatalysis and SERS applications. *Talanta*, 160, 537–546. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2016.07.043>
- Teixeira, S., Martins, P. M., Lanceros-Méndez, S., Kühn, K., & Cuniberti, G. (2016). Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. *Applied Surface Science*, 384, 497–504.

- <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.05.073>
- Wang, Y., Wang, Q., Zhan, X., Wang, F., Safdar, M., & He, J. (2013). Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*, 5(18), 8326. <https://doi.org/10.1039/c3nr01577g>
- Xie, Y. L., Li, Z. X., Xu, Z. G., & Zhang, H. L. (2011). Preparation of coaxial TiO₂/ZnO nanotube arrays for high-efficiency photo-energy conversion applications. *Electrochemistry Communications*, 13(8), 788–791. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2011.05.003>
- Yan, X., Zou, C., Gao, X., & Gao, W. (2012). ZnO/TiO₂ core–brush nanostructure: processing, microstructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12), 5629. <https://doi.org/10.1039/c2jm15477c>
- Yu, J., & Wang, B. (2010). Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94(3–4), 295–302. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2009.12.003>
- Yu, J., Xiong, J., Cheng, B., & Liu, S. (2005). Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60(3–4), 211–221. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2005.03.009>
- Yurddaskal, M., Dikici, T., & Celik, E. (2016). Effect of annealing temperature on the surface properties and photocatalytic efficiencies of Cu₂O/CuO structures obtained by thermal oxidation of Cu layer on titanium substrates. *Ceramics International*, 42(15), 17749–17753. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.102>
- Zhang, X., Wang, L., Liu, C., Ding, Y., Zhang, S., Zeng, Y., Luo, S. (2016). A bamboo-inspired hierarchical nanoarchitecture of Ag/CuO/TiO₂ nanotube array for highly photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 313, 244–252. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.03.094>
- Zou, C. W., Wang, J., & Xie, W. (2016). Synthesis and enhanced NO₂ gas sensing properties of ZnO nanorods/TiO₂ nanoparticles heterojunction composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, 22–28. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.05.061>