

Mekanik Bilyalı Öğütme Yöntemiyle Gümüş Yüklenmiş TiO₂ Tozlarının Fotokatalitik Özellikleri

Jongee PARK¹, Abdullah ÖZTÜRK²

¹Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara.

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara.

e-mail : jpark@atilim.edu.tr, abduallah@metu.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Üç farklı özellikte titanyum dioksit (TiO₂) tozuna [P25, NT-22, ve TiO(OH)₂] üç farklı miktarda (4,6, 9,2, ve 13,8 ml) AgNO₃ çözeltisi ilavesiyle gezegensel bilyalı değirmende 1 saat süreyle öğütülerek gümüş (Ag) yüklemeleri yapılmıştır. Hiçbir işlem görmemiş, sadece öğütülmüş, ve öğütülerek Ag yüklenmiş TiO₂ tozların fotokatalitik etkinlikleri metilen turuncusunun (MO) ultraviyole (UV) ışık altında bozunumuna bağlı olarak belirlenmiştir. X-Ray kırınım analizi Ag'nin TiO₂ tozlarının üzerine AgO olarak yüklendiğini göstermiştir. Taramalı elektron mikroskopu, parçacık boyut, ve BET özgül yüzey alanı analizleri bilyalı öğütmeden sonra TiO₂ parçacıklarının boyutlarının küçüldüğünü, fakat topaklandıkları için özgül yüzey alanlarının azaldığını ortaya çıkarmıştır. Öğütülmemiş ve gümüş yüklenmemiş başlangıç P25, NT-22 ve TiO(OH)₂ tozları 1 saat UV ışınımı altında MO çözeltisini sırasıyla %94, %46, ve %26 bozundurmıştır. Ag yüklemeleri TiO₂ tozlarının UV ışınımı altındaki fotokatalitik aktivitesini arttırmıştır. En iyi fotokatalitik performansı 13,8 ml AgNO₃ çözeltisi eklenerek öğütülen NT-22 tozları göstermiştir. 13,8 ml AgNO₃ çözeltisi eklenerek öğütülen P25, NT-22 ve TiO(OH)₂ tozları 1 saat UV ışınımı altında MO çözeltisini sırasıyla %85, %96 ve %67 bozundurmıştır. Elde edilen bulgular mekanik bilyalı öğütmenin TiO₂ tozunun boyut küçültmesinde kullanılabileceği gibi TiO₂ tozuna gümüş yüklenmesinde de kullanılabilecek alternatif bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. Gümüş yüklenmiş TiO₂ tozu başlangıç TiO₂ tozuna göre UV ışınımı altında MO çözeltisini daha kısa sürede parçalamaktadır.

Anahtar kelimeler

“Bilyalı Öğütme”,
“Gümüş”, “TiO₂”,
“Toz”, “Fotokatalitik
Özellikler”, “Metilen
Mavisi”

Photocatalytic Properties of Silver Loaded TiO₂ Powders prepared by Mechanical Ball Milling

Abstract

Silver (Ag) was loaded to three different kinds of TiO₂ powders (P25, NT-22, and TiO(OH)₂) through adding three different quantities (4.6, 9.2, and 13.8 ml) of AgNO₃ solution and milling 1 hour in a planetary ball mill. Photocatalytic activity of as-received, only milled, and Ag loaded TiO₂ powders was determined in terms of the decomposition of methyl orange (MO) solution under UV light irradiation. X-Ray diffraction analysis clarified that Ag was loaded onto the TiO₂ powders as AgO. Scanning electron microscope, particle size, and BET surface area analyses revealed that particle size of the TiO₂ powders decreased but, due to agglomeration their specific surface area also decreased after ball milling. As-received P25, NT-22, and TiO(OH)₂ powders degraded 94%, 46%, and 26% of MO solution, respectively under 1 hour UV light irradiation. Ag loading improved photocatalytic activity of TiO₂ powders under UV irradiation. The best photocatalytic performance was achieved by 13.8 ml AgNO₃ solution added NT-22 powders. The P25, NT-22, and TiO(OH)₂ powders milled by adding 13.8 ml AgNO₃ solution decomposed 85%, 96%, and 67% of MO solution, respectively under 1 hour UV light irradiation. Results have shown that mechanical ball milling could be used as an alternative method not only for the size reduction of TiO₂ powders but also for the loading of silver on TiO₂ powders. The Ag loaded TiO₂ powders decompose MO solution in much less duration in UV irradiation as compared to as received TiO₂ powder.

Key words

“Ball Milling”,
“Silver”, “TiO₂”,
“Powder”,
“Photocatalytic
Properties”,
“Methyl Orange”

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde kimyasal maddelerin yayılımı veya fosil yakıt kullanımı sonucu ortaya çıkan hava ve su kirliliği en önemli endüstriyel sorunlardan biridir (Taoda, 2008). Organik atıkların neden

olduğu kirliliği önlemek amacıyla son yıllarda fotokataliz konusunda hem bilimsel hemde teknolojik birçok çalışma yapılmaktadır. Yarı iletken bir malzeme olan titanyum dioksit (TiO₂), endüstriyel atıkların oluşturduğu kirlilikleri yoketme

