

## TiO<sub>2</sub> ve AgS Katkılı TiO<sub>2</sub> Nanotüp Fotokatalizörlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Taner TEKİN<sup>\*1</sup>, Derya TEKİN<sup>2</sup>, Hakan KIZILTAŞ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum

<sup>2</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Erzurum

<sup>3</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Erzurum

Geliş tarihi: 11.09.2016

Kabul tarihi: 14.10.2016

### Öz

Bu çalışmada, anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak yüksek etkinliğe, kimyasal stabilizeye, düşük maliyete ve yüksek yüzey alanına sahip nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörleri üretilmiş ve ışık absorpsiyonunu artırmak amacıyla SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) yöntemi kullanılarak AgS katkılanması yapılarak modifiye edilmiştir. Fotokatalizörlerin yapısal özellikleri SEM ve XRD analizleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Fotokatalizörlerin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerini ölçmek amacıyla Methylene Blue boya çözeltisindeki bozunma incelenmiştir. Elde edilen veriler, nanotüp TiO<sub>2</sub>'lerinin fotokatalitik aktivitesinin AgS katkısı ile arttığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> nanotüp, AgS-TiO<sub>2</sub> nanotüp, Fotokatalizör

## Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> and AgS Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Photocatalysts

### Abstract

In this study, nanotube TiO<sub>2</sub> photocatalysts, have high activity, chemical stabilization, low cost and high surface area, were produced using anodic oxidation method, and modified by doping AgS using SILAR (Sequential Ionic Layer Adsorption and Reaction) method to increase light absorption. The structural properties of the photocatalysts were characterized by SEM and XRD analyzes. In order to measure the photocatalytic activity of the photocatalysts in the batch reactor, the decomposition of Methylene Blue dye solution was investigated. The obtained data showed that the photocatalytic activity of the nanotube TiO<sub>2</sub> increased with the doping AgS.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> nanotube, AgS-TiO<sub>2</sub> nanotube, Photocatalyst

\*Sorumlu yazar (Corresponding author): Taner TEKİN, [ttekin@atauni.edu.tr](mailto:ttekin@atauni.edu.tr)

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojik gelişmelerin artmasıyla birçok endüstri dalında gelişmeler olmuş ve bu gelişmeler farklı kirliliklerin meydana gelmesine neden olmuştur. Farklı endüstri kuruluşlarının (kâğıt, boya, kozmetik, tekstil vs.) sebep olduğu endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha fazla kirlenmesi, ekosistemin sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir [1].

Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonların hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı yapıda olmaları nedeniyle çok büyük bir tehlike oluşturmaktadırlar [2]. Bu kirliliklerin büyük bir bölümü, özellikle boyarmaddeler, genel manada biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bundan dolayı boyarmaddelerin, bilinen biyolojik prosesler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır [3].

Son yıllarda en etkin alternatif yöntemin “fotokatalizleme” olduğu belirlenmiştir. Bu yöntem, UV ışığıyla aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin buldukları ortamda “parçalanarak” zararsız ürünlere (su, karbon dioksit, mineral tuzlar vb.) dönüşmesini içermektedir. En uygun yarı iletkenin ticari olarak satılan TiO<sub>2</sub> (titanyum dioksit)’in olduğu belirlenmiştir. Fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılıyor olmasına rağmen, ticari anlamda TiO<sub>2</sub> olan ilgi yavaş yavaş azalmaktadır. Çünkü çözelti ortamındaki ayrıştırma işleminin ardından çözüldüğü ortamdan ayrıştırılması oldukça güçtür [4].

Son dönemlerdeki hemen hemen tüm çalışmalar “fotokatalitik nanotüpler” üzerine yoğunlaşmıştır. Anodik oksidasyonla oluşturulan levha TiO<sub>2</sub> nanotüp katalizörünün aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem, genellikle ışın etkisiyle olmaktadır. Bu şekilde hazırlanan nanotüpler fotokatalitik aktivite sonunda isteğe bağlı olarak buldukları ortamdan kolayca uzaklaştırılabildikleri ve kazandırılmış olan

fotokatalitik aktivite kaybolmadığı için en fazla tercih edilen kullanım şeklidir.

