İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiN KAPLANMIŞ TİTANYUM YÜZEYLERİNİN ANODİK OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Gizem ŞENYURT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

EYLÜL 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiN KAPLANMIŞ TİTANYUM YÜZEYLERİNİN ANODİK OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Gizem ŞENYURT
(506131439)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

EYLÜL2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131439 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hatice Gizem ŞENYURT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TiN KAPLANMIŞ TİTANYUM YÜZEYLERİNİN ANODİK OKSİDASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Gökhan ORHAN İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 01 Eylül 2016
Savunma Tarihi : 27 Eylül 2016

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, tecrübesini benimle paylaşan ve her zaman kendimi geliştirmem için bana destek olan değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında fikirleriyle bana yol gösteren Sn. Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, SEM analizlerinde bana yardımcı olan Sn. Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Sn. Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın belirli aşamalarında bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren araştırma görevlisi Yük. Metalurji ve Malzeme Mühendisi Çağatay YELKARASI'na, Yük. Metalurji ve Malzeme Mühendisi Eren SEÇKİN'e, araştırma görevlisi Yük. Metalurji ve Malzeme Mühendisi Erkan KAÇAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarda çalışmaktan keyif aldığım çalışma arkadaşlarım Burçak AVCI'ya, Nazlı TOKMAK' a, Serdar Sonay ÖZBAY' a, Pınar AFŞİN'e, Okan GÖK'e yardımlarından dolayı ve yanımda oldukları için teşekkür ederim.

İstanbul'un hayatıma kattığı ikinci ailem olan canım arkadaşlarım Pınar ARSLAN'a, Barış Egemen ÖZTEKİN'e ve Emre DÖVENTAŞ'a her koşulda yanımda oldukları için teşekkür ederim.

En önemlisi her zaman yanımda olan ve beni destekleyen annem Sevda ŞENYURT'a, babam Süleyman Yücel ŞENYURT'a, kardeşim Kağan Berkay ŞENYURT'a sevgilerini ve güvenlerini hiç eksik etmedikleri için teşekkür ederim.

Eylül 2016

Hatice Gizem ŞENYURT

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1.GİRİŞ **1**
2.TEORİK İNCELEME **3**
2.1 TiO_2 Nanotüpler 3
2.1.1 TiO_2 nanotüplerin kristal yapısı ve yapısal özellikleri 4
2.1.2 TiO_2 nanotüplerin optik ve elektronik özellikleri 5
2.1.3 TiO_2 nanotüplerin fotokatalitik özellikleri 6
2.2 TiO_2 Nanotüplerin Anodizasyon Yöntemi ile Elde Edilmesi 8
2.2.1 TiO_2 nanotüplerin oluşumu ve büyüme mekanizmaları 10
2.2.2 TiO_2 nanotüp oluşumunu etkileyen faktörler 13
2.2.2.1 Elektrolit tipi 13
2.2.2.2 Anodizasyon potansiyeli 14
2.2.2.3 Sıcaklık 14
2.3 TiO_2 Nanotüplerin Modifikasyonu 14
2.3.1 N katkılama 15
2.3.1.1 N katkılı TiO_2 içindeki azot konumları 16
2.3.1.2 N-katkılı TiO_2 fotokatalistlerin görünür ışık aktivitesi 19
2.3.2 C-Katkılı TiO_2 19
2.3.3 F-Katkılı TiO_2 20
2.3.4 S-Katkılı TiO_2 20
2.3.5 B-Katkılı TiO_2 21
2.4 TiO_2 Nanotüplerin Uygulama Alanları 21
2.4.1 Boyar maddeli güneş pilleri 21
2.4.2 Fotokataliz 23
2.4.3 Biyomedikal uygulamalar 24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **27**
3.1 Numune Hazırlama 27
3.2 Anodizasyon İşlemi ve Anodizasyon Parametrelerinin Optimizasyonu 27
3.3 Katodik Ark FBB Yöntemiyle TiN Kaplama 29
3.4 Titanyum Nitrürün Anodizasyonu 30
3.5 Isıl İşlem 31
3.6 SEM Analizi 31
3.7 Raman Analizi 31
3.8 Fotoelektrokimyasal Ölçümler 31
3.9 XPS Analizi 32

4. DENEY SONUÇLARI 33
4.1 SEM Analizi Sonuçları 33
4.2 Raman Analizi Sonuçları 39
4.3 Fotoelektrokimyasal Ölçümler 41
4.4 XPS Analizi Sonuçları 42
5.DEĞERLENDİRME 45
KAYNAKLAR 47
ÖZGEÇMİŞ 53

KISALTMALAR

DFT	**:** Density Functional Theory
DOS	**:** Density of State
EPR	**:** Electron Paramagnetic Resonance
FBB	**:** Fiziksel Buhar Biriktirme
FE-SEM	**:** Field Emission Scanning Electron Microscope
HOMO	**:** Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	**:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PLD	**:** Pulsed Lazer Deposition
SCN	**:** Cyanosulfanide
TTIP	**:** Titanium Tetraisopropoxide
UPS	**:** UV Photoelectron Spectroscopy
XRD	**:** X-Ray Diffraction
XPS	**:** X-ray Photoelectron Spectroscopy

SEMBOLLER

Eg	**:** Bant aralığı
h	**:** Planck sabiti
ν	**:** Frekans
$\mathbf{I_{ph}}$	**:** Akım yoğunluğu
CB	**:** Conduction Band
VB	**:** Valance Band

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Farklı su içeriğindeki çözeltilerin anodizasyon parametreleri **28**
Çizelge 3.2: Farklı sıcaklıklardaki anodizasyon parametreleri..... **28**
Çizelge 3.3: Farklı anodizasyon potaniyeli parametreleri. **29**
Çizelge 3.4: Katodik ark FBB yönteminde kaplama parametreleri..... **30**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: TiO_2 kristal yapıları a) anataz, b) rutil, c) brokit **4**
Şekil 2.2: Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş TiO_2 nanotüplerin XRD spektrumları. **5**
Şekil 2.3: Anataz TiO_2'nin moleküler orbital enerji düzeyleri diyagramı..... **6**
Şekil 2.4: Yarıiletken üzerinde ışık ile uyarılma sonucu gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon aşamaları..... **7**
Şekil 2.5: Anodize edilmiş TiO_2 nanotüplerin SEM görüntüsü. (a) birinci nesil, HF içeren elektrolitler, (b) ikinci nesil, florürlü elektrolitler ve (c) üçüncü nesil, florür içeren organik elektrolitler **9**
Şekil 2.6: Anodizasyon işleminin şematik görünümü **10**
Şekil 2.7: (a) florür iyonlarının bulunmadığı durumda oluşan kompakt oksit oluşumunun şematik gösterimi, (b) florür iyonlarının bulunması durumunda nanotüp oluşumunun şematik gösterimi **11**
Şekil 2.8: Florür iyonu içeren ve içermeyen elektrolit içindeki anodizasyon sonucu zamana bağlı akım yoğunluğu grafiği..... **12**
Şekil 2.9: a) I: kompakt oksit oluşumu, II: oksit tabakasında porların oluşumu, III: porlardan nanotüp oluşumu. b) por- tüp dönüşüm şeması **13**
Şekil 2.10: Farklı yöntemlerle hazırlanan N katkılı TiO_2 ve saf TiO_2 tozlarının N 1s XPS spektrumu, a) dağlama yapılmadan önce b) dağlama yapıldıktan sonra, 1-saf TiO_2, 2- $TiCl_4$ ve MH_4OH içinde hidroliz ile, 3- $Ti(SO_4)_2$ ve MH_4OH içinde hidroliz ile, 4- NH_3 ortamında ısıl işlemle hazırlanan N katkılı TiO_2 ..... **18**
Şekil 2.11: Azotun; (a) yeralan, (b) arayer konumunda bulunması durumlarında N-Katkılı anataz TiO_2'nin elektronik bant yapısının şematik çizimi..... **18**
Şekil 2.12: Boyar maddeli güneş pili şematik gösterimi **22**
Şekil 2.13: Bazı yarıiletkenlerin bant aralığı pozisyonları (pH=1) ve olası redoks tepkimelerinin normal hidrojen elektroduna göre potansiyelleri..... **23**
Şekil 2.14: Fotokatalitik reaksiyonların temel prensip şeması **24**
Şekil 3.1: Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi **30**
Şekil 3.2: Dalga boyuna bağlı fotoakım ölçümleri için kurulan deneysel düzeneğin şematik görüntüsü **32**
Şekil 3.3: Fotoelektrokimyasal hücre. **32**
Şekil 4.1: Hacimce %2 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüleri.... **33**
Şekil 4.2: Hacimce %1,5 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri..... **34**
Şekil 4.3: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri..... **34**
Şekil 4.4: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 10 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü..... **35**

Şekil 4.5: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH4F içeren çözeltide 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü. **35**
Şekil 4.6: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri. **36**
Şekil 4.7: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüsü. **36**
Şekil 4.8: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 45 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü. **37**
Şekil 4.9: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 50 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü. **37**
Şekil 4.10: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 55 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü **38**
Şekil 4.11: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 60 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü. **38**
Şekil 4.12: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 50 V 30 °C sıcaklıkta anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen Ti-O-N filmlerin SEM görüntüleri. **39**
Şekil 4.13: Titanyum oksinitrür filmlerin tüp tabanlarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. **39**
Şekil 4.14: Isıl işlemli TiO_2 ve Ti-O-N filmlerine ait Raman spektrumları. **40**
Şekil 4.15: Isıl işlemli TiO_2 ve Ti-O-N filmlerine ait detaylı Raman spektrumları. . **40**
Şekil 4.16: Amorf TiO_2 - Ti-O-N ve ısıl işlemli TiO_2 - Ti-O-N filmlerine ait fotoakım-dalga boyu grafikleri. **41**
Şekil 4.17: Isıl işlemli TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin $(I_{ph}h\nu)^{1/2}$- hν grafikleri. **42**
Şekil 4.18: Isıl işlemsiz TiO_2 filminin N 1s XPS analizi. **43**
Şekil 4.19: Isıl işlemsiz Ti-O-N filminin N 1s XPS analizi **43**

TiN KAPLANMIŞ TİTANYUM YÜZEYLERİNİN ANODİK OKSİDASYONU

ÖZET

Titanium dioksit; toksik olmayan, kimyasal olarak kararlı ve oldukça verimli fotokatalitik bir yarı iletken malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı organik kirleticilerin parçalanması, havanın temizlenmesi gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Ancak yüksek bant aralığı (3,2 eV) nedeniyle yalnızca UV ışık altında uyarılabilmektedir. Bu malzemelerin güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitesini arttırabilmek için uygun katkılarla bant aralığı karakterinin değiştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Daha önceki çalışmalar azotun en uygun katkı elementi olduğunu göstermektedir.

Güneş ışığı dönüşüm verimlerini etkileyen bir diğer faktör de yüzey alanıdır. Titanyum metalinin uygun ortamda anodik oksidasyonu ile TiO_2'den oluşan nanotüpler şeklinde gözenekli yapılar elde edilebilmektedir. Bu yöntemle üretilen düzgün dizilimli nanotüp yapılar, yüksek yüzey alanı sunmaktadır.

Bu çalışmada anodizasyon parametrelerinin optimizasyonu ile titanyum ve titanyum nitrür plakalar üzerinde düzenli nanotüp yapılar elde edilmesi ve bu gözenekli nano yapıların optik özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde optimum özellikte nanotüplü yapıların elde edilmesi için gerekli olan parametrelerin belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bu doğrultuda titanyum metali; florür kaynağı olarak NH_4F kullanılan etilen glikol elektrolit içerisinde farklı sıcaklık, su içeriği ve anodizasyon potansiyelinde anodize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle titanyum metali üzerinde biriktirilen TiN filmler, optimize edilmiş koşullarda anodize edilmiştir.

Amorf yapıda olan TiO_2 ve Ti-O-N filmler, fotokatalitik aktivitesi yüksek olan anataz fazının elde edilebilmesi için 450 °C'de 3 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Hazırlanan numuneler SEM, XPS, Raman spektroskopisi yöntemleriyle analiz edilmiştir. Filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi için fotoelektrokimyasal ölçümler kullanılmıştır.

Fotoelektrokimyasal ölçümler, 0,5 M K_2SO_4 elektroliti içinde yarıiletkenin fotoanot olarak davrandırıldığı, katot olarak paslanmaz çelik ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş KCl) kullanıldığı sistem içinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ışığın sisteme ulaştığı alanda UV bölgedeki ışınları absorplayabilmesi için kuvars cam kullanılmıştır. Fotoakım değerleri 500-320 nm aralığındaki dalga boylarında ve sabit potansiyel altında (400 mV) kaydedilmiştir.

SEM analizi sonuçları ile düzenli ve üstü açık nanotüp yapıların elde edilebilmesi için optimum parametreler; hacimce %1 H_2O, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren etilen glikol elektrolit, 50V anodizasyon potansiyeli, 30 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerle gerçekleştirilen TiN anodizasyonu sonucu SEM analizleri, benzer morfolojide Ti-O-N nanotüp filmlerinin elde edilebileceğini göstermiştir.

Isıl işlem sonrası gerçekleştirilen Raman analizleri, her iki filminde anataz fazında olduğunu göstermiştir.

Fotoelektrokimyasal ölçümler, ısıl işlemle filmlerin fotoakımlarının arttığını göstermiştir. TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin $(I_{ph}\ h\nu)^{1/2}$- $h\nu$ eğrileri ile hesaplanan bant aralıkları 3,05 eV değerindedir. Bu sonuç ile TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin absorpsiyon kenarlarının görünür bölgeye (406 nm) kaydığı görülmüştür

XPS sonuçları TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin yapısınnda azot bulunduğunu göstermiştir.

Anodize edilmiş titanyum ve titanyum nitrür filmlerin yapılarının ve fotoaktivitlerinin benzer olması titanyum nitrürün anodik oksidasyonunda yapıda yüksek azot içeriğinin muhafaza edilemediğini göstermiştir.

ANODIC OXIDATION OF TiN COATED Ti SURFACES

SUMMARY

The world's need for energy has been increasing by globalization, industrialization and overpopulation. Besides; the over consumption of natural resources and hazardous pollution caused by fossil fuels has increased the need of renewable and sustainable clean energy. Photocatalysis can be used to handle enviromental contamination problems and energy crisis.

Photocatalysis is a process which is occurrence of chemical reactions using solar energy in the presence of a catalyst. Semiconductors are used as catalyst in the photocatalytic reactions. General mechanism of photocatalyctic reactions; when semiconductor is stimulated by light having a higher energy than band gap energy, electrons in valence band move to conduction band. Transition of electrons to conduction band forms holes in valence band. Photogenerated electron and holes carry out oxidation and reduction with organic species or molecular oxygen on semiconductor surface. As an example of photocatalytic applications; solar energy can be utilized by photocatalysts to degrade organic pollutants, reduce CO_2 into renewable hydrocarbon solar fuels and produce hydrogen by water splitting. In addition to supercapacitors, solar cells and lithium ion batteries represent a class of energy storage devices

When compared to other metal oxides, TiO_2 is known as the most practical photocatalysts in terms of its chemical stability, non-toxicity, high corrosion resistance, low production cost and as well as tunable electronic and structural properties. TiO_2 can be found in three different polymorphs such as anatase, rutile, and brookite. TiO_2 has photosenstivity exclusively under the UV light, which limits the usage of TiO_2. There are many studies in the literature on doping TiO_2 with suitable elements in order to enhance their photocatalytic activity in the visible spectrum. Absorbtion edge can be enlarged from UV region up to visible region by doping with the metal and non metal impurities into oxide latice. When analyzing previous studies conducted; it became apparent that nitrogen is the most suitable dopant for this purpose. In literature; preperation of nitrogen doped TiO_2 is performed by heat treatment of TiO_2 in ammonia atmosphere, sol-gel, sputtering in a gas mixture of N_2 with Ar, and pulsed laser deposition.

