

**T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANODİK OKSİDASYON İLE TiO₂ NANOTÜP OLUŞUMUNA SU
KATKISININ ETKİLERİ**

Ergin KAVAKLI

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burcu BOZKURT ÇIRAK

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2019**

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Burcu BOZKURT ÇIRAK danışmanlığında, Ergin KAVAKLI tarafından hazırlanan bu çalışma 08.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Burcu BOZKURT ÇIRAK

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Tuba SOLAKYILDIRIM

İmza: 

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 11 / 09 / 2019 tarih ve 37/12..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“Anodik oksidasyon ile TiO₂ nanotüp oluşumuna su katkısının etkileri isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 08/08/2019

Ergin KAVAKLI

Ergin K.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANODİK OKSİDASYON İLE TiO₂ NANOTÜP OLUŞUMUNA SU KATKISININ ETKİLERİ

Ergin KAVAKLI

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burcu BOZKURT ÇIRAK

Bu tez çalışmasında, anodik oksidasyon (anodizasyon) yöntemi kullanılarak, TiO₂ nanotüp dizileri (TND) titanyum folyo üzerine büyütülmüştür. TiO₂ nanotüp dizilerine, elektrolit içindeki suyun etkisini anlamak için, çözeltilere farklı miktarlarda su eklenmiştir. Elde edilen TiO₂ nanotüp dizilerinin kristal yapısının ve yüzey morfolojisi XRD ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Farklı su katkıları içeren elektrolitlerde büyütülen, TND'lerin foto-elektrokatalitik aktiviteleri ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) incelenmiştir. Elektrolit içerisindeki su miktarı arttıkça nanotüp morfolojisi bozmuş fakat kristal yapısı iyileşme gözlemlenmiştir. Ayrıca, su katkısı arttıkça, TND'ler daha iyi foto-elektrokatalitik performans göstermiştir. Bununla doğru orantılı olarak, su katkısı arttıkça TND'lerin yüzeyindeki yük transfer direncinin azaldığı görülmüştür.

2019, 36 sayfa

Anahtar Kelime: Anodik oksidasyon, TiO₂, nanotüp

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF WATER CONTENT ON TiO₂ NANOTUBE FORMATION BY ANODIC OXIDATION

Ergin KAVAKLI

Erzincan Binali Yıldırım University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Burcu BOZKURT ÇIRAK

In this thesis, TiO₂ nanotube arrays (TND) were grown on titanium foil using anodic oxidation (anodization) method. To understand the effect of water in the electrolyte, different amounts of water were added to the TiO₂ nanotube arrays. The crystal structure and surface morphology of the obtained TiO₂ nanotube arrays were examined by XRD and SEM techniques. Photo-electrocatalytic activities and electrochemical impedance spectra (EIS) of TNDs grown in electrolytes containing different water additives were investigated. As the amount of water in the electrolyte increased, the nanotube morphology deteriorated, but the crystal structure improved. Furthermore, as the water additive increased, TNDs showed better photo-electrocatalytic performance. In direct proportion to this, it was observed that the load transfer resistance on the surface of the TND decreased as the water contribution increased.

2019, 36 Pages

Keywords: Anodic oxidation, TiO₂, nanotube

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yardımını esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Burcu BOZKURT ÇIRAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Fizik Anabilim Dalı Başkanı değerli hocam Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ'ye katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK'a ve Dr. Öğr. Üyesi Kemal Volkan ÖZDOKUR'a, Prof.Dr. Bülent ÇAĞLAR'a ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Çiğdem EDEN ve Yaşar ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca sabır ve destek gösteren değerli eşime ve çocuklarıma çok teşekkür ederim.

Ergin KAVAKLI

Eylül, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri	5
2.2. Nanoteknoloji ve Önemi	6
2.3 Yarıiletken TiO ₂ Nano Malzemeler	9
2.4. Anodizasyon Yöntemi.....	12
2.4.1 Anodizasyon yöntemi ile TiO ₂ nanotüp dizileri oluşumu	13
2.4.2 Anodizasyonu etkileyen parametreler	13
2.4.2.1. Gerilimin etkisi	13
2.4.2.2. Elektrolit tipinin etkisi	13
2.4.2.3. Sıcaklığın etkisi.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. Numunelerin Hazırlaması.....	18
3.2. Çözeltinin Hazırlanması	19
3.3. Anodizasyon İşlemi	19
3.4. Foto-Elektrokataliz işlemi İçin Deney Düzeneginin Hazırlanması.....	21
3.5.Karakterizasyon	23
3.5.1. X-ışını difraktometresi analizi	23
3.4.2.Taramalı elektron mikroskobu analizi	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	25
4.1. TiO ₂ Nanotüplerin Yüzey Morfolojisi.....	25
4.1. TiO ₂ Nanotüplerin XRD Karakterizasyonu.....	30
4.3. TiO ₂ Nanotüplerin Foto-Elektrokatalitik Performansları	32
5. SONUÇLAR	32
KAYNAKLAR	32

EKLER.....	36
EK- 1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	36
ÖZGEÇMİŞ	37



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant seviyeleri.....	6
Şekil 2. 2. Farklı skaladaki maddelerin metre ölçeği temel alınarak kıyaslanması	7
Şekil 2. 3. Nano malzemelerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2. 4 Farklı yarıiletken malzemeler için değerlilik ve iletkenlik bant aralıkları konum yerleri ve eşik enerjisi değerleri	9
Şekil 2. 5.TiO ₂ 'nini farklı kristal fazlarının gerçek görüntüleri ve kristal yapıları.....	12
Şekil 2. 6. TiO ₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması.....	14
Şekil 2. 7. a) Anodik oksidasyon işleminin şematik gösterimi b) Flor iyonu ile hazırlanmış ve flor iyonu ile hazırlanmamış elektrolitlerde anodik oksidasyon sonucu oluşan yapı.....	15
Şekil 2. 8. TiO ₂ nanotüp dizilerinin zamana bağlı akım yoğunluğu grafiği.....	16
Şekil 3. 1.Deney malzemelerinin temizlenmesi için kullanılan ultrasonik banyo	18
Şekil 3. 2. Anodizasyon deney düzeneği	19
Şekil 3. 3. TND'lerin tavlama için kül fırını.....	20
Şekil 3. 4. TND'lerin tavlama aşamasındaki sıcaklığın zamana bağlı değişimi	20
Şekil 3. 5. Foto-elektrokataliz deney düzeneği şematik gösterimi.....	21
Şekil 3. 6. Foto-elektrokataliz deney düzeneği	22
Şekil 3. 7. UV-Vis fotospektrometresi.....	23
Şekil 3. 8. XRD spektrometresi.....	23
Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	24
Şekil 4. 1. %0 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4. 2. %10 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü	26
Şekil 4. 3. %30 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü	26
Şekil 4. 4. %50 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü	27
Şekil 4. 5. %0 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri XRD görüntüsü.....	28
Şekil 4. 6. %10 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri XRD görüntüsü	28
Şekil 4. 7. %30 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri XRD görüntüsü	28
Şekil 4. 8. %50 su katkılı TiO ₂ nanotüp dizileri XRD görüntüsü	29
Şekil 4.9. Karakteristik anataz (101) pikinin farklı su katkılarına göre değişimi	29
Şekil 4.10. Farklı su konsantrasyonları kullanarak hazırlanan TiO ₂ nanotüp dizilerinin foto-elektrokataliz aktivitesi.....	30
Şekil 4.11 Farklı su konsantrasyonları kullanarak hazırlanan TiO ₂ nanotüp dizilerinin elektrokimyasal spektrumları	31

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. TiO_2 'nin yapı parametreleri.....11



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
eV	Elektron Volt
g/cm^3	Gram / Santimetreküp
g/mol	Gram / Mol
$J/mol.K$	Joule / Mol.Kelvin
nm	Nanometre
W	Watt
K	Kelvin
μ	Mikro

Kısaltmalar

<i>CH₄O</i>	Metanol
<i>E_g</i>	Yasak enerji aralığı
<i>NH₄F</i>	Amonyum florür
<i>Ti</i>	Titanyum
<i>Pt</i>	Platin
<i>Ru</i>	Rutenyum
<i>SEM</i>	Taramalı elektron mikroskobu
<i>TiO₂</i>	Titanyum dioksit
<i>TND</i>	Titanyum dioksit nanotüp dizileri
<i>XRD</i>	X-ışını difraktometresi
<i>Rh B</i>	Rodamin B boyar maddesi

1. GİRİŞ

Enerji, 21. yüzyılda karşı karşıya kaldığımız en büyük problemlerden birisi haline gelmiştir. Fosil enerji kaynaklarının gün geçtikçe rezervlerinin azalması, iklim değişikliklerine neden olan küresel ısınma sorunu, insan nüfusunun giderek artması ve hızla gelişen teknoloji ile artan enerji talebi ihtiyacı karşılanamamaktadır. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi sahip olduğumuz fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda oldukça fazla şekilde kullanılması önemli ölçüde çevre kirliliğine ve hava kirliliğine neden olmuştur. Bu problemlere çözüm olarak yeni arayışlara girilmiş ve sonucunda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelinmiştir.

Güneş enerjisi, sürdürülebilir, doğa dostu, temiz bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Enerji ihtiyacının gün geçtikçe artması sebebiyle, güneş enerjisi teknolojilerinden özellikle fotovoltaik hücrelerin hayatımızdaki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik üretmek amacıyla kullanılan Güneş pilleri (PV- Fotovoltaik piller) popüler teknolojilerden biri haline gelmiştir.

Güneş pilleri ya da diğer ismiyle fotovoltaik piller, güneşten gelen ışığı direkt elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken malzemelerden meydana gelmektedir. Güneş pillerinde en çok tercih edilen TiO_2 yarıiletken malzemelerdir. TiO_2 malzemesi, geniş bant aralığı, inert bir malzeme olması, çevreye zarar vermemesi, kimyasal kararlılığı, kristal yapısı, düşük maliyetli olması, yüzey ve morfolojik özellikleri nedeniyle en iyi fotovoltaik performans gösteren malzemeler arasında yer almaktadır. Optiksel, elektriksel ve foto-elektrokimyasal özelliklere sahip olduğundan TiO_2 malzemeler, boyaya karşı duyarlı güneş pilleri, süperhidrofobik/süperhidrofilik yüzeyler, veri depolama cihazları, medikal uygulamalar, gaz sensörleri, foto-katalizörler ve süperkapasitörler gibi birçok uygulama alanı mevcuttur.

Nanoyapılar başlıca nanopartiküller, kuantum noktaları, nanokristaller, nanoçubuklar ve nanotüplerdir. TiO_2 nanomalzemeler, izlenen kimyasal veya fiziksel işleme dayalı olarak çeşitli kategorilere ayrılan sayısız yöntem kullanılarak hazırlanabilmektedir.

TiO₂ nanotüpler oluşturmak için, kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon demeti yöntemi, sol-gel ve anodizasyon (anodik oksidasyon) gibi birçok yöntem kullanılmaktadır.

Yeryüzünde doğal halde bulunan Titanyum oksit, işlenmiş ve rafine edilmiş minarellerden birisidir. Nanomalzemeler son teknolojilerde yüksek performanslı cihazlara ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu tür cihazların performansı önemli ölçüde nanoyapıların geometrisi, şekli ve morfolojisi ile belirlenmektedir.

Assefpour vd. (1984), tarafından yapılan çalışmada, titanyum metali alkalin peroksit asidi ve kromik asit anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Bu makalede, (CA) veya (CA / HF) hidroflorik asit ilavesi olmadan kromik asit çözeltisinde titanyum ve Ti-6Al-4V (TA6V) üzerinde üretilen anodik oksit filmlerinin morfolojik, yapısal ve fizikokimyasal karakterizasyonu ile ilgilidir (Zwilling vd., 1999).

Çeşitli nanoyapılı oksit malzemeleri arasında, gelişmiş özellikleri, uygun maliyetli yapısı ve daha yüksek yüzey / hacim oranı nedeniyle TiO₂ nanotüplerine (TNT) özel dikkat gösterilmiştir (Zhao vd., 2005).

Bu çalışmada, TiO₂ nanomalzemelerin sentezi, özellikleri, modifikasyonları ve uygulamaları anlatılmıştır (Chen and Mao, 2007).

Yapılan çalışmada, NaF elektrolitlerinde anodizasyon yöntemiyle oluşturulan TiO₂ nanotüplerin empedans davranışı incelenmiştir (Taveira vd., 2008).

Seçkin (2010), tarafından hazırlanan tez çalışmasında, anodizasyon işlemi esnasındaki parametrelerini uygun hale getirilerek, titanyum folyolar üstünde olabildiğince düzenli şekilde dizilmiş, muntazam tüplerden oluşan ve yüzeyleri açık bir TiO₂ filmi elde edilmiş ve değişik kalınlıklara sahip TiO₂ filmlerinin güneş pilinin hücre verimine etkisi gözlemlenmiştir.

