

# Sol-jel Yöntemi ile Sentezlenen Bor ve/veya Azot Katkılı TiO<sub>2</sub> Toz ve İnce Filmlerin Görünür ve Mor Ötesi Işık Altında Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Ali Erçin Ersundu

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

e-posta: ersundu@yildiz.edu.tr

Geliş Tarihi: 16.08.2016

; Kabul Tarihi: 25.03.2017

## Özet

Bu çalışmada, farklı oranlarda B, N, B/N katkı ve katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistleri sol-jel yöntemi ile toz ve ince film formunda üretilmiştir. İnce filmler daldırma kaplama yöntemi ile kaplamasız ve SiO<sub>2</sub> ara katman kaplamalı soda kireç cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. SiO<sub>2</sub> ara katman kaplamalar, TiO<sub>2</sub>'nin ısı işlemleri sırasında altlık malzeme olarak kullanılan soda-kireç camındaki alkali iyonların film içine difüze ederek TiO<sub>2</sub>'nin faz dönüşümünü engellemesini ve fotokatalitik aktivitesini düşürmesini önlemek amacıyla uygulanmıştır. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> esaslı çözeltilerden elde edilen jellerin ısı karakterizasyonları termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG/DTA) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TG/DTA sonuçları ışığında, TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan anataz fazının kristalizasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Anataz fazının kristalizasyon sıcaklığı ve cam altlık malzemenin cam geçiş sıcaklığı göz önünde bulundurularak, fotokatalistler hava ortamında 500 °C'de 1 saat ısı işleme tabi tutulmuş ve fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Toz haldeki fotokatalistlerin faz karakterizasyonları X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği ile, ince filmlerin optik karakterizasyonları ise UV-Vis spektrofotometre yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. TiO<sub>2</sub> yapısında katkı olarak B ve N'nin ayrı ayrı ve eşzamanlı bulunmasının mor ötesi ve görünür ışık fotokatalitik aktivitesine etkisi, organik bir kirlilik olan metilen mavisinin bozunması ile tespit edilmiştir. Metilen mavisinin bozunmasıyla fotokatalitik aktivite kinetik açıdan incelenmiş ve fotokatalistlerin fotokatalitik aktivite hız sabitleri hesaplanmıştır.

### Anahtar kelimeler

TiO<sub>2</sub>; Sol-jel; İnce film;  
Fotokatalitik aktivite

## Investigation of Photocatalytic Activity of Sol-gel Derived Boron and/or Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Powder and Thin Films Under UV and Visible Light

### Abstract

In this study, B, N, B/N doped and bare TiO<sub>2</sub> photocatalysts were synthesized in powder and thin film form using sol-gel method. Thin films were dip-coated on bare and SiO<sub>2</sub> pre-coated soda-lime glass substrates. The alkali ions in the glass structure suppress crystallization of TiO<sub>2</sub> and degrade the photocatalytic activity; therefore SiO<sub>2</sub> coating was applied as an interlayer to prevent alkali ion diffusion into sol-gel prepared thin film during heat-treatment process. Thermal characterizations of doped and undoped gels obtained from different TiO<sub>2</sub>-based sols were carried out using thermogravimetric differential thermal analysis technique (TG/DTA). According to the TG/DTA results, crystallization temperature of anatase phase, which has the highest photocatalytic activity among all TiO<sub>2</sub> polymorphs, was determined. Considering the crystallization temperature of anatase and glass transition temperature of substrates, the samples were heat-treated at 500 °C in air, waited 1 hour at this temperature and cooled down to room temperature in the furnace. Phase analysis was realized with powder samples using X-ray diffraction (XRD) analysis and optical spectra of thin films were collected using UV-Vis spectrophotometer. The effect of B, N and B/N doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst was evaluated using methylene blue degradation under UV and visible light. Kinetic investigation of photocatalytic activity was studied and rate constants of the photocatalytic activity were calculated for different doping concentrations.

### Keywords

TiO<sub>2</sub>; Sol-gel; Thin film;  
Photocatalytic activity

## 1. Giriş

Son yıllarda heterojen fotokataliz, hidrojen üretimi, su ve hava arıtma sistemleri ve kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi farklı uygulamalar için yoğun olarak çalışılmaktadır. Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), mor ötesi ışık altında yüksek verimlilik, düşük maliyet, yüksek kimyasal kararlılık ve biyouyumluluk gibi avantajlara sahip olması nedeniyle fotokatalitik uygulamalar için en uygun yarı iletkenidir (Fujishima and Honda 1972; Mills and Le Hunte 1997; Tryk *et al.* 2000). TiO<sub>2</sub> mor ötesi ışık ile uyarıldığında elektron-boşluk çiftleri oluşur. Oluşan bu elektron boşluk çiftleri, \*OH radikalleri ve O<sub>2</sub>\* süperoksitleri üreterek fotokatalist yüzeyine adsorbe olan kirlilikleri oksitleyerek azalmalarına neden olur (Mills and Le Hunte 1997; Tryk *et al.* 2000).

TiO<sub>2</sub> fotokatalisti toz halde birçok uygulama için kullanılmakta; ancak TiO<sub>2</sub> ince filmler tozlara göre sahip oldukları çeşitli avantajlar sebebiyle ön plana çıkmaktadır. TiO<sub>2</sub> ince filmlerin tozlara göre yüzey alanlarının düşük olması ve kaplandıkları yüzeyle olası etkileşimleri başlıca problemleridir. TiO<sub>2</sub> güçlü bir optik soğurucu olmadığından, cam gibi şeffaf malzemelerin optik özelliklerinden ödün vermeden kaplanabilmelerine olanak tanır (Nam *et al.* 2004.). Camların, gün geçtikçe mimari uygulamalarda daha yaygın uygulama bulması ve özellikle gökdelenlerde kullanılan camların temizlenme zorluğu göz önüne alındığında, gün ışığı ile kendi kendini temizleyen camların önemi ortaya çıkmaktadır.