Another way to improve the efficiency of solar light conversion in photocatalytic applications is increasing of spesific surface area. For this purpose nanostructuring of TiO_2 by different methods is widely used. However, in cases where titania nanoparticles that are applied to the surface by mixing with suitable polymer blends, the efficiency is limited in irregularly packed TiO_2 nanoparticles due to slow electron transportation rate and electron scattering in grain boundries. In cases when the nanostructured photoactive titania is formed directly on the metal results in improved photocatalytic activity. TiO_2 nanotube arrays accelerate electron transfer not only with having large surfeca area but also providing channels for charge transfer. The most simple and low-cost method to produce highly ordered nanotubes is

anodization. Highly defined and ordered nanotubular TiO_2 can be formed under the spesific electrochemical conditions

Anodization is an electrochemical method which is used to form thick compact or porous oxide layer on metal surfaces. Anodization of titanium in aqueous solution that develops dense oxide layer has been known for over 50 years. However, when fluoride ions are present in the electrolyte solution and suitable anodization conditions are set, proper nanotube/nanoporous structures can be obtained on titanium by completely different growth mechanism. The key factor of nanotube formation is to ensure the steady state conditions between eletrochemical oxide formation and chemical dissolution of oxide by flouride ions. In general, morphology and structure of the porous oxide film varies depending on the electrochemical conditions (anodization voltage and temperature) and the solution parameters (especially fluoride ion concentration, water content in electrolyte and pH).

First example of TiO_2 nanotube were obtained using acidic HF solution or HF electrolytes. These first generation of nanotubes are not homogeneous and have limited thickness about 500 nm. Then, classified as the 2nd generation, nanotube films which has up to 2 μm thickness were obtained using NaF or NH_4F as a fluorine ion source and neutral electrolyte. Later studies has shown that nanotube morphology could be controlled better using nonaqueous electrolytes and adjusting the pH. In the 3rd generation of nanotube formation, organic electrolytes were used such as formamide, dimethylsulfoxide, ethylene glycol and diethylene glycol. Smoother nanotubes were obtained and its lengths were extended to 7 μm using glycerol electrolytes. Today, 260 μm nanotube lengths were achieved by using ethylene glycol and optimizing other parameters, and almost regular hexagonal shape of nanotubes have been able to be obtained.

The aim of the study is to obtain well defined TiO_2 and Ti-O-N nanotubes by optimizing the anodization parameters and comparing the optical properties of these nanoporous structures.

In the first part of the study is to identify the optimum conditions for producing the nanotubular structures. Anodizations were carried out in water/ethylene glycol containing NH_4F electrolyte. Effects of water content, temprature and anodization voltage on morphology of oxide layer were examined.

In the second part of the study Ti-N films were coated on titanium metal by catodic arc physical vapour deposition method then anodized under the optimized conditions.

To convert amorphous nanotube arrays into anatase, which has high photocatalytic activity, the samples are annealed at 450 °C for 3 hours.

The samples were analyzed with SEM, XPS, Raman spectrometers. Photoelectrochemical measurements were used to determine photocatalytic activities.

Photoelectrochemical measurements were performed in a standart three electrode cell consisting of anodized samples (working electrode), a stainless steel as a counter electrode, and a saturated Ag/AgCl as a reference electrode. The samples are illuminated through a quartz window. Photocurrent spectra were recorded in 0,5 M K_2SO_4 at a potential of 400 mV. The wavelength of monochromatic light which is produced through 400W white light of a metal halide is adjusted by the grating system of a spectrometer. Monochromatic light wavelength is changed in 10 nm steps between 500-320 nm.

SEM images show that prepared TiO_2 nanotube arrays have good uniformity and well-aligned morphology when anodized in a mixture of ethylene glycol that contains 1 vol % H_2O and 0.6 wt% NH_4F operated at 50 V and 30 °C. Similar morphologies are also obtained for TiN coatings that are processed under identical conditions.

After heat treatment of samples, the results from Raman analysis of both films show that the dominant phase is anatase.

According to photoelectrochemical measurement, phase transformation from amorphous to anatase crystalline results enhanced photocurrent spectra of films. $(I_{ph} h\nu)^{1/2}$ versus hν plots of the anodic oxides on Ti and TiN films were used for the determination of the indirect band gap energy of the films.

Band gap energy of TiO_2 and Ti-O-N films are identical and calculated as 3,05 eV which indicated and improvement of the day light photoactivity. However no further improvement is achieved by porous anodization of a titanium compound that already contains substantial amount of N (TiN).

The XPS spectrum results show the presence of nitrogen in the structure of both films, which needs further work on the source of nitrogen in both films.

Similarity between structures and photoactivity of both anodized titanium and TiN indicates that under the utilized anodic oxidation procedure high nitrogen content of the TiN is not retained in the structure.

1. GİRİŞ

Sürekli artan enerji ihtiyacımız bilimsel ve endüstriyel çevrelerce büyük bir sorun olarak görülmekteydi. Bu bağlamda yapılan çalışmalar temiz enerji üretimi, endüstriyel ve çevresel kirliliklerin temizlenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Temiz ve sürdürülebilir çevre dostu enerji araştırmalarında en çok nano boyuttaki metal oksitler göze çarpmaktadır. Kararlı ve düşük maliyetli olmaları, morfolojik ve elektriksel karakteristiklerinin üretim yöntemleri ve koşullarıyla ayarlanabilir olması teknik ve maddi açıdan büyük önem taşımaktadır [1].

TiO_2 ekonomik, toksik olmayan ve oldukça etkili fotokatalitik bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı güneş pilleri, suyun parçalanması ve organik maddelerin parçalanması gibi birçok uygulama alanına sahiptir. TiO_2 bütün kristal yapılarında geniş bant aralığına (anataz fazı için 3,2 eV, rutil fazı için 3 eV) sahip olmasından dolayı yalnızca UV ışık altında fotokatalitik özellik göstermesi titanyum dioksitlerinin geniş çapta kullanımını sınırlamaktadır. TiO_2'nin güneş ışığı altında etkin bir biçimde kullanılabilmesi için katkılama ile modifiye edilmesi gerekmektedir. TiO_2 kafes içine yapılan metal veya metal olmayan empüritelerin katkılanması ile absorpsiyon spektrumu görünür bölgeye genişletilebilmektedir [2]. Yapılan çalışmalar görünür bölgedeki fotokatalitik aktiviteyi geliştirmek için en uygun elementin azot olduğunu göstermiştir. TiO_2 içine azot katkılama, iyon implantasyonu, sol-jel, amonyak ortamında yapılan ısıl işlemler, sıçratma, lazer biriktirme gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir [3].

Uygulamalarda verimli fotokatalitik aktivite elde edilebilmesi için bir diğer önemli faktör TiO_2'nin spesifik yüzey alanın arttırılmasıdır. Yüksek yüzey alanına sahip TiO_2 nanoyapılar, anodizasyon yöntemiyle flor iyonları içeren organik veya inorganik esaslı elektrolitlerden kolayca üretilebilmektedir. Nano boyutlu yapılar yalnızca yüzey alanını arttırmakla kalmayıp aynı zamanda elektronik özellikleri büyük ölçüde etkilemektedir [4].

Bu çalışmada titanyum oksinitrür filminin üretimi daha önce laboratuvar grubumuzda çalışılan ve literatürde sık karşılaşılmayan bir yöntemle yapılmıştır [5,6]. Bu doğrultuda fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen TiN kaplamaların, uygun elektrolitler içerisinde anot olarak davrandırılmasıyla gerçekleşen anodik oksidayonu sonucu Ti-O-N nanotüp yapıları elde edilmiştir. Bu yöntemle bant aralığı daraltılarak gün ışığında fotokatalitik özellik gösterebilen ve yüksek yüzey alanlı nano gözenekli yapılar oluşturulabilmektedir. Böylece bu yapıların mevcut kullanım alanlarındaki etkinliği arttırmasının yanı sıra yeni uygulama alanları açması beklenmektedir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 TiO_2 Nanotüpler

1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüplerin olağanüstü moleküler geometrisi ve ilginç özellikleri malzeme bilimi ve teknolojileri açısından dönüm noktası olmuştur. Bu nano yapılar, malzemeye eşsiz elektronik özellikler, yüksek yüzey alanı ve hatta yüksek mekanik dayanım sağlamaktadır. İlerleyen yıllarda farklı metallerden oksit nanotüpler elde edilmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır [7].

Tüm metal oksitler arasından TiO_2 en kapsamlı çalışılan malzemedir. TiO_2, toksik olmayan, çevre dostu ve korozyona dayanıklı bir malzeme olarak bilinmektedir. Bu özelliklerinden dolayı boya, pigment ve güneş koruyucusu olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Olağanüstü biyouyumluluğu, benzersiz iyonik ve elektronik özellikleri bu oksitlerin diğer önemli özelliklerindendir. TiO_2 bütün kristal yapılarında geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı güneş pillerinde ve fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılabilen yarı iletken bir malzemedir [8,9].

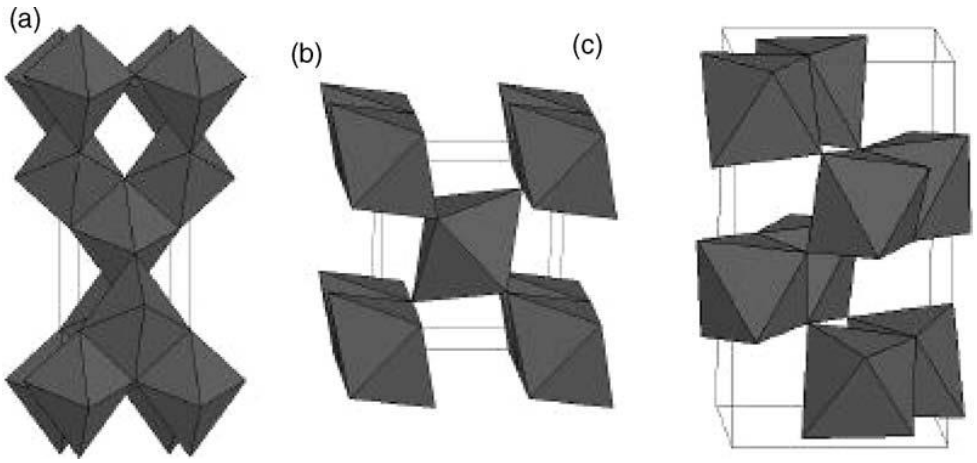
Fujishima ve Honda'nın [10] 1972 yılında TiO_2 elektrot üzerinde suyun fotokatalitik parçalanması olayının keşfi, Gratzel ve O'Regan'nın [11] bu malzemelerin güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinde kullanımı üzerine yaptıkları çalışmalar TiO_2 malzemelerin gelişimiyle ilgili önemli aşamalar olmuştur. Geçtiğimiz 20 yılda TiO_2 malzemelerin potansiyel uygulamaları fotovoltaik, elektrokromik, biyomedikal kaplamalar, kendi kendini temizleyen sistemler, sensörler gibi birçok alanda genişletilmiştir [7].

TiO_2 malzemelerinin uygulama alanlarından birçoğu için, mesela fotokatalitik reaksiyonlarda, spesifik yüzey alanını maksimuma çıkarmak büyük bir önem taşımaktadır. Maksimum verimi sağlamak için TiO_2 nanopartiküller oldukça kullanılmaktaydı. Ancak diğer nanoboyutlu geometriler, özellikle nanotüpler kimyasal ve fiziksel özelliklerin daha iyi kontrol edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Nano boyutlu yapılar yalnızca yüzey alanını arttırmakla kalmayıp aynı zamanda kuantum boyut etkisiyle elektronik özellikleri büyük ölçüde

değiştirmektedir. Bu etkiler cihazlarla etkileşim ortamı arasındaki reaksiyon ve etkileşimi arttırarak sistemlerin daha etkili çalışmasına katkıda bulunabilir ya da tamamıyla yeni reaksiyon yollarının oluşmasına imkân verebilmektedir [7].

2.1.1 TiO_2 nanotüplerin kristal yapısı ve yapısal özellikleri

TiO_2 rutil (tetragonal), anataz (tetragonal) ve brokit (ortorombik) olmak üzere üç farklı polimorfik yapıda bulunabilmektedir (Şekil 2.1).



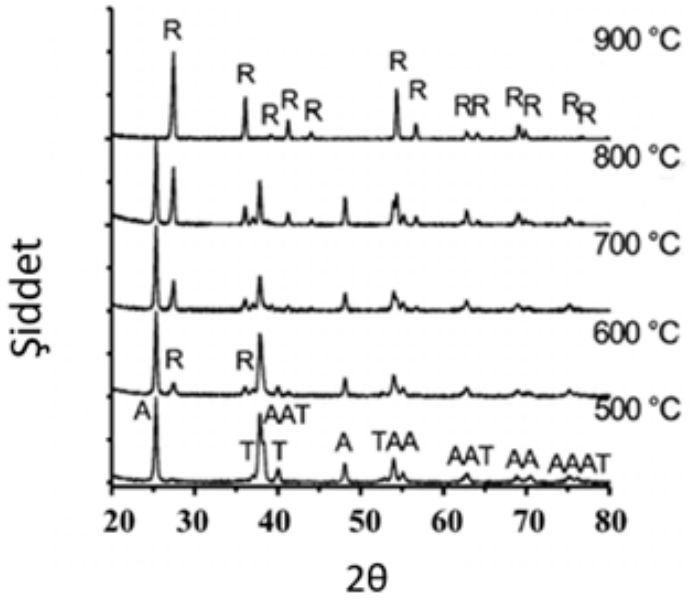
Şekil 2.1: TiO_2 kristal yapıları a) anataz, b) rutil, c) brokit [12].

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi üç kristal yapı, her bir birim hücrenin merkezinde bulunan Ti^{+4} iyonunun altı O^{-2} iyon oktahedronuyla çevrelenmesiyle oluşmuş TiO_6 oktahedra zincirleri şeklindedir. Her polimorfik yapı için oktahedronun distorsiyonu ve oktahedra zincirlerinin yerleşim şekli farklılık göstermektedir. Rutil, yapısında oktahedron hafif bir ortorombik distorsiyon göstermektedir. Anataz yapısında ise oktahedron önemli ölçüde distorsiyona uğramıştır bu yüzden ortorombik yapıdan daha düşük bir simetriye sahiptir. Anatazda rutile göre Ti-Ti mesafesi daha uzunken, Ti-O mesafesi daha kısadır. Rutil yapısında her oktahedron on komşu oktahedron ile temas halinde iken anataz yapısında her bir oktahedronun sekiz komşusu vardır. Kafes yapısındaki bu farklılıklar, bu iki tip TiO_2 arasında farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olmaktadır [13].

Bulk TiO_2 sistemlerinde rutil termodinamik olarak kararlı faz olarak görülmektedir. Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar sonucu nano boyutta, anatazın en kararlı faz haline geldiğini göstermektedir [14]. TiO_2'nin özellikleri kristal yapısına bağlıdır dolayısıyla kristal yapıların uygulama alanları da kullanım amaçlarına göre çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, anataz fazı boyar maddeli güneş pilleri ve fotokataliz gibi

yük ayrımın kullanıldığı cihazlarda tercih edilirken rutil büyük bir çoğunlukla gaz sensörlerinde ve dielektrik tabaka olarak kullanılmaktadır [7].