kabiliyetine sahip olduğu ve fotokararlı olduğu için fotokatalitik uygulamalarda kullanılan malzemelerin başında gelmektedir (Tamirci, 2003; Asahi ve ark. 2001; Hoffmann ve ark. 1995). Ayrıca, kolaylıkla temin edilebilen, ucuz ve zehirli olmayan bir malzemedir (Diebold, 2003; Fujishimave Zhang 2006). Ultraviyole (UV) ışık altında oluşturduğu kuvvetli oksitleme gücü sayesinde hava ve sudaki birçok zararlı organik malzemeyi parçalayıp karbon dioksit, su, ve diğer küçük moleküllere çevirerek yok edebildiği için çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Zhang ve ark. 1998; Carp ve ark. 2004; Fujishima ve ark. 2000). Fakat, TiO₂ geniş bant aralıklı (anataz için 3.2 eV) bir fotokatalist olduğu için fotokatalitik etkisini ancak UV ışık altında, dalga boyu 388 nm'den daha düşük ışık kaynaklarında, gösterebilmektedir. Bu da görünür ışığının sadece %3-5'inden faydalanılması demektir (Cheng ve ark. 2012; Konta ve ark. 2004). Ayrıca fotokataliz sırasında oluşan elektronlar ve boşluklar yeniden birleşerek fotokatalitik etkinin azalmasına neden olmaktadır (Umabayashi ve ark. 2002; Ishibai ve ark. 2007). TiO₂'nin bant aralık enerjisini düşürüp, fotokatalitik verimliliğinin artırılmasına yönelik literatürde birçok yayın bulunmasına rağmen konunun teknolojik önemi halen güncelliğini korumaktadır. Bu doğrultuda yapılan araştırmalar hem TiO₂ tozlarının değişik yöntemlerle üretilmesi (Ovenstone, 2001; Kim ve ark. 2008) hemde TiO₂ taneciklerine metal ve/veya ametallerin dop edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Zaleska, 2008; Xin ve ark. 2005). TiO₂ birim hücrelerine metal veya ametaller dop edilmesi TiO₂'nin bant boşluk enerjisini düşürmektedir (Yin ve ark.2007).

TiO₂ taneciklerine ya da filmlerine gümüş (Ag) yüklenmesi veya dop edilmesi üzerine yapılan çalışmalarda üretim yöntemi olarak fotokimyasal biriktirme (Lee ve ark. 1993), kimyasal indirgeme (Priya ve ark. 2009), hidrotermal (Liu ve ark. 2003), sol-jel (Akgün ve ark. 2011) ve lazer indüksiyon (Whang ve ark. 2009) yöntemleri kullanılmıştır. Ucuz ve ısı işlem gerektirmeyen bir yöntem olan mekanik bilyalı öğütme yöntemiyle TiO₂ tozuna Ag yüklenmesi üzerine literatürde hiçbir çalışmayoktur. Dolayısıyla bu araştırmanın

bulgularihem bilimsel hemde teknolojik önem arz etmektedir.

Bu çalışmanın amacı, TiO₂ taneciklerine mekanik bilyalı öğütme yöntemiyle Ag yüklenerek daha yüksek fotokatalitik verimli TiO₂ tozu elde etmektir. Gezegen tipi bilyalı değirmende Ag yüklenen tozların içerdiği fazlar, morfolojileri, ve tanecik boyutları XRD, SEM, ve EDS analizleriyle belirlenmiştir. Ag yüklenmiş TiO₂ taneciklerininfotokatalitik verimlilikleri UV ışık altında metilen turuncusu çözeltisini bozundurma miktarına bağlı olarak ölçülmüştür.

2. Materyal ve Metot

2.1.Tozların hazırlanması

Başlangıç tozu olarak piyasadan ticari olarak temin edilmiş 3 farklı TiO₂ tozu kullanılmıştır. Kullanılan başlangıç TiO₂ tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Tozlara ilave herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Tablo 1. Başlangıç TiO₂ tozlarınınözellikleri

| Özellik | NT-22 | P25 | Metatitanat |
|---------------------------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| Kimyasal formül | TiO ₂ | TiO ₂ | TiO(OH) ₂ |
| Kristal fazı | Anataz | AnatazveRutil | Anataz |
| Parçacık boyutu (nm) | 15 – 30 | 21 | - |
| TiO ₂ içeriği (ağ %) | 98,5 | ≤ 99,5 | - |
| Özgül yüzey alanı (m ² /g) | 60-80 | 50 ±15 | - |
| Üretici firma | Nano Co, GüneyKore | Degussa, Almanya | Nano Co, GüneyKore |

Öğütme ve metal yüklemesi için gezegensel bilyalı değirmen (PM-100, Retsch) kullanılmıştır. Öğütme ortamından herhangi bir kirlilik (kontaminasyon) gelmemesi için öğütme zirkonyadan (ZrO₂) mamül öğütme kabı ve bilyalar kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan öğütme kabının hacmi 250 ml ve bilya çapı 5 mm olarak seçilmiştir. Bütün öğütme çalışmaları ıslak öğütme olarak gerçekleştirilmiş ve ıslatma saf su ile sağlanmıştır. Mekanik öğütmeyle TiO₂ tozuna Ag yüklemek için Kondo ve Jardim, 1991 tarafından uygulanan süreç takip edilerek gümüş nitrat (AgNO₃, Merck) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃, Horasan Kimya) kullanılmıştır. Önce, 0,1 M AgNO₃ çözeltisi ve %1 ağırlık/hacim (ağ/h) oranında Na₂CO₃ çözeltisi ayrı ayrı hazırlanmıştır. 10 g TiO₂ tozu ve 50 g saf su öğütme kabına

konulmuştur. Hazırlanan AgNO₃ çözeltisinden 4,6 ml, Na₂CO₃ çözeltisinden ise 5 ml alınarak verilen sırada öğütme kabına eklenmiştir. Tozun ağırlığının bilyaların ağırlığına oranı 1:20 olacak şekilde zirkonyadan mamül bilyalar da kaba konulmuştur. Toz parçacıklarının kendi aralarında topaklanmasını (aglomerasyonunu) engellemek amacıyla 2 ml Darvan C-N (Vanderbilt Co Inc.) seyreltici olarak öğütme kabına ilave edilmiştir.

Değişik miktarlarda Ag yüklemelerinin TiO₂ tozlarının fotokatalitik özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla deneysel süreç 9,2 ml AgNO₃ ve 10 ml Na₂CO₃ çözeltileri ve 13,8 ml AgNO₃ ve 15 ml Na₂CO₃ çözeltileriyle tekrarlanmıştır. Tozun tane boyutu ve Ag yüklemesinin etkilerini ayrı ayrı gözlemleyebilmek amacıyla başlangıç tozları Ag yüklemesi olmadan da aynı şartlarda öğütülmüştür.