TiO<sub>2</sub>'nin elektromanyetik spektrumunun %2-5'ine karşılık gelen sınırlı bir bölgesini (anataz için <387 nm) soğurabilmesi ve görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesinin düşük olması kullanım alanını kısıtlamaktadır (Mrowetz *et al.* 2004.). Bu nedenle, TiO<sub>2</sub>'nin optik soğurma sınırında mor ötesi bölgeden görünür bölgeye yapılabilecek küçük bir kayma, fotokatalistin verimliliğini arttırabilmektedir (Asahi *et al.* 2001; Irie *et al.* 2003.). Son yıllarda saf TiO<sub>2</sub>'nin yapısında çeşitli değişiklikler yapılarak fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesi konusunda farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar yüzey alanı ve poroziteyi arttırmak gibi yapısal değişimler

ve TiO<sub>2</sub> yapısına ek bileşenler eklenmesi gibi kimyasal değişimler olarak özetlenebilir. Görünür ışıkta TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması konusunda fotokatalistin katkılanırılması en yaygın yöntem olup; bugüne kadar yapılan çalışmalar genellikle TiO<sub>2</sub>'nin geçiş metalleri veya soy metallerle katkılanırması konusunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda W, Ta ve Nb katkısının fotokatalitik performansı arttırdığı, Cr, Fe, V, Mn ve Co katkısının ise soğurma sınırını görünür bölgeye ötelediği tespit edilmiştir. Ayrıca, Pb, Ag, Zr, Au, Pt katkısının da TiO<sub>2</sub> fotokatalistine etkilerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur (Dvoranová *et al.* 2002; He *et al.* 2002; Hirano *et al.* 2003; Iwasaki *et al.* 2000; Karakitsou *et al.* 1993; Ranjit and Viswanathan 1997; Serpone *et al.* 1994; Subramanian *et al.* 2004; Yu *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2006). Bu çalışmaların yanı sıra literatürde ayrıca metal olmayan katkılar ile fotokatalitik aktivitenin geliştirilmesi konusunda da çalışmalar yapılmış ve C, N, S ve B gibi katkılarının görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteye olumlu etkileri olabileceği tespit edilmiştir (Asahi *et al.* 2001; Burda *et al.* 2003; Irie *et al.* 2003; Pelaez *et al.* 2012; Reddy *et al.* 2005; Ren *et al.* 2007; Sakthivel and Kisch 2003; Shen *et al.* 2006; Li *et al.* 2005; Valentin *et al.* 2004; Wang and Lewis 2005; Zhao *et al.* 2005).

Asahi ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, azot katkısının TiO<sub>2</sub>'nin görünür bölge fotokatalitik aktivitesini geliştirdiği tespit edilmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, azot katkılı TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık ve güneş ışığı altındaki fotokatalitik mekanizmasının belirlenmesi amacıyla yapısal, elektronik ve optik incelemeler yapılmıştır (Di Valentin *et al.* 2007; Khan *et al.* 2002; Serpone, 2006). Metal olmayan katkılar arasında, bor katkılı TiO<sub>2</sub> hakkında oldukça kısıtlı sayıda çalışma bulunmakta ve mevcut sonuçlar, borun fotokatalitik aktiviteye etkisi konusunda farklılıklar göstermektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, bor katkısının soğurma sınırını daha yüksek dalgalılarına ötelediği ve görünür ışık altında soğurmanın arttığı belirlenmiştir (Lu *et al.* 2007; Moon *et al.* 2000; Su *et al.* 2007). Ancak, Zaleska ve ark. (2008) ve Gombac ve ark. (2007) tarafından

yapılan incelemelerde, bor katkısının TiO<sub>2</sub>'nin bant aralığı enerjisini arttırdığı tespit edilmiştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ise, F/N, S/N veya C/N gibi ikili katkılıların TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesini tekli katkılara kıyasla daha çok arttırdığı belirtilmiştir (Liu *et al.* 2008; Xu *et al.* 2008; Yang *et al.* 2006). Gombac ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, B/N katkılı TiO<sub>2</sub> fotokatalistin görünür ışık altındaki aktivitesinde belirgin bir artış ve soğurma sınırında görünür ışık bölgesine kayma tespit etmiştir. Uddin ve ark. (2013) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, B/N katkılı TiO<sub>2</sub> fotokatalistin görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesinin katkısız TiO<sub>2</sub>'ye göre % 40 oranında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Literatürde bor ve/veya azot katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar arasında çelişkiler mevcuttur.

Bu çalışmanın amacı, katkısız ve farklı oranlarda B, N, B/N katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin sol-jel yöntemi ile toz ve ince film formunda sentezlenmesi ve TiO<sub>2</sub> yapısına B ve N'nin ayrı ayrı ve birlikte katkılanılmasının fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla, elde edilen toz numunelerin ısı ve faz karakterizasyonları, ince filmlerin ise optik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Toz ve ince film numunelerin mor ötesi ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisinin bozunması ile incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Sol çözeltisi hazırlama

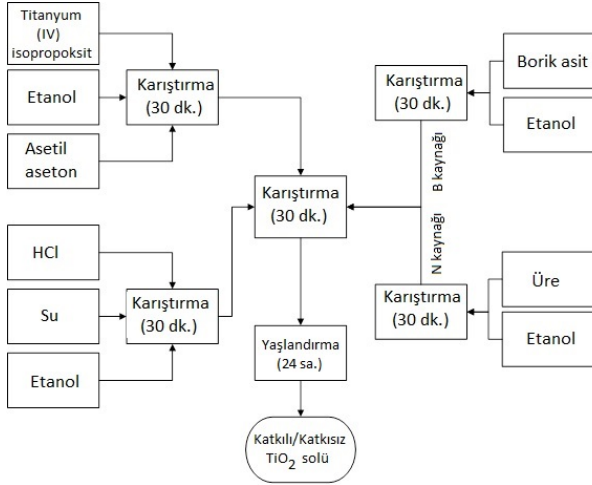
Deneysel çalışmalarda, TiO<sub>2</sub> esaslı sol çözeltisi eldesi amacıyla başlangıç malzemesi olarak titanyum (IV) isopropoksit (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, %99,999 saflıkta, Sigma Aldrich), çözücü olarak etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için saf su (H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. Titanyum alkoksitin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları aşırı ekzotermik olup; su varlığında veya havadaki nem ile beyaz çökelti oluşturur. Bu nedenle, polikondenzasyon sırasında

ani çökeltilerden veya kararlı olmayan koloidal çözelti oluşumundan kaçınmak ve reaksiyonları kontrol etmek için asetil aseton (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, en az %99 saflıkta, Merck) kullanılmıştır. Azot katkısı için üre (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, Merck), bor katkısı için ise borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, en az %99,5 saflıkta, Alfa Aesar) kullanılmıştır.