Anodizasyon işlemi ile elde edilen TiO_2 nanotüpler amorf yapıdadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen ortamında yapılan ısıl işlemlerle amorf yapı anataz ve rutil fazına dönüştürülebilmektedir. Şekil 2.2'de ısıl işlemli TiO_2 nanotüplerin karakteristik XRD çalışmaları gösterilmektedir. Bu çalışmalar, amorf nanotüplerin anataz fazına dönüşümlerinin 280 $^{\circ}$C'de başladığını göstermektedir. 500 $^{\circ}$C üzerinde rutil fazı oluşmaya başlar, artan sıcaklıkla rutil miktarı artar ve 900 $^{\circ}$C TiO_2 nanotüp tabakası tamamen rutil fazına dönüşmektedir [7]. Organik elektrolit içinde anodize edilerek elde edilen amorf TiO_2 nanotüpler büyük miktarda flor ve karbon (organik elektrolitin bozunması sonucu oluşan) içermektedir. Isıl işlemle flor ve karbon miktarı büyük ölçüde kaybolmaktadır. Ayrıca nanotüp yüzeyinde bulunan hidroksit grupları ısıl işlemle oldukça azalmaktadır [15,16].



Şekil 2.2: Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş TiO_2 nanotüplerin XRD spektrumları [7].

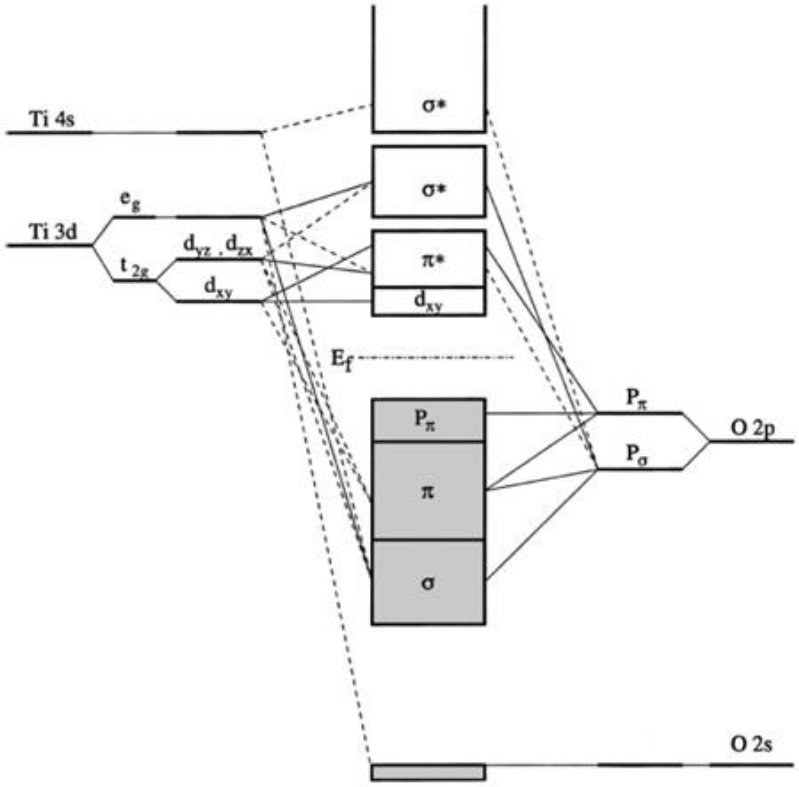
2.1.2 TiO_2 nanotüplerin optik ve elektronik özellikleri

Bir sistemin optik özellikleri bant aralıkları ile tanımlanmaktadır. Bant aralığı, en dolu olan orbital (valans bant) ile en düşük dolu olmayan orbital (iletken bant) arasındaki enerji farklarıdır. Bu iki konum arasındaki enerji farkları solar spektruma duyarlılıklarını belirlemektedir. TiO_2 ve diğer yarıiletkenlerin elektronik yapıları

yerel yoğunluk hesaplamaları (DOS), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi teorik ve deneysel (XPS, UV-Vis. Spektorskopi) çalışmalarla hesaplanabilmektedir [17].

DFT hesaplamaları, rutil ve brokit fazlarının doğrudan bant aralığına sahip olduğunu anatazın ise doğrudan olmayan bant aralığına (3.2 eV) sahip olduğunu göstermiştir [17].

DOS hesaplamalarına göre TiO_2'nin bant aralıkları Ti 3d konumları ve O 2p düzeylerini içermektedir. Anataz TiO_2'nin elektronik yapısı Şekil 2.3'de görüldüğü gibi iletkenlik bandının alt kısmı en düşük dolu olmayan enerji düzeylerinden oluşan Ti d_{xy} konumlarından, valans bandının üst kısmı ise O 2p (bağ yapmayan O pπ konumları) konumlarından oluşmaktadır [17].



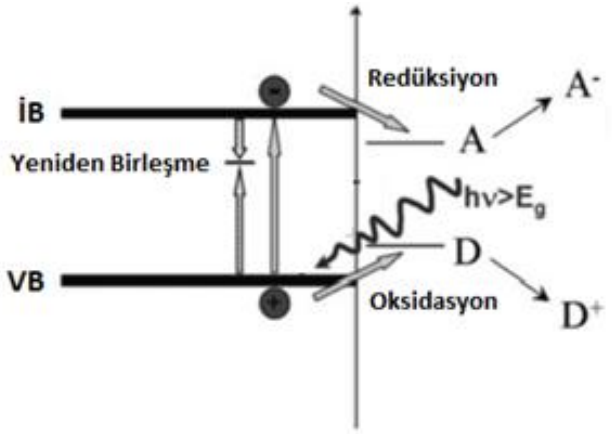
Şekil 2.3: Anataz TiO_2'nin moleküler orbital enerji düzeyleri diyagramı [17].

2.1.3 TiO_2 nanotüplerin fotokatalitik özellikleri

Fotokataliz, bir katalizör varlığında ışık enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi işlemidir. Fotokatalitik reaksiyonlarda yarıiletkenler kullanılmaktadır.

Yarıiletken, bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahip ışık ile uyarıldığında valans banttaki elektronlar iletkenlik bandına geçerek yük taşıyıcı

çiftler (boşluk h^+ ve elektron e^-) oluşturmaktadır. Oluşan bu elektron ve boşluklar, yarıiletken yüzeyinde oksidasyon ve redüksiyon gerçekleştirmektedir. Elektron transferi ile valans bandında oluşan boşluklar oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirirken iletim bandındaki elektronlar redüksiyon reaksiyonları gerçekleştirmektedir. Ancak bazı durumlarda oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin bant aralığındaki bölgelerde veya yüzeyde yeniden birleşmesi sonucu oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarına katılımlarını engellenmektedir. Bu durum fotokatalitik verimi düşürmektedir (Şekil 2.4) [18].



Şekil 2.4: Yarıiletken üzerinde ışık ile uyarılma sonucu gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon aşamaları [19].

Diğer yarıiletkenlerle kıyaslandığında TiO_2, kimyasal kararlılığı, yüksek fotokorozyon direnci ve düşük üretim maliyetinin yanında elektronik ve yapısal özellikleri dolayısıyla en önemli fotokatalist olarak bilinmektedir [1].

TiO_2'nin anataz fazının bant aralığı 3,2 eV, rutil fazının 3 eV olduğu bilinmektedir. Bu enerji aralığı iki kristal yapının UV bölgede fotoaktif olduğunu göstermektedir. Rutil fazının enerji aralığı görünür bölgeye yakın ışınlarının absorplanmasını sağlamaktadır. Ancak gerçekte anatazın fotokatalitik aktivitesi rutile göre daha yüksektir. Bu iki kristal yapının fotokatalitik aktivitelerindeki farklılık elektron bant yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Anataz doğrudan olmayan bant aralığına sahipken rutil doğrudan bant aralığına sahiptir. Doğrudan olmayan bant aralığına sahip yarıiletkenler daha uzun süreli yük taşıma kapasitesine sahiptir. Anatazda elektron-boşluk çiftlerinin daha uzun süreli ömrü bu çiftlerin yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlara katılmasını kolaylaştırdığı düşünülmektedir [20].

Bütün fotokatalitik uygulamalarda, yüksek reaksiyon hızları yüksek yüzey alanına sahip geometriler ile elde edilebilmektedir. Bu yüzden daha önceki çalışmalarda süspansiyon formunda nanopartiküller ve nanopartiküllü elektrotlar kullanılmaktaydı. Ancak düzgün geometrik yapılı nanotüpler yük taşınım hızını arttırarak yeniden birleşme kayıplarını önleyebilmektedir [18, 21].

Amorf ve ısıl işlemli (anataz) TiO_2 nanotüpler benzer bant aralığına (3,2 eV) sahiptir. Ancak fotoakım ölçümlerinde farklılıklar gözlemlenmektedir. Amorf malzemelerin çok sayıda hata içermesi ve yüksek yeniden birleşme kayıpları göstermesi tüp duvarlarındaki fotoiletkenliği düşürmektedir [19].

2.2 TiO_2 Nanotüplerin Anodizasyon Yöntemi ile Elde Edilmesi

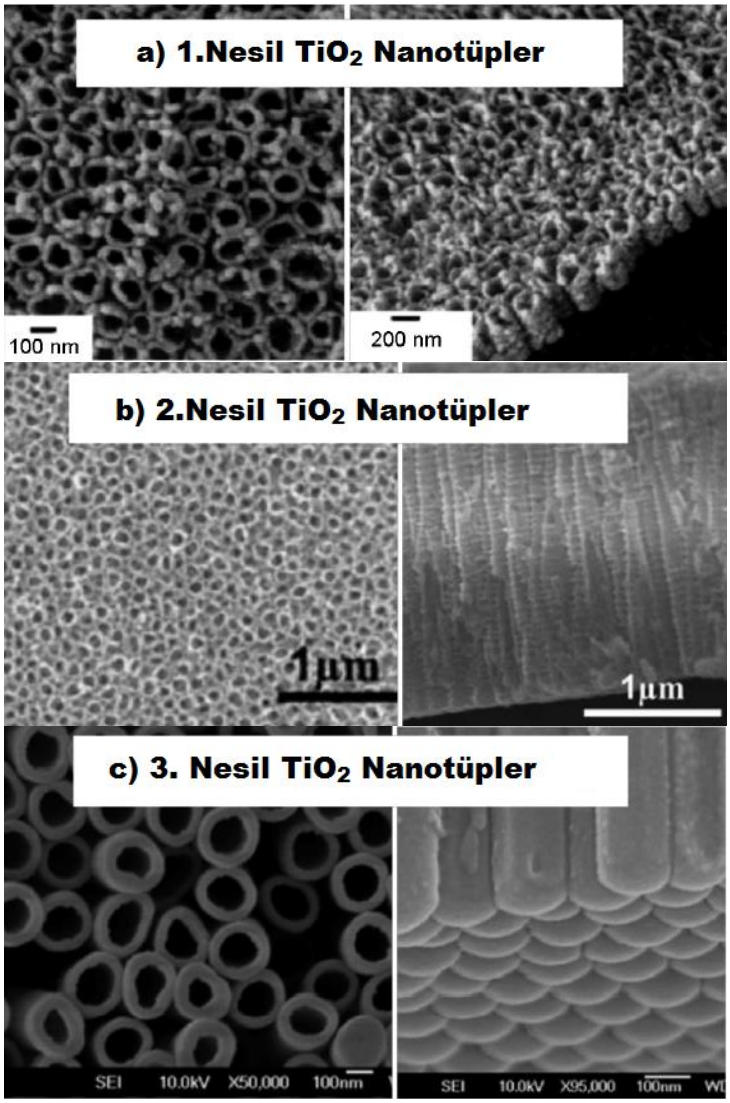
Nanotüpler, yüksek yüzey alanı ve kuantum boyutu özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Karbon nanotüplerin keşfiyle beraber diğer geçiş metallerinden nanotüp elde edilmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda TiO_2 nanotüplerin bütün uygulama alanlarında diğer formlarıyla karşılaştırıldığında üstün özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

TiO_2 nanotüpler, sol-jel, hidrotermal, alümina template gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir. Ancak bu uygulamaların hiçbiri anodizasyon işleminde olduğu gibi nanotüp boyutlarının kontrolünü sağlayamamaktadır. Flor iyonları içeren çözeltilerde titanyum anodizasyonu yapıldığında uygun parametrelerle nanotüplerin kendiliğinden düzenli dizilimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu düzenli nanotüp dizilimlerinin geometrik özellikleri; anodizasyon potansiyeli, elektrolit, anodizasyon süresi ve anodizasyon sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak değiştirilebilmektedir [22].

1999 yılında Zwilling ve arkadaşları, Ti esaslı alaşımları flor iyonları içeren asidik elektrolitler içinde anodize ederek poroz TiO_2 yapıları elde etmişlerdir. 2001 yılında Grimes ve arkadaşları, seyreltik HF elektroliti içinde Ti metalinin anodizasyonu sonucu düzenli TiO_2 nanotüpleri elde etmişlerdir. Bu ilk nesil nanotüplerle maksimum 500nm uzunluğuna sahip tüpler oluşturulabilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda, ikinci nesil nanotüpler, elektrolit pH'ının kontrolü ile anodizasyon sırasında TiO_2'nin kimyasal çözünmesi azalttırılarak nanotüp uzunlukları 7μm'ye kadar çıkarılmıştır. 1000 μm uzunluklara sahip üçüncü nesil nanotüpler; formamid,

dimetilsülfoksit, etilen glikol ve dietilen glikol gibi organik elektrolitler kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 2.5) [23]. NH_4F ve etilen glikol içeren elektrolitler kullanıldığında gelişmiş hekzagonal sıkı düzenli nanotüpler ve daha hızlı oksit büyümesi gözlemlenmiştir [24].

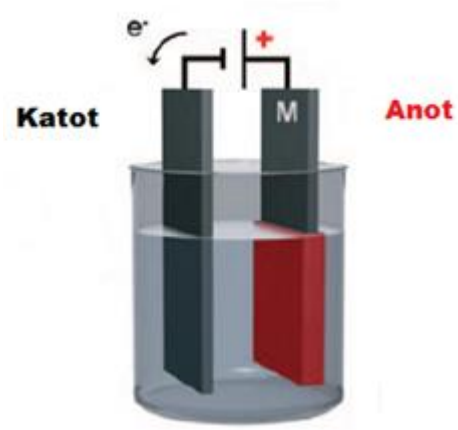
TiO_2 nanotüplerin elde edilmesinde klorür ve perklorat içeren elektrolitler de kullanılabilmektedir. Bu nanotüpler yığınlar halinde ve saniyeler içinde büyütülebilmektedir. Çok kısa bir sürede çok miktarda nanotüpler elde etmek için kullanışlı bir proses olsa da geometrik kontrol sağlanamadığı için düzenli TiO_2 nanotüplere göre daha az ilgi çekmektedir [18].



Şekil 2.5: Anodize edilmiş TiO_2 nanotüplerin SEM görüntüsü. (a) birinci nesil, HF içeren elektrolitler, (b) ikinci nesil, florürlü elektrolitler ve (c) üçüncü nesil, florür içeren organik elektrolitler [24].

2.2.1 TiO_2 nanotüplerin oluşumu ve büyüme mekanizmaları

Anodizasyon, metal yüzeylerinde kalın kompakt veya poroz oksit tabakası üretmek için kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu elektrokimyasal hücre uygun elektrolit içinde anot ve katot ve bunların bağlı olduğu güç kaynağından oluşur. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi anodize edilecek titanyum parça pozitif kısma (anot) bağlanırken katot olarak genellikle platin levha kullanılır [18].



Şekil 2.6: Anodizasyon işleminin şematik görünümü [21].