Üç farklı başlangıç tozuna 3 farklı miktarda AgNO₃ çözeltisi eklenerek elde edilen tozlar P serisi, N serisi ve M serisi olarak adlandırılmıştır. Tozların hazırlanmasında kullanılan AgNO₃ çözeltisinin miktarı ve kodları Tablo 2'de görülmektedir. Bundan sonraki bölümlerde tozlar Tablo 2'deki kod numaralarıyla anılacaktır.

Öğütme işlemleri 1 saat boyunca 200 rpm hızında değirmen hiç durdurulmaksızın gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminden sonra, kabın içindeki çözelti alınmış ve cam bir behere doldurulmuştur. Behere etüvde 100 °C sıcaklıkla 4 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulma işleminden sonra, tozlar 400 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle kalsine edilmiştir.

Tablo 2. Hazırlanan tozlar ve kodları

| Toz | Kod |
|---|-----|
| P25 | P |
| Öğütülmüş P25 | P0 |
| 4,6 ml AgNO ₃ eklenmiş P25 | P1 |
| 9,2 ml AgNO ₃ eklenmiş P25 | P2 |
| 13,8 ml AgNO ₃ eklenmiş P25 | P3 |
| NT-22 | N |
| Öğütülmüş NT-22 | N0 |
| 4,6 ml AgNO ₃ eklenmiş NT-22 | N1 |
| 9,2 ml AgNO ₃ eklenmiş NT-22 | N2 |
| 13,8 ml AgNO ₃ eklenmiş NT-22 | N3 |
| TiO(OH) ₂ | M |
| Öğütülmüş TiO(OH) ₂ | M0 |
| 4,6 ml AgNO ₃ eklenmiş TiO(OH) ₂ | M1 |
| 9,2 ml AgNO ₃ eklenmiş TiO(OH) ₂ | M2 |
| 13,8 ml AgNO ₃ eklenmiş TiO(OH) ₂ | M3 |

2.2. Karakterizasyon

TiO₂ tozlarında mevcut olan fazların belirlenmesi X-ışınları kırınım (XRD) analiziyle belirlenmiştir. TiO₂ tozlarının XRD desenleri CuKα ışınmasında Rigaku Geiger-Flex DMAX/B model bir diffraktometre kullanılarak çekilmiştir. Her örnek 0.02° artış ve 2°/dak hızla 2θ değeri 20° to 80° arasında taranmıştır. Kristalit boyutu hesaplamaları için örneklerin karakteristik pikleri 0,5°/dak hız ve 0,02° artış ile taranmıştır. UnitCell programı kullanılarak TiO₂ tozunun kafes parametrelerindeki değişimler hesaplanmıştır. Kristalit boyutu ise Debye-Scherrer formülünün TiO₂ piklerine uygulanmasıyla hesaplanmıştır.

Tozlarının yüzey morfolojisi Nova NANOSEM 430 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. ZrO₂ ve Ag'nin miktarını tespit etmek amacıyla Enerji Dağılım Spektroskopi (EDS) kullanılmıştır. Özgül yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemiyle Quantachrome Co., Autosorb-6 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Analizden önce tozlar vakum altında 2 saat boyunca 200 °C'de ısıtarak gazlardan arındırılma işlemine tabi tutulmuştur.

2.3. Fotokatalitik Aktivite Ölçümü

TiO₂ tozlarının fotokatalitik aktivite ölçümleri içerisine ışık girmesinin engellendiği, tamamen karanlık bir ortam yaratan kapalı bir sandık içinde gerçekleştirilmiştir. Sandığın içinde bir adet Black-Ray-grade UV yarı iletken lamba (100 Watt, 230V~50Hz, 2,0 Amp, 365 nm) ve manyetik karıştırıcı bulunmaktadır. Fotokatalitik aktivite ölçümleri için Scinco S-3100 UV-Vis tek hazneli spektrofotometre kullanılmıştır.

Hazırlanan tozlarının fotokatalitik aktivitesi Metilen Turuncusu (MO) çözeltisinin bozunumuyla belirlenmiştir. Önce, 1 l deiyonize su içinde 0,01 g MO tozu çözülerek 10 mg/l MO çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen 100 ml çözelti içine 0,1 g TiO₂ tozu eklenmiştir. Daha sonra elde edilen süspansiyon kapalı sandığın içine konulmuş ve sandık içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Deneyin ilk 30 dakikası süspansiyondaki tozların MO çözeltisiyle emilim-

bırakma (absorbe-deabsorbe) dengesine ulaşması bakımından karanlıkta yapılmıştır. 30 dakikanın sonunda süspansiyondan bir şırınga filtresi (Millex Millipore, 0,22 µm) yardımıyla 3,5 ml örnek alınmıştır. Daha sonra, alınan örnekten toz içermeyen MO çözeltisi elde edilmiş ve spektrofotometre ölçümü yapılmıştır. İlk ölçümden sonra UV lambası açılmış ve takip eden 30 ve 60 dakikalarda emilim değerlerindeki değişiklikler ölçülmüştür. MO testleri için UV ışınına maruz kalma süresi 60 dakika ile sınırlandırılmıştır. Emilim değerlerindeki yüzde değişim aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\text{Yüzde konsantrasyon değişimi} = \frac{(A_i - A_f) \times 100}{A_i}$$

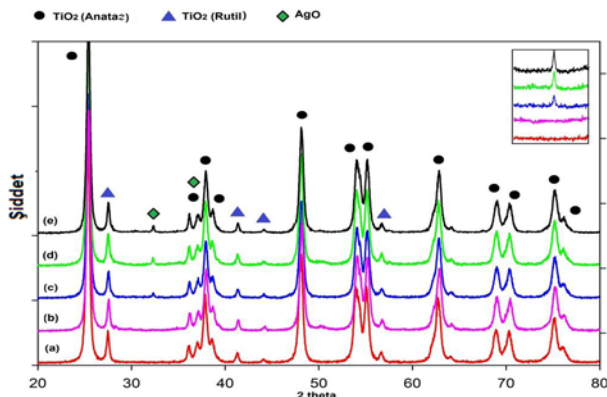
A_i = UV ışınımı olmadan 30 dakika sonraki absorbansın 467 nm'deki değeri

A_f = UV ışınımı altında 60 dakika sonraki absorbansın 467 nm'deki değeri

3. Bulgular

3.1. X-Işınları kırınımı (XRD)

P serisi tozların XRD kırınım desenleri Şekil 1'de gösterilmiştir. XRD desenleri, karakteristik Anataz TiO₂'nin (101) pikini (JCPDS #21-1272) 2θ=25.3°'de Rutil TiO₂'nin (110) pikini (JCPDS #21-1276) 2θ=27.4°'de göstermektedir. TiO₂ piklerine ek olarak, AgNO₃ çözeltisi eklenmiş tozlarda küçük fakat fark edilebilir düzeyde karakteristik AgO (-111) piki (JCPDS #89-3081) 2θ=32,3°'de gözlemlenmiştir. AgO pikinin büyütülmüş hali Şekil 1'de sağ üst tarafta gösterilmiştir.