TiO₂ nanotüplerin üretimi, özellikleri ve algılama uygulamaları gözden geçirilmiş ve vurgulanan florit içeren elektrolitlerde anodik oksidasyon ile yapılan yüksek dereceli TiO₂ nanotüp dizileri vurgulanmıştır. Anodizasyon parametrelerinin (elektrolit, pH

ve voltaj) titanya nanotüp büyüklüğü ve şekli üzerindeki etkisi tartışılmıştır (Yang vd, 2010).

Roy vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, TiO₂ nanotüplerin sentezi ve uygulamaları hakkında ayrıntılı bir çalışma yapılmıştır.

TiO₂, modern çağın en büyüleyici malzemelerinden biri olarak ortaya çıkmıştır. Fiziksel kimyagerlerin, fizikçilerin, malzeme bilimcilerin ve mühendislerin kendine özgü yarıiletken ve katalitik özellikleri keşfetme konusundaki dikkatini çekmeyi başarmıştır. Kimyasal çevreye olan yetersizlik ve uzun süreli fotostabilite, TiO₂'yi birçok pratik uygulamada ve ticari ürünlerde önemli bir bileşen haline getirmiştir (Kamat, 2012).

Bu tezde 1D-TNT tabanlı fotoelektrotlar, elektrokimyasal sentetik yöntemler kullanılarak sentezlendi ve güneş enerjisi dönüşüm uygulamalarında geliştirme için sistematik olarak optimize edildi. TNT dizileri, NaF içeren etilen glikol bazlı elektrolit içindeki anodizasyon koşulları kontrol edilerek optimize edildi (Yun, 2012).

Bu çalışmada, anodize edilmiş titanyum dioksit nanotüplerin (TiO₂ NT'ler) teknolojisinin durumunu gözden geçirmekte ve bunların oluşumuna yol açan büyüme mekanizmasına ve ısıl işlemin yapıları ve özellikleri üzerindeki etkisine vurgu yapmaktadır (Regoni vd, 2013).

Bu çalışmada, nano gözenekli titanyum dioksit (TiO₂) tabakaları, flor içeren elektrolitlerdeki farklı işlem parametreleriyle titanyum (Ti) yüzeyindeki elektrokimyasal anotlama yöntemi ile başarıyla oluşturulmuştur. Anodizasyon gerilimlerinin, elektrolit sıcaklığının ve anodizasyon süresinin nano gözenekli TiO₂ tabakalarının mikroyapı ve fotokatalitik performansı üzerindeki etkileri araştırılmış ve ayrıntılı olarak karşılaştırılmıştır (Erol vd, 2014).

Anodizasyon süresinin TiO₂ nanotüplerin (NT) uzunluğu, morfolojisi ve fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Regonini and Clemens, 2015).

Wang vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, farklı kristalografik olarak yönlendirilmiş TiO₂ nanotüp dizileri (NTA), indiyum kalay oksit (ITO) camına serpilmiş ve Ti filminin üzerine anodizasyonu ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.



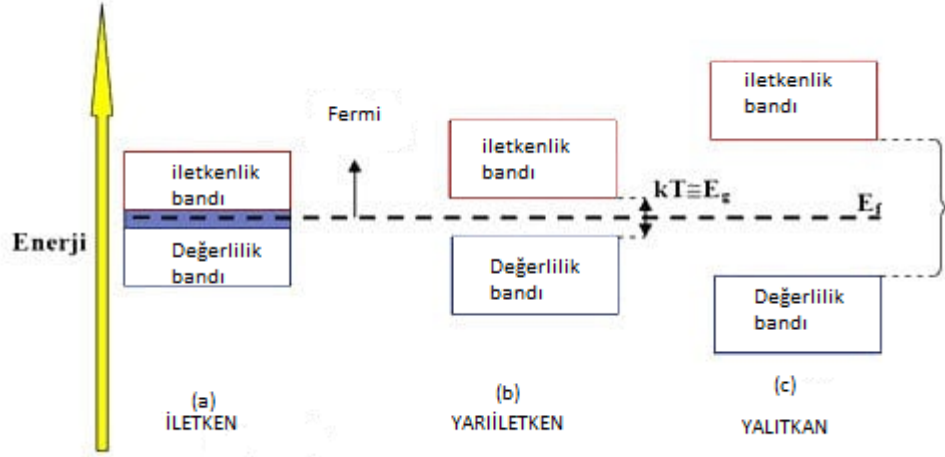
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

Maddenin hallerinden biri olan katı haldeki maddeler, genel olarak üç sınıfta incelenmektedir. Elektriksel iletkenlikleri dikkate alındığında, en yüksek olandan en düşük olana doğru sıralandığında, iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılmaktadır. İletken malzemelerin özdirençleri 10^{-6} ile 10^{-4} $\Omega.m$ arasında değişirken, yarıiletken malzemelerin özdirençleri 10^{-4} ile 10^{10} $\Omega.m$ ve yalıtkan malzemelerde bu aralık 10^{10} $\Omega.m$ ye eşit ya da daha büyük özdirenç değerlerine sahip olmaktadır.

Saf yarıiletkenler, örgü kusuru ve safsızlık içermeyen mükemmel yarıiletken malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Mutlak sıfırda saf yarıiletken malzemelerin kovalent bağlarında elektron eksikliği gözlenmemektedir ve serbest yük taşıyıcısı bulunmamaktadır. Valans bandı tam olarak elektronlarla doludur ve iletim bandında serbest halde elektron bulunmamaktadır. Fakat dışarıdan ısı enerjisi ile uyarıldığı zaman, ısı enerjisinin etkisiyle kovalent bağların birkaçında kopma meydana gelmektedir. Kopan elektronlar serbest hale geçer ve elektronların ayrıldığı yerlerde deşikler oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak, ısı enerjisinin etkisiyle elektron-deşik çifti meydana gelmektedir.

Yarıiletken malzemeler, iletken ve yalıtkan malzemelerin sahip olduğu optik ve elektriksel özelliklerine göre farklı özelliklere sahip olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. İletken malzemelerden farklı olarak yarıiletken malzemelerin iletkenlik özellikleri değişik yöntemlerle değişmektedir. Yabancı bir malzeme ile katkılamak ya da elektromanyetik ışığa maruz bırakmak bu yöntemlerden bir kaçıdır.



Şekil 2.1 İletken, yarıiletken ve yalıtkan enerji bant seviyeleri

Şekil 2.1’ de görüldüğü gibi, yarıiletken malzemelerde elektronlarla tamamen dolu olan düşük enerjili bölgeye, değerlilik bandı, tamamen boş ya da kısmen dolu olan yüksek enerjili bölgeye iletkenlik bandı adı verilmektedir. Değerlilik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bölgeye yasak bant aralığı denilmektedir. İletken bir malzemede, kısmen dolu olan değerlilik bandı boş bir iletkenlik bandı ile üst üste gelmektedir. Yasak bant aralığı küçük olduğu için, elektronun değerlilik bandından iletkenlik bandına çok az miktarda enerji alması yeterli olmaktadır.

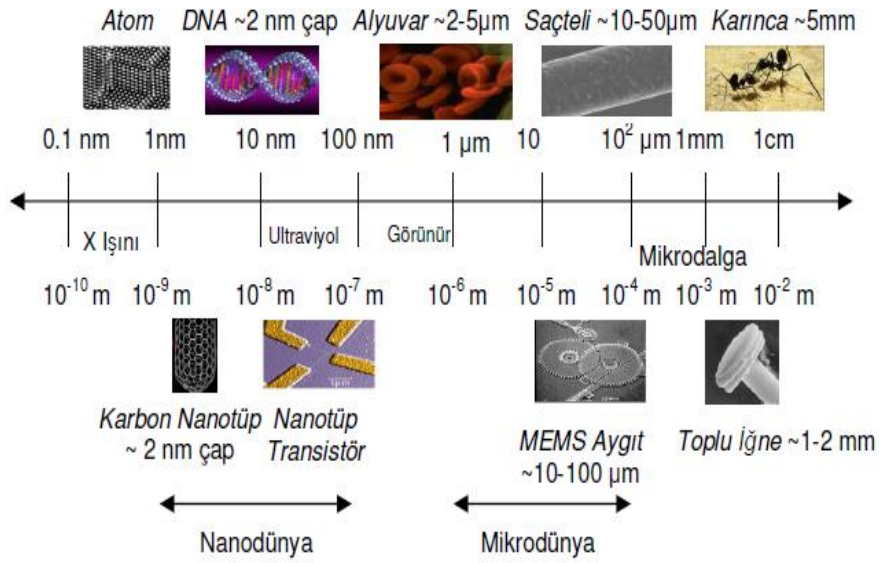
2.2. Nanoteknoloji ve Önemi

Nano bilimin amacı, nanometre ölçekteki malzemelerin analizlerini yapıp, bu boyuttaki malzemelerin ve sistemlerin fiziksel olarak özelliklerini saptamak ve bu fiziksel özelliklerini dikkate alarak nanometre ölçekte malzemeler elde edip, bu malzemelerin geliştirilmesini sağlamaktır.

Nano bir ölçek olarak kabul edilirse, nanoteknoloji bilimi de o ölçekte gelişmesini sağlayan teknolojiler anlamına gelmektedir. Nano bir ölçü derecesi olduğundan nanoteknolojinin malzeme üretiminden başlayarak, biyomedikal uygulamalar optik, elektronik, manyetik ve mekanik amaçlı işlemler gibi birçok disiplinler arası geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır.

Amerikan Fizik Topluluğunun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da, düzenlenmiş olan yıllık toplantıda yaptığı konuşmasında "Temelde yeterince boş yer var" konuşmasında, malzemelerin nano ölçek aralığındaki özelliklerinin, gelecekte bir çok alanda olanak sağlayacağını, bunu bir örenkle anlatırsak, Brittanica Ansiklopedisi'nin 24 tane bulunan cildinin hepsini bir kalem ucuna yazıp sığdırabileceğini ileri sürmüştür.

Nanometre ölçeklerde, atom ve moleküllerin bir araya getirilerek işlevli yapıların oluşturulması şekline nanoteknoloji denilmektedir.



Şekil 2.2 Farklı skaladaki maddelerin metre ölçeği temel alınarak kıyaslanması

Malzemenin parçacık boyutunun azalmasıyla yüzey alanının artması, nano boyuttaki malzemeler için dikkat çekici özelliklerinden birisidir. Nano yapıların özellikleri, inceliği ile ilgili olup artan çözünürlük ve atomik hareketlilik tane sınırları ile ilişkili hale gelmektedir.

Katıhal fiziğinden yararlanılarak, nanotel, nanotüp, nanoçubuk, nano parçacıklı film gibi malzemelerin elektronik özellikleri, enerji bantları ve kristal yapıları gibi özellikleri incelenebilmektedir.

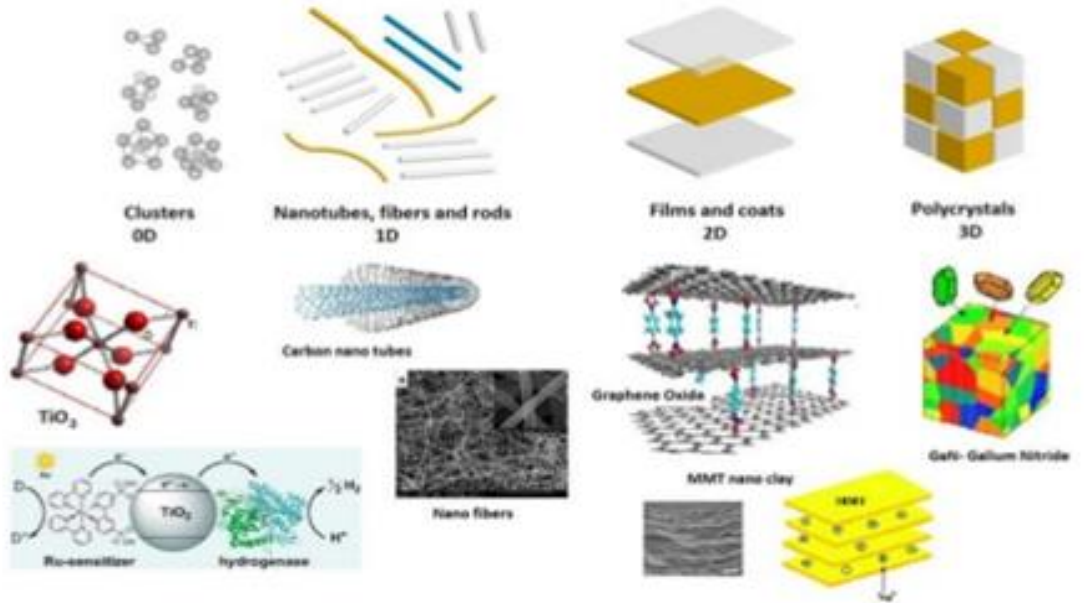
Aşağıdan yukarıya yaklaşımı yani küçükten büyüğe ifadesi, moleküler nanoteknolojiyi ifade etmektedir ve organik veya inorganik malzemeleri, maddenin temel yapıtaşları olan

atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade etmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı yani büyükden küçüğe ifadesi, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano malzemelerin üretimi ve imal edilmesi yöntemlerini ifade etmektedir.