TiO_2 nanotüplerin oluşumu uygulanan anodik voltajla metalik yüzeyin oksidasyonu sonucu Ti^{+4} iyonu ve elektronların (reaksiyon 1) çıkışıyla başlar. Metal yüzeyinde oluşan oksit tabakası Ti^{+4} iyonları ve O^{-2} iyonlarının kimyasal etkileşimi sonucunda elde edilir (reaksiyon 2). Katotta ise hidrojen çıkışı (reaksiyon 3) meydana gelir.

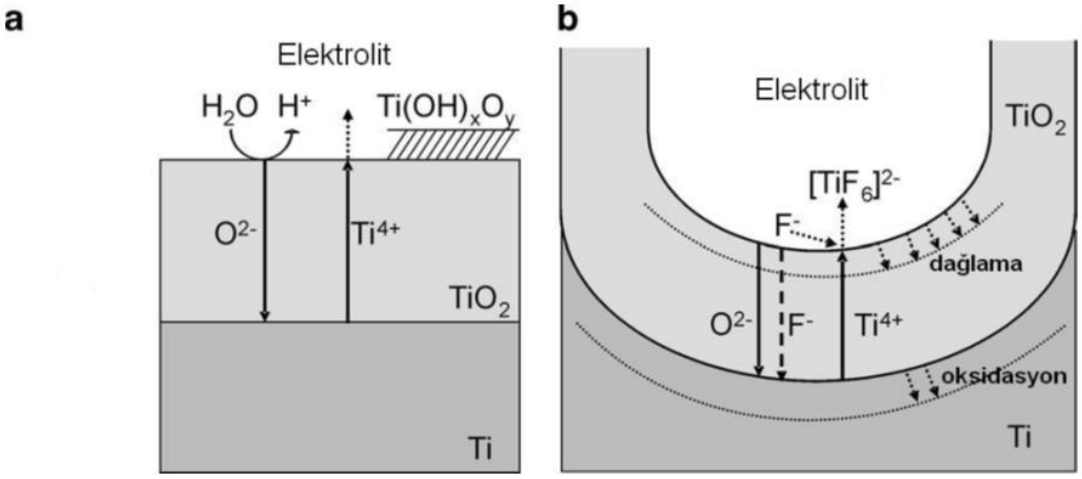
$$Ti \rightarrow Ti^{+4} + 4e^{-} \quad (1)$$

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \quad (2)$$

$$4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2 \quad (3)$$

Oksit büyümesi, elektrik alan etkisiyle metal/metal oksit ara yüzeyinde taşınan Ti^{+4} ve O^{-2} iyonları tarafından kontrol edilir. Sabit potansiyel uygulanan bir sistemde artan film kalınlığıyla birlikte elektrik alan (akım) gittikçe düşer. Sonunda elektrik alan iyice düşerek önemli ölçüde iyon göçünü daha fazla sağlayamaz ve kompakt oksit filmi son kalınlığına ulaşır (Şekil 2.7a) [18]. Bu yüzden bu proses sınırlı oksit tabakası oluşturur ve oksit tabakasının kalınlığı direk olarak uygulanan potansiyele bağlıdır [25]. Ancak oksit tabakasının belirli bir ölçüde çözünürlüğü sağlanırsa ve elektrokimyasal oksit film oluşumu ve kimyasal oksit çözünmesi arasında denge

kurulursa o zaman kararlı durumda önemli ölçüde iyon ve elektron akışı korunmuş olur [18].



Şekil 2.7: (a) florür iyonlarının bulunmadığı durumda oluşan kompakt oksit oluşumunun şematik gösterimi, (b) florür iyonlarının bulunması durumunda nanotüp oluşumunun şematik gösterimi [25].

Şekil 2.7b'de görüldüğü gibi TiO_2 nano yapıların oluşumu elektrolit içinde bulunan F^-iyonlarının varlığı ve metal-florür komplekslerinin çözünmesi ile ilişkilidir [21].

Elektrolit içinde florür iyonlarının varlığıyla beraber iki önemli değişiklik gözlenir. Bunlardan biri F^- iyonları oluşan TiO_2'yi kimyasal olarak çözerek (reaksiyon 4) veya oksit/elektrolit ara yüzeyindeki Ti^{+4} iyonlarıyla reaksiyona girerek (reaksiyon 5) $[TiF_6]^{-2}$ kompleksleri oluşturmasıdır.

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{-2} + 2H_2O \quad (4)$$

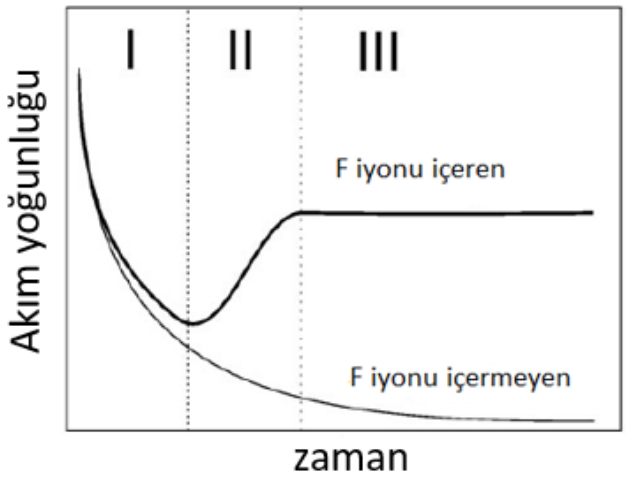
$$Ti^{+4} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{-2} \quad (5)$$

Diğeri ise F^- iyonlarının küçük iyon çapı sayesinde elektrik alanla beraber büyüyen poroz oksit tabakası boyunca O^{-2} iyonlarından çok daha hızlı taşınabilmeleri sayesinde metal/oksit ara yüzeyinde zengin florür tabakası oluşturmasıdır. Nanotüplerin altında ve dış yüzeylerinde bulunan zengin florür tabakasının kimyasal çözünmeye meyilli bir yapısı olduğu söylenebilmektedir [25].

Nanotüplerin altında ve dış yüzeylerinde oluşan çözünür $[TiF_6]^{-2}$ kompleksleri sayesinde başlangıç poroz morfolojinin nanotüp morfolojiye dönüştüğü düşünülmektedir [25].

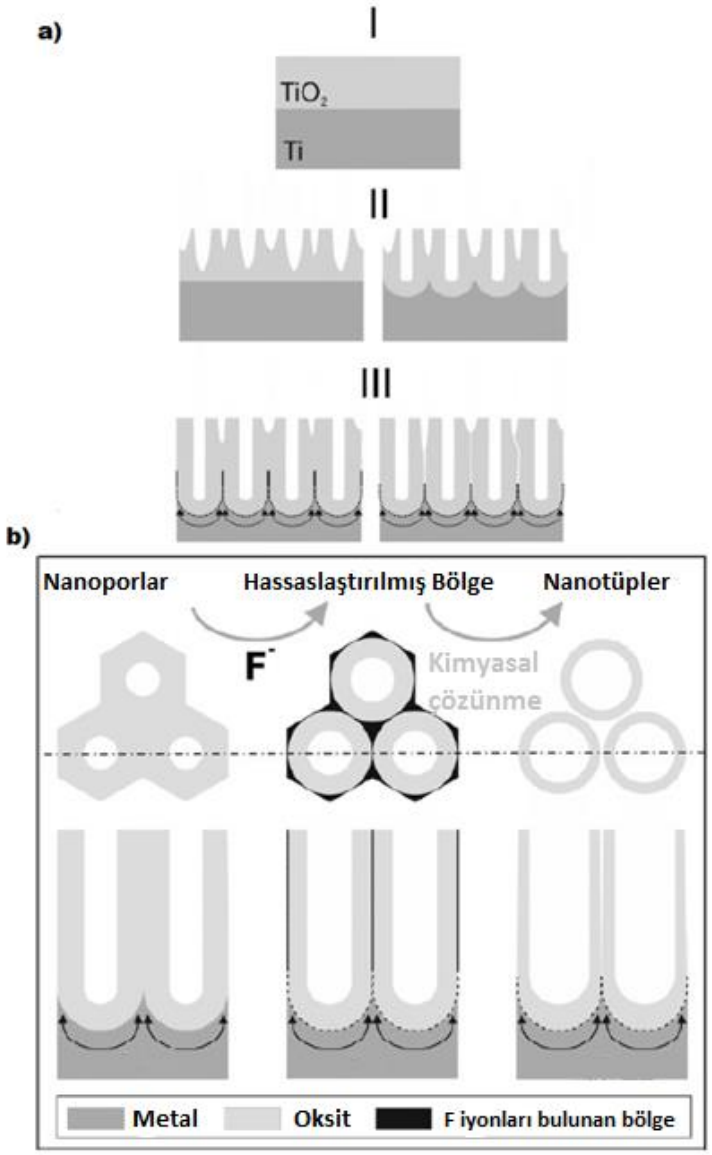
Akım - zaman grafikleri ile anodik oksit film büyümesinin farklı aşamaları gözlemlenebilir (Şekil 2.8). Kompakt oksitlerde akım yoğunluğu oksit tabakası kalınlığı ile azalırken poroz oksit oluşumunda üç farklı bölge gözlenir [24].

I.Bölgede (2) reaksiyonuna göre oluşan kompakt oksit tabakası sonucu akım eksponansiyel olarak düşer. Kimyasal çözünme ile (reksiyon 4) oksit tabakası yüzeyinde poroz başlangıç tabakası oluşumu başlar. Oluşan porlar elektrotun yüzey alanını arttırır ve dolayısıyla II. bölgede akımda artma gözlenir. III. Bölgede çözünme ve oksit oluşumunun kararlı duruma ulaşılmasıyla akım sabit bir değere ulaşır. Tipik bir nanotüp oluşumunda öncelikle kimyasal çözünme düzensizdir (II.bölge) ve başlangıçta oluşan porlar ağaç benzeri bir büyüme gösterir. Sonuç olarak bireysel porlar birbirini engellemeye ve mevcut akım için rekabet etmeye başlarlar. Bu da optimize edilmiş koşullarda porların mevcut akımı eşit olarak paylaştığı bir duruma sebep olur ve kararlı durum (III.bölge) altında düzenli yapı meydana gelir [18].



Şekil 2.8: Florür iyonu içeren ve içermeyen elektrolit içindeki anodizasyon sonucu zamana bağlı akım yoğunluğu grafiği [25].

Anodizasyon sırasında metal/oksit ara yüzeyinde oksit büyüme hızı ve tüp tabanlarında gerçekleşen oksit çözünmesi eşit hale gelir. Bundan sonra bariyer tabakası sabit bir kalınlığa ulaşır ancak por derinliği artmaya devam eder. Nanotüp uzunluğu artışı, nanotüp büyüme hızı ile nanotüp üst yüzeyindeki kimyasal çözünme hızı eşitlenene kadar artar. Bu noktadan sonra elde edilen nanotüp uzunluğu anodizasyon süresinden bağımsız hale gelir. Aşağıdaki Şekil 2.9 nanoporoz yapıdan nanotüp oluşumun şematik gösterimidir [18, 25].



Şekil 2.9: a) I: kompakt oksit oluşumu, II: oksit tabakasında porların oluşumu, III: porlardan nanotüp oluşumu. b) por- tüp dönüşüm şeması [25].

2.2.2 TiO_2 nanotüp oluşumunu etkileyen faktörler

Anodizasyon yöntemiyle elde edilen TiO_2 nanotüplerin oluşumu ve morfolojisi elektrolit tipi ve pH'ı, anodizasyon potansiyeli, sıcaklık, anodizasyon süresi gibi faktörlere bağlıdır.

2.2.2.1 Elektrolit tipi

TiO_2 nanotüplerin uzunluğu ve çapı elektrolit tipine bağlıdır. Sulu elektrolitlerde yaklaşık olarak 10-100 nm aralığında çapa sahip tüpler elde edilirken organik elektrolitlerde ise 800 nm çaplı tüpler elde edilebilmektedir. Asidik çözeltilerde (HF) kimyasal çözünme hızı yüksek olduğu için oksit büyümesi ve oksit çözünmesi

arasındaki denge daha kısa sürede meydana gelmektedir. Bu yüzden asidik çözeltilerde anodizasyon sonucunda nanotüp büyümesi kısıtlı olmaktadır. Florür içeren etilen glikol, gliserol gibi organik elektrolitler kullanılarak 100µm uzunluğa kadar nanotüp elde etmek mümkün olmaktadır.

Elektrolitin su içeriği tüp uzunluğu haricinde diğer morfolojik özellikleri de etkilemektedir. Sulu elektrolitlerde nanotüp duvarlarında dalgalanmalar gözlenirken düşük su içeriğine sahip organik elektrolitlerde çok düzgün nanotüpler elde edilebilmektedir [18].

2.2.2.2 Anodizasyon potansiyeli

Anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel, oksit tabakasından geçen elektrik alan kuvvetini belirlediği için iyon göçünü ve bunun sonucu olarak nanotüp çapını ve film kalınlığını etkilemektedir. Uygulanan potansiyel ve nanotüp çapı arasında doğrusal bir ilişki gözlemlenmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda uygulan potansiyel kritik değeri aştığında (genellikle 60V üstü) nano yapıların bozulduğu görülmektedir [24].

2.2.2.3 Sıcaklık

Anodizasyon işleminde elektrolit sıcaklığı kimyasal çözünme hızını etkilemektedir. Sulu elektrolitlerde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalarda nanotüp oluşumu kısıtlıdır. Organik elektrolitlerde 0-40 $^{\circ}$C sıcaklık aralığı nanotüp büyümesi için en uygun aralıktır. Sulu elektrolitlerde nanotüp çapı anodizasyon sıcaklığına bağlı değilken organik elektrolitlerde nanotüp çapı sıcaklıkla artmaktadır. Düşük sıcaklıklar yüksek viskoziteye yol açtığı için iyon göçünü ve özellikle de TiO_2'nin çözünme hızını düşürmektedir [24].

2.3 TiO_2 Nanotüplerin Modifikasyonu

Titanyum dioksit (TiO_2) mükemmel optik ve elektrik özelliklere sahip bir yarı iletkendir. Ancak geniş bant aralığı (anataz fazı için 3.2 eV, rutil fazı için 3.0 eV) nedeniyle yalnızca UV ışık (λ< 380 nm) ile uyarılabilmektedir. Bu yüzden güneş enerjisinin küçük bir bölümü (~%5) uygulamalarda değerlendirilebilmektedir.

Son yıllarda, TiO_2 malzemelerin güneş spektrumunda daha aktif olması için yapılan çalışmalar iki yaklaşım üzerine yoğunlaşmaktadır. TiO_2 nanomalzemelerin absorbsiyon aralığının UV bölgeden görünür ışık bölgesine genişletmek için

uygulanan yaklaşımlardan biri metal veya metal olmayan empüritelerle katkılandırmaktır. Diğer bir yaklaşım ise uygun boyar madde ile TiO_2 nanomalzemelerin hassaslaştırılmasıyla verimli güneş pilleri elde edilmesidir [26].

TiO_2, Fe, Cr, Co, Mo, ve V gibi metal elementlerle katkılandırılarak elektronik yapısını ayarlamak ve fotokatalitik aktivtesini arttırmak için bir çok çalışma yapılmıştır. Ancak metal katkılamanın birçok dezavantajı vardır. Metaller ile katkılanan malzemeler ısıl olarak kararsızdır. Ayrıca metal iyonları elektron tuzakları gibi davranmaktadır ve bu da fotokatalitik verimin düşmesine sebep olmaktadır. Üstelik metal katkılı TiO_2 malzemeleri hazırlamak için iyon implantasyonu gibi pahalı yöntemler gerekmektedir [27].

Son zamanlarda titanyum dioksit modifikasyon çalışmalarında B,C,N, S ve F gibi metal olmayan elementler kullanıldığında fotokatalitik aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bazı teorik hesaplamalarla ametal katkılamanın bant aralığı daraltılması üzerinde önemli etkisi olduğu gözlemlenmiştir [28].