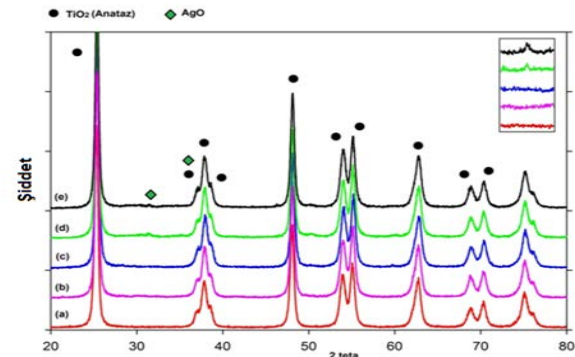
Şekil 1. P serisi tozların XRD kırınım desenleri (a) P, (b) P0, (c) P1, (d) P2, ve (e) P3.

P serisi tozların kafes parametreleri, kafes boşlukları ve kristalit boyutundaki değişiklikler Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. P serisi tozlardaki TiO₂ fazlarının kafes parametresi ve hücre hacimleri

| A n a t z | Kafes Parametresi | P | P0 | P1 | P2 | P3 |
|-------------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | a (Å) | 3,7852 | 3,7800 | 3,7834 | 3,7822 | 3,7831 |
| c (Å) | 9,5052 | 9,4884 | 9,4952 | 9,5098 | 9,4895 | |
| Hacim (Å ³) | 136,189 | 135,579 | 135,911 | 136,038 | 135,818 | |
| R u t i l | a (Å) | 4,5932 | 4,5854 | 4,5930 | 4,5923 | 4,5905 |
| | c (Å) | 2,9591 | 2,9544 | 2,9569 | 2,9570 | 2,9557 |
| | Hacim (Å ³) | 62,432 | 62,121 | 62,379 | 62,3647 | 62,287 |

N serisi tozların XRD kırınım desenleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu tozlarda sadece Anataz TiO₂ bulunduğu belirlenmiştir. Rutil fazına ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. Anataz TiO₂'ye ilaveten N2 ve N3 tozlarında AgO'de gözlemlenmiştir. N1 tozunda ise mevcut Ag miktarı çok düşük olduğundan şiddeti düşük olan AgO piki gözlemlenmemiştir.



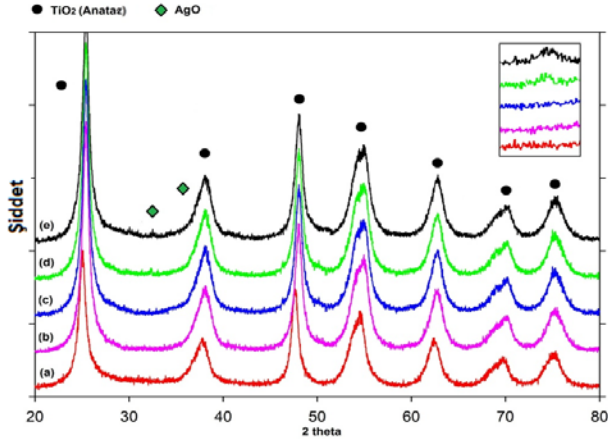
Şekil 2. N serisi tozların XRD kırınım desenleri (a) N, (b) N0, (c) N1, (d) N2, ve (e) N3.

N serisi tozların kafes parametreleri, kafes boşlukları ve kristalit boyutundaki değişiklikler Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Nserisi tozlardaki anataz fazının kafes parametresi ve hücre hacimleri