En azından bir boyutta 100 nm' den daha küçük ölçeğe sahip olan malzeme

- 0-D: 3 boyutta nano ölçekli nano malzeme (çökelmiş parçacıklar, kolloidler, kuantum spotları, nanokristaller)
- 1-D: 2 boyutta nano ölçekli nano malzeme (nano tel, nano tüp)
- 2-D: 1 boyutta nano ölçekli nano malzeme (ince film ve yüzey kaplamaları)
- 3-D: Nanokompozitler



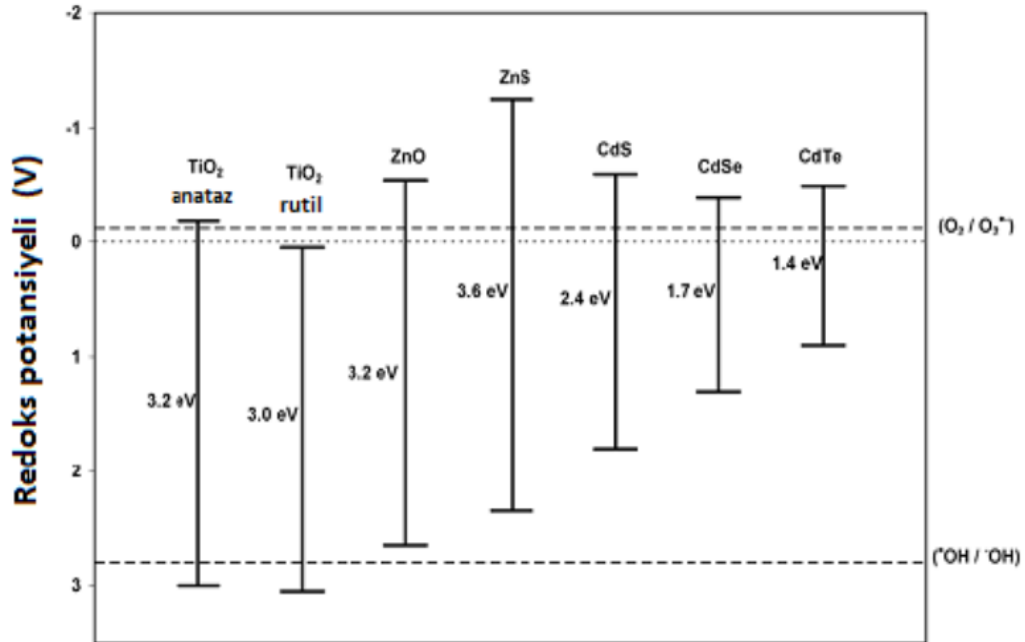
Şekil 2.3. Nano malzemelerin sınıflandırılması

Atomların yapısına dizilişlerine ve parçacık boyutuna bağlı olarak malzemelerin özellikleri değişiklik göstermektedir. Nano kompozit yapılar, malzemelerin nano yapıdaki malzemelerle katkılanması sonucunda elde edilmektedir.

2.3 Yarıiletken Titanyum dioksit (TiO₂) Nano Malzemeler

TiO₂ malzeme, ticari olarak yirminci yüzyılın başlarında üretilmeye başlanmış ve birçok alanda kullanılmaktadır. Fujishima ve Honda (1972) tarafından, suyun TiO₂ üzerinde morötesi ışık altında fotokatalitik parçalanması olayı keşfedilmiştir.

Geçiş metal oksit malzemesi olan Titanyum dioksit (TiO₂), foto katalitik, optoelektronik, sensör, güneş pili, hidrojen depolama gibi birçok alanla uygulaması olan bir nano malzemedir. TiO₂ nano malzemeler, nanotel, nanotüp, nano parçacıklı film vb. yapılar şeklinde elde edilmektedir. Sol-gel, sıçratma, hidrotermal, anodizasyon gibi birçok sentezleme yöntemi kullanılarak, nano yapılı malzemeler elde edilmektedir (Chen and Mao, 2007).



Şekil 2.4. Farklı yarıiletken malzemeler için değerlilik ve iletkenlik bant aralıkları konum yerleri ve eşik enerjisi değerleri

1D TiO_2 nanoyapıların sentezlenebilmek için sol-gel, hidro/solvotermal ve elektrokimyasal gibi metotlar literatürde sıklıkla kullanılmaktadır (Xia vd., 2003). Bunların içerisinde elektrokimyasal anodizasyon 1D TiO_2 nanotüpleri üretmek için en kolay ve ucuz metottur. Zwilling vd. (1999) tarafından ilk kez titanyum üzerine, kendiliğinden organize olmuş anodik oksitler, flor içeren elektrolit içerisinde elektrokimyasal yöntemle büyütülmüştür. Nanotüplerin boyları, çapları ve duvar kalınlıkları gibi morfolojik özellikler, elektrolit bileşenleri, gerilim, süre ve sıcaklık gibi anodizasyon parametreleri ile kontrol edilebilmektedir (Regonini vd., 2013). Bu kontrol edilebilir fiziksel ve yüzey özelliklerine sahip 1D TiO_2 nanotüpler, güneş pilleri (Wang vd., 2016; Zhang vd., 2013), enerji depolama (Reddy vd., 2013), fotokataliz (Yang vd., 2014), sensörler (Nisar vd., 2013) ve tıp (Li vd., 2011) gibi uygulamalarda olağanüstü bir performans ve kullanılabilirlik göstermişlerdir.

TiO_2 , periyodik tabloda IV. Grup elementi titanyum elementi ile VI. Grup oksijen elementinin bağ yapmasıyla oluşan yarıiletken bir malzemedir. Anataz, rutil ve brokit fazları olmak üzere TiO_2 malzemeler doğada üç farklı fazda bulunmaktadır. Anataz ve rutil fazları tetragonal yapıda, brokit fazı ise ortorombik yapıdadır. Anataz ve brokit yarı kararlı halde, rutil fazı ise kararlı haldedir. Titanyumun farklı elektrolitler içerisinde anot olarak uygulanması (anodizasyon) yolu ile yüzeylerinde kalın oksit katmanları ile bir yüzey işlemi oluşturulmaktadır. Nano gözenekli bir anodik oksit yapısının titanyum yüzeyi üzerinde oluşturulması, bu malzemenin birçok nanoteknolojik alanda yeni uygulama alanlarına sahip olması demektir.

TiO_2 'nin anataz yapısı rutil yapıya göre daha yüksek foto katalitik aktiviteye sahiptir. Anataz TiO_2 'nin iletkenlik bant seviyesinin redoks potansiyeli rutil TiO_2 'den daha negatif olmasının da bu durumda etkisi olmaktadır. Rutil TiO_2 'nin iletkenlik bant elektronları O_2 'yi süper oksit radikallerine ($O_2 \cdot^-$) indirgeyemezken anataz TiO_2 'nin iletkenlik bant elektronları indirgeyebilir. Rutildeki bu durum, daha yüksek derecede elektron-boşluk çiftinin birleşmesiyle sonuçlanır (Demeestere vd., 2007).

TiO_2 malzemenin anataz fazı için bant boşluk enerjisi (band gap) 3,2 eV ve rutil fazı için ise için 3,0 eV değerinde olup, ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. 413 nm'ye karşılık gelen rutil kristal fazının, görünür olan bölgede fotokatalitik olarak etkinlik göstermesi bir üstünlük gibi görünse de, kristal

yapıdaki bozuklukların anataz fazda olan TiO_2 ile kıyaslanamayacak kadar fazla olmasından dolayı, iletkenlik bandında uyarılan elektronun kalma süresinin kısa olmasından dolayı, etkin bir fotokatalizör malzeme olarak kullanılamamasına sebep olmaktadır. Anataz fazındaki TiO_2 malzemenin iletkenlik bant elektronlarının rutil fazdaki TiO_2 ' den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelmektedir. Rutil kristal yapısındaki bozukluk, buradaki en önemli etkidir. Bu bozukluklar nedeniyle, rutil fazın yüzeyde adsorbe olma miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır. Fotokatalitik aktivitenin iyi olması kristal yapının düzenli olmasına bağlıdır.




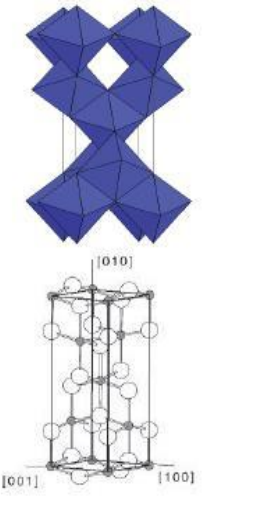
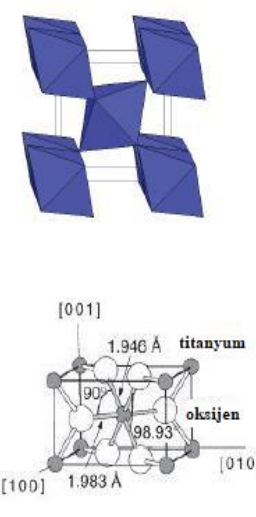
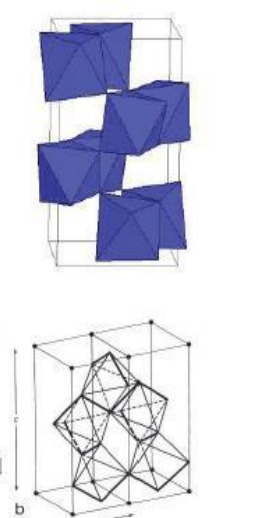
Titanyum dioksit anataz formu, kararlı, kolaylıkla elde edilmesi ve oksidasyon prosesleri için aktif fotokatalist olarak olmasıdır (Lewis and Rosenbluth, 1989).

Tablo 2.1. TiO_2 malzemenin kristal özellikleri (Eden, 2019).

TiO₂	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri	a = 4,584 Å b = 4,584 Å c = 2,953 Å	a = 3,782 Å b = 3,782 Å c = 9,502 Å	a = 9,166 Å b = 5,436 Å c = 5,135 Å
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül	31,2160 Å ³	34,061 Å ³	32,172 Å ³
Yoğunluk	4,13 g/cm ³	3,79 g/cm ³	3,99 g/cm ³
Enerji Boşluğu	3,0 eV	3,2 eV	

Her T^{+4} iyonunun altı tane O^{-2} iyon oktahedronuyla çevrelenmesiyle TiO_2 malzemenin anataz ve rutil yapıları meydana gelmiştir. Bu kristal yapılar, TiO_6 oktahedral zincirleri şeklinde tanımlanmış, oktahedral zincirlerin şekline ve her bir oktahedralin distorsiyonuna bağlı olarak değişik özellikler taşımaktadır. Anataz yapıda oktahedronlar, rutil yapıya göre daha çok distorsiyona maruz kalmıştır. Anataz yapısında, rutil faza göre Ti-Ti mesafesi daha uzun, Ti-O mesafesi daha kısa olmaktadır. Her bir oktahedron, rutil yapıda on tane komşu oktahedron ile bağlantılıdır. Anataz yapısında da ise, bu olay her bir oktahedronun sekiz komşusu bulunmaktadır. Farklılıklar nedeniyle, anataz ve rutil

fazlar arasında elektronik bant yapıları farklılık göstermektedir (Baylan, 2011; Eden, 2019).

Kristal Tip	Anataz	Rutil	Brokit
Fotoğraf			
Kristal yapı			

Şekil 2.5. TiO₂'nin farklı kristal fazlarının gerçek görüntüleri ve kristal yapıları

TiO₂ malzemenin yüksek sıcaklıklarda rutil fazı daha karardır fakat anataz ve brokit fazı nanoboyutlarda daha yaygındır. Anataz-brokit-rutil, brokit-anataz-rutil, anataz-rutil ve brokit-rutil dönüşümleri, sıcaklık uygulamasıyla birlikte oluşmaktadır. Anataz faz halinden rutil faz haline dönüşümleri partikül boyutu artmaktadır (Baylan, 2011; Eden, 2019). Reaktif bir metal olmasından dolayı titanyum malzemeler, oda sıcaklığında bile yüzeyinde oksit film tabakası oluşturur. Metal malzemeyi, birkaç nanometre kalınlığında olan bu oksit film tabakası, yüzeyde oluşacak reaksiyonlara karşı korumaktadır (Komotori vd., 2001).

2.4. Anodizasyon Yöntemi

Anodizasyon yöntemi, muntazam nanoyapılar oluşturmak için en basit ve en ucuz yöntemdir ve doğru koşullar altında son derece düzgün yapıda boşluklu yapılar elde

edilebilmektedir. Metal bir malzeme yüzeyinde koruyucu ya da dekoratif oksit film oluşturma işlemi olan bu yöntem, elektrolitik bir prosestir. Anodizasyon yöntemi, metal bir malzemenin yüzeyinde meydana getirilen oksit tabakasının hem kalınlığını hem de yoğunluğunu arttırmaktadır.

Nanotüp ya da nanoporoz gibi bir yapı oluşturulması istenen örnek, asidik halde olan bir elektrolit içerisine daldırılmış ve kontrollü olarak oksitlenmeye bırakılmalıdır (Yang vd., 2010).