TiO<sub>2</sub> sol çözeltisi için iki farklı çözelti hazırlanmış olup; birinci çözelti eldesi için, 1,5 ml titanyum (IV) isopropoksit, 10 ml etanolde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüş ve ardından 0,35 ml asetil aseton eklenerek 30 dakika karıştırma işlemine devam edilmiştir. İkinci çözelti eldesi için ise, 0,92 ml HCl, 0,15 ml saf su ve 10 ml etanol karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen bu iki çözelti birleştirilerek karıştırma işlemine 30 dakika daha devam edilmiştir. Katkılı TiO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlanırken ise katkı maddeleri belirlenen oranlarda 5 ml etanolde çözülerek ana solüsyona eklenmiş ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Katkılar, kullanılan katkı başlangıç malzemesinin, titanyum başlangıç malzemesine göre oranı molar olarak alınarak yapılmış ve numune isimleri bu oranlara göre kodlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda azot katkısı amacıyla kullanılan ürenin etanoldeki maksimum çözünürlük sınırı (R<sub>N</sub>: 2) ve literatür bilgileri dikkate alınarak katkı oranları belirlenmiştir (Gombac *et al.* 2007; Uddin *et al.* 2013). Buna göre, katkı malzemelerinin titanyum (IV) isopropoksit göre molar oranı azot, bor, azot ve bor katkılı numuneler için sırasıyla R<sub>N</sub>: 0,1, 1, 2, R<sub>B</sub>: 0,01, 0,05, 0,1 and R<sub>BN</sub>: 0,1B/0,1N, 0,1B/1N olarak belirlenmiştir. Hazırlanan çözeltiler bir gün süre ile oda sıcaklığında bekletilerek yaşlandırıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> sol çözeltilerinin hazırlanış yöntemini gösteren detaylı akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

SiO<sub>2</sub> ara katman kaplamalar, altlık malzeme olarak kullanılan soda-kireç camındaki alkali iyonların (Na<sup>+</sup>) difüzyonunu engellemek amacıyla tüm numunelere uygulanmıştır. SiO<sub>2</sub> ara katman film eldesi için başlangıç malzeme olarak tetraetilortosilikat (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS, %99,999 saflıkta, Sigma Aldrich), çözücü olarak etanol

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için saf su (H<sub>2</sub>O) sırasıyla 1:4:0,3:4 molar oranlarında kullanılmıştır. SiO<sub>2</sub> esaslı çözeltilerin hazırlanmasında ilk olarak TEOS, etanol içinde yaklaşık 30 dakika karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra, saf su ve hidroklorik asit ilave edilerek karıştırma işlemine 2 saat daha devam edilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında 2 gün bekletilerek yaşlandırılmıştır.



Şekil 1. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> sol çözeltilerinin hazırlanış yöntemini gösteren akış şeması.

## 2.2. Toz ve ince film eldesi

Yaşlandırma işlemi sonrası, hazırlanan sol çözeltileri ince film ve toz fotokatalist eldesi için kullanılmıştır. Toz fotokatalistlerin hazırlanması amacıyla, sol çözeltiler 100 °C'de 24 saat kurutularak yapılarından su ve alkol uzaklaştırılmış ve xerogel formunda numuneler elde edilmiştir. İnce film fotokatalist eldesi için ise hazırlanan çözeltiler daldırarak kaplama yöntemi ile Corning® 2947 soda-kireç cam yüzeylerine kaplanmıştır. Kaplama öncesi cam altlıklar, ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, etanol, metanol ve saf su içerisinde tutularak temizlenmiştir. Kaplama sırasında camların bir yüzü bant yardımıyla maskelenerek tek yüzeyin kaplanması sağlanmıştır. Tüm kaplamalar Teknosem TDC-10 marka kaplama cihazında 100 mm/dk. daldırma hızında gerçekleştirilmiştir. Kaplanan camlar 100 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. TiO<sub>2</sub> kaplamalar, ara katmansız ve SiO<sub>2</sub> ara katmanlı altlıklar üzerine uygulanmıştır. SiO<sub>2</sub> ara katman kaplanmış camlara, altlık olarak

kullanılmadan önce ara katman kaplamanın kristalizasyonunu sağlamak amacıyla Nabertherm marka fırında 500 °C'de 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır.

Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler ve toz numunelerde anataz fazının elde edilmesi için ısıl işlem uygulanmıştır. İnce filmler ve tozlar 10 °C/dk. ısıtma hızıyla, 500 °C sıcaklığa ısıtılmış Nabertherm marka fırında, 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuş, ardından fırın içinde 5 °C/dk. hızla kontrollü olarak soğutulmuştur.

## 2.3. Karakterizasyon çalışmaları

Elde edilen sol çözeltilerinin ısıl davranışlarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG/DTA) tekniği kullanılmıştır. Isıl incelemeler için 25±1 mg'lık numuneler, platin krozeler içerisinde, PerkinElmer™ Diamond marka TG/DTA cihazı ile 100 ml/dk debili argon atmosferi altında 10 K/dk ısıtma hızı ile analiz edilmiştir. Numunelerin optik karakterizasyonu için 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen, ayarlanabilir spektral bant genişliğine sahip, PG T80+ model UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. İnce filmlerin optik soğurma spektrumları ve geçirgenlikleri 250-700 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Optik soğurma spektrumlarından hareketle ince film numunelerin optik bant aralığı enerjileri Tauc tarafından tanımlanan ve soğurma sınırının yüksek soğurma bölgesindeki şekli ve pozisyonunu tanımlayan Eşitlik (1) gereğince hesaplanmıştır (Nadeem *et al.* 2004).

$$\alpha(\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_{opt})^p}{\hbar\omega} \quad (1)$$

Eşitlik 1 gereğince, A bir sabit,  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $\omega$  açılal frekans,  $\hbar\omega$  foton enerjisi,  $E_{opt}$  optik bant aralığı enerjisi ve p soğurmadan sorumlu elektronik geçiş katsayısı şeklinde tanımlanır. p katsayısı, elektronik geçişlerin karakterine bağlı olarak doğrudan geçiş için 2, doğrudan olmayan geçiş için ise ½ değerini almaktadır. Toz numunelerin faz analizleri PANanalytical/Philips X'pert MRD XRD cihazı ile Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak, 40 kV ve 40 mA şartlarında gerçekleştirilmiştir. 2 $\theta$ =10°-90°

aralığında, 2°/dk tarama hızında ve 0,0260° adım aralığında yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen fazlar; pik pozisyonları ve şiddetlerine göre, ICDD (The International Centre for Diffraction Data) veri dosyaları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Elde edilen faz analizi sonuçlarından hareketle anataz fazının (110) piki kullanılarak tozların ortalama partikül boyutu Scherrer denklemi aracılığıyla hesaplanmıştır.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Eşitlik 2 gereğince  $\tau$  ortalama partikül boyutu,  $\lambda$  X-ışınının dalga boyu ( $\lambda$ : CuK $\alpha$  = 1,5406 Å),  $\beta$  radyan cinsinden pik yarı genişliği ve  $\theta$  pikin Bragg açısıdır. K ise boyutsuz bir şekil faktörü olup; K = 0,9 olarak alınmıştır.