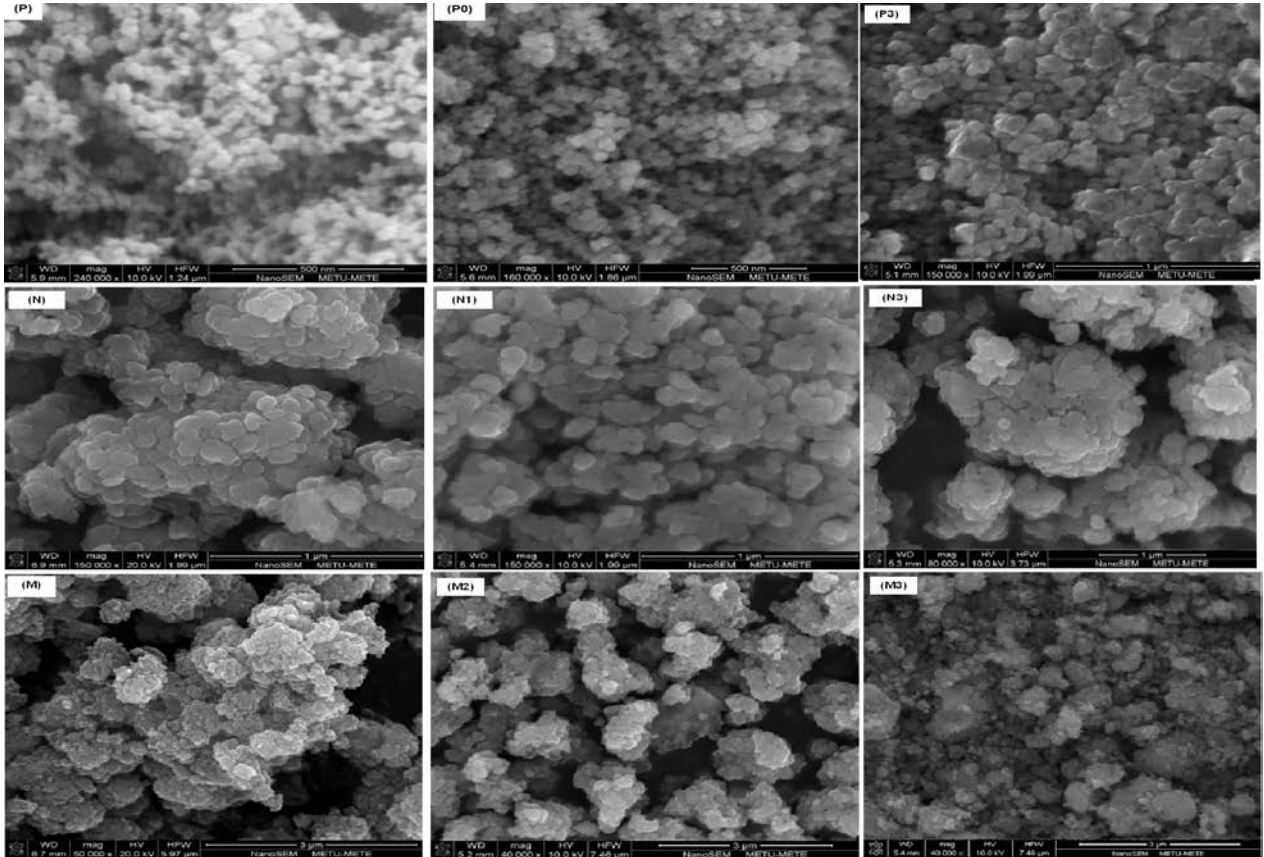
| Kafes Parametresi | M | M0 | M1 | M2 | M3 |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a (Å) | 3,7877 | 3,7801 | 3,7845 | 3,7845 | 3,7855 |
| c (Å) | 9,4879 | 9,5079 | 9,4956 | 9,5080 | 9,5303 |
| Hacim (Å ³) | 136,118 | 135,859 | 136,001 | 136,178 | 135,570 |

M serisi tozların XRD kırınım desenleri Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu tozlarda da sadece Anataz TiO₂ bulunduğu belirlenmiştir. Rutil fazına ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. Anataz TiO₂'ye ilaveten N2 ve N3 tozlarında AgO'de gözlemlenmiştir. N1 tozunda ise mevcut Ag miktarı çok düşük olduğundan şiddeti düşük olan AgO piki gözlenmemiştir.



Şekil 3. M serisi tozların XRD kırınım desenleri (a) M, (b) M0, (c) M1, (d) M2, ve (e) M3.

M serisi tozların kafes parametreleri, kafes boşlukları ve kristalit boyutundaki değişiklikler Tablo 5'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Hazırlanan tozlardan bazılarının SEM görüntüleri.

Tablo 5. M serisi tozlardaki anataz fazının kafes parametresi ve hücre hacimleri

| Kafes Parametresi | N | N0 | N1 | N2 | N3 |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a (Å) | 3,7852 | 3,7818 | 3,7835 | 3,7822 | 3,7832 |
| c (Å) | 9,5098 | 9,5189 | 9,4953 | 9,5098 | 9,4896 |
| Hacim (Å ³) | 136,242 | 136,136 | 135,920 | 136,038 | 135,818 |

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

Hazırlanan tozlardan bazılarının SEM görüntüleri Şekil 4'de gösterilmiştir. SEM analizine göre, bütün tozlar düzensiz şekilli ve göreceli olarak aglomare olmuş durumdadırlar. AgNO₃ eklemesi olmadan öğütülen tozlar başlangıç tozuna göre daha aglomare durumda gözükülmektedirler. Parçacıkların yüzey morfolojisi ve şekilleri öğütmeden sonra değişmemiştir.

Tozların farklı yerlerinden alınan SEM görüntüleri kullanılarak hesaplanan parçacık boyutlarının ortalama değerleri Tablo 6'da verilmiştir. EDS analizinden elde edilen sonuçlar da Tablo 6'da gösterilmektedir.

Tablo 6. Tozların özellikleri

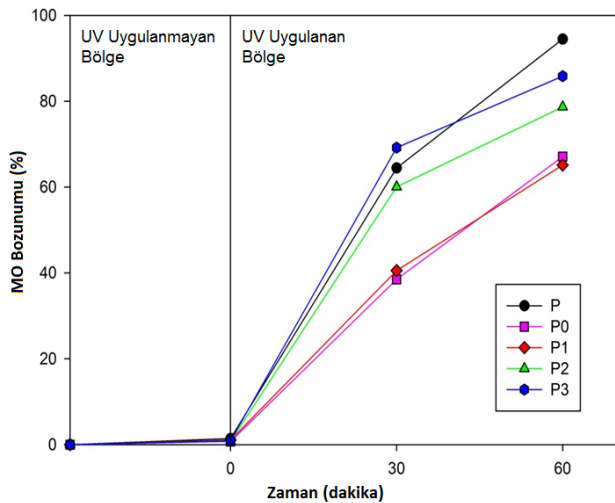
| Tozun Kodu | Parçacık boyutu (nm) | Element (wt%) | | | BET Özgül Yüze Alanı (m ² /g) |
|------------|----------------------|---------------|-------|------|--|
| | | O | Ti | Ag | |
| P | 50,6 | 44,84 | 55,16 | 0 | 61,62 |
| P0 | 43,4 | 44,48 | 55,52 | 0 | 61,11 |
| P1 | 49,6 | 45,29 | 54,30 | 0,41 | 54,29 |
| P2 | 51,7 | 42,40 | 56,32 | 1,28 | 46,96 |
| P3 | 54,7 | 36,83 | 61,35 | 1,88 | 42,97 |
| N | 108,8 | 48,36 | 51,64 | 0 | 78,53 |
| N0 | 91,6 | 48,19 | 51,81 | 0 | 81,64 |
| N1 | 94,5 | 47,78 | 51,73 | 0,49 | 71,38 |
| N2 | 101,8 | 49,70 | 49,61 | 0,69 | 71,22 |
| N3 | 107,9 | 52,56 | 46,53 | 0,91 | 64,89 |
| M | 94,3 | 53,90 | 46,10 | 0 | 221,0 |
| M0 | 73,9 | 53,60 | 46,40 | 0 | 343,8 |
| M1 | 93,1 | 53,34 | 46,02 | 0,64 | 254,8 |
| M2 | 96,4 | 52,56 | 46,39 | 1,05 | 289,7 |
| M3 | 99,7 | 52,07 | 46,20 | 1,73 | 271,0 |