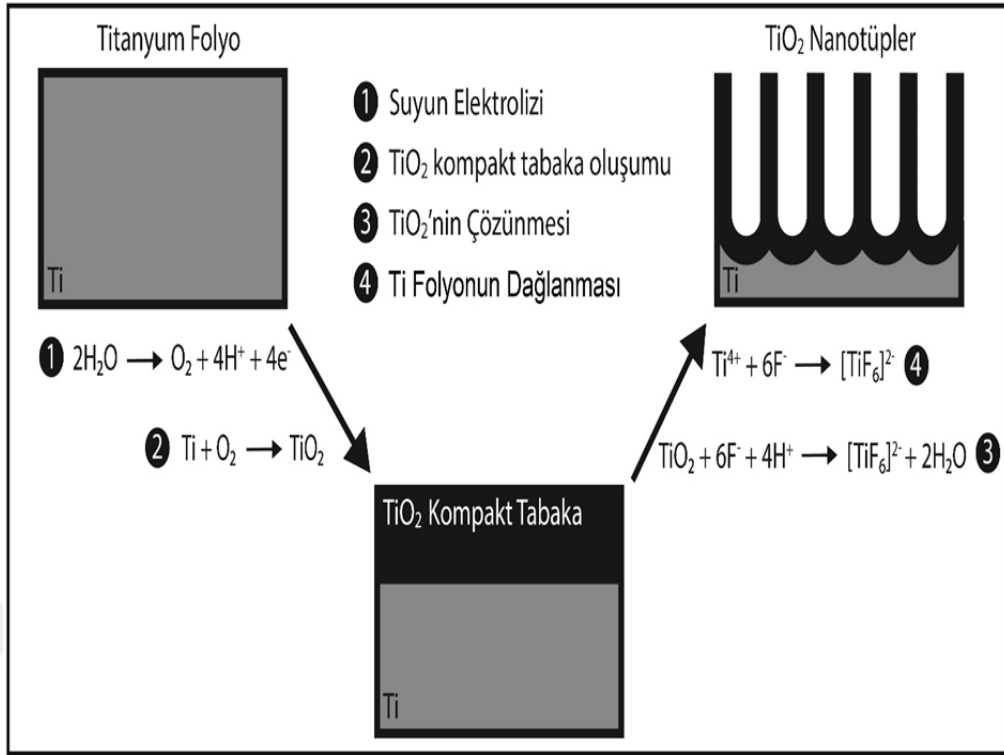
Metal yüzeyinde yoğun (kompakt) oksit tabakalarının büyümesi ve nanotüplerin oluşumu, en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu ve oluşan oksitin florür kompleksleri halinde kimyasal olarak çözünmesi (reaksiyon 2.6) arasındaki eş zamanlı rekabete dayanır (Macak, 2007).

2.4.1 Anodizasyon yöntemi ile TiO₂ nanotüp dizileri oluşumu

Anodizasyon yöntemi neticesinde elde edilen TiO₂ nanotüp yapısı sıkı, çok düzenli ve bağlantı noktaları sürekli haldedir. Bu özelliği ile kısa difüzyon mesafesine sahip olmaktadır. Nanotüplerin yüzey alanları çok geniştir ve bunun sebebi de tüp çapları ve tüp derinliklerinden kaynaklanmaktadır. Elektron transferi çok hızlı gerçekleşmekte ve minimum saçılma olmaktadır (Mor vd.,2006; Seçkin, 2010; Eden, 2019).

TiO₂ nanotüplerin elde edilmesi için anot elektrot olarak Ti folyo katot elektrot olarak da Pt (%99,9 saflık, Sigma Aldrich) çözelti içerisinde 30 V gerilim altında 3 saat boyunca işlem gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon işlemi bittiğinde, TiO₂ nanotüplerin üzerinde kalan kalıntıları temizlemek için ultrasonik banyo cihazında 1 dakika boyunca numuneler CH₄O (metanol) ile temizlenmiştir. Daha sonra azot gazı ile kurutulmuş, petri kaplarında parafilmle kapatılmıştır.

TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizmaları şekil 2.5 de gösterilmiştir.

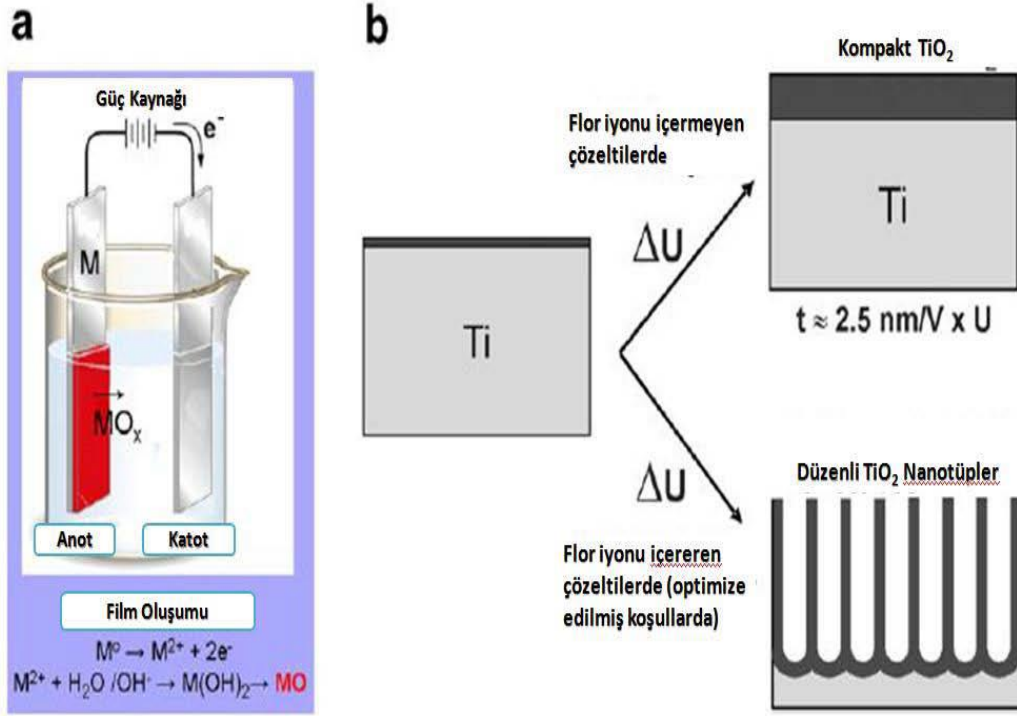


Şekil 2.6. TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması (Çırak,2007)

TiO₂ nanotüp dizilerinin (TNA) oluşum mekanizmasındaki gerçekleşen olayları maddeler şeklinde özetlersek;

- 1. Adımda: Suyun elektrolizi olayı gerçekleşmektedir.
- 2. Adımda: TiO₂ kompakt tabaka oluşumu meydana gelmektedir.
- 3. Adımda: TiO₂ tabakasının çözünmesi olayı gerçekleşmektedir.
- 4. Adımda: Ti'nin folyodan koparılması olayı meydana gelmektedir.

Şekilde TNA'ların oluşum mekanizması ve adımları maddeler halinde özetlenmiş ve gösterilmiştir. Oluşan TiO₂ yapılar amorf yapıdadır. Numunelerin 1 saat boyunca 450 °C sıcaklıkta kül fırınında tavllanması ile anataz formunda TiO₂ nanotüp dizileri elde edilmiştir.



Şekil 2.7. a) Anodizasyon deneyinin şematik gösterimi b) Flor iyonu ile hazırlanmış ve flor iyonu ile hazırlanmamış elektrolitlerde anodizasyon işlemi sonucunda meydana gelen yapı (Seçkin, 2010)

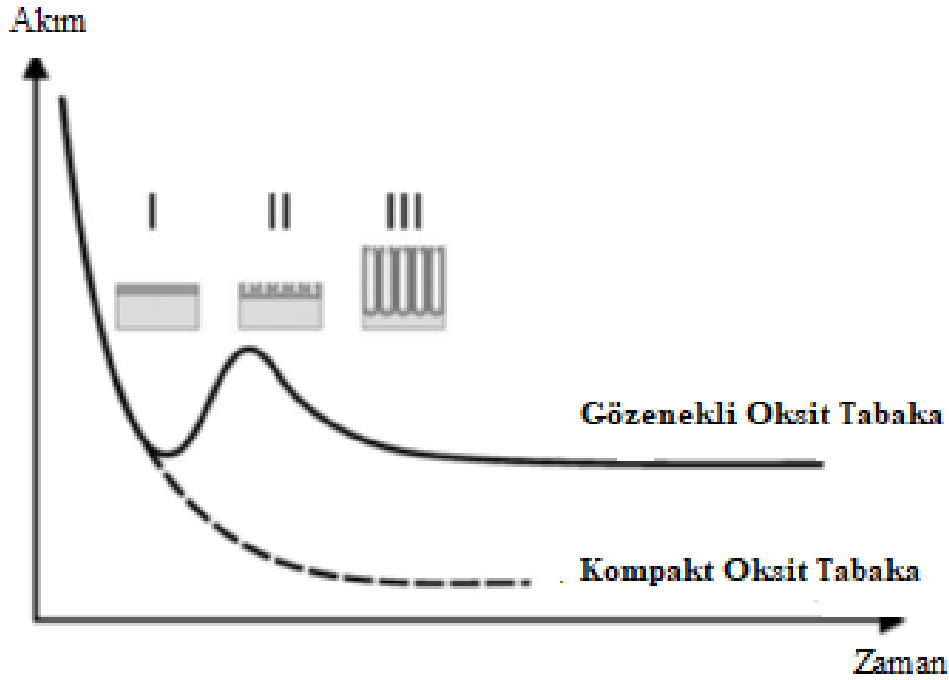
Titanyum folyo yüzeyinde meydana gelen anodizasyon işlemi esnasında oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (Macak vd., 2007; Seçkin, 2010; Sarıca, 2016).



Yukarıdaki şekilde, florür iyonu eklenen ve eklenmeyen çözeltilerle yapılan anodizasyon işleminde; florür eklenmeyen elektrolit içinde yapılan anodizasyon işlemi sonucunda metal yüzeyinde yoğun bir oksit tabakası gözlenmektedir. Bu esnada metal, O^{2-} ve OH^- iyonları ile etkileşmekte ve yüzeyde oksit film meydana gelmektedir. Elektrolitlere florür iyonu eklendiğinde ise, oluşan oksit tabakası ile florür iyonları reaksiyona girmekte ve TiF_6^{2-} yapısı meydana getirmektedir. Küçük iyon yarıçapları sonucunda büyüyen TiO_2 kafeslerine TiF_6^{2-} yapıları girmekte ve oksit içerisine taşınıp, oksit tabakasının çözünmesini sağlamaktadırlar. İlk olarak, metal yüzey üzerinde pasif bir oksit film oluşmakta ve bu film metalin hızlı çözünmesine mâni olmaktadır. Oksit tabakası oluşum

hızı, çözünme hızından büyük olmasının sebebi budur ve bu tip elektrolitler kullanılmalıdır (Macak vd., 2007; Baylan, 2011; Eden, 2019).

Şekil 2.16' de gösterilen grafikte, florür iyonu içeren elektrolitlerde meydana gelen anodik oksidasyonun akım yoğunluğu-zaman eğrileri farklılık göstermektedir. “Denk. 2.1” deki reaksiyonda, belli bir değerden sonra logaritmik bir düşüşün olduğu görülmekte ve yoğun oksit tabaka oluşumu gözlenmektedir. Akımda, kısa bir süre sonra tekrar bir yükseliş gözlenmekte ve o anda “Denk. 2. 2” deki reaksiyon meydana gelmektedir. Burada kimyasal çözünme olayı başlamakta ve yüzey üzerinde rastgele dağılmış gözenekler oluşmaktadır. Akım değerinin artmasının nedeni, gözeneklerin oluşarak, aktif yüzey alanının arttırmış olmasıdır. Akımda bir dengelenme görülmekte ve dengelenmiş akımla birlikte gözenekler büyümeye başlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda, düzenli nanotüp dizileri meydana gelmektedir. Reaksiyonlar esnasında kimyasal bir çözünme gözlenmektedir. Büyüme hızının kimyasal çözünmeden daha yüksek olması, nano tüplerin büyüebilmesi için gerekmektedir (Macak vd., 2007; Seçkin, 2010; Eden 2019).



Şekil 2. 8. TiO₂ nanotüp dizilerinin zamana bağlı akım grafiği (Arslan, 2013)

2.4.2 Anodizasyonu etkileyen parametreler

Anodizasyon işlemi esnasında etkili olan en önemli parametrelerden biri elektrolit bileşenleri ve bileşimleridir. Ek olarak, anodizasyon süresi, uygulanan potansiyel, sıcaklık ve pH'ın anodizasyon üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır.

2.4.2.1 Gerilimin etkisi

Nanotüpün çapını kontrol eden önemli bir faktör anodizasyonun gerilimidir. Uygulanan voltajla tüpün çapı kontrol edilebilmektedir. Nanotüp uzunluğu süreye ve gerilime bağlıdır. Gerilim, elektrik alan etkisiyle tüp çapını arttırmaktadır.