2.3.1 N katkılama

Asahi ve diğ. [29], TiO_2 filmlerin görünür ışıkta geliştirilmiş fotokatalitik aktivitesinin azot katkılama ile gerçekleştirilebileceğini duyurmuşlardır. Çalışmalarında N katkısını iki yöntem ile gerçekleştirmişlerdir; birinde N_2/Ar gaz atmosferinde TiO_2 hedef malzemesi sıçratılmış, diğer yöntemde ise TiO_2 tozları NH_3/Ar atmosferinde kalsine edilmiştir. Bu iki yöntemle elde edilen sarımsı renkte TiO_2 fotokatalistlerinin, 500 nm altındaki ışığı soğurabildiği, görünür ışık altında asetaldehit parçalanmasında aktivite ve metilen mavisi çözeltisi renksizleştirmesi gösterdiği görülmüştür [29].

Bu çalışmadan sonra görünür ışık fotoaktivitesi elde etmek amacıyla TiO_2 metal olmayan elementlerle katkılama üzerine çalışmalar yapılmıştır. Katkılama çalışmaları arasında N katkılama en çok çalışılan elementtir. N katkılı TiO_2, iyon implantasyonu [30], sıçratma [31], amonyum gaz içinde ısıl işlem [32], lazer biriktirme (PLD) [33], sol-jel [34,35], TiN'in oksidasyonu gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle hazırlanabilmektedir.

N katkılı TiO_2 malzemeler üzerine yapılmış oldukça fazla miktarda yayın bulunmasına rağmen bu malzemenin görünür ışık fotoaktivitesinin kökenine dair kesin sonuçlar bulunmamaktadır. Asahi ve diğ. [29] çalışmalarında yerel yoğunluk

(DOS) hesaplamalarını kullanarak azot iyonlarının, TiO_2 kafesi içinde oksijen atomlarının yerini aldığını ve valans bant üzerinde yer alan N 2p konumlarını oluşturduğunu tespit etmişlerdir. N 2p ve O 2p konumlarının karışarak bant aralığını daralttığını ileri sürmüşlerdir. Ancak Lee ve diğ. [35] çalışmalarında bu değerlendirmeye karşı çıkmaktadırlar. Çalışmalarındaki yerel yoğunluk hesaplamaları azot katkılama ile TiO_2'nin valans bandı üzerinde oluşan izole N 2p konumlarının O 2p konumlarıyla karıştığında fark edilir bant daralması meydana getirmesi için çok zayıf olduğunu belirtmişlerdir.

Son zamanlarda yapılan teorik ve deneysel çalışmalar N katkılamanın bant aralığı daraltma teorisine karşı çıkmışlardır. Irie ve diğ. [36], N-katkılı TiO_2 tozları üzerinde gaz halindeki izopropanolün görünür ışık altında parçalanmasına ait kuantum veriminin, UV aydınlatma altında yapılana kıyasla birkaç kat daha düşük olduğunu vurgulamıştır. Bu gözlem bant daraltma modelini desteklemese de valans bant üzerinde oluşan izole N 2p konumlarının (midgap) görünür ışık fotoaktivitesine katkıda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Nakamura ve diğ.[37] N katkılı TiO_2 tozları üzerinde organik bileşiklerin görünür ışık altında fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Metanol, I^-, H_2Q, SCN^- ve Br^- UV ışık altında oksitlenirken görünür ışık altında yalnızca I^- ve H_2Q oksitlenmiştir. Bu azalan oksitleme gücüne valans bandın biraz üzerinde bulunan N 2p (midgap) konumlarında görünür ışık altında üretilen boşlukların sebep olduğunu ileri sürmüşlerdir.

2.3.1.1 N katkılı TiO_2 içindeki azot konumları

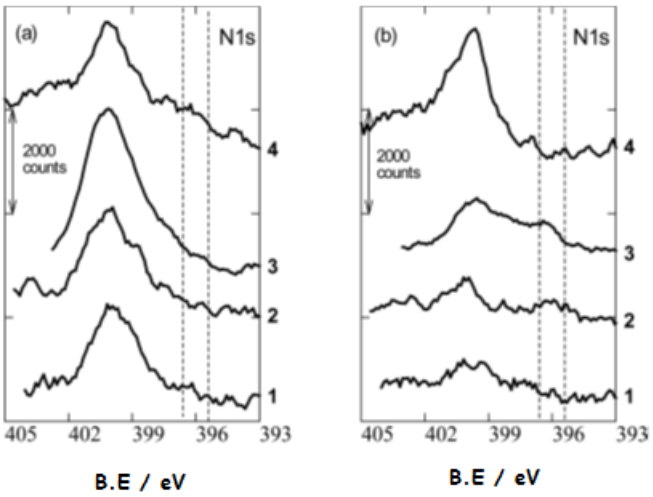
N katkılı TiO_2 malzemeler ile ilgili en çok tartışma yaratan durum azotun görünür ışık fotoaktivitesinden sorumlu olan kimyasal durumu ve konumudur. N katkılamanın kimyasal konumunu belirlemek için yapılan XPS çalışmaları sonucu 396-397 eV'deki N 1s pikinin Ti-N bağları içeren ve O bölgelerinde yeralan konumundaki N katkısı şeklinde yorumlanmıştır [29]. 400 eV değerinde elde edilen pik, NOx türevleriyle ve 399,6 eV değerinde elde edilen pik, NH_x türevleriyle ilişkilendirilmiştir. Bununla beraber detaylı XPS çalışmaları 396 ve 400 eV arasında ara konumların bulunduğunu göstermektedir [38]. DFT hesaplamalarıyla beraber 398 eV'deki N 1s piki oksijen kafesindeki NO formunda arayer azot atomlarıyla ilişkilendirilmiştir [39]. Bu bakımdan 400 eV'deki N 1s pikinin (NOx) ile NO formunda oluşan arayer N atomlarıyla farklılık gösterdiği düşünülmektedir. 400

eV'deki pik katkısız TiO_2 tozlarında da gözlemlenebilmesinden dolayı, görünür ışık altındaki fotoaktiviteyle ilişkisi olmadığı düşünülmektedir [40].

TiO_2 içindeki N katkısının kimyasal konumu ve dağılımı elde edilmesindeki prosese bağlı olmaktadır. 396 eV'deki pik genellikle TiO_2 tozlarının nitratlanması, lazer biriktirme (PLD), sıçratma ve iyon implantasyonu gibi yöntemlerle hazırlanan N katkılı TiO_2'lerde gözlenirken 400 eV'deki pik ise sol-jel ve hidroliz gibi yöntemlerle hazırlanan numunelerde gözlemlenmektedir [41].

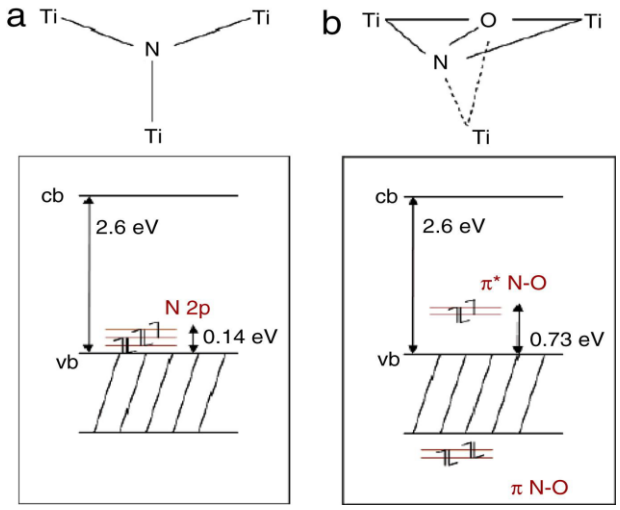
Bu farklı yöntemler, bazı durumlarda farklı azot türlerinin oluşmasına yol açmaktadır. 396 eV değerindeki N 1s piki başlangıç kalsinasyonu sırasında küçük miktarda nitrit ve nitrat oluşmasından kaynaklanmaktadır [41].

Görünür ışık fotoaktivitesine sahip, sıçratılmış N katkılı TiO_2 filmler 400 eV değerinde pik vermezken 396 eV değerinde pik vermektedir [40]. Irie ve diğ. [36] sıçratılmış N katkılı TiO_2 filmleri kullandıkları çalışmada Ar^+ ile dağlama yaptıktan sonra 400 eV'deki pik kaybolurken 396 eV'deki pik değişmeden kaldığını kanıtlamışlardır. Sol-jel metoduyla hazırlanan N katkılı TiO_2 tozlarının XPS ölçümlerinde numune yüzeyinden birkaç nanometre derinliğe kadar Ar^+ ile dağlama yapıldığında 400 eV'deki piklerin şiddetinin azaldığı 396 eV'deki piklerin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. NH_3 ortamında ısıl işlemle hazırlanmış N katkılı TiO_2 tozlarında 400 ve 396 eV'de pikler görülmektedir. Ar^+ ile dağlama yaptıktan sonra 396 eV'deki pik kaybolurken 400 eV'deki pik değişmeden kalmaktadır. Saf TiO_2 durumunda Ar^+ ile dağlama işleminden sonra 400 eV'deki pik azalırken 396 eV'deki pik görünmemektedir. Yaklaşık 400 °C'de havada kalsinasyon sonucu elde edilen N katkılı TiO_2 tozlarının azot içeren çekirdek ve NOx veya N içermeyen kabuk oluşturdukları öne sürülmüştür. Bunun sebebi yüzey yakınında bulunan azot oksitlenmeli ya da kalsinasyon prosesi sırasında oksijenin yerini almalıdır. İyon implantasyonu yönteminde azot, partikülün dış yüzeyden birleşmektedir. Bu yüzden N katkılı TiO_2'nin N içermeyen çekirdek ve N içeren kabuk oluşturdukları öne sürülmüştür. Aslında sıçratma yöntemiyle hazırlanan N katkılı TiO_2 filmlerin derinlik bakımından homojen azot dağılımına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Ar^+ ile dağlama yapılmadan önce yüzeyde 400 ve 396 eV pikleri bulunmaktayken dağlamadan sonra 400 eVpikinin şiddeti artmış ve 396 eV'deki pik değişmeden kalmıştır (Şekil 2.10) [40].



Şekil 2.10: Farklı yöntemlerle hazırlanan N katkılı TiO_2 ve saf TiO_2 tozlarının N 1s XPS spektrumu, a) dağlama yapılmadan önce b) dağlama yapıldıktan sonra, 1-saf TiO_2, 2- $TiCl_4$ ve MH_4OH içinde hidroliz ile, 3- $Ti(SO_4)_2$ ve MH_4OH içinde hidroliz ile, 4- NH_3 ortamında ısıl işlemle hazırlanan N katkılı TiO_2 [40].

EPR ölçümleri N katkılı TiO_2 sistemlerdeki azot mevcudiyetini tanımlamak için sıklıkla kullanılmaktadır [40]. Ölçüm sonuçlarına göre sol-jel yöntemiyle elde edilen katkılı TiO_2'lerin diyamanyetik ve paramanyetik merkezlerinin görünür ışık aktivitesinden sorumlu olduğu gözlemlenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarıyla beraber TiO_2 kafes içinde arayer ve yeralan konumlarının beraber bulunabildiklerini tespit etmişlerdir. Ancak bu yöntemle hazırlanan sistemde NO formunda arayer konumundaki azotun baskın olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.11) [39].



Şekil 2.11: Azotun; (a) yeralan, (b) arayer konumunda bulunması durumlarında N-Katkılı anataz TiO_2'nin elektronik bant yapısının şematik çizimi [39].

2.3.1.2 N-katkılı TiO_2 fotokatalistlerin görünür ışık aktivitesi

Asahi ve diğ. [29] azot katkılama ile görünür ışık altında gaz halindeki asetaldehitin tamamen oksitlendiğini göstermişlerdir. N katkılı TiO_2 ve katkısız TiO_2'nin UV ışık altındaki fotokatalitik aktivitesinin aynı olduğunu ve görünür ışık altında N katkılı TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinin çok daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Bazı çalışmalar, SCN^-, Br^- , etilen glikol gibi organik maddeleri içeren sulu çözeltilerde görünür ışık altında N katkılı TiO_2 üzerinde oksidasyon hızlarının düşük olduğunu belirtmişledir. Bunun sebebinin N katkılı TiO_2'den görünür ışıkta üretilen düşük oksitleme gücüne sahip boşlukların sorumlu olduğunu ileri sürmüşlerdir [37]. Buna karşın HCOOH ve diğer organik bileşikler görünür ışıkta hava ortamında tamamen parçalanabilmektedir [40]. Bu durumun sebebi hava ve su ortamlarındaki sistemlerin oksidasyon mekanizmalarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [40].

Lindquist ve diğ. [42] sıçratma yöntemiyle elde ettikleri N katkılı TiO_2 filmlerin suyun oksidasyonu için fotoelektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. UV bölgede N katkılı TiO_2 filmlerin fotoakımının TiO_2 filmlere göre daha düşük olduğunu ancak görünür bölgede daha yüksek fotoakımın olduğunu gözlemlemişlerdir.

2.3.2 C-Katkılı TiO_2

Irie ve diğ. [43] C katkılı TiO_2 tozlarını TiC tozunun oksitleyici ısıl işlemi ile elde etmişlerdir. Görünür ışık altında gaz halindeki izopropanolün parçalanmasını gözlemlemişlerdir. XPS sonuçları fotokatalitik aktiviteden sorumlu Ti-C bağlarının bulunduğunu göstermektedir. Sakthivel ve diğ. [44] C katkılı TiO_2'leri $TiCl_4$ ile $(C_4H_9)_4NOH$ içeren çözelti içinden hidroliz işlemi ve ardından 400-550 $^{\circ}C$ ısıl işlem yaparak elde etmişlerdir. XPS sonuçları Ti-C bağlarını göstermese de karbonat türlerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca yüzey enerji konumlarının valans bant sınırına yakın olduğunu ve bunun görünür ışık absorpsiyonuna olanak sağladığını ileri sürmüşlerdir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları C atomlarının hem yeralan hemde arayer konumunda bulunduğunu göstermiştir [45].

Yüzey konumları ve/veya morfoloji C katkılamayla sıklıkla modifiye edilebilmektedir. Yeniden birleşme oluşumunu engellemek için yük taşınımını ve yük ayrımını kolaylaştıran nano yapılar tercih edilmelidir. Park ve diğ. [46] tarafından yapılan çalışmada, kontrollü CO gaz akışı altında ısıl işleme tabi tutulan

TiO_2 nanotüplerin XPS sonuçları Ti-C bağlarının miktarının çok az olduğunu göstermiştir. C katkılı TiO_2 nanotüp dizilimlerinin saf TiO_2 nanotüplere göre görünür ışık altında (>420 nm) daha yüksek fotoakım gösterdikleri ve suyun parçalanmasında daha verimli oldukları görülmüştür. Ren ve diğ. [47] düşük sıcaklıklarda hidrotermal yöntemlerle hazırlanan C katkılı TiO_2'lerin Degussa P25'e göre su içinde rodamin B bozulmasında daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir. C katkılı TiO_2'lerde yüzey alanı %20 artmaktadır. Son zamanlarda Yu ve diğ. [48] nano boyutlu grafen kullanarak sentezledikleri C katkılı TiO_2 nanopartiküller ile görünür ışık altında fenol parçalanmasında önemli ilerleme kaydetmişlerdir. Nano boyutlu grafenin ara yüzeylerle önemli ölçüde teması sonucu C katkılı TiO_2 yüzeylerde bulunan çok sayıdaki kusurlar azalmış ve $^{\bullet}OH$ gibi fotokatalitik aktif türler büyük miktarlarda oluşmuştur.