Ancak titanyumların levha şeklinde kullanılması yarı iletkenlerde mevcut olan valans-iletkenlik bandı (3,2 eV) problemini çözmemektedir. Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekmektedir. Bunun için, genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında farklı geçiş metal iyonları veya ametaller, değişik oranlarda ilave edilmektedir. Böylece kristal yapıda oluşturulan ikinci bir madde, yarı iletkenin katalitik aktivitesini, olumlu ya da olumsuz yönde önemli ölçüde etkilemektedir. TiO<sub>2</sub> foto katalitik aktiviteyi geliştirmek işlemleri sırasında, element katkılama [5-10], soy metal kaplama [11,12], yüzey modifikasyonu [13], yarı iletken bileşimi [14] gibi çeşitli metotlar yapılmış bunların arasında TiO<sub>2</sub> örgüsü içine element katkılamanın en etkili yol olduğu bulunmuştur. Zn, Cr ve Fe geçiş metalleri gibi bazı metallerin katkılanması elektron-boşluk ayrışma oranını ve TiO<sub>2</sub>’nin fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır. Si, F, C, N gibi metal olmayan elementlerin katkılanması yine fotokatalitik etkinliği artırabilir veya görünür ışık bölgesinde absorpsiyon bandı genişleyebilir.

Bu çalışmada anodizasyon yöntemiyle elde edilen nanotüp TiO<sub>2</sub> ve fotokatalitik aktivitesinin ve ışık absorpsiyonunun artırılması amacıyla SILAR yöntemi kullanılarak AgS katkılanması yapılan fotokatalizörlerin fotokatalitik denemeleri gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kimyasallar

2 mm kalınlığında, 2x3 cm ebatlarında, %99,7 saflıkta Aldrich titanyum levha kullanılmıştır. Levhaların yıkama işlemi için SONICS marka VCX750 model ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Titanyum levhaların yıkanması sırasında aseton (Sigma Aldrich %99), etanol (Sigma Aldrich %99), metanol (Sigma Aldrich %99) ve destile su kullanılmıştır.

Anodizasyon işlemi için Sodyum florür (BDH Lab.), fosforik asit (Merck, %85) ve destile su kullanılmıştır. Katkılama için gümüş nitrat (Carlo Erba, >%99), sodyum sülfür (Sigma Aldrich, >%98) ve destile su kullanılmıştır.

## 2.2. TiO<sub>2</sub> Nanotüp Hazırlanması

TiO<sub>2</sub> nanotüp hazırlanmasında anodik oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. Titanyum levha kirliliklerden temizlemek amacıyla sırasıyla saf su, aseton, etanol ve metanol ile 10 dakika süreyle muamele edilmiştir. Anodizasyon çözeltisi 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve 0,14 M NaF kullanılarak literatüre uygun olarak hazırlanmıştır. Titanyum levha anot, platin ise katot olarak bağlanıp çözelti içerisinde 3 cm aralık bırakılarak 1 saat süreyle 20V doğru akım uygulanmıştır. Anodizasyon işleminin ardından flor iyonları saf suyla temizlenerek hava ortamında kurumaya bırakılır.

## 2.3. AgS/TiO<sub>2</sub> Nanotüplerinin Hazırlanması

Katkılı nanotüp hazırlanmasında SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) metodu kullanılmıştır. Yapılan katkılama işlemi için dört farklı beher kullanılmış ve beherlerin içerikleri şu şekildedir; I. Beher 0,0025M AgNO<sub>3</sub>, II. Beher deiyonize su, III. Beher 0,0025M Na<sub>2</sub>S ve IV. Beher deiyonize su'dur. Hazırlanmış olan TiO<sub>2</sub> nanotüp ultrases altında beherlerde sırasıyla daldırarak elde edilmiştir.

## 2.4. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Fotokatalizörlerin yüzey yapısı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM, FEI, Inspect S50) ile gözlemlenmiştir. XRD sonuçları ise Rigaku marka D/Max-2200 cihazı ile 10°/dk tarama oranı ve 20°'den 80°'ye 2θ oranı ile gerçekleştirilmiştir.