#### 2.4. Fotokatalitik aktivite ölçümleri

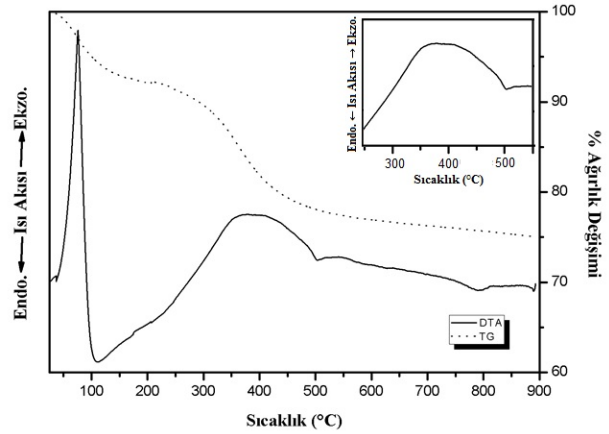
İnce filmlerin ve toz haldeki fotokatalistlerin fotokatalitik aktiviteleri, yaygın olarak kabul görmüş ve standartlaşmış bir test olan metilen mavisinin bozunmasıyla tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivite deneylerinde organik kirlilik olarak metilen mavisinin (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S.xH<sub>2</sub>O, en az %97 safiyette, Sigma Aldrich) saf su (H<sub>2</sub>O) ile hazırlanmış çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla, 10 ml ve 20 µmol/l konsantrasyonda sulu metilen mavisi çözeltisi petri kaplarına konmuş ve kaplanan camlar veya toz haldeki fotokatalistler çözelti içine yerleştirilmiştir. Çözelti içine yerleştirilen tozlar ve ince filmler adsorbsiyon dengesine ulaşmaları için 30 dk. karanlıkta bekletilmiştir. Çözeltilerden 2,5 ml alınarak mor ötesi (UVC=254 nm, Osram 15 W) ya da görünür ışık lambasıyla (15 W) aydınlatılabilen kapalı bir sistemin içine yerleştirilmiştir. 1 saat arayla çözeltilerden numune alınmış ve metilen mavisinin bozunması UV-Vis spektrofotometre ile 664 nm dalga boyundaki soğurma değeri hesaplanarak belirlenmiştir.

#### 3. Bulgular ve Tartışma

Elde edilen sol çözeltilerine uygulanacak ısı işlem sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla, katkısız TiO<sub>2</sub> sol çözeltisi ile TG/DTA analizi gerçekleştirilmiş ve

elde edilen termogram Şekil 2’de verilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, 300 °C’ye kadar çözeltide kalan suyun buharlaşmasına, organik bileşenlerin parçalanmasına ve yanmasına ait ağırlık kaybı görülmektedir. 400 °C’de pik sıcaklığı bulunan güçlü ekzotermik reaksiyon ise amorf yapıdan anataz fazının kristalizasyonunu göstermektedir. 500 °C sonrası ağırlık kaybının çok az olması yapının tamamen TiO<sub>2</sub>’den oluştuğunu ortaya koymaktadır. 800 °C mertebelerinde yer alan düşük şiddetli endotermik pikin ise anataz rutil faz dönüşüm reaksiyonuna ait olduğu tespit edilmiştir.

Isıl analiz sonuçlarından hareketle seçilen üç farklı sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmuş katkısız TiO<sub>2</sub> tozlarına ait XRD sonuçları Şekil 3’te verilmiştir. 400 °C, 500 °C ve 600 °C’de ısı işlem görmüş numunelerin XRD analizleri sonucu gözlemlenen tüm piklerin TiO<sub>2</sub>’nin anataz fazına ait olduğu (ICDD: 01-089-4921) ve artan ısı işlem sıcaklığı ile birlikte pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, uygulanan ısı işlem koşullarında anataz rutil faz dönüşümünün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

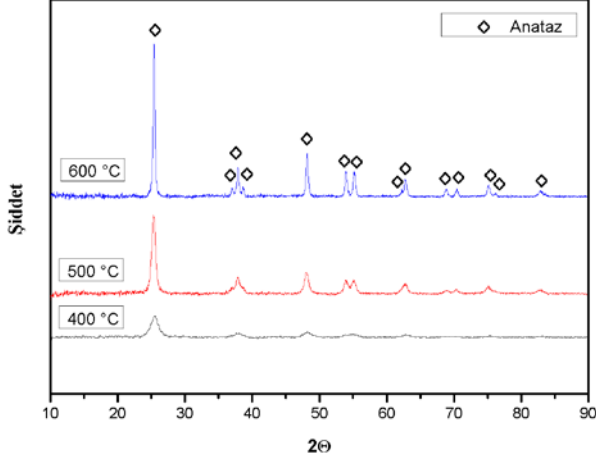


Şekil 2. Katkısız TiO<sub>2</sub>’ye ait TG/DTA sonucu.

Elde edilen sonuçlar, ısı analiz sonuçlarında görülen ve 400 °C’de yer alan ekzotermik pikin anatazın kristalizasyonuna ait olduğunu doğrulamıştır. Isıl analiz sonuçlarına göre, anataz fazının kristalizasyonu ve altlık olarak seçilen soda-kireç camın cam geçiş sıcaklığı (yaklaşık 550 °C) göz önünde bulundurularak, fotokatalistlere 500 °C’de 1 saat ısı işlem uygulanması kararlaştırılmıştır.