2.3.3 F-Katkılı TiO_2

Yu ve diğ. [49] F katkılı TiO_2'yi $(NH_4F)-H_2O$ çözeltisinde TTIP'nin hidrolizi sonucu elde etmişlerdir. F katkısı anataz fazını stabilize ettiği ve brokit veya rutil fazlarının oluşumunu engellediği için fotokatalitik aktiviteyi arttırmıştır. Park ve diğ. [50] TiO_2 çözeltilerine sodyum florür ekleyerek F katkılı TiO_2 elde etmişlerdir. Katkılama sonucu ne absorsiyon kenarında kayma ne de kristal yapısında gelişme görülmese de fenolün fotokatalitik oksidasyonu sonucu F katkılı TiO_2 yüzeylerinde serbest OH radikalleri için gelişmiş oksidasyon yolları oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. F, N ile beraber katkılanarak elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi önlenebilmekte ve fotokatalitik aktivite arttırılabilmektedir. Huang ve diğ. [51] azot ve florun beraber katkılandığı TiO_2'leri sol-jel yöntemiyle elde etmişlerdir. Bu çalışmada klorofenolün parçalanmasında yüksek fotokatalitik aktivite gösterdikleri gözlemlenmiştir.

2.3.4 S-Katkılı TiO_2

Umebayashi ve diğ. [52], TiS_2 tozundan oksitleyici ısıl işlem yöntemiyle S-katkılı TiO_2 elde etmiş ve kükürt katkılamanın TiO_2 absorpsiyonunu görünür bölgeye kaydırabildiğini bildirmişlerdir. Metilen mavisi çözeltisi renksizleştirmesi ve izoproponolün fotokatalitik parçalanması gerçekleştiğini duyurmuşlardır. Sülfür iyonlarının oksijene göre daha büyük iyon yarıçapına sahip olması sebebiyle TiO_2 kafes yapısına dâhil edilmesinin zor olacağı düşünülmektedir. Ancak sülfür iyonları

katyonik olarak Ti kafes içinde yeralan konumundadır. Tachikawa ve diğ. [53] S veya C katkılı TiO_2 tozlarının TDR kullanarak UV yada görünür ışıktaki fotokatalitik oksidasyon reaktivitesini ölçmüşlerdir. Ancak 430nm dalga boyundaki görünür ışıkta fotokatalitik oksidasyon gözlemlenmemiştir. Li ve diğ. [54], 553K 15MPa altında karbon disülfür/etanol çözeltisinden elde ettikleri S katkılı TiO_2'nin metilen mavisi renksizleştirmesinde görünür ışık altında gelişmiş fotokatalitik aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir.

2.3.5 B-Katkılı TiO_2

Chen ve diğ. [55] B katkılı TiO_2'leri bor çözeltileri kullanarak sol-jel yöntemiyle elde etmişlerdir. Katkılanan bor TiO_2 yapı içinde arayer konumunda bulunmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda bor TiO_2'den ayrılarak TiO_2 nanopariküller yüzeyinde B_2O_3 tabakaları oluşturmaktadır. Bu durum nanopartiküllerin tane büyümesini limitleyerek ve anataz fazını dengede tutarak UV ışık altında fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. In ve diğ. [56] borun O kafesinde yeralan konumunda olmasının görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesini arttıracağını ileri sürmüşlerdir. Ancak anataz TiO_2 içindeki borun muhtemel konumlarını belirlemek için yapılan DFT hesaplamaları O ve Ti için yeralan konumlarının yerine yüksek sıcaklık işlemlerinde kararlı arayer konumundaki B atomlarının tercih edildiğini göstermektedir. Liu ve diğ. [57] TiO_2 yüzeyinde O-Ti-B-N bağlı yapıların oluşumunun görünür ışık fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırabileceğini savunmuşlardır. Bu yapılar yük taşıyıcıların taşınımını ve ayrılmasını sağlayarak fotokatalitik aktiviteyi arttırabilmektedir.

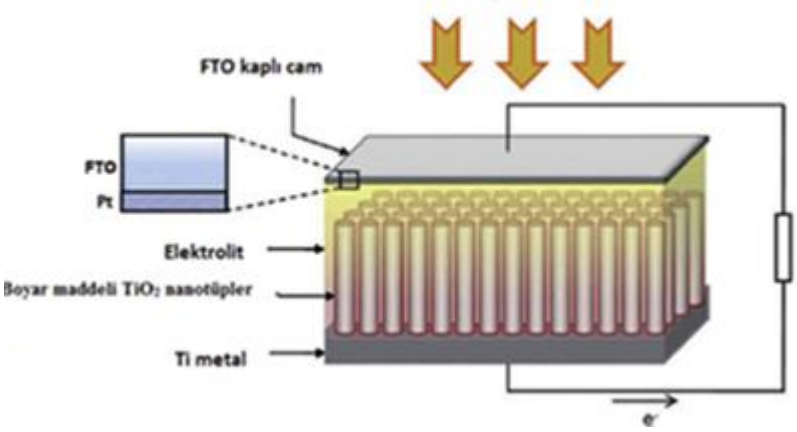
2.4 TiO_2 Nanotüplerin Uygulama Alanları

2.4.1 Boyar maddeli güneş pilleri

Boyar maddeli güneş pilleri, TiO_2 nanotüplerin en çok araştırılan kullanım alanlarından biridir. 1970'lerde titanyum dioksitlerin boyar madde ile hassaslaştırılması kapsamlı bir Şekilde araştırılmıştır. 1968 yılında Gerischer ve Tributsch yaptığı çalışmalardan sonra 1985 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından $Ru(bpy)_3^{+2}$ (Ru-kompleksleri) ile hassaslaştırılmış TiO_2 nanopartiküllerin kullanıldığı fotovoltaik sistemler ortaya konulmuştur. 1991 yılında Gratzel ve

O’regan ilk kez boyar maddeli güneş pilleri denilen tam işlevsel güneş pillerini rapor etmişlerdir [11].

Boyar maddeli güneş pillerinin şeması Şekil 2.12’de gösterilmektedir. TiO_2 elektrotlar tek katman Ru kompleksleri ile hassaslaştırılır. Organik Ru kompleksleri görünür ışığı absorplar ve uyarılmış elektronları en yüksek dolu moleküler orbitalinden (HOMO) en düşük dolu olmayan moleküler orbitaline (LUMO) daha sonrada TiO_2’nin iletim bandına taşımaktadır. Elektronlar TiO_2 tabakasının arka tarafına taşınırken (genellikle FTO iletken cam) bu sırada yükseltgenen boyar madde redoks elektroliti ile yeniden indirgenmektedir [18].



Şekil 2.12: Boyar maddeli güneş pili şematik gösterimi [18].

Genel olarak boyar maddeli güneş pillerinin verimini düşüren faktörler TiO_2 üzerinden elektronların uzun difüzyon yollarından taşınımı ve tane sınırlarında elektronların yeniden birleşmesidir. Bu yüzden TiO_2 nanopartiküllü fotoanotların TiO_2 nanotüp tabakalarıyla değiştirilmesi yeniden birleşme ihtimallerini düşürmekte ve direk elektron taşıma yolları sağlamaktadır [18].

Boyar maddeli güneş pilleri için optimum nanotüp uzunluğunun 15 – 20 μm olduğu belirtilmiştir [58].

Güneş pillerinin enerji dönüşüm verimlerini arttırmak için amorf TiO_2 nanotüpler uygun ısıl işlemlerle anataz fazına dönüştürülmelidir. Anataz fazının elektron taşınım hızı rutil fazına göre daha yüksektir [18].

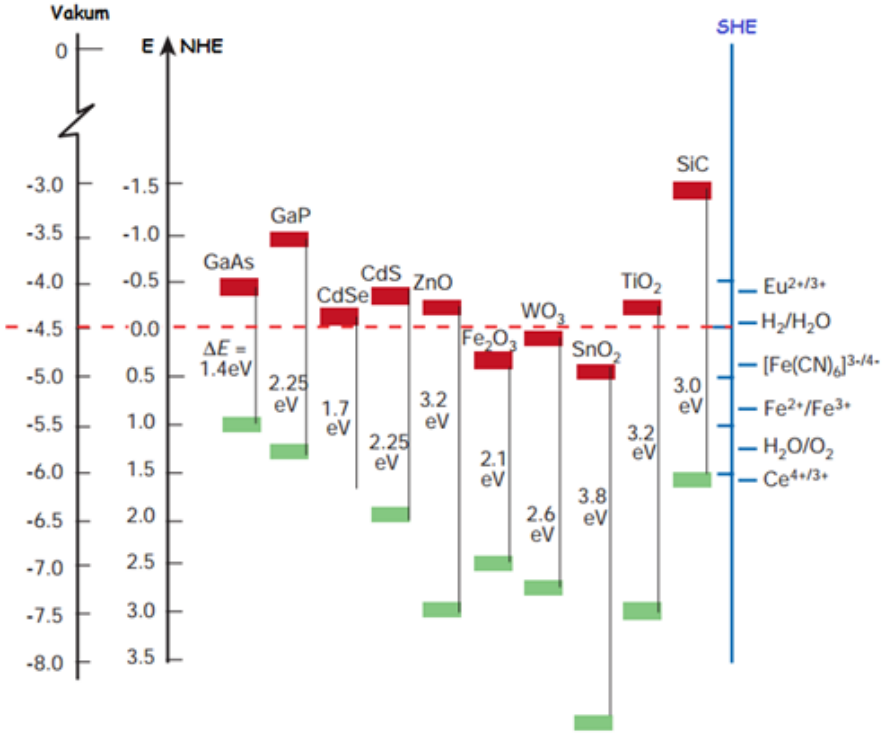
Güneş pillerinin verimini arttırmak için yapılan çalışmalardan biri de nanopartiküllere göre daha düşük spesifik yüzey alanına sahip nanotüplerin modifikasyonu üzerinedir. Modifikasyon işlemleri tüp duvarlarının bambu tipi yapıda veya çift cidarlı nanotüplerin elde edilmesiyle olabilmektedir. Bunlara ek

olarak $TiCl_4$ muamelesiyle nanotüp iç yüzeylerinde TiO_2 partikülleri çöktürülerek ciddi bir yüzey alanı artışı elde edilebilmektedir [59].

2.4.2 Fotokataliz

Fujishima ve Honda'nın [10] suyun UV ışık altında TiO_2 üzerinde fotokatalitik parçalanması olayını keşfetmelerinden sonra titanyum dioksitin çevresel arıtma uygulamalarında kullanımına yönelik araştırmalar artarak devam etmektedir [18].

Suyun parçalanmasıyla hidrojen üretiminde katalistin iletkenlik bandı seviyesi hidrojen oluşum potansiyelinden (hidrojen redükssiyon potansiyeli, $H^+ \rightarrow H_2$) daha negatif; valans bant seviyesi suyun yükseltgenme potansiyelinden (H_2O'nun oksidasyon potansiyeli, $H_2O \rightarrow O_2$) daha pozitif olmalıdır [17]. Şekil 2.13'de birçok yarıiletkenin enerji bant aralıkları pozisyonları ve olası redoks tepkimelerinin normal hidrojen elektroduna göre potansiyelleri verilmektedir [60].

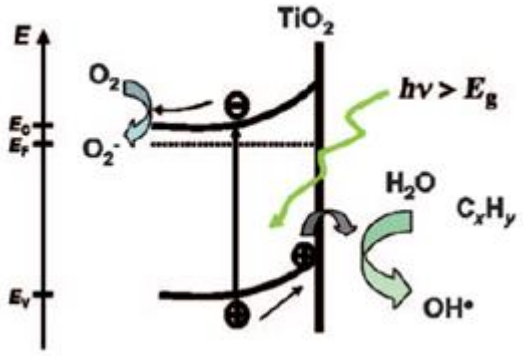


Şekil 2.13: Bazı yarıiletkenlerin bant aralığı pozisyonları (pH=1) ve olası redoks tepkimelerinin normal hidrojen elektroduna göre potansiyelleri [60].

Şekil 2.13'deki diyagramdan TiO_2'nin yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu ancak redükleme gücünün düşük olduğu anlaşılmaktadır [40]. TiO_2 ile beraber ZnO, CdS ve SiC gibi yarıiletkenlerin bant seviyelerinin suyun parçalanması için uygun hizada olduğu görülmektedir. Ancak bu yarıiletkenlerin fotokorozyon direncinin düşük olması uygulamalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır [17].

Suyun parçalanması sırasında gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonların temel prensip şeması Şekil 2.14'de gösterilmektedir. Daha öncede bahsedildiği gibi TiO_2 yarı iletkeni bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahip ışık ile uyarıldığında valans banttaki elektronlar iletkenlik bandına geçerek yük taşıyıcı çiftler ($TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$) oluşturmaktadır.

Yarıiletken üzerine ulaşan boşluk ve elektronlar ortamda bulunan uygun moleküllerle reaksiyona girmektedir. Sulu çözeltilerde TiO_2'nin valans bandındaki boşluklar ($H_2O + h^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$) •OH radikallerini oluştururken, iletim bandındaki elektronlar çözünmüş moleküler oksijeni ($O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}O_2^-$) süper oksit anyonuna redüklemektedir. Yüksek oksitleme gücüne sahip (•OH) radikalleri organik molekülleri oksitleyerek karbondioksit ve suya dönüştürürler [7].



Şekil 2.14: Fotokatalitik reaksiyonların temel prensip şeması [7].

İki tarafı da açık, serbest duran verimli akış sağlayan membranların üretilmesiyle TiO_2 nanotüp tabakalarının fotokatalitik etkileşimleri arttırılarak uygulama alanları daha da genişletilebilmektedir. Ayrıca TiO_2 nanotüplerin yüzeyleri organik tabakalarla kaplanarak yüzeylerin ıslanabilirliği sağlanarak ilaç salınım sistemlerinde kullanılabilmektedir [61].

Fotokatalitik TiO_2 nanotüp sistemlerin verimini arttırmak için heterojen fotokatalitik sistemlerin oluşturulması, bant aralığının modifikasyonu gibi çalışmalar yapılmaktadır [7].

2.4.3 Biyomedikal uygulamalar

Titanyum ve titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalar için en önemli malzemelerdir. Bu uygulamalarda malzeme seçimini belirleyen kritik faktörler ise

malzemenin biyouyumluluğu ardından korozyon direncidir. Titanyum ve titanyum alaşımları üzerindeki oksit tabakası her iki husus içinde idealdir [62].

Anodizasyon yöntemiyle elde edilen nanotüplerin kontrol edilebilir topografisi ve kimyası sayesinde kompleks yapılı yüzeyler (kalça implantı, diş implantı gibi) üzerine kolayca kaplanabilir. Bu bağlamda nanotüp yapıların biyolojik çevreyle etkileşimi ile ilgili çalışmalar hücre etkileşimleri ve hidroksiapatit oluşumu üzerinde yoğunlaşmıştır.

TiO_2 nanotüplerin canlı hücrelerle etkileşimleriyle ilgili yapılan çalışmalar tüp boyutlarının hücrenin yaşayabilmesinde çok önemli etkileri olduğunu göstermektedir. 15nm çapındaki nanotüpler kullanıldığında hücre yapışması, üremesi ve farklılaşması artarken yaklaşık 100nm çapındaki nanotüplerin ise programlanmış hücre ölümlerine (apoptoz) yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu boyut etkisi farklı nanotüplerde (ZrO_2), farklı kristal yapıda ve farklı florür içeriğine sahip nanotüplerde hatta bir çok tipte canlı hücrelerde denenmiş ve en uygun çap aralığının 15 nm civarındaki nanotüpler olduğu doğrulanmıştır. Nanotüp boyut etkisi, hücre zarındaki integrin kümelenmesiyle oluşan 10nm çapındaki fokal adhezyon komplekslerinin 15 nm çapındaki nanotüplerle mükemmel geometrik uyum göstermesiyle açıklanabilmektedir [62].