## 2.5. Methylene Blue Boyar Maddesinin Fotokatalitik Bozunması

Fotokatalitik bozunma deneyleri 500 ml'lik bir kesikli reaktörde oda sıcaklığında

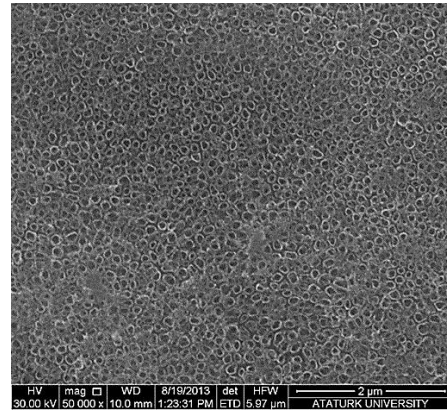
gerçekleştirilmiştir. 400 ml, 20 mg/L'lik Methylene Blue çözeltisi hazırlanarak magmatik karıştırıcı (500 rpm) altında reaktöre konulmuştur.

44 W/m<sup>2</sup> ışık şiddetinde ve O<sub>2</sub> konsantrasyonunu yüksek oranda tutabilmek için sürekli olarak hava reaktör içerisine pompa vasıtasıyla beslenmiştir.

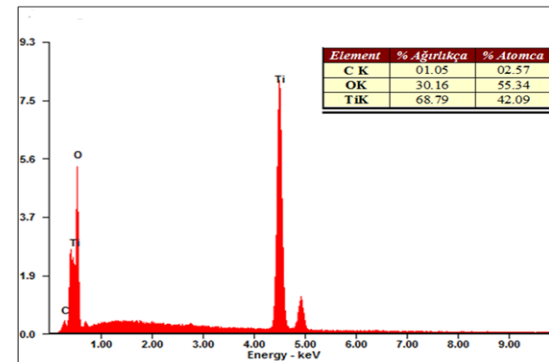
## 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 3.1. TiO<sub>2</sub> Nanotüp, AgS/TiO<sub>2</sub> Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Titanyum levha kullanılarak üretilen nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün karakterizasyon analizi için yapılan SEM ve EDS analiz sonuçları Şekil 1 ve 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Anodizasyon sonrası 500°C sıcaklıkta kalsine edilen nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne ait SEM analizi

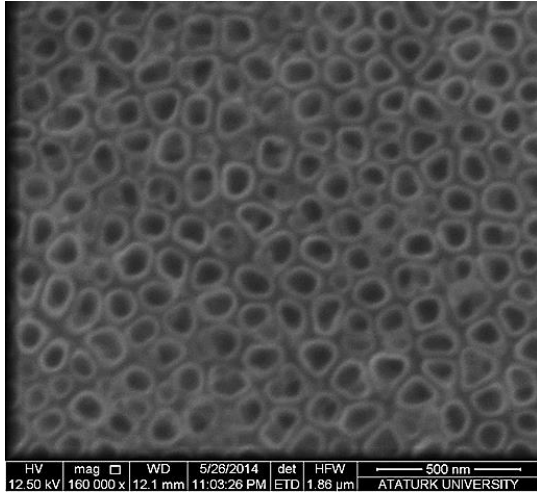


Şekil 2. 100000 büyütmede nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 1’de 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi nanotüpler homojen bir biçimde yüzeye dağılmıştır ve ortalama çap mesafesi 90-116 nm arasında değişmektedir. Görüntüden de görüleceği gibi nanotüpler oldukça düzenli bir şekilde dizilmiş ve tüpler oluşumlarını tamamlamıştır. Nanotüplerin çevresinde ve içerisinde herhangi bir kirlilik görülmemektedir. Tüplerin çapları belirgin ve duvar kalınlıkları muntazamdır.

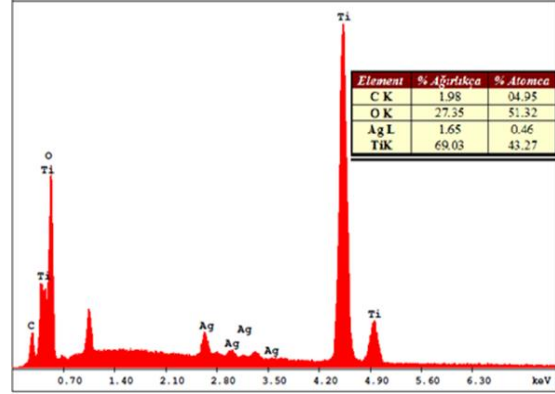
Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi ise Şekil 2’de verilmiş ve numunedeki titanyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

0,025M madde konsantrasyonu ile yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş AgS/TiO<sub>2</sub> nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 3-4’de verilmiştir.