2.4.2.2. Elektrolit tipinin etkisi

Anodizasyonda elektrolit türlerinden biri olan HF esaslı elektrolitlerde asidik elektrolit olduğundan, anodizasyon işlemi çok hızlı sürede meydana gelmekte, bundan dolayı nanotüplerin tepesinde kimyasal çözünmenin hızlanmasından dolayı sınırlı tüp uzunluğuna erişilebilmektedir (Paulose., vd, 2006).

2.4.2.3 Sıcaklığın etkisi

Anodizasyon işleminde sıcaklığın nanotüp morfolojisine etkisi önemli bir ölçektir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte anodizasyon işlemindeki kimyasal çözünme hızı artacağından TiO₂ nanotüplerin oluşumu hızlanmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada Ti folyo üzerine anodizasyon yöntemi ile TiO₂ nanotüp dizileri (TNA) büyütülmesi amaçlanmıştır. Ti folyolar belirli gerilim ve süre zarfında farklı su katkıları içeren elektrolitler kullanılarak anodizasyon işlemine tabi tutulmuş, TiO₂ nanotüp dizileri oluşturulmuş ve tavlama işlemi sonucunda anataz forma sahip TiO₂ nanotüp dizileri elde edilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra farklı su konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan TiO₂ nanotüplerin elektro-fotokatalitik aktiviteleri, Rodamin B boyar maddesinin parçalanması üzerinden belirlenmiştir. Ayrıca, büyütülen TNA'ların elektrokimyasal empedans spektrumları incelenmiştir.

3.1. Numunelerin Hazırlaması

Anodizasyon işleminde gerekli olan titanyum folyolar (0,25 kalınlık, %99,7 saflık, Sigma Aldrich) 1,3x2,5 cm. boyutlarında kesilmiştir ve sırasıyla aseton, 2-propanol ve deiyonize su kullanılarak ultrasonik banyo cihazında 30'ar dakika süresince ile temizlenmiştir. Temizleme işleminde için Merck markalı CH₃COCH₃ (Aseton) ve CH₃CH(OH)CH₃ (2-propanol) cihazı kullanılmıştır. Temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo cihazı Şekil 3. 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. Deney malzemelerin temizlenmesi için kullanılan ultrasonik banyo

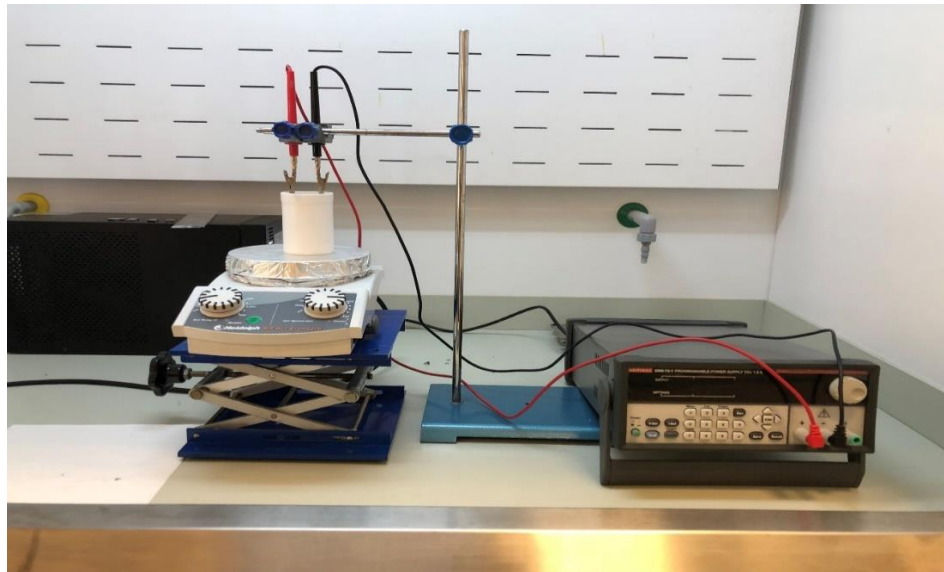
Titanyum folyolar, temizleme işlemi sonrası azot gazı kullanılarak kurutulmuş ve anodizasyon işlemi için hazır hale getirilmiştir.

3.2. Çözeltinin Hazırlanması

Anodizasyon işlemi için gerekli olan etilen glikol, NH_4F ve farklı oranlarda deiyonize su içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltileri, kütlece %0, %10, %30 ve %50 su, her çözeltide sabit kütlece %0,4 NH_4F (%98 saflıkta Sigma Aldrich) ve etilen glikol (%99,8 saflıkta, Sigma Aldrich) içermektedir. Hazırlanan çözelti teflon kaba konulup, manyetik karıştırıcıda hızı 500 rpm de 25 dakika karıştırılmıştır.

3.3. Anodizasyon İşlemi

İlk olarak, her bir farklı su katkısı için hazırlanan elektrolit çözeltiler teflon behere doldurulup, çalışma elektrotu olan titanyum folyo ve karşıt elektrot olan Pt ağ (%99,9 saflık, Sigma Aldrich) bu elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca 30 V gerilim altında anodizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon süresince manyetik karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Anodizasyon işlemi sonrasında, TiO_2 nanotüp dizileri, ultrasonik banyoda, üzerindeki kalıntıları ortadan kaldırmak için 2 dk metanol ile temizlenmiş ve azot gazı ile kurutulmuştur. Anodizasyon düzeneği Şekil 3.2'de görülmektedir.

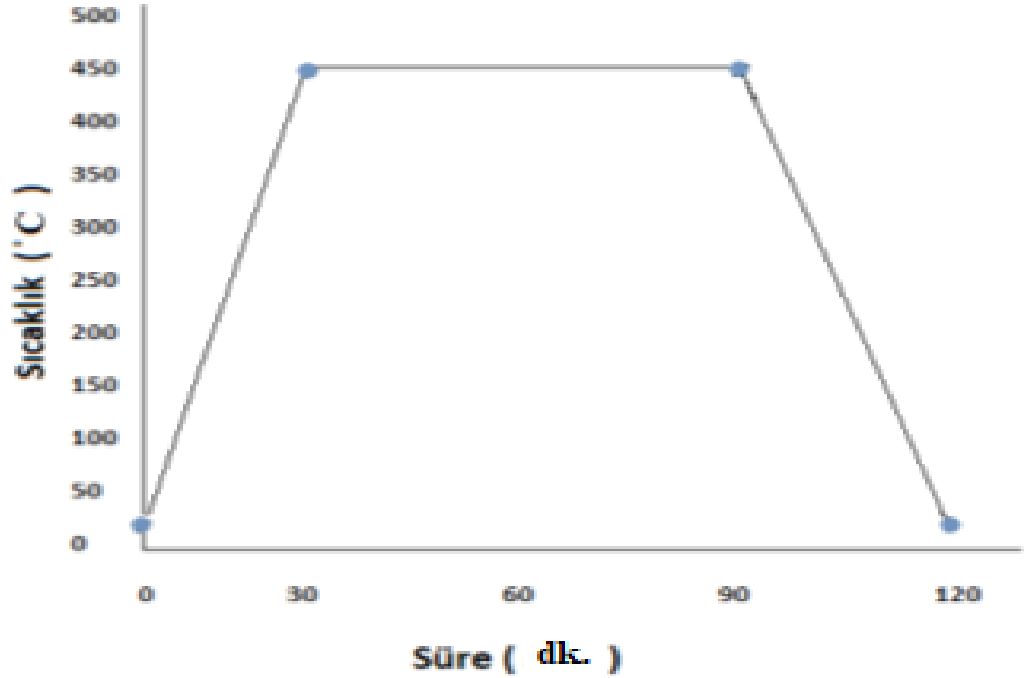


Şekil 3. 2. Anodizasyon düzeneği



Şekil 3. 3. TND'lerin tavllanması için kül fırını

Amorf yapıda elde ettiğimiz TND'lerin 1 saat boyunca 450°C 'de anataz fazına geçmeleri için Şekil 3.3' de gösterilen kül fırınında tavlannmıştır.

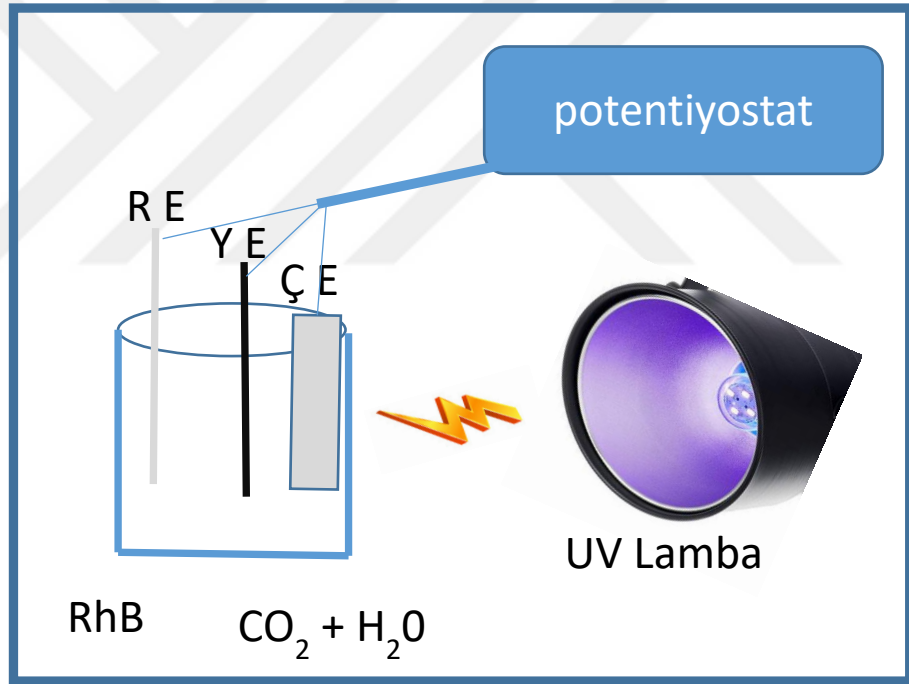


Şekil 3. 4. TND'lerin tavlama aşamasındaki sıcaklığın zamana bağlı değişimi (Çırak, 2016)

Şekil 3.4' de numuneler tavlama işlemi sırasında sıcaklığın süreye göre değişimi görülmektedir. İlk 30 dakika süresince 450 °C' ye kadar ısıtılmış, 450 °C' de bir saat bekletilmiş ve daha sonra 30 dakika süresince soğumaya bırakılmıştır.

3.4. Foto- Elektrokataliz İşlemi İçin Deney Düzeneginin Hazırlanması

Foto-elektrokataliz denemeleri model boya olarak kabul edilen rodamin B boya maddesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve kullanılan deney düzenegi Şekil 3.5'da verilmiştir. Tipik bir deney düzeneginde ışık kaynağı olarak 100 W gücünde 365 nm dalga boyunda ışıma yapan UV lamba kullanılmıştır. Elektrokimyasal potansiyel ise Gamry 1000 cihazı ve geleneksel üçlü elektrot sistemi yardımıyla uygulanmıştır.



Şekil 3.5. Foto-elektrokataliz deney düzenegi şematik gösterimi

Deney düzenegi kurulurken, farklı su yüzdeleri ile hazırlanmış nanotüp sıralar potansiyostat'ın çalışma elektrodu ucuna bağlanmış ve platin ve gümüş/gümüş klorür elektrotları sırasıyla, yardımcı ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Daha sonra ışık kaynağı çalışma elektroduna hizalanarak çalışma elektrodunun yüzeyi UV lamba ile tam olarak aydınlatılmıştır. Elektrot yüzeyinde hidroksil ve süperoksit radikallerinin oluşması

için çalışma elektroduna 0,2 V uygulanmış ve oluşan radikalik türlerin çözeltideki tüm rodamin B molekülleriyle etkileşebilmesi için çözelti 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların foto-elektrokatalitik etkinliği Rodamin B boyasının 575 nm’deki absorbansı UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Her denemeden önce örnek alınarak başlangıç absorbansı kaydedilmiş ve daha sonra bu değerlerdeki zamanla azalma takip edilmiştir. Şekil 3.6 ve 3.7’de sırası ile foto-elektrokataliz deney düzeneği ve absorbans ölçümlerinde kullanılan UV-Vis spektrofotometresi görülmektedir.



Şekil 3.6. Foto-elektrokataliz deney düzeneği



Şekil 3.7. UV-vis fotospektrometresi.

3.5.Karakterizasyon

3.5.1. X-ışını difraktometresi analizi

Şekil 3.8' de gösterilen, Cu-K α radyasyonu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, 45 mV ve 40 mA) kullanılarak $2\theta=10^\circ-90^\circ$ açıları arasında X-Ray difraktometresiyle (XRD) (PANanalytical, Empyrean) ile elde edilen TiO₂ nanotüp dizilerinin faz analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.8. XRD spektrometresi

3.4.2.Taramalı elektron mikroskobu analizi

Farklı su konsantrasyonlarında elde edilen TiO₂ nanotüp dizilerinin, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FESEM, FEI Quanta 450) kullanılarak yüzey morfolojisi analizi şekil 3.9' da gösterilen cihaz ile yapılmıştır.