3.3. BET Özgül Yüze Alanı

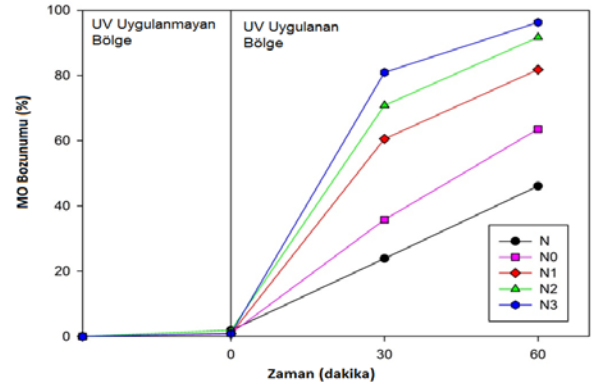
Hazırlanan tozların ölçülen BET özgül yüze alanı sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

3.4. Fotokatalitik Aktivite

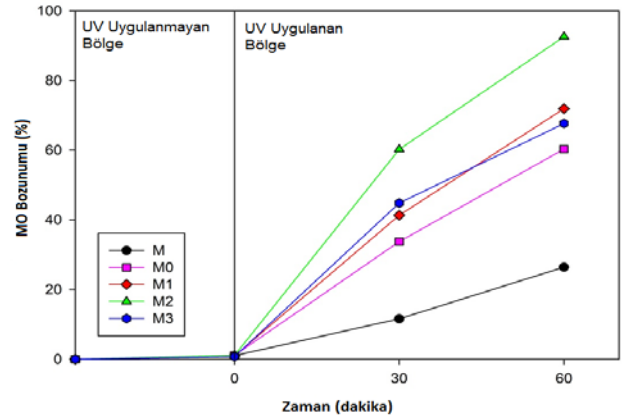
Hazırlanan tozların 30 dakika karanlıkta ve daha sonra 60 dakika UV ışık altında MO çözeltisini bozundurma yüzdeleri Şekil 5-7'de verilmiştir. UV ışınması olmadan tozlarda kayda değer bir MO bozunumu olmamıştır. MO bozunumu sadece UV ışınımı altında görülmüştür. Bu da MO bozunumunun sadece fotokatalitik tepkimeye dayalı olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 5. P serisi tozlarında MO bozunumunun zamanla değişimi.



Şekil 6. N serisi tozlarında MO bozunumunun zamanla değişimi.



Şekil 7. M serisi tozlarında MO bozunumunun zamanla değişimi.

4. Tartışma ve Sonuç

4.1. X-Işınları kırınımı (XRD)

XRD sonuçlarına göre P serisi tozlarında TiO₂'nin anataz ve rutil fazları, N ve M serisi tozlarında ise sadece anatazfazi bulunmaktadır. Ag yüklü tozlarında AgO fazı da gözlemlenmiştir. Bu durum tozlarında Ag'nin AgO olarak bulunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. N1 tozunda eklenen AgNO₃ miktarı düşük olduğundan düşük şiddetli AgO piki belirlenmemiş yada arka planda kaldığı kabul edilmiştir.

Tozlarda öğütmeden yada Ag yüklemeyen sonra herhangi bir anataz-rutil faz değişimi olmamıştır. Benzer sonuçlar Kubacka ve ark. (2008), Chou, (2005), Kato ve ark. (2005), Page ve ark. (2007), Priya ve ark. (2009), ve Wang ve ark. (2011) tarafından da raporlanmıştır. Bütün tozlarda eklenen AgNO₃ miktarı arttıkça AgO pikinin şiddetinin de arttığı görülmektedir.

Hesaplanan kafes parametre ve hacim değerleri anataz fazı için JCPDS kartarında verilen değerlerle örtüşmektedir. “a” kafes parametresi öğütme ve Ag eklenmesinden sonra hemen hemen aynı kalmıştır. “c” parametresinde ise öğütmeden oluşan enerji sebebiyle az da olsa bir değişim gözlenmiştir. Ag eklemesi olsun ya da olmasın bütün tozların hacimi öğütmeden sonra ya aynı kalmış ya da biraz azalmıştır.

Anataz fazının karakteristik (101) pikinin bütün tozlarda hemen hemen hep aynı kırınım açısında bulunması bilyalı öğütmeden sonra Ag'nin TiO₂'nin kristal yapısına girmediği anlaşılmaktadır. Bu durumda AgO parçacıkların üstünde veya arasındaki boşluklarda yer almaktadır.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

SEM analizi bütün tozların düzensiz şekilli ve aglomare haldeki parçacıklardan oluştuğunu göstermiştir. Parçacıkların morfolojisi ve şekli öğütmeden sonra değişmemiştir. AgNO₃ eklemesi olmadan öğütülen tozlar başlangıç tozuna göre daha aglomare durumda gözükmektedirler.

Tablo 6'da verilen parçacık boyutları bütün tozlarda parçacık boyutunun bilyalı öğütmeden sonra azaldığını fakat Ag yüklemesiyle birkaç nanometre arttığını ortaya koymaktadır. Başlangıç P, N, ve M tozlarının parçacık boyutu sırasıyla 50,6,108,8, ve 94,3nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar başlangıç tozunu üreten firma tarafından verilen değerlerle (sırasıyla 21 nm, 20–30 nm, ve <1 µm) uyumludur. Parçacık boyutundaki artış hem bilyalı öğütme sebebiyle oluşan aglomerasyondan hem de parçacıklar üzerine kaplanmış AgO'dan kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar Keleher ve ark.(2002) tarafından da raporlanmıştır.