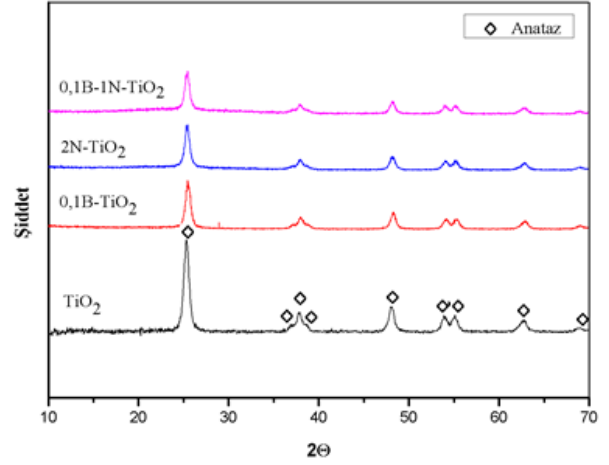


TiO<sub>2</sub> yapısına eklenen katkıların herhangi bir yeni faz oluşumuna veya faz dönüşümüne sebep olup olmadığını gözlemek için 500 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş bazı numunelere XRD analizleri uygulanmıştır. Katkısız TiO<sub>2</sub>, 0,1B-TiO<sub>2</sub>, 2N-TiO<sub>2</sub> ve 0,1B-1N-TiO<sub>2</sub> numunelerine ait XRD analiz sonuçları Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutulmuş katkısız TiO<sub>2</sub> tozlarının XRD analiz sonucu.

XRD sonuçlarına göre, katkısız ve katkı tüm numunelerde yalnızca anataz fazının kristalizasyonunun gerçekleştiği, seçilen katkı oranlarında, azot ve bor katkısının herhangi bir faz dönüşümüne ya da yeni bir fazın oluşumuna sebep olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, bor ve/veya azot katkısının anataz fazına ait pik şiddetlerini azalttığı tespit edilmiştir. Katkılandırma sonucu pik şiddetlerinde meydana gelen azalma literatürde de belirtildiği gibi kafes distorsiyonu ya da gerilmelerden ötürü kristallik derecesinin azaldığına işaret etmektedir (Hanaor and Sorrell 2011).



Şekil 4. 500 °C'de ısıtılma işlem uygulanmış katkısız TiO<sub>2</sub>, 0,1B-TiO<sub>2</sub>, 2N-TiO<sub>2</sub> ve 0,1B-1N-TiO<sub>2</sub> numunelerine ait XRD analiz sonucu.

Scherrer yöntemi ile belirlenen partikül boyutu sonuçlarına göre, katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin partikül boyutu yaklaşık 13,5 nm olarak tespit edilmiştir. Literatürde 14 nm altı partikül boyutlarında yapıda anataz fazının rutil fazına göre daha baskın olduğundan bahsedilmektedir (Zhang and Banfield 1998). Yapılan faz analizlerinde yapıda yalnızca anataz fazının görülmesi ve partikül boyutu analizlerinde elde edilen ortalama boyut değerleri, bu durumu doğrulamaktadır. Azot ve bor katkısının ise partikül boyutunu arttırdığı görülmüş, 0,1B katkılı numunede ortalama partikül boyutu 13,96 nm, 2N katkılı numunede 14,21 nm ve 0,1B-1N katkılı numunede 14,53 nm olarak saptanmıştır. Elde edilen bu partikül boyutları literatürdeki sonuçlarla uyum göstermektedir (Gombac *et al.* 2007; Uddin *et al.* 2013).

Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin soğurma davranışlarının incelenmesi sonucu elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 5'te verilmiştir. Elde edilen soğurma spektrumlarına göre, B, N ve B/N katkısının TiO<sub>2</sub>'nin soğurma sınırını yüksek dalga boylarına ötelediği, ancak 300-500 nm dalga boyu aralığında TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin soğurma miktarını önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. İnce film numunelerle yapılan UV-Vis analizleri sonucu Tauc eşitliği ile doğrudan olmayan geçişler için  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  eğrilerinin lineer bölümlerinin enerji eksenine ekstrapole edilmesiyle hesaplanan E<sub>opt</sub> değerlerine göre B ve N katkısının ve yapı içerisinde artan

oranlarının TiO<sub>2</sub> optik bant aralığı enerjisini yaklaşık 3,3 eV'den sırasıyla 3,42 ve 3,71 eV değerlerine ötelediği, B/N katkısının ise bant aralığı enerjisini 3,99 eV'ye kadar yükselttiği belirlenmiştir. Toz numunelerin optik soğurma davranışlarından hareketle Tauc bağıntısı yardımıyla hesaplanan optik bant aralığı enerjisi değerlerine göre ise, katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerinin bant aralığı enerjisi değerleri 3,27 eV olarak saptanmış, bu değer B katkılı numunelerde 3,52 eV, N katkılı numunelerde 3,39 eV, B/N katkılı numunelerde ise 3,32 eV olarak belirlenmiştir. Toz numunelerin hesaplanan optik bant aralığı enerjileri değerlendirildiğinde, B, N ve B/N katkılarının bant aralığı enerjisini arttırdığı, en yüksek E<sub>opt</sub> değerlerinin B katkılı numunelerde gözlemlendiği tespit edilmiştir. İnce film ve toz numunelerin hesaplanan E<sub>opt</sub> değerleri karşılaştırıldığında ise, toz numunelerin bant aralığı enerjilerinin ince film numunelere kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, hem toz hem ince film numunelerde en düşük bant aralığı enerjisi değerlerinin katkısız numuneler için elde edildiği, yapılan B, N ve B/N katkılarının bant aralığı enerjisini arttırdığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında TiO<sub>2</sub>'nin bant aralığı enerjisinin literatür değerleri ile örtüştüğü ve metalik olmayan katkılarının ise bu çalışmada elde edilen değerlere benzer şekilde bant aralığı enerjisi değerlerini arttırdığı belirlenmiştir (Gombac *et al.* 2007; Tripathi *et al.* 2013; Zaleska *et al.* 2008).