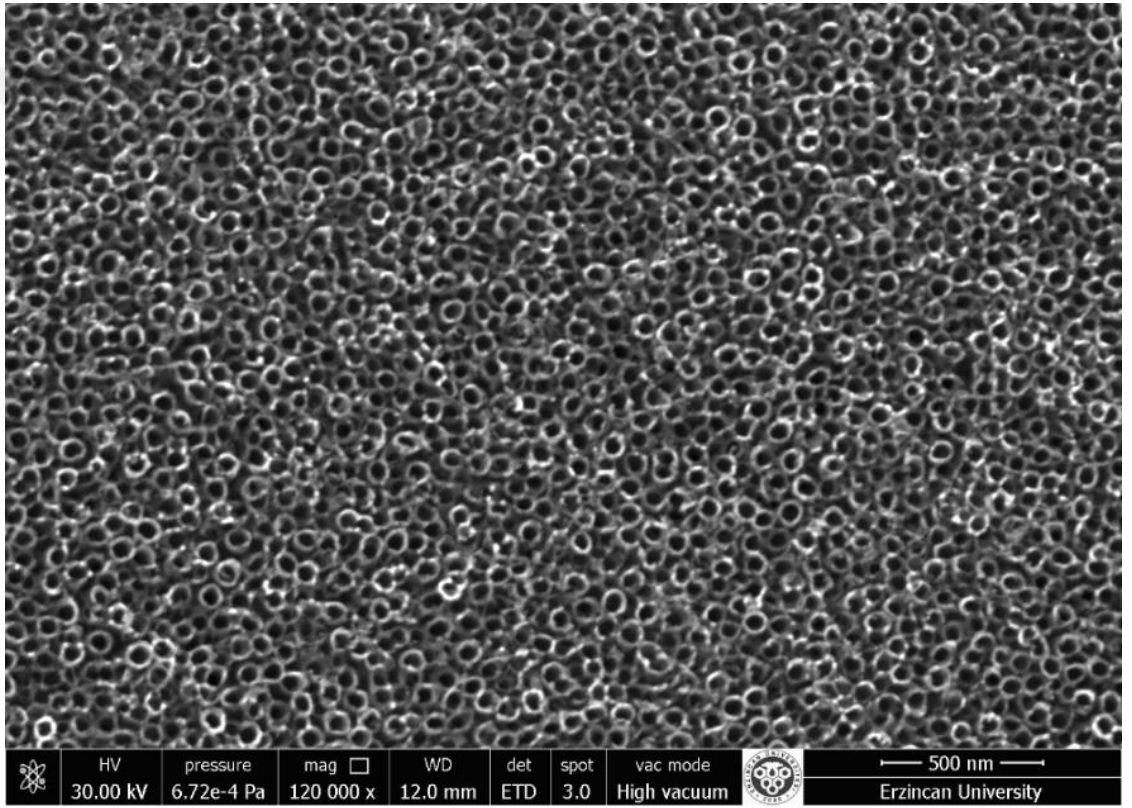


Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

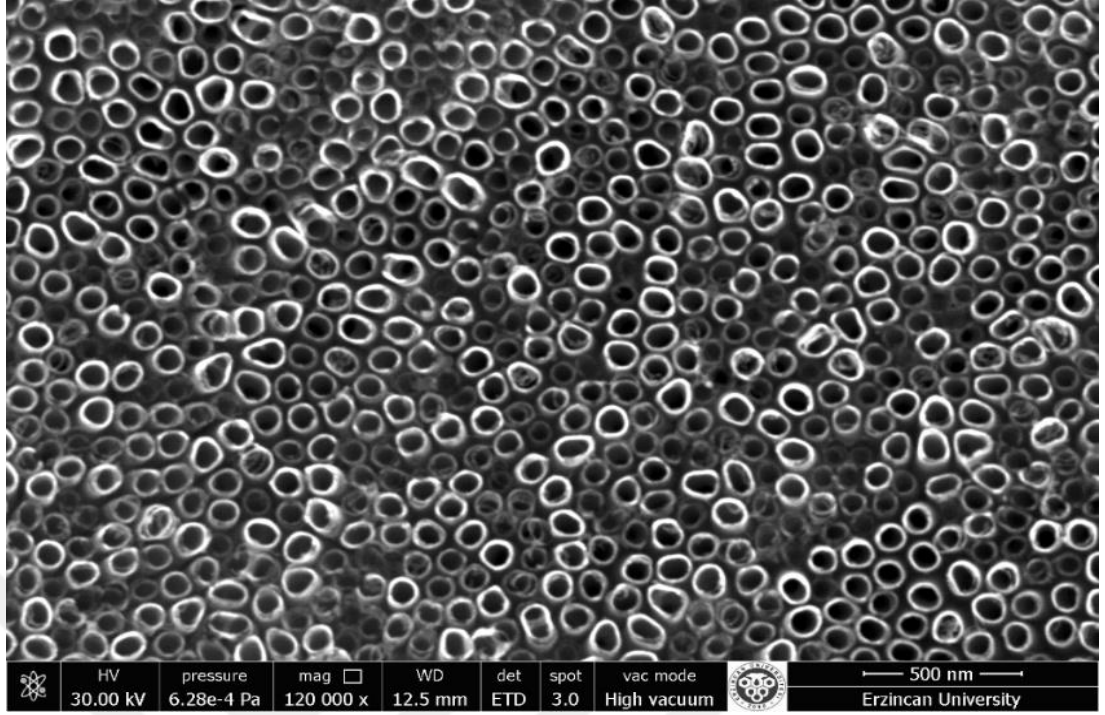
4.1. TiO₂ Nanotüplerin Yüzey Morfolojileri

Şekil 4.1 'de kütlece %0 su katkılı elektrolit kullanılarak elde edilen nanotüp dizileri şekilde gösterilmektedir. Çözelti içerisinde su eklenmemiş olsa da, NH₄F ve etilen glikol'ün safsızlıklarından kaynaklanan su içermesinden dolayı bir miktar nanotüp oluşumu gözlenmiştir. Nanotüp formu şekilde belirgin olsa da oluşan nanotüplerin morfolojisinin düzenli olmadığı şekilde görünmektedir.

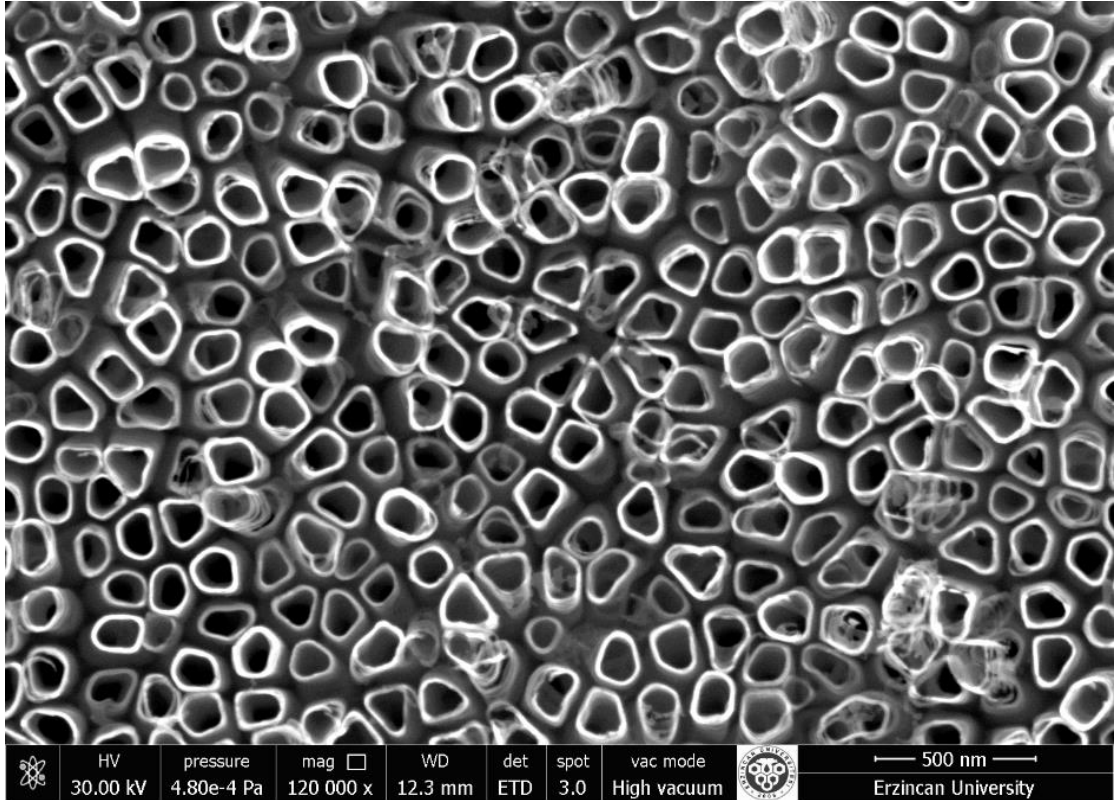


Şekil 4.1. %0 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü

Şekil 4.2' de %10 su katkısı ile hazırlanan TiO₂ nanotüp dizilerinin düzenli bir şekilde oluştuğu görülmektedir. %10 su katkısı ile elde edilen nanotüp dizilerinin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

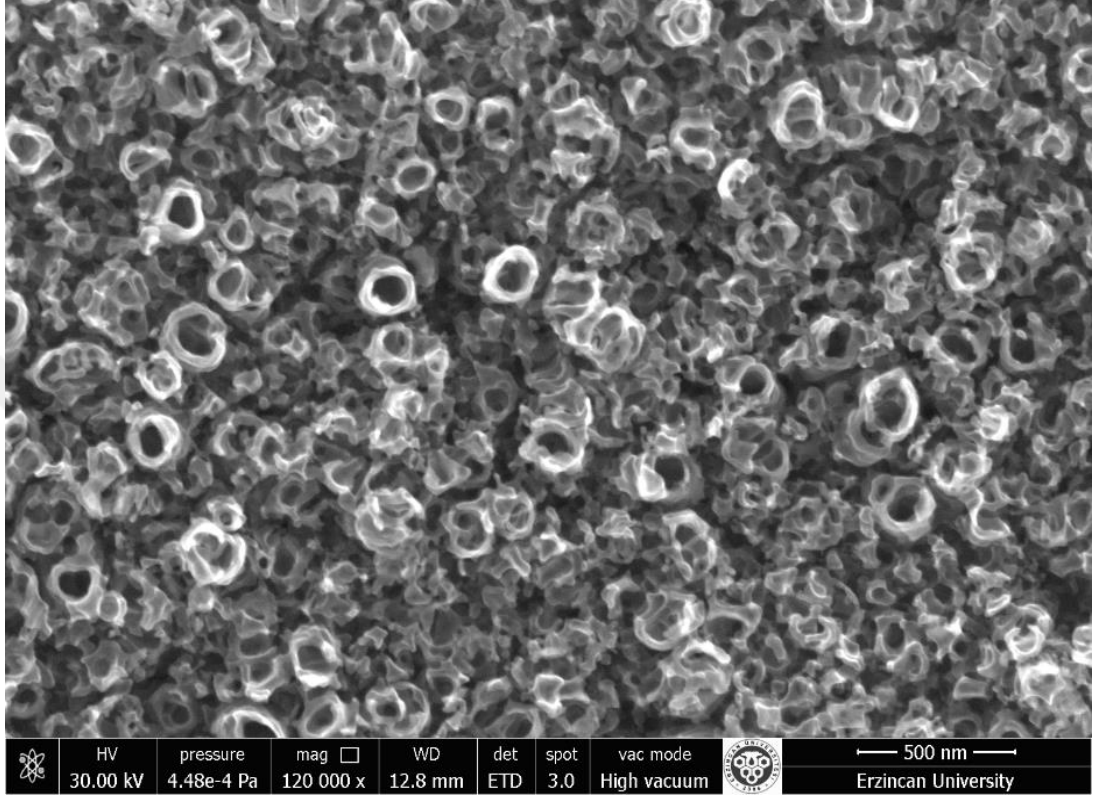


Şekil 4.2. %10 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü



Şekil 4.3. %30 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü

Şekil 4.3’ deki SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, su katkısının %30 çıkarılmasıyla elde edilen nanotüp dizilerinin morfolojisinde bozulmaya meydana geldiği görülmektedir. Nanotüplerin yüzeyinde kırılmalar olduğu şekilde gözlenmektedir.