Biyomedikal implantların kemik ile başarılı bir bağlanma oluşturabilmesi için hidroksiapatit oluşumu gereklidir. Hidroksiapatit bioaktiftir ve canlı dokularla bütünleşerek implant ve kemik arasında fiziksel ve kimyasal bağlar oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar, TiO_2 nanotüplerin 3 boyutlu yapısı sayesinde bu yüzeylerde hidroksiapatit oluşumunun kompakt TiO_2 tabakalarına göre çok daha hızlı olduğunu göstermektedir. Titanyum dioksitin kristal yapısı, geometrisi, porozitesi ve içindeki yabancı elementlerin bulunması hidroksiapatit büyümesini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Amorf TiO_2 nanotüp tabakaları anataz veya anataz rutil karışımına dönüştürüldüğünde hidroksiapatit oluşumunda artış gözlemlenmiştir. Nanotüp boyutlarının apatit büyümesinde etkisi incelendiğinde 100 nm çapındaki tüplerin hidroksiapatit oluşumu için en iyi aralık olduğu belirlenmiştir [62].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, öncelikle düzenli nanotüpler elde etmek amacıyla anodizasyon parametrelerinin optimizasyonu işlemleri yapılmıştır. Literatürden yola çıkılarak titanyum anodizasyonu için önemli parametreler belirlenmiş ve farklı parametreler çeşitli aralıklarda kullanılarak yapılan andizasyonlar sonucu en uygun parametreler saptanmıştır.

TiN kaplamalar, Katodik Ark FBB yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. TiN kaplanan numunelerin anodizasyonu optimize edilmiş koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Titanyum nitrürün anodik oksidasyonu ile oluşturulan ve ısıl işleme tabi tutulan nanotüp yapılarının karakterizasyonu SEM, XPS, Raman spektroskopi yöntemleriyle yapılmıştır. Anodizasyon sonucu elde edilen filmlerin fotoelektrokimyasal performansları ve optik özellikleri fotoelektrokimyasal hücrelerde incelenmiştir.

3.1 Numune Hazırlama

Saf titanyum plakalar 15x25mm boyutlarında kesilerek kimyasal dağlama çözeltisi (HNO_3, HF, saf su içeren) içerisinde parlatılmıştır. Parlatmanın ardından numuneler sırasıyla aseton, saf su ve etil alkol ile temizlenip etüv içerisinde kurutularak anodizasyon için hazır hale getirilmiştir.

3.2 Anodizasyon İşlemi ve Anodizasyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Anodizasyon hücresinde Ti plaka anot olarak davrandırılırken katot olarak paslanmaz çelik, elektrolit olarak NH_4F içeren etilen glikol çözeltisi ve doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Anodizasyon çözeltisindeki su içeriğinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Uygun su içeriği belirlendikten sonra farklı sıcaklıklar ve potansiyeller uygulanarak anodizasyon için uygun koşullar belirlenmiştir.

Anodizasyon işlemi 500 ml'lik su ceketi soğutmalı banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü ise ± 0.5 derece duyarlı termostat ile

sağlanmıştır. Anodizasyon sırasında çözelti sıcaklık dağılımının eşit olması ve nanotüp yapısının daha hızlı ve düzgün oluşumunu sağlamak için ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir.

Anodizasyon işleminde kullanılan parametreler, Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1: Farklı su içeriğindeki çözeltilerin anodizasyon parametreleri.

Numuneler	Çözeltideki su miktarı	Anodizasyon potansiyeli	Sıcaklık	Anodizasyon süresi
Ti-1	%1 vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	15 °C	15dk
Ti-2	%1,5 vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	15 °C	15dk
Ti-3	%2 vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	15 °C	15dk

Çizelge 3.2: Farklı sıcaklıklardaki anodizasyon parametreleri.

Numuneler	Çözeltideki su miktarı	Anodizasyon potansiyeli	Sıcaklık	Anodizasyon süresi
Ti-4	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	10 °C	15dk
Ti-5	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	20 °C	15dk
Ti-6	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	30 °C	15dk
Ti-7	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	40V	40 °C	15dk

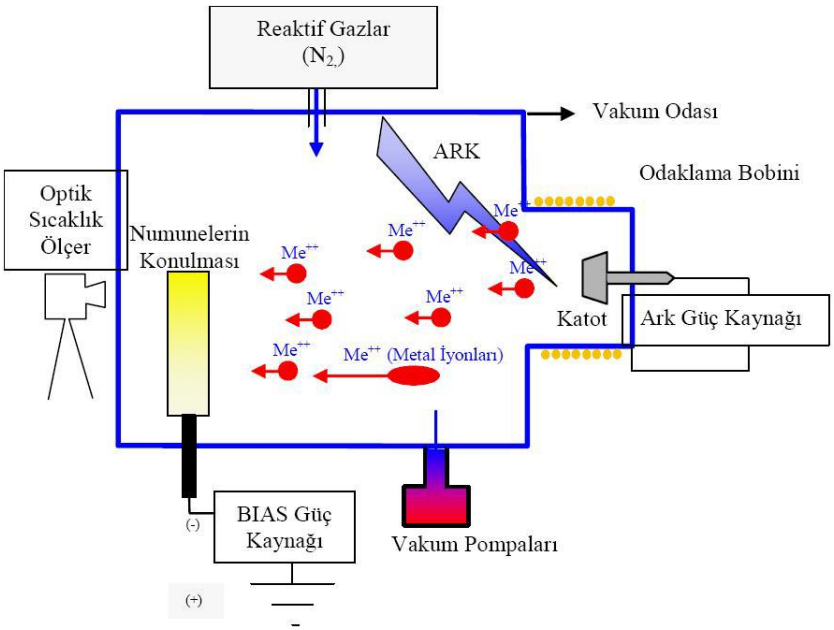
Çizelge 3.3: Farklı anodizasyon potaniyeli parametreleri.

Numuneler	Çözeltideki su miktarı	Anodizasyon potansiyeli	Sıcaklık	Anodizasyon süresi
Ti-8	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	45V	30 °C	15dk
Ti-9	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	50V	30 °C	15dk
Ti-10	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	55V	30 °C	15dk
Ti-11	%1vol H_2O, %0,6 wt NH_4F Etilen Glikol	60V	30 °C	15dk

3.3 Katodik Ark FBB Yöntemiyle TiN Kaplama

Titanyum nitrür kaplanmış titanyum yüzeyleri, katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmiştir. Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi; iyonizasyon miktarının yüksek olması, istenilen bileşimde kaplama yapılabilmesi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması ve düşük alt malzeme sıcaklıklarında dahi iyi yapışma sağlaması gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [63].

Katodik ark FBB işleminde vakum odasına, buharlaştırılacak olan hedef malzeme katot olarak, kaplanacak olan altlık malzemesi ise anot olarak yerleştirilir. İşlemde, uygulanan düşük voltaj (10 - 40 V) ve yüksek akım ile (30 -300 A) katot üzerinde "ark" meydana getirilir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği ark izi ya da katot izi olarak adlandırılan noktalarda, sıcaklığın çok yüksek değerlere (yaklaşık 2500°C) ulaşması, bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara neden olmaktadır. Katot üzerinde oluşan ark izleri sabit değildir ve sürekli yer değiştirerek katodun homojen olarak buharlaşması sağlanır. Oluşan buhar fazı, katot yüzeyinde yüksek akım yoğunluğuna sahip bölgelerde iyonize olur ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar [64]. Katodik ark fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir [64].



Şekil 3.1: Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [64].

Katot yüzeyinde oluşan ark izleri ark buharlaştırma sırasında katot malzemesinin bir kısmının sıvı hale gelir ve altlık malzeme üzerine taşınarak yüzey kalitesini bozar. Droplet adı verilen bu damlacıklar kaplama sırasında perdeleme etkisi yaptığından altlarında kaplanmamış bölgelerin oluşmasına sebep olurlar ve bu da kaplama kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Droplet oluşumunu önlemek için elektromanyetik alan filtre olarak kullanılabilmektedir [65].

Kaplamalar Ti-Gold, Model:80 Katodik Ark FBB cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Kaplama öncesinde numuneler Ti iyonları ile birer dakika 600, 800 ve 1000 V bias voltajı uygulanarak temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Kaplama parametreleri Çizelge 3.4' de verilmiştir.

Çizelge 3.4: Katodik ark FBB yönteminde kaplama parametreleri.

Süre	BIAS Voltajı	Azot Basıncı	Katot Akımı
60 dk	-150V	1Pa	60A

3.4 Titanyum Nitrürün Anodizasyonu

Anodizasyon hücresinde TiN levhalar anot olarak davrandırılırken katot olarak paslanmaz çelik levha, elektrolit olarak ise etilen glikol, % 1 H_2O, % 0,6 NH_4F çözeltisi içinde 50V anodizasyon potansiyelinde 30 $^{\circ}$C sıcaklıkta ve doğru akım güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anodizasyon işlemi 500 ml'lik su ceketi soğutmalı banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü ise ± 0.5 derece duyarlı termostat ile sağlanmıştır. Anodizasyon sırasında çözelti sıcaklık dağılımının eşit olması ve nanotüp yapısının daha hızlı ve düzgün oluşumunu sağlamak için ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir.

3.5 Isıl İşlem

Anodizasyon sonucu elde edilen numunelerin amorf yapıdan istenilen anataz fazına dönüştürülmesi için 450 $^{\circ}$C' de, 3 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur.

3.6 SEM Analizi

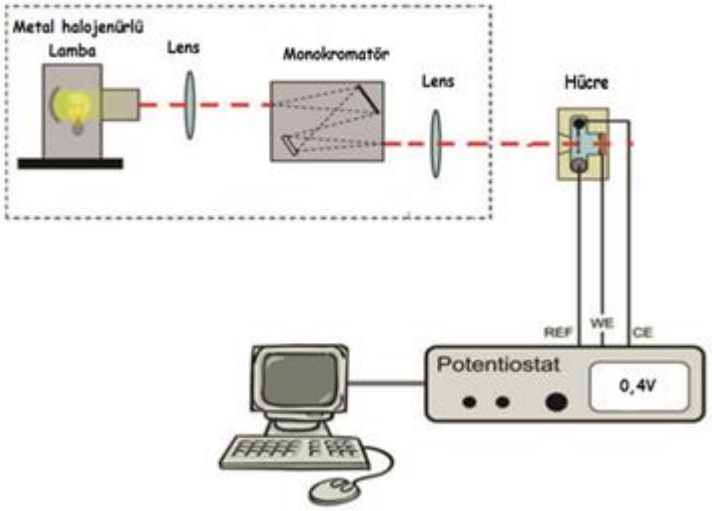
Numunelerin yüzey ve kesitlerinin incelenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır.

3.7 Raman Analizi

Anodizasyon sonrası filmlerin Raman analizleri Horiba Jobin Yvon HR 800 mikro-Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe (632.8 nm) lazeri kullanılmaktadır. Lazerin çıkış gücü 17 mW'tır. Raman analizleri, standart 50x mikroskop objektifi ile numune üzerinde spot çapı 0,86 μm olan bir bölgeden alınmıştır. Tarama aralığı 100–1200 cm^{-1}' dir. Ölçümler 5×30 saniye süreyle alınmıştır.

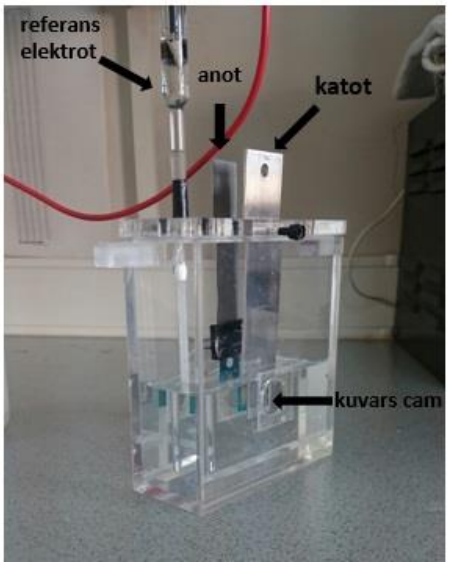
3.8 Fotoelektrokimyasal Ölçümler

Fotoelektrokimyasal ölçümler, yarıiletken olan TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin fotoaktivitesini ölçmek amacıyla, 320-500 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Sabit potansiyel uygulanan sistemin (400 mV) fotoakımı, bilgisayar destekli Princeton Applied Research Potansiostat/Galvanostat Model 263A ile ölçülmüştür. Işık kaynağı olarak Osram Ultramed 400W FDA metal halojenürlü lamba ve belirlenen dalga boyu aralığındaki monokromatik ışığı elde edebilmek için Cecil Single Sample Spectrophotometer kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Dalga boyuna bağlı fotoakım ölçümleri için kurulan deneysel düzeneğin şematik görüntüsü [66].

Fotoelektrokimyasal hücre Şekil 3.3'de görüldüğü gibi yarıiletkenin fotoanot olarak davrandırıldığı, katot olarak paslanmaz çelik ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş KCl) kullanıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal bir sistemdir. Elektrolit olarak 0,5 M K_2SO_4 kullanılmıştır. Ayrıca ışığın sisteme ulaştığı alanda UV bölgedeki ışınları da absorplayabilmesi için kuvars cam kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Fotoelektrokimyasal hücre.