EDS analizi beklenildiği gibi öğütme sırasında eklenen AgNO₃ miktarı arttıkça tozlardaki Ag miktarının da arttığını açığa çıkarmıştır.

4.3. BET Özgül Yüzey Alanı

Başlangıç P, N, ve M tozlarının özgül yüzey alanı sırasıyla 61,62,78,53, ve 221,0 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar başlangıç tozunu üreten

firma tarafından verilen değerlerle (sırasıyla 55 ± 15, 60–80, ve 200m²/g)uyumludur. P0, N0, ve M0 tozları için ölçülen özgül yüzey alanı başlangıç tozlarındaki daha yüksektir. Bu durum bilyalı değirmenle yapılan öğütmenin parçacık boyutunu küçültmede etkili olduğunun ispatıdır. Tozlara Ag yüklemesinden sonra özgül yüzey alanı düşmüştür. Fotokatalitik aktivite bakımından tozların yüksek özgül yüzey alanına sahip olması tercih edilmektedir. Zira yüksek özgül alan daha fazla organik moleküllerin yüzeyde birikmesini sağlar ve dolayısıyla da fotokatalitik reaksiyonları hızlandırır. En düşük özgül yüzey alanı 64,89 m²/g ile N3 tozu için ölçülmüştür. Ag yüklenmesinden sonra özgül yüzey alanında görülen azalma daha önce Iliev ve ark. (2000), Kondo ve Jardim, (1991), Keleher ve ark. (2002)tarafından da raporlanmıştır ve bu durum parçacıkların üzerinde AgO kaplanmasına atfedilmiştir. Bilyalı öğütme ve Ag eklenmesinin hazırlanantozlarınözgül yüzey alanı üzerindeki etkisi parçacık boyutu üzerindeki etkisiyle uyumludur veparçacık boyutuylaözgül yüzey alanı arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır.

4.4. Fotokatalitik Aktivite

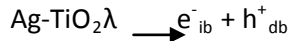
Hazırlanan bütün tozlarda Ag yüklenmeden yapılan öğütme sonucunda fotokatalitik aktivitenin artışı tozların özgül yüzey alanında meydana gelen artışa bağlanmıştır. Ag yüklenmiş tozların MO bozunumundaki artış Ag yüklemesinin fotokatalitik verimliliği arttırdığının kanıtı durumundadır.

Başlangıç P25, NT-22 ve TiO(OH)₂ tozları 1 saat UV ışınması altında MO çözeltisini sırasıyla %94, %46, ve %26 bozundurmuştur. Ag yüklemeleri TiO₂ tozlarının UV ışınımı altındaki fotokatalitik aktivitesini arttırmıştır. Bütün tozlar içinde N3 tozu 60 dakika UV ışınımı altında en iyi fotokatalitik etkiyi göstermiş ve MO çözeltisinin % 96'sını bozundurmuştur.

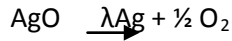
TiO₂ tozuna yüklenen Ag miktarı arttırıldıkça, bozunan MO miktarının da arttığı belirlenmiştir. 13,8 ml AgNO₃ çözeltisi eklenerek öğütülen P25, NT-22 ve TiO(OH)₂ tozları 1 saat UV ışınımı altında MO çözeltisini sırasıyla %85, %96 ve %67 bozundurmuştur. Sonuçların da gösterdiği üzere Ag'nin elektron kapanı olarak davranıp elektron-

boşluk (h⁺/e⁻) ayırmasını arttırması ve tutulan elektronun emilen oksijene transferini kolaylaştırması sonucu Ag miktarı arttıkça fotokatalitik aktivitede artış görülmüştür (Sung ve ark. 2004). Bu tespit Ag yüklemesinin fotokatalitik özelliklere olan pozitif etkisinin kanıtı olarak kabul edilmiştir. Ayrıca gümüşe transfer eden bazı elektronlar elektron-boşluk birleşme hızını da azaltmaktadır. Bunlarında ötesinde, Ag yüklemesi ışıkla uyarılan yük taşıyıcıların miktarının arttırmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak birbirinden daha fazla ayrılmış ışıkla uyarılmış elektronlar ve boşluklar bozunum sürecinde yer alırlar. Bu da fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olur. Yukarıda verilen bilgiler ışığında Ag yüklenmiş TiO₂ tozunda oluşan fotokataliz tepkimeleri aşağıda özetlenmiştir.

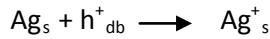
Ag yüklenmiş TiO₂ tozu UV ışık altında elektron ve boşluk oluşturur.



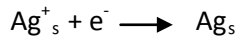
TiO₂ tozunun üzerine kaplı AgO UV ışıkla ayrışarak Ag ve oksijene dönüştür (Pageve ark.2007; Ohtani ve ark. 1993).



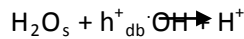
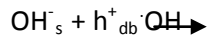
Işıklı uyarılma sonucu Ag⁺ iyonu ve boşluk meydana gelir.



Ag⁺ iyonları elektronları tuzağa düşürür.



Işıklı uyarılmış boşluklar toz parçacığının yüzeyine yapışmış OH⁻'yi oksitleyerek HO serbest radikallerini oluşturur. Bu radikallerde yüzeydeki MO ile tepkimeye girerek MO'yu parçalar ve renksiz ürüne dönüştürür (Chen ve ark.1994).



Tepkimelerde gösterilen ib, db, ve s sırasıyla iletgen bandı, değerlik bandı, ve katalistin yüzeyini simgelemektedir.