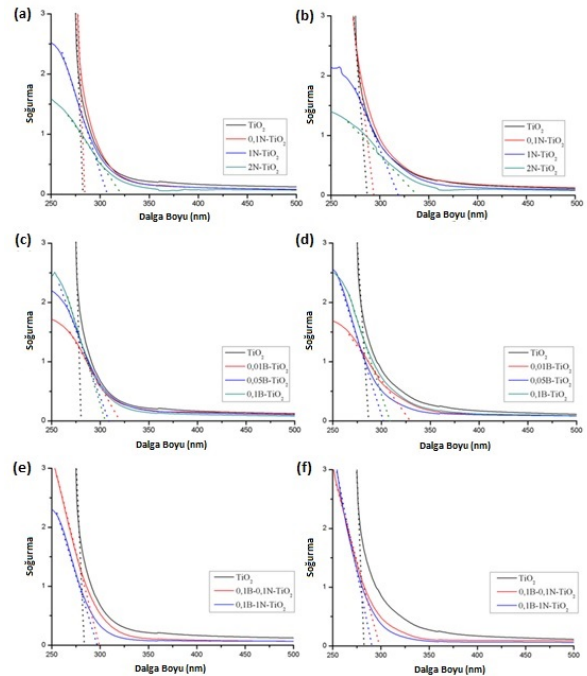
İnce film ve toz haldeki fotokatalistlerin fotokatalitik aktiviteleri, mor ötesi (UV) ve görünür ışık kaynağı kullanılarak metilen mavisinin (MB) bozunmasıyla tespit edilmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunması birinci dereceden bir reaksiyon olup; reaksiyon hızı (k) Eşitlik 3 uyarınca belirlenir (Houas *et al.* 2011).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad (3)$$

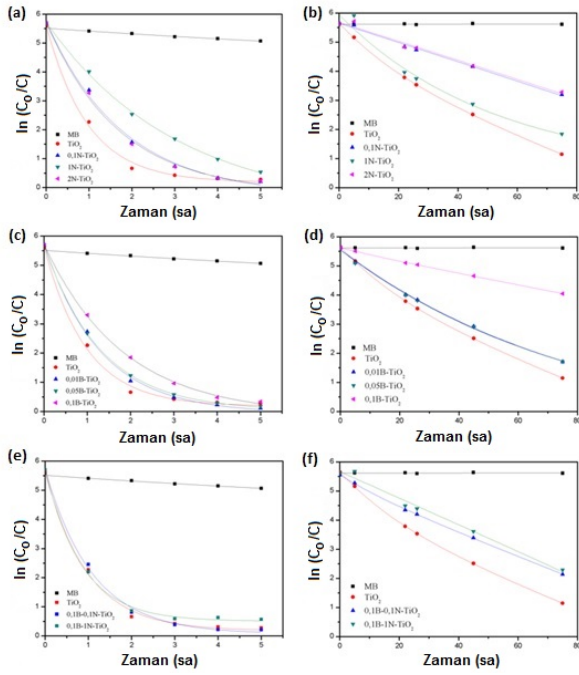
Eşitliğe göre C: metilen mavisinin konsantrasyonu, C<sub>0</sub>: metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu, k: hız sabiti ve t: zaman olarak ifade edilir.

UV ve görünür ışık altında toz numunelere ait fotokatalitik aktivite testleri sonucunda hesaplanan konsantrasyon değişimleri kullanılarak ln(C<sub>0</sub>/C)-zaman değişiminin eğiminden hız sabitleri bulunmuş, sonuçlar metilen mavisine ait hız sabitleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6 ve Tablo 1'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, UV ışık altında katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistin en yüksek hız sabitine, fotokatalist içermeyen metilen mavisinin ise en düşük hız sabitine sahip olduğu belirlenmiştir. Azot katkısı ile fotokatalitik hız sabitinin azaldığı ve 1N-TiO<sub>2</sub> numunesinin en düşük hız sabitine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bor katkısının ise, fotokatalitik hız sabitini azota kıyasla daha az etkilediği, artan bor katkı miktarı ile fotokatalitik hız sabitlerinin azaldığı görülmüştür. B/N katkısının ise, UV ışık altında % 0,1 mol oranında yapıldığında fotokatalitik hız sabitlerini etkilemediği, ancak artan N miktarı ile B/N katkılı fotokatalistlerin fotokatalitik aktivitelerinin azaldığı belirlenmiştir.

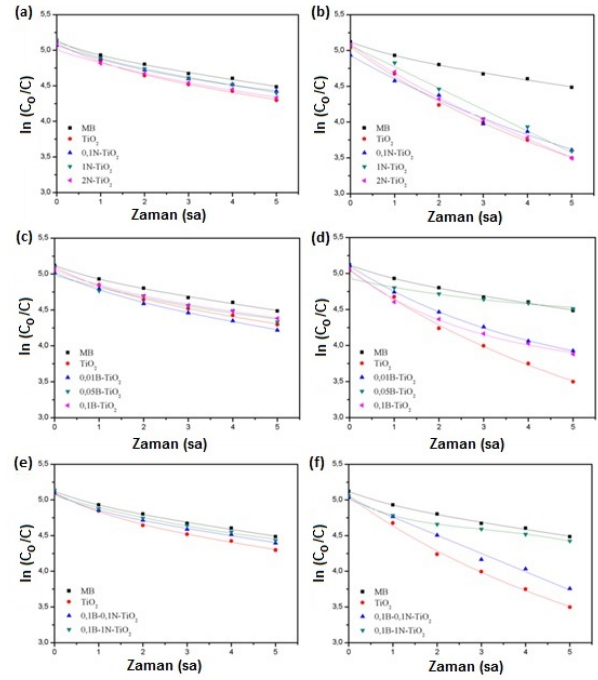


Şekil 5. Katkısız, B, N ve B/N katkılı (a), (c), (e) ara katmansız ve (b), (d), (f) SiO<sub>2</sub> ara katmanlı cam altlık üzerine kaplanan TiO<sub>2</sub> ince filmlerin ısıtma sonrası soğurma davranışı.



**Şekil 6.** Toz numunelere ait, (a), (c), (e) UV ve (b), (d), (f) görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivite testi sonucu elde edilen konsantrasyon değişimleri.

Toz numunelerin UV ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivite testi sonucu elde edilen konsantrasyon değişimlerinden hareketle belirlenen hız sabitlerine göre, katkı ve katkısız  $TiO_2$  fotokatalistlerin UV bölgedeki fotokatalitik aktivitelerinin görünür bölgedeki aktivitelerine kıyasla oldukça yüksek olduğu ve bunun UV bölgedeki soğurmanın görünür bölgeden yüksek olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.