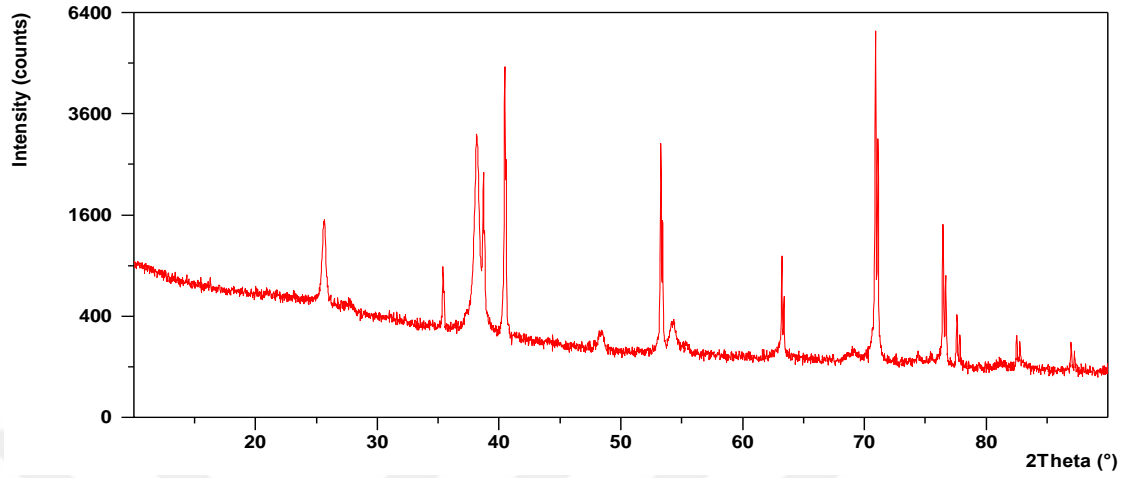
Şekil 4.4. %50 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü

Şekil 4.4’ de %50 su katkısı ilave edilerek elde edilen nanotüp dizilerinde TiO₂ kompakt tabakanın ve kimyasal çözünme çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu yüzden, nanotüp formunun neredeyse tamamen bozulduğu, yüzeyde TiO₂ nanoyapıların olduğu gözlenmektedir.

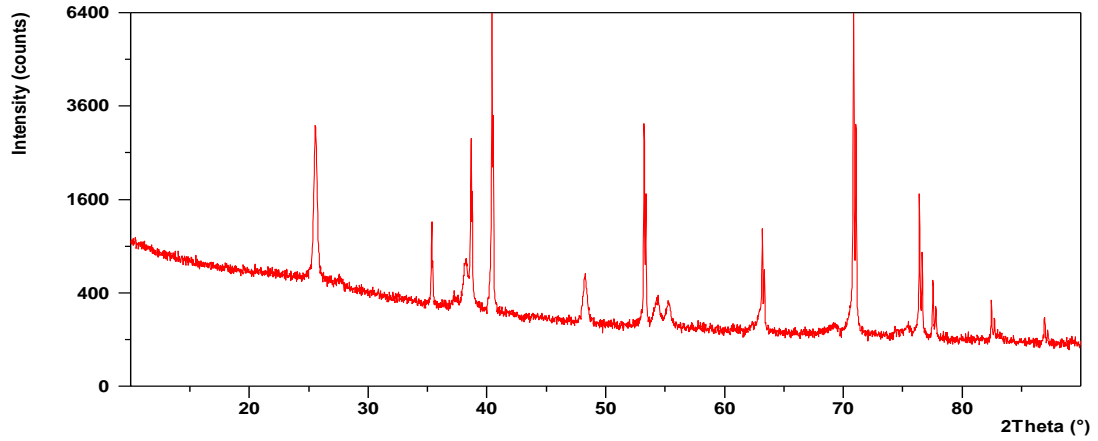
4.2. TiO₂ Nanotüplerin XRD Karakterizasyonu

Kütlece %0, 10, 30, ve 50 su katkılı elektrolit kullanılarak elde edilen TND’lerin XRD spektrumları sırası ile Şekil 4.5, 4.6, 4.7, ve 4.8’de verilmiştir. Tüm spektrumlarda, TiO₂ nanotüplerde, 25.3°, 37.9°, 48.1°, 54.1°, 55.2° ve 63.5° (2θ) deki difraksiyonlar anataz TiO₂’nin sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS No. 21-1272). Atanmamış diğer difraksiyon pikleri Titanyum folyo

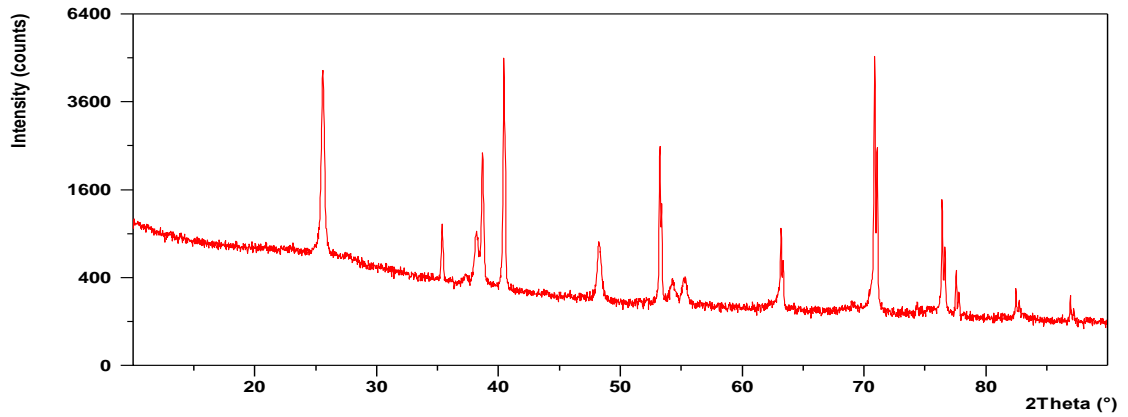
altlıktan kaynaklanmaktadır. XRD spektrumlarına bakıldığında TiO_2 nanotüplerin karakteristik (101) anataz pikinin su katkısı arttıkça şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.



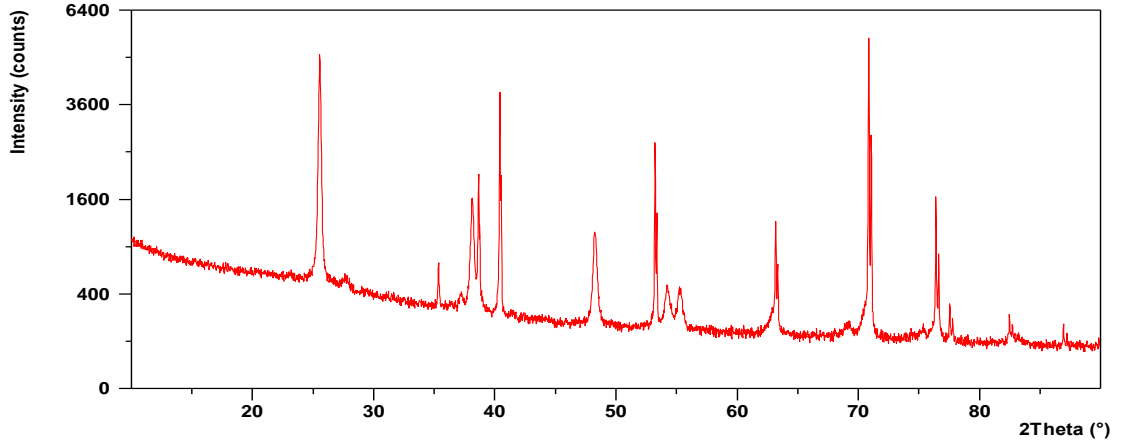
Şekil 4.5. %0 su katkısı ile büyütülen TiO_2 nanotüp dizilerinin XRD spektrumları.



Şekil 4.6. %10 su katkısı ile büyütülen TiO_2 nanotüp dizilerinin XRD spektrumları.

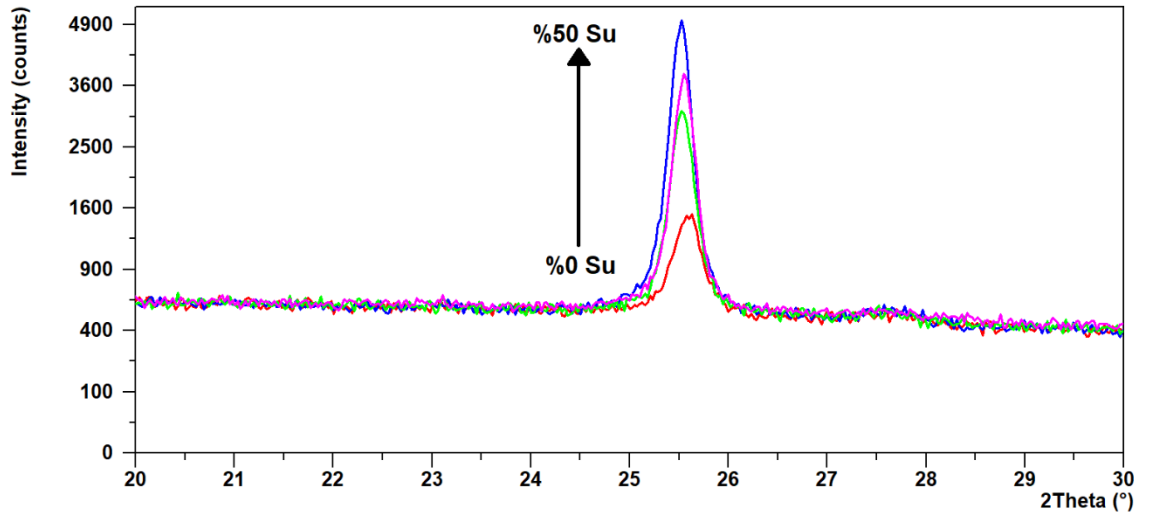


Şekil 4.7. %30 su katkısı ile büyütülen TiO_2 nanotüp dizilerinin XRD spektrumları.



Şekil 4.8. %50 su katkısı ile büyütülen TiO₂ nanotüp dizilerinin XRD spektrumları.

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, karakteristik anataz (101) pik şiddetinin, elektrolite eklenen su katkısı ile arttığı açık bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu durum %50 su katkısı ile elde edilen TND’lerin daha iyi kristal yapıya sahip olduğunun göstergesidir. SEM görüntülerin tersine %50 su katkılı TND’lerin yüzey morfolojisinin bozulmasına rağmen, (101) pik şiddetinin artması; ortamdaki su katkısı, daha fazla TiO₂ oluşumuna sebep olmasından kaynaklanabilir.

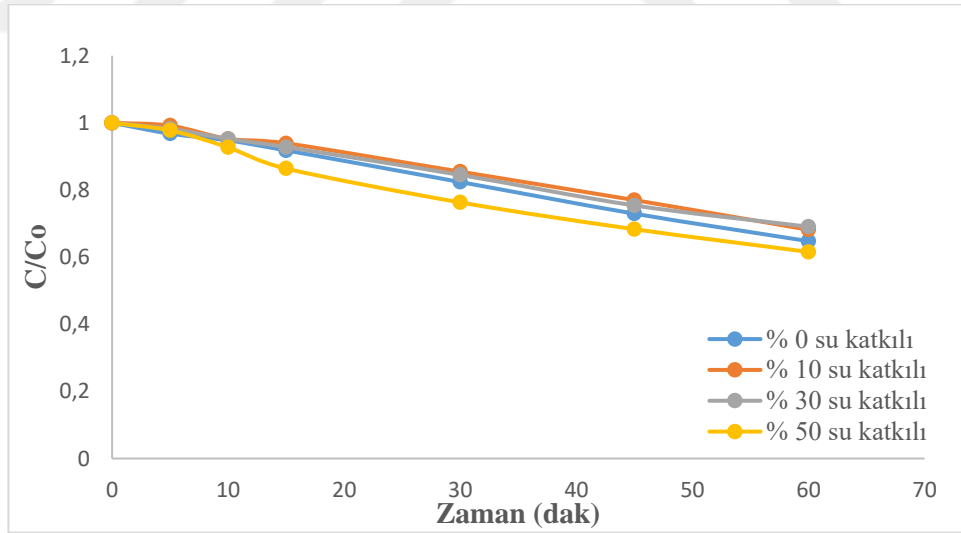


Şekil 4.9. Karakteristik anataz (101) pikinin farklı su katkılarına göre değişimi.