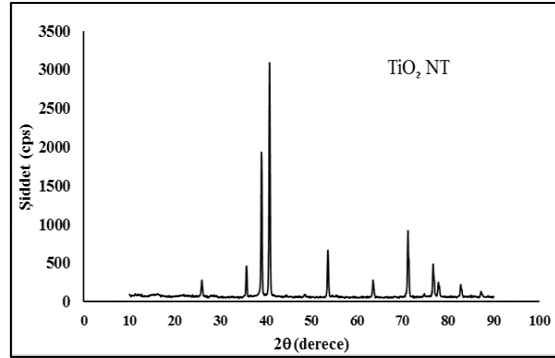


Şekil 3. 160000 büyütmede AgS/TiO<sub>2</sub> nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi

Şekil 3’de 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş AgS katkılı nanotüp fotokatalizöre ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi AgS nanotüplerin çevresine tutunmuştur. Çevresi kaplanan nanotüpler diğerlerine göre daha parlak görülmektedir. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi Şekil 4’de verilmiş ve numunemizdeki titanyum, oksijen ve gümüş varlığı belirlenmiştir.

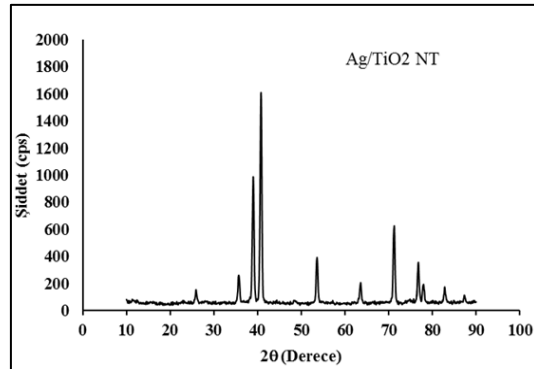


Şekil 4. 160000 büyütmede AgS/TiO<sub>2</sub> nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi



Şekil 5. 500°C kalsine edilmiş nanotüp TiO<sub>2</sub>’ye ait XRD diyagramı

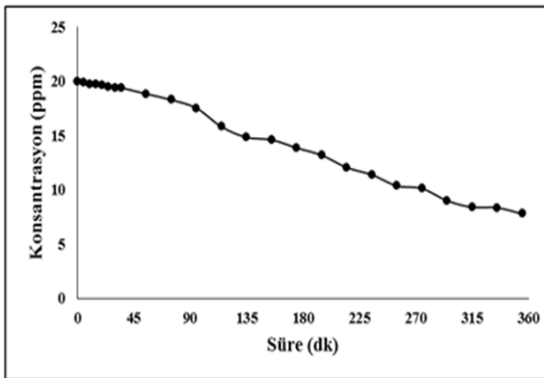
Şekil 5’te görüldüğü gibi 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulan nanotüp TiO<sub>2</sub>’nin anataz fazında keskin bir şekilde pik verdiği görülmüştür.



Şekil 6. 0,025 M AgS/TiO<sub>2</sub> nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 5 ile Şekil 6 karşılaştırıldığında AgS katkılı yapılan fotokatalizörün anataz piklerinin daha da belirgin halde olduğu ve daha keskin hale geldiği görülmektedir. Ancak TiO<sub>2</sub> nanotüp fotokatalizör ile karşılaştırıldığında AgS'ye ait XRD grafiğindeki pik boylarının daha da kısaldığı gözlemlenmiştir.

500°C'de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 7'de gösterilmiştir.



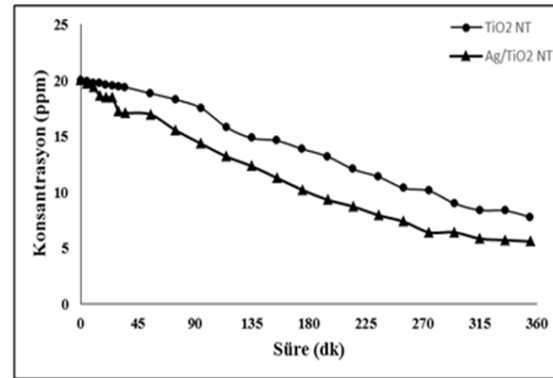
Şekil 7. Nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü üzerinde Methylene Blue boyar maddesinin bozunması

Anadizasyon sonrasında elde edilen katkısız nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Methylene Blue boyası üzerinde yapılmıştır. Şekil 7'de 500°C'de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü kesikli reaktörde boya giderimi grafiği görülmektedir, 6 saatte boyanın %61,08'i giderilmiştir.