**Şekil 7.** UV ışık altında (a), (c), (e) ara katmansız ve (b), (d), (f)  $SiO_2$  ara katmanlı  $TiO_2$  ince film numunelere ait fotokatalitik aktivite testi sonucu elde edilen konsantrasyon değişimleri.

UV ışık altında ince film numunelere yapılan fotokatalitik aktivite testleri sonucunda konsantrasyon değişimleri ve hız sabiti değerleri hesaplanmış ve Şekil 7 ve Tablo 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, UV ışık altında ince film numunelerin fotokatalitik aktivitesinin toz numunelere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Toz numunelerin ince filmlere kıyasla daha büyük olan yüzey alanları nedeniyle gösterdikleri yüksek fotokatalitik aktivite değerleri hesaplanan optik bant aralığı enerjisi değerleri ve mevcut literatür ile de örtüşmektedir (Xu *et al.* 2008). Fotokatalitik aktivite test sonuçları ince filmler için değerlendirildiğinde ise,  $SiO_2$  ara katman kaplamalı cam altlıklar üzerine yapılan  $TiO_2$  ince film kaplamaların fotokatalitik aktivitesinin, ara katmansız altlıklara yapılan ince film kaplamalara kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Fotokatalitik aktivite test sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, artan N oranının fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı, artan B oranının tam tersi şekilde fotokatalitik aktiviteyi azalttığı ve katkısız  $TiO_2$  numunesinin fotokatalitik aktivitesinin B, N ve B/N katkılı numunelere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda



da benzer sonuçlar elde edilmiş olup; Zaleska ve ark. (2008) TiO<sub>2</sub>'ye yapılan B katkısının UV ışık altında fotokatalitik aktiviteyi arttırmadığını, Gombac ve ark. (2007) ise N katkısı ile fotokatalitik etkinin çok az değiştirdiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma sonucunda B/N ikili katkısının ise katkısız numuneye göre fotokatalitik aktiviteyi düşürdüğü ve B/N ikili katkısında artan N oranının fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Literatürde B/N ikili katkısının yapıldığı iki çalışma mevcut olup; bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Gombac ve ark. (2007) B/N katkılı numunelerde artan B oranı ile TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesinin titanyumun 3d seviyesinin dolu hale gelmesi ve enerji bant aralığında oluşan boş elektronik durumlar nedeniyle arttığını ortaya koyarken; Uddin ve ark. (2013) B/N katkılı numunelerde artan N oranının fotokatalitik

aktiviteyi olumlu yönde geliştirdiğini saptamıştır. İnce film numunelerin görünür ışık altında da fotokatalitik aktiviteleri ölçülmüş; ancak SiO<sub>2</sub> ara katmanlı ve ara katmansız, katkılı ve katkısız hiç bir numunede görünür ışık aktivitesi üzerinde olumlu bir etkisi görülmemiştir.

İnce film numunelerin UV ışık altındaki fotokatalitik aktivite testi sonucu elde edilen konsantrasyon değişimlerinden hareketle belirlenen hız sabitlerine göre, B, N ve B/N katkılı fotokatalistlere kıyasla anataz formunda katkısız TiO<sub>2</sub> fotokatalistin daha verimli olduğu ve SiO<sub>2</sub> ara katman kaplamasının TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesini pozitif yönde etkilediği belirlenmiştir. SiO<sub>2</sub> ara katman, ısı işlem sırasında camdan kaplamaya difüzyon yoluyla Na<sup>+</sup> atağı gerçekleşmesini engelleyerek; Na<sup>+</sup>'nın TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesini düşürmesinin önüne geçmektedir.

Tablo 1. Toz numunelere ait UV ve görünür ışık (Vis) altındaki fotokatalitik aktivite testi sonucu elde edilen hız sabiti (sa<sup>-1</sup>) değerleri.

Işık kaynağı	MB	TiO <sub>2</sub>	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı	
			0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N
UV	0,025	0,9251	0,6608	0,402	0,6738	0,8202	0,7621	0,581	0,9129	0,8226
Vis	0	0,0201	0,0073	0,015	0,0069	0,0155	0,0155	0,0043	0,0121	0,0112

Tablo 2. Kaplamasız ve SiO<sub>2</sub> ara katman kaplamalı soda-kireç cam altlıklar üzerine kaplanan ince film numunelere ait UV ışık altındaki fotokatalitik aktivite testi sonucu elde edilen hız sabiti (sa<sup>-1</sup>) değerleri.

	TiO <sub>2</sub>	Azot Katkılı			Bor Katkılı			Bor-Azot Katkılı		MB
		0,1N	1N	2N	0,01B	0,05B	0,1B	0,1B-0,1N	0,1B-1N	
Cam	0,0366	0,0294	0,0335	0,0351	0,0366	0,0346	0,031	0,0316	0,0317	0,025
Cam + SiO <sub>2</sub>	0,0751	0,0637	0,0675	0,0754	0,0569	0,0268	0,0585	0,0583	0,0299	

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, toz ve ince film formunda katkısız ve B, N ve B/N katkılı TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin UV ve görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. TiO<sub>2</sub> ince film ve toz fotokatalistler sol-jel yöntemi ile üretilmiş ve fotokatalitik aktivite testleri metilen mavisinin bozunmasıyla tespit edilmiştir. Sonuç olarak, metalik olmayan katkıların mor ötesi ve görünür ışık altında toz ve ince film TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin fotokatalitik aktivitesini arttırmadığı, ancak katkılı numunelerin soğurma

sınırlarının görünür bölgeye ötelendiği ve soğurma değerlerinin katkısız numunelere kıyasla önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. İnce filmlerde katkısız ve SiO<sub>2</sub> ara katmanlı TiO<sub>2</sub> ince filmin mor ötesi ışık altında en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Katkılı ve katkısız ince filmler görünür ışık altında fotokatalitik aktivite göstermemiştir.

## Teşekkür

Değerli katkılarından dolayı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a ve Tübitak, Bilişim ve Bilgi Güvenliği İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi'nde araştırmacı olan Yük. Müh. Semih Çulhaoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

## Kaynaklar

Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K. and Taga Y., 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293(5528)**, 269–271.

Burda, C., Lou, Y.B., Chen, X.B., Samia, A.C., Stout, J. and Gole, J.L., 2003. Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Nano Letters*, **3**, 1049-1051.

Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S. and Paganini, M. C., 2007. N-doped TiO<sub>2</sub>: theory and experiment. *Chemical Physics*, **339**, 44–56.