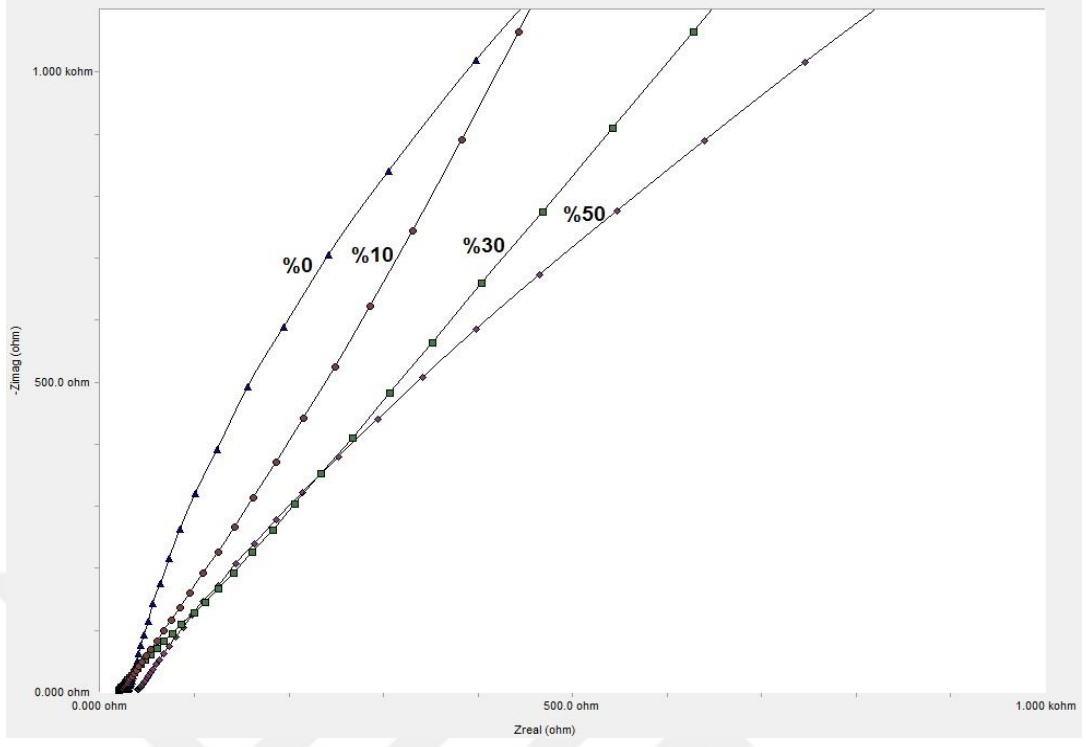
4.3. TiO₂ Nanotüplerin Foto-Elektrokatalitik Performansları

Şekil 4.10’ da hazırlanan elektrotların foto-elektrokatalitik profili gösterilmiştir. Şekilden de takip edilebileceği gibi nanotüplerin hazırlanması sırasında kullanılan su yüzdesinin,

malzemenin foto-elektrokatalitik özeliği üzerinde çok belirgin bir etkisi yoktur. Fakat su yüzdesini %50 çıkması foto –elektrokatalitik davranışta düşük de olsa iyileşmeye neden olmuştur. Bir malzemenin foto-elektrokatalitik performansı, malzemenin aktif yüzey alanıyla orantılı ve yüzeyde elektron-boşluk rekombinasyonu sırasındaki kayıpla ters orantılı olduğu bilinmektedir. (Luo ve Hepel., 2001) Dolayısıyla, malzemelerin benzer foto-elektrokatalitik profil göstermesi benzer rekombinasyon dirençlerinden ve yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.11'deki elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle uyum içindedir. Benzer yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, yine yük aktarım direnci en küçük olan %50 su ile hazırlanan nanotüplerin foto-elektrokatalitik performansında az miktarda olsa iyileşme gözlemlenmiştir. EIS sonuçlarından da anlaşıldığı gibi, TND ve elektrolit arasındaki yük transfer direnci, su katkısının artması ile azalmaktadır. Şekil 4.11'deki her bir yarı-daire çapı azalması, yük transfer direncinin azalması anlamına gelmektedir. Bu durum, su katkısının artması ile elektron taşımının arttırıldığı anlamına gelmektedir. Fakat, tüp morfolojisinin korunması söz konusu olduğu durumlarda, %10-%30 arasındaki su katkısı değerlerinin optimum olabileceği söylenebilir.



Şekil 4.10. Farklı su konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan TiO₂ nanotüp dizileri foto-elektrokatalitik aktivitesi



Şekil 4.11. Farklı su konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan TiO₂ nanotüp dizilerin elektrokimyasal spektrumları.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, farklı su katkıları içeren elektrolitler kullanılarak, anodik oksidasyon yöntemine ile TiO_2 nanotüp dizileri büyütülmüştür. %0, 10, 30 ve 50 su katkısı ile hazırlanan elektrolitler ile titanyum folyo üzerinde elde edilen nanotüp dizilerinin morfolojileri ve kristal yapısı SEM ve XRD teknikleri ile incelenmiştir. Su katkısının %0 ve %10 olduğu durumlarda nanotüp morfolojisi belirgin bir şekilde görülürken, %30 su katkılı TND'ler de tüp formunun bozulmaya başladığı görülmüştür. Bununla birlikte, %50 su katkılı elektrolit ile hazırlanan TND'ler de tüp morfolojisi tamamen kaybolmuş, kompakt ve farklı nanoyapılarda bir TiO_2 tabaka oluşmuştur. Bu durum, elektrolit içerisindeki su miktarının kompakt TiO_2 tabakası olumum mekanizmasını hızlandırdığı ve yüzeyde hidroksil tabakalarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, büyütülen nanotüp dizilerin foto-elektrokatalitik performansları RhB boyasınının UVA ışık ve 0,2 V gerilim altında parçalanması üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, farklı su katkıları ile elde edilen TiO_2 nanotüp dizileri benzer foto-elektrokatalitik performans gösterse de %0'dan %50 su katkısına doğru TND'lerin foto-elektrokatalitik performanslarında bir artış eğilimi vardır. Bu durum TND'lerin EIS ölçümleri ile de desteklenmiştir. EIS verileri, su katkısının artması ile TiO_2 nanotüp yüzeyi ile elektrolit arasındaki yük transfer direncinin azaldığını göstermektedir. Elektronik anlamda, elektrolite eklenen su miktarının TND'de daha iyi elektron taşınımı ve daha düşük rekombinasyona sebep olduğuna işaret eder.

KAYNAKLAR

- Assefpour, M., Vlachos, C. and Andrews, E.H. (1984) "Oxide Morphology and Adhesive Bonding on Titanium Surface", *Journal of Materials Science*, 19(11), 3626-3639.
- Arslan, H. (2013) "Titanyum Yüzeyinde Anodizasyon Yöntemi ile TiO₂ Nanotüp Eldesi ve Nanotüplere Ag Katkısı", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 17-29.
- Baylan, S. (2011) "Tin Kaplamaların Anodik Oksidasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 8-9, 19-21.
- Chen, X. And Mao, S.S. (2007) "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications", *American Chemical Society*, 107(7), 2891-2959.
- Çırak, B.B., Morkoç Karadeniz, S., Kılınç, T., Caglar, B., Ekinci, A.E., Yelgin, H., Kürekçi, M. and Çırak, Ç. (2017) "Synthesis, Surface Properties, Crystal Structure and Dye Sensitized Solar Cell Performance of TiO₂ Nanotube Arrays Anodized Under Different Voltages", *Vacuum*, 144, 183-189.
- Çırak, Ç. (2016) "Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılan Bazı Boyar Maddelerinin, TiO₂ Nanotüpler Üzerine Adsorpsiyonun İncelenmesi", *BAP FEN-A-220114-0064*, Erzincan, 4-6.
- Çırak, B.B., Demir, Z., Eden, Ç., Erdoğan, Y., Caglar, B., Morkoç Karadeniz, S., Kılınç, T., Ekinci, A.E. and Çırak, Ç. (2019) "Synthesis of TiO₂ Nanotube /ZnO Nanorod Hybrid Nanocomposite Photoanodes For Dye- Sensitized Solar Cells", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI: 10.1007/s/0854-019-00935-8.
- Demeestere, K., Dewulf, J. and Langenhove, H.V. (2007) "Heterogeneous Photocatalysis As an Advanced Oxidation Process For the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art", *Environmental Science and Technology*, 762, 489-538.
- Eden, Ç. (2019) "Farklı Sıcaklıklarda Sentezlenen TiO₂/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 1-67.
- Erol, M., Dikici, T., Toparlı, M. and Çelik, E. (2014) "The Effect of Anodization Parameters on the Formation of Nanoporous TiO₂ Layers and Their Photocatalytic Activities", *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 66-72.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972) "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238, 37-38.
- Jin Luo, Maria Hepel, Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode, *Electrochimica Acta*, 46, (2001) 2913-2922.

- Kamat, P.V. (2012) "TiO₂ Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances", *Journal of Physical Chemistry*, 116(22), 11849-11851.
- Komotori, J., Lee, B.J., Dong, H. and Dearnley, P.A. (2001) "Corrosion Response of Surface Engineered Titanium Alloys Damaged By Prior Abrasion", *Wear*, 251(1-12), 1239-1249.
- Lewis, S. and Rosenbluth, M.L. (1989) "Photocatalysis-Fundamentals and Applications", *Wiley Interscience*, 2, 110.
- Li, J., Wang, X., Jiang, H., Lu, X., Zhu, Y. and Chen, B. (2011) "New Strategy of Photodynamic Treatment of TiO₂ Nanofibers Combined With Celastrol for HepG₂ Proliferation in Vitro", *Nanoscale*, 8.
- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, A., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P. (2007) "TiO₂ Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 3-18.
- Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K. And Grimes C.A. (2006) "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties and Solar Energy Applications", *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 90, 2011-2075.
- Nisar, J., Topalion, Z., Sarkar, A.D., Österlund, L. And Ahuja, R. (2013) "TiO₂-Based Gas Sensor: A Possible Application to SO₂", *Applied Materials&Interfaces*, 5(17), 8516-8522.
- Paulose, M., Shankar, K., Varghese, O.K., Mor, G.K. and Grimes, C.A. (2006) "Application of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube-Arrays in Heterojunction Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Physics: Applied Physics*, 39,12.
- Reddy, M.V., Rao, G.V.S. and Chowdari, B.V.R. (2013) "Metal Oxides and Oxysalts As Anode Materials For Li Ion Batteries", *Chemical Reviews*, 113(7), 5364-5457.
- Regonini, D., Bowen, C.R., Jaroenworarluck, A. and Stevens, R. (2013) "A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes", *Material Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406.
- Regonini, D. and Clemens, F.J. (2015) "Anodized TiO₂ Nanotubes: Effect of Anodizing Time on Film Length, Morphology and Photoelectrochemical Properties", *Materials Letters*, 142, 97-101.
- Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P. (2011) "TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications", *A Journal of the German Chemical Society*, DOI: 10.1002/anie.201001374.
- Sarıca, N. (2016) "Titanyum Malzemelerin Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Oksit Kaplanması ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 14-19.

Serway, R.A., and Jewett, J.W. (2014) “Physics For Scientists and Engineers”, *Brooks/Cole*, Boston, 1359-1363.

Şam, E.D., Ürgen, M. ve Tepehan, F.Z. (2011) “TiO₂ Fotokatalistleri”, *İTÜ Dergisi*, 6, 5-6.

Seçkin, E. (2010) “Titanium Anodization Method with Dye Sensitized Solar Cell Fabrication and Efficiency Characterization”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-69.

Taveira, L.V., Sagues, A.A., Macak, J.M. and Schmuki, P. (2008) “Impedance Behavior of TiO₂ Nanotubes Formed by Anodization in NaF Electrolytes”, *Journal of Electrochemical Society*, 155(6), 293-302.

Wang, L., Wang, Y., Yang, Y., Wen, X., Xiang, H. and Li, Y. (2015) “Fabrication of Different Crystallographically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays Used in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Royal Society of Chemistry*, 51.

Wang, Q., Chen, C., Liu, W., Gao, S. and Yang, X. (2016) “Recent Progress in All-Solid-State Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Nanotube Array Solar Cells”, *Journal of Nanoparticle Research*, 18(7).

Yang, L., Luo, S., Cai, Q. And Yao, S. (2010) “A Review on TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Properties and Sensing Applications”, *Chinese Science Bulletin*, 55(4-5), 331-338.

Yang, L., Zhai, B., Ma, Q and Huang, Y.M. (2014) “Effect of ZnO Decoration on the Photovoltaic Performance of TiO₂ Based Dye Sensitized Solar Cells”, *Journal of Alloys and Compounds*, 605, 109-112.

Yun, J.H. (2012) “Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays for Solar Energy Conversion Applications”, *School of Chemical Engineering The University of New South Wales*, Yüksek Lisans Tezi, Amerika, 1-187.

Zhao, J., Wang, X. And Li, L. (2005) “Electrochemical Fabrication of Well-Ordered Titania Nanotubes in H₃PO₄/HF Electrolytes”, *Electronics Letters*, 41(13), 771-772.

Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y. and Aucouturier, M. (1999) “Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films On Titanium and TAV6 Alloy”, *Surface and Interface Analysis*, DOI:10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7 <629:: AID-SIA551>3.0.CO;2-0.

EKLER

EK- 1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

C. Topcu, B. Çağlar, B. Bozkurt Çırak, Ç. Çırak, **E. Kavaklı**, K. Gedik and S. Çağlar (2016) “Characterization of TiO₂-Decorated Bentonite Clay”, International Physics Conference at the Anatolian Peak (IPCAP 2016), Erzurum, 183-183.

B. Çağlar, C. Topcu, S.Çağlar, K. Gedik, B. Bozkurt Çırak, **E. Kavaklı** and Ç.Çırak (2016) “Structural, Thermal and Morphological Properties of Magnetic Fe₃O₄/Smectite Nanoparticles””, International Physics Conference at the Anatolian Peak (IPCAP 2016), Erzurum, 184-184.

ÖZGEÇMİŞ

16.07.1976 yılında Van'da doğdum. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimimi Van'da tamamladıktan sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldum. 2014 yılında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ana bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladım. Halen Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimimi sürdürmekteyim. Evli ve iki çocuk sahibiyim.