500°C'de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen AgS/TiO<sub>2</sub> nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 8'de gösterilmiştir.

Şekil 8'de nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile AgS katkılı nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi

konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülür seviyededir. AgS katkılı nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü 6 saat süresince boyanın gideriminin %72,01'i tamamlamıştır ve nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne göre boya giderimi daha iyi seviyededir.



Şekil 8. Nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile AgS katkılı nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

#### 4. SONUÇ

Fotokatalizörlerin SEM analizi yardımıyla nanotüplerinin homojen bir şekilde oluşmuş olduğu görülmüş ve nanotüp çaplarının 90-120 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Ultrasonik prob yardımıyla gerçekleştirilen SILAR yöntemi sonucunda tüm katılanan partiküllerinin tüplerin girişinde topaklanmış şekilde üretilmesi engellenmiştir. EDS analizleri sonucunda katılanan maddenin fotokatalizördeki varlığı ispatlanmış ve katılanmış maddenin kütlece ve atomca yüzdesi belirlenmiştir. 500°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işleminin XRD grafiği incelenmiş, 25° ve 48°deki karakteristik TiO<sub>2</sub> anataz fazı görülmektedir. AgS katkılı nanotüp TiO<sub>2</sub>'ye ait piklerde katkı maddesine ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi sentez sırasında çok yüksek sıcaklıklara çıkılmaması, oldukça seyreltik çözeltilerle çalışılması ve katkı maddelerinin eser miktarda yüzeye tutunması olduğu belirlenmiştir. Anodizasyon sonrasında

elde edilen katkısız nanotüp TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Methylene Blue boyası üzerinde yapılmıştır. Katkısız nanotüp TiO<sub>2</sub>'nin boya giderimi 6 saatte %61,08 olarak gerçekleşmiştir. AgS katkılı nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün 6 saatte gerçekleşen boya giderimi %72,01 olarak gerçekleşmiştir. Buda göstermiştir ki, AgS katkılı nanotüp TiO<sub>2</sub> fotokatalizör olarak boya gideriminde etkin olarak kullanılabilir.

## 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmada SEM görüntülerinin alan Arş. Gör. M. Selim ÇÖGENLİ'ye, ve katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu'na (BAP) teşekkür ederiz.

## 6. KAYNAKLAR

1. Allam, N., El-Sayed, M., 2010. Photoelectrochemical Water Oxidation Characteristics of Anodically Fabricated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Structural and Optical Properties, *The Journal of Physical Chemistry*, 114 (27) 12024-12029.
2. Almquist, C.B., Biswas, P., 2002. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO<sub>2</sub> on its Photoactivity, *Journal of Catalysis*, 212, 145-156.
3. Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., 1986. Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-type Oxides, *Applied Catalysis*, 26, 265.
4. Asiltürk, M., Sayılkan, F., Erdemoğlu, S., Akarsu, M., Sayılkan, H., Erdemoğlu, M., 2007. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Nano-sized TiO<sub>2</sub> Based Catalyst for Rhodamine B Degradation, *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 211-221.
5. Cai, O., Paulose, M., Varghese, O.K., Grimes, C.A., 2005. The Effect of Electrolyte Composition on The Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Journal of Materials Research*, 20 (1), 230-236.
6. Cao, L., Huang, A., Spiess, F.J., Suib, S.L., 1999. Gas-Phase Oxidation of 1-Butene using Nanoscale TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *Journal of Catalysis*, 188, 48.
7. Carrera, R., Vazquez, A.L., Arce, E., Moran-Pineda, M., Castillo, S., 2007. Photodecomposition of NO by Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Catalysts under Atmospheric Conditions: Effect of the Method on the Textural and Morphologic Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 788-791.
8. Cazla, P., Pelizzetti, E., Mogyorosi, K., Kun, R., Dekany, I., 2007. Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles on Poorly Adsorbing Phenol In Absence and Presence of Fluoride Ion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 314-321.
9. Chang, Y., 2004. Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Synthesis and Some Applications to Water Purification, Master of Science, University of Calgary, Department of Chemistry.
10. Choi, W., Termin, A., Hoffman, M. R., 1994. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation of Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679.
11. Çolak, Z., 2008. Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü.
12. Diebold, U., 2003. Surface Science of Titanium Dioxide, *Surface Science Report*, 48, 53-229.
13. Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993. Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
14. Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, p. 37-38.