Ding, J.Q., Yuan, Y., Xu, J., Deng, J. and Guo, J., 2009. TiO<sub>2</sub> nanopowder co-doped with iodine and boron to enhance visible-light photocatalytic activity. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, **5**, 521–527.

Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. and Malati, M.A., 2002. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Applied Catalysis*, **37 (2)**, 91-105.

Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, 37–38.

Gombac, V., DeRogatis, L., Gasparotto, A., Vicario, G., Montinia, T., Barreca, D., Balducci, G., Fornasiero, P., Tondello, E. and Graziani, M., 2007. TiO<sub>2</sub> nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications. *Chemical Physics*, **339**, 111–113.

Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, **46**, 855-874.

He, C., Yu, Y., Hu, X. and Larbot, A., 2002. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films, *Applied Surface Science*, **200 (1-4)**, 239-247.

Hirano, M., Nakahara, C., Ota, K., Tanaike, O. and Inagaki, M., 2003. Photoactivity and phase stability of ZrO<sub>2</sub>-doped anatase-type TiO<sub>2</sub> directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions, *Journal of Solid State Chemistry*, **170 (1)**, 39-47.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.M., 2001. Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **31**, 145–157.

Irie H., Watanabe Y. and Hashimoto K., 2003. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Powders. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107(23)**, 5483–5486.

Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. and Ito, S., 2000. Cobalt ion-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst response to visible light, *Journal of Colloid and Interface Science*, **224 (1)**, 202-204.

Karakitsou, K.E. and Verykios, X.E., 1993. Effects of intervalent cation doping of TiO<sub>2</sub> on its performance as a photocatalyst for water cleavage, *Journal of Physical Chemistry*, **97 (6)**, 1184-1189.

Khan, S.U.M., Al-Shahry, M. and Ingler, W. B., 2002. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science*, **297**, 2243–2245.

Li, Y., Hwang, D., Lee, N.H. and Kim, S., 2005. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst, *Chemical Physics Letters*, **404**, 25-29.

Liu, G., Zhao, Y., Sun, C., Li, F., Lu, G.Q and Cheng, H.M., 2008. Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 4516–4520.

Lu, N., Quan, X., Li, J. Y., Chen, S., Yu, H. T. and Chen G. H., 2007. Fabrication of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 11836–11842.

- Mills, A. and Le Hunte, S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 1–35.
- Moon, S.C., Mametsuka, H., Tabata, S. and Suzuki, E., 2000. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO<sub>2</sub> and B/TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, **58**, 125–132.
- Mrowetz M., Balcerski W., Colussi A.J. and Hoffmann M.R., 2004. Oxidative power of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible illumination. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(45)**, 17269–17273.
- Nadeem, M.Y., Sadhana, T.B., Altaf, M., Chaudhry, M.A., 2004. Optical band gap in MnO-CdO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Journal of Research (Science)*, **15**, 245-251.
- Nam, H. J., Amemiya T., Murabayashi M. and Itoh K., 2004. Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na<sup>+</sup> and Primary Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(24)**, 8254–8259.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai S. C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H. and Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, 331–349.
- Ranjit, K.T. and Viswanathan, B., 1997. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **107 (1-3)**, 215-220.
- Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M. and Manorama, S.V., 2005. S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 3352–3358.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X. and Zou, Z., 2007. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, **69**, 138-144.
- Sakthivel, S. and Kisch, H., 2003. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 4908-4911.
- Serpone, N., 2006. Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 24287–24293.
- Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J. and Herrmann, J-M., 1994. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO<sub>2</sub> colloids: naked and with the lattice doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> cations, *Langmuir*, **10 (3)**, 643-652.
- Shen, M., Wu, Z., Huang, H., Du, Y., Zou, Z. and Yang, P., 2006. Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation, *Materials Letters*, **60**, 693-697.
- Su, Y.L., Zhang, X., Han, S., Chen, X. and Lei, L., 2007. F–B-codoping of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes using chemical vapor deposition. *Electrochemistry Communications*, **9**, 2291–2298.
- Subramanian, V., Wolf, E.E. and Kamat, P.V., 2004. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, *Journal of the American Chemical Society*, **126 (15)**, 4943-4950.
- Tripathi, A.K., Singh, M.K., Mathpal, M.C., Mishra, S.K., Agarwal, A., 2013. Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **549**, 114–120.
- Tryk, D. A., Fujishima, A. and Honda, K., 2000. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochimica Acta*, **45**, 2363–2376.
- Uddin, N., Shibly, S. U. A., Ovali, R., Islam, S., Mazumder, M.R., Islam, S., Uddin, M.J., Gulseren, O. and Bengu, E., 2013. An experimental and first-principles study of the effect of B/N doping in TiO<sub>2</sub> thin films for visible light photo-catalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **254**, 25–34.
- Valentin, C. D., Pacchioni, G. and Selloni, A., 2004. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, **70**, 085116(1–4).

Wang, H. and Lewis, J.P., 2005. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped  $\text{TiO}_2$ , *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, L209-L213.

Wang, H. and Lewis, J. P., 2006. Second-generation photocatalytic materials: anion-doped  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 421–434.

Xu, J. H., Li, J., Dai, W. L., Cao, Y., Li, H. and Fan, K., 2008. Simple fabrication of twist-like helix N, S-codoped titania photocatalyst with visible-light response. *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 72–80.

Yang, X. X., Cao, C., Erickson, L., Hohn, K., Maghirang, R. and Klabunde, K., 2006. Synthesis of visible-light-active  $\text{TiO}_2$  based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. *Journal of Catalysis*, **260**, 128–133.

Yu, J.G., Yu, J.C., Cheng, B. and Zhao, X., 2002. Photocatalytic activity and characterization of the sol-gel derived Pb-doped  $\text{TiO}_2$  thin films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **24 (1)**, 39-48.

Zaleska, A., Sobczak, J. W., Grabowska, E. And Hupka, J., 2008. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified  $\text{TiO}_2$  under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **78**, 92–100.

Zhao, W., Ma, W. H., Chen, C., Zhao, J. and Shuai, Z., 2004. Efficient degradation of toxic organic pollutants with  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-XB}_x$  under visible irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 4782–4783.

Zhang, H.Z., Banfield, J.F., 1998. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 2073-2076.

Zhang, X., Zhang, F. and Chan, K.Y., 2006. The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties, *Materials Chemistry and Physics*, **97 (2-3)**, 384-389.