5. Genel Sonuçlar

1. Bilyalı öğütme yöntemiyle TiO₂ tozlarına gümüş yüklenebilir.
2. Gümüş TiO₂ tozlarının kafes yapısına girmemektedir.
3. Bilyalı öğütme TiO₂ tozlarının yüzey ve fotokatalitik özelliklerini etkilemektedir.
4. Toz karakteristikleri ve gümüş yüklemesi TiO₂ tozlarının yüzey ve fotokatalitik özelliklerini etkilemektedir.
5. P serisi tozlarda bilyalı öğütme tozların boyutunu düşürmesine rağmen fotokatalitik aktivitelerini azaltmaktadır. Fakat gümüş yüklemesi fotokatalitik özellikleri arttırmaktadır. N ve M serisi tozlarda ise bilyalı öğütme ve gümüş yüklemesi fotokatalitik özellikleri arttırmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 109M048 nolu projeye desteklenmiştir. Yazarlar TÜBİTAK'a maddi destekten dolayı teşekkürü borç bilmektedir. Ayrıca teknik destek için Başak Aysin'e de teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Akgün, B. A., Wren, A. W., Durucan, C., Towler M. R. and Mellott, N. P., 2011. Sol-gel derived silver-incorporated titania thin films on glass: bactericidal and photocatalytic activity. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **59**, 228-238.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, **293**, 269-271.
- Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Chen L. and Chou, T., 1994. Photodecolorization of Methyl Orange Using Silver Ion Modified TiO₂ as Photocatalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 1436-1443.
- Cheng, X., Yu, X. and Xing, Z., 2012. One-step synthesis of visible active CNS-tridoped TiO₂ photocatalyst from biomolecule cystine. *Applied Surface Science*, **258**, 7644-7650.
- Chou, L.H., Chung, I.C. and Hsu, P.Y., 2005. Silver particle dispersed silver oxide film: a dual function. *Proceedings of SPIE*, **5643**, 276-284.
- Diebold, U., 2003. The Surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, **48**, 53-229.
- Fujishima, A. and Zhang, X., 2006. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, **9**, 750-760.
- Fujishima, A., Rao, T. N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium

- dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, **1**, 1-21.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemannt, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 69-96.
- Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Eliyas A. and Petrov, L., 2006. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**, 266-271.
- Ishibai, Y., Sato, J., Akita, S., Nishikawa T. and Miyagishi, S., 2007. Photocatalytic oxidation of Nox by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **188**, 106-111.
- Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K. and Matsuzawa, S., 2005. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **57**, 109-115.
- Keleher, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson L. and Li, Y., 2002. Photo-catalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial applications. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, **18**, 133-139.
- Kim, D.H., Choi, D.-K., Kim, S.-J. and Lee, K. S., 2008. The effect of phase type on photocatalytic activity in transition metal doped TiO₂ nanoparticles. *Catalysis Communications*, **9**, 654-657.
- Kondo M.M. and Jardim, W.F., 1991. Photodegradation Of Chloroform and Urea Using Ag-Loaded Titanium Dioxide As Catalyst. *Water Research*, **25** (7), 823-827.
- Konta, R., Ishii, T., Kato, H. and Kudo, A., 2004. Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped SrTiO₃ under Visible Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8992-8995.
- Kubacka, A., Ferrer, M., Martínez-Arias, A. and Fernández-García, M., 2008. Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**, 87-93.
- Lee, W., Shen, H.-S., Dwight, K. and Wold, A., 1993. Effect of Silver on the Photocatalytic Activity of TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, **106**, 288-294.
- Liu, Y., Liu, C.-Y., Rong, Q.-H. and Zhang, Z., 2003. Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, **220**, 7-11.
- Ohtani, B., Zhang, S.-W., Ogita, T., Nishimoto S. and Kagiya, T., 1993. Photoactivation of silver loaded on titanium (IV) temperature decomposition of ozone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **71**, 195-198.
- Ovenstone, J., 2001. Preparation of novel titania photocatalysts with high activity. *Journal of Materials Science*, **36**, 1325 – 1329.
- Page, K., Palgrave, R. G., P. Parkin, I., Wilson, M., Savin L. P. and Chadwick, A. V., 2007. Titania and silver – titania composite films on glass – potent antimicrobial coatings. *Journal of Materials Chemistry*, **95**, 95-104.
- Priya, R., Baiju, K. V., Shukla, S., Biju, S., Reddy, M. L. P., Patil, K. and Warriar, K. G. K., 2009. Comparing Ultraviolet and Chemical Reduction Techniques for Enhancing Photocatalytic Activity of Silver Oxide / Silver Deposited Nanocrystalline Anatase Titani. *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 6243-6255.
- Sung, H.M., Choi, J.R., Hah, H.J., Koo, S.M. and Bae, Y.C., 2004. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 37-44.
- Tamirci, M., 2003. Fotokatalizör ve uygulama alanları. *Standard Ekonomik ve Teknik Dergi*, Mayıs.
- Taoda, H., 2008. Development of TiO₂ photocatalysts suitable for practical use and their applications in environmental cleanup. *Research on Chemical Intermediates*, **34**(4), 417- 426.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh H. and Asai, K., 2002. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letter* **81**, 454-456.
- Xin, B., Ren, Z., Hu, H., Zhang, X., Dong, C., Shi, K., Jing L. and Fu, H., 2005. Photocatalytic activity and interfacial carrier transfer of Ag-TiO₂ nanoparticle films. *Applied Surface Science*, **252**, 2050-2055.
- Wang, X., Li, S., Yu, H., Yu, J. and Liu, S., 2011. Ag₂O as a new visible-light photocatalyst: self-stability and high photocatalytic activity. *Chemistry - A European Journal*, **17**, 7777-7780.
- Whang, T., Huang, H., Hsieh, M. and Chen, J., 2009. Laser-Induced Silver Nanoparticles on Titanium Oxide for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *International Journal of Molecular Sciences*, **10**, 4707-4718.
- Yin, S., Komatsu, M., Zhang, Q., Saito, F. and Sato, T., 2007. Synthesis of visible-light responsive nitrogen/carbon doped titania photocatalyst by mechanochemical doping. *Journal of Materials Science*, **42** (7), 2399-2404.
- Zaleska, A., 2008. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*, **2**, 157-164.
- Zhang, Z., Wang, C., Zakaria, R. and Ying, J.Y., 1998. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂ -Based Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 10871-10878.