3.9 XPS Analizi

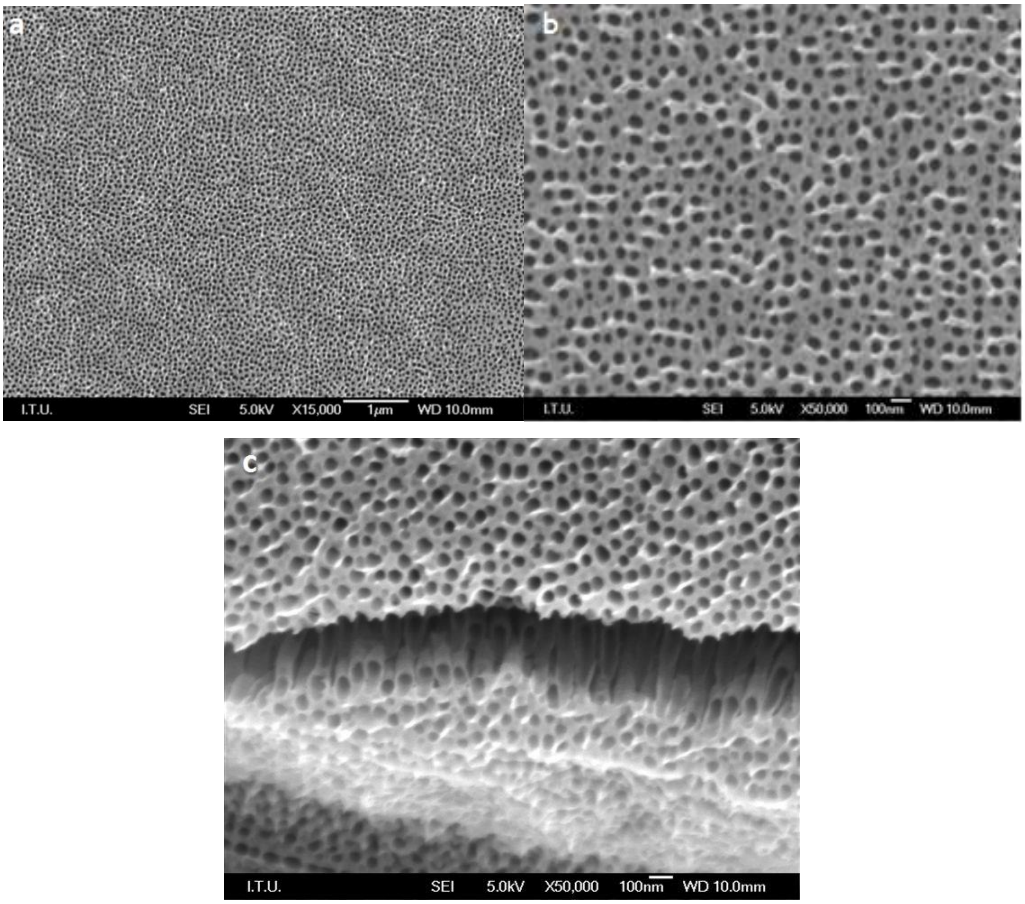
XPS analizleri Thermo K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer cihazı ile Al-Kα ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1 SEM Analizi Sonuçları

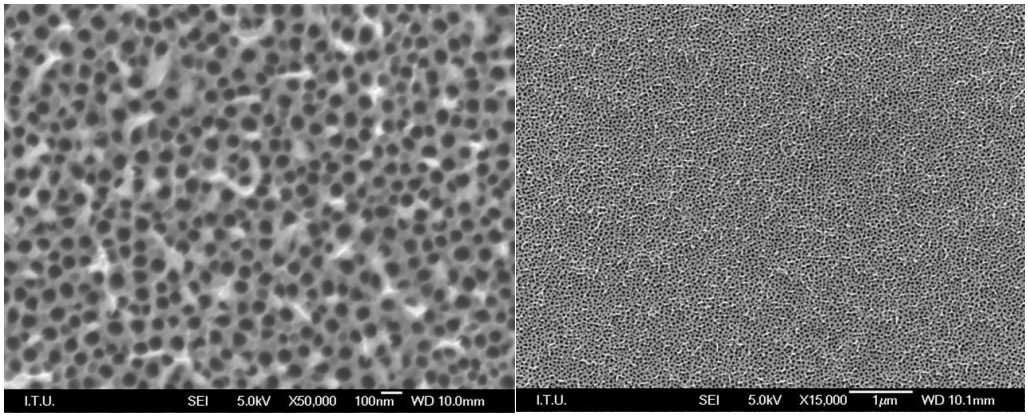
Su miktarları farklı olan NH_4F-etilen glikol çözeltisinde yapılan anodizasyonlar sonucu titanyum yüzeyinde oluşan oksit yüzeyleri SEM analizi ile incelenmiştir.

Hacimce %2 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltisinde 15 $^{\circ}C$ sıcaklıkta 40V anodizasyon potansiyeli uygulandığında nanogözenekli oksit yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1 c'de yüzeyde bulunan çatlaklardan alınan görüntülerde düzgün nanotüplerin oluştuğu ancak yüzeyi örten bir hidroksit tabakasının varlığı görülmektedir.



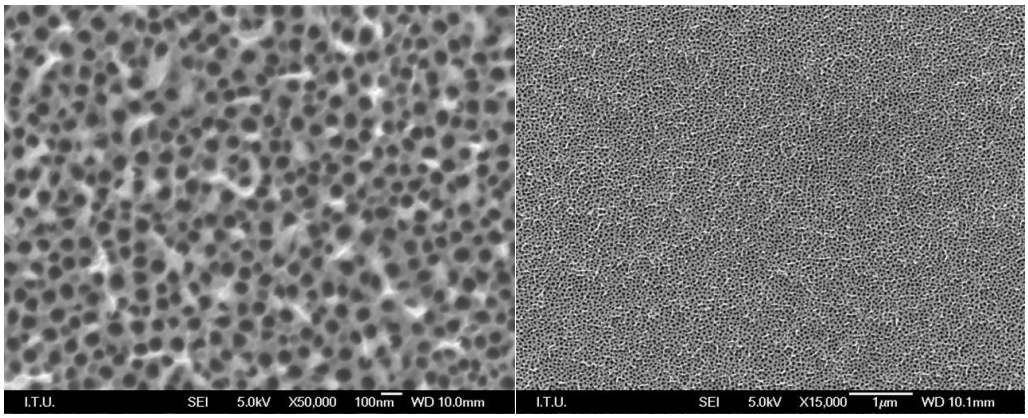
Şekil 4.1: Hacimce %2 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüleri.

Hacimce %1,5 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltisinde 15 °C sıcaklıkta 40V anodizasyon potansiyelinde anodizasyon sonucu elde edilen SEM görüntüleri tüp yüzeylerinin kapalı olduğunu ancak nanopor yapıların daha düzenli olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.2: Hacimce %1,5 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri.

Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltisinde 15 °C sıcaklıkta 40V anodizasyon potansiyeli uygulandığında tüp yüzeylerini örten hidroksit tabakasıyla beraber düzenli nanoporların bulunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).

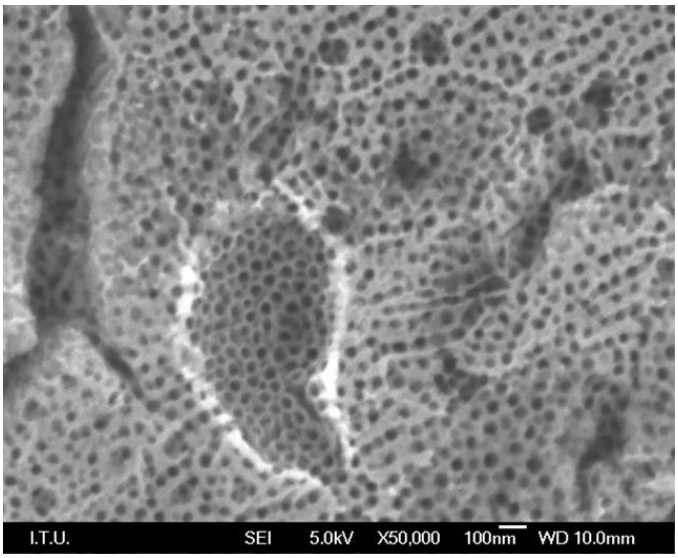


Şekil 4.3: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri.

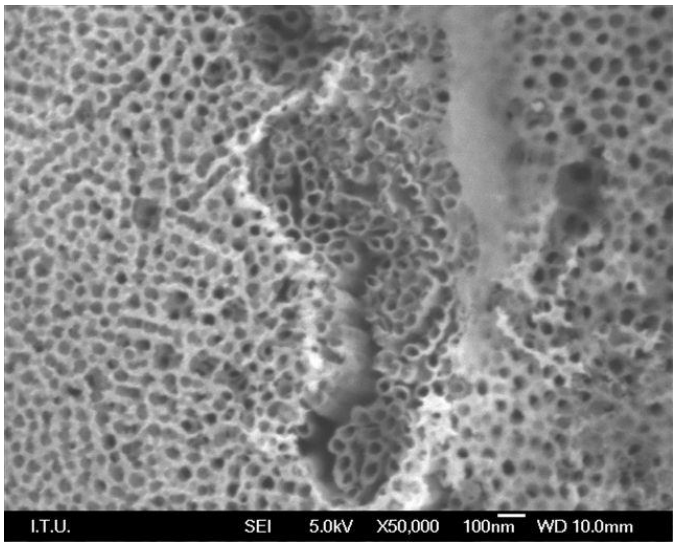
Su miktarlarının incelendiği SEM analizi sonuçları, elde edilen filmlerin nanopor yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak ağrılıkça %1 su içeren çözeltide elde edilen filmlerde nanopor yapının daha yoğun olduğu ve açık nanoporların elde edildiği gözlemlenmiştir. Düzenli ve düzgün nanotüp filmlerin elde edilmesinde su miktarı kadar anodizasyon potansiyeli, sıcaklık gibi parametrelerin etkin olduğu

bilinmektedir. Hacimce %1 su miktarı optimum parametre olarak belirlendikten sonra diğer parametrelerin optimizasyonu için çalışmalar yapılmıştır.

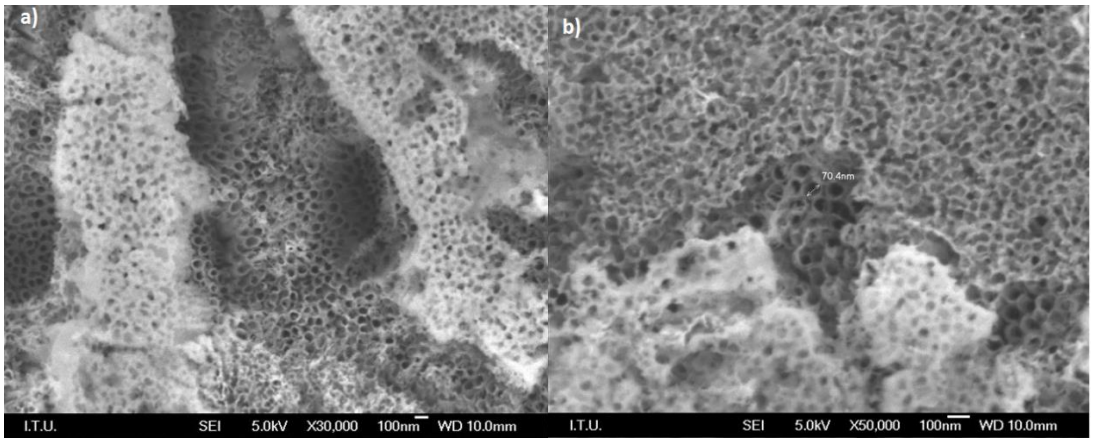
Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltisinde 40V anodizasyon potansiyelinde 10, 20, 30, 40 $^{\circ}$C sıcaklıklarda anodizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda anodizasyon sonrası çekilen SEM görüntüleri, 10 ve 20 $^{\circ}$C sıcaklıklarda yüzeyin büyük bir çoğunluğunun hidroksit tabakasıyla kaplı olduğunu ancak bazı bölümlerde ağzı açık ve düzgün nanotüplerin oluştuğunu göstermiştir (Şekil 4.4- 4.5).



Şekil 4.4: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 10 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü.

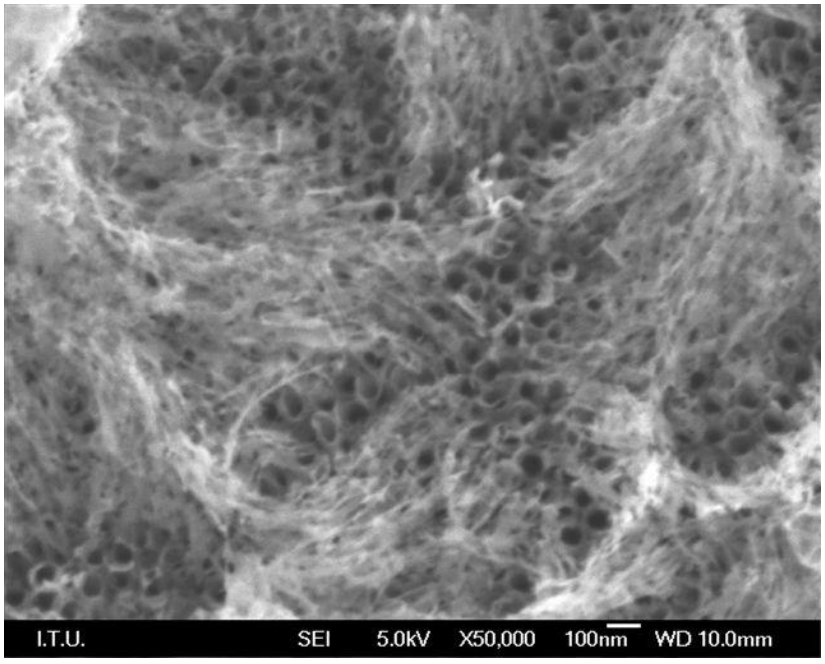


Şekil 4.5: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH4F içeren çözeltide 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü.



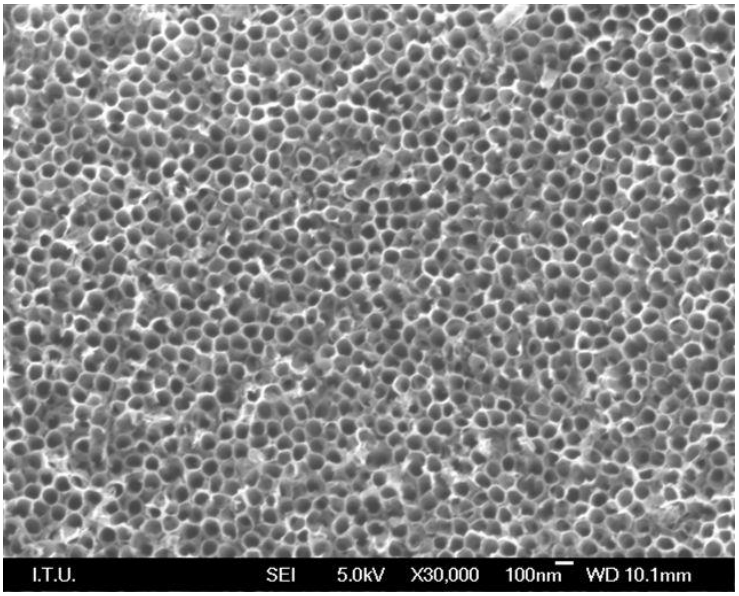
Şekil 4.6: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri.

Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltisinde 40V anodizasyon potansiyelinde 30 °C sıcaklıkta yapılan anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüleri hidroksit tabakasının azaldığı yalnızca belirli bölgelerde tüp ağızlarının kapalı olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Artan sıcaklıkla beraber oksitin kimyasal çözünme hızının artmasıyla hidroksit tabakasının azaldığı düşünülmektedir. 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyonda tüplerin bozulmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.7). Bu yüzden optimum sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. Nanotüp filmlerin morfolojisini ve yapısını etkileyen bir diğer faktör anodizasyon potansiyelidir.

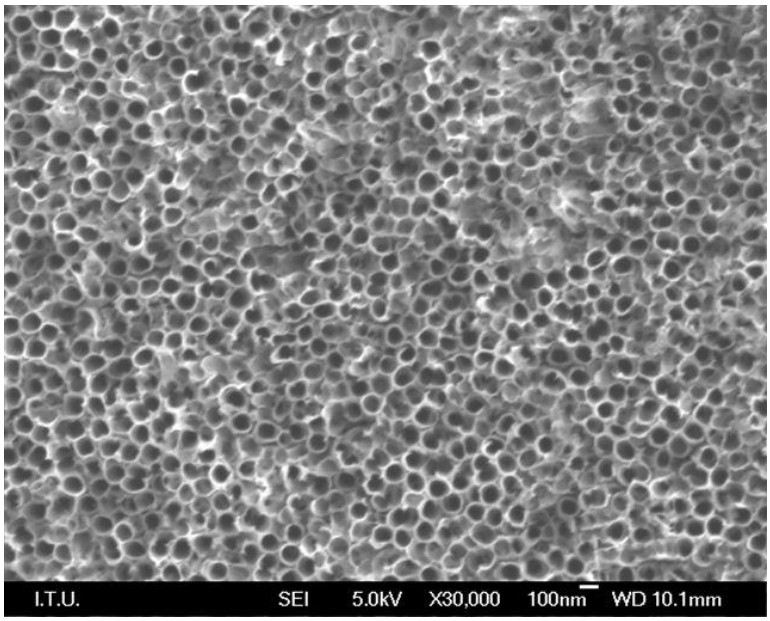


Şekil 4.7: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen iki farklı büyütmedeki SEM görüntüsü.

Optimum anodizasyon potansiyelini belirlemek amacıyla hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltisinde 45-50-55-60V anodizasyon potansiyellerinde 30 $^{\circ}C$ sıcaklıkta anodizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH4F içeren çözeltide 45 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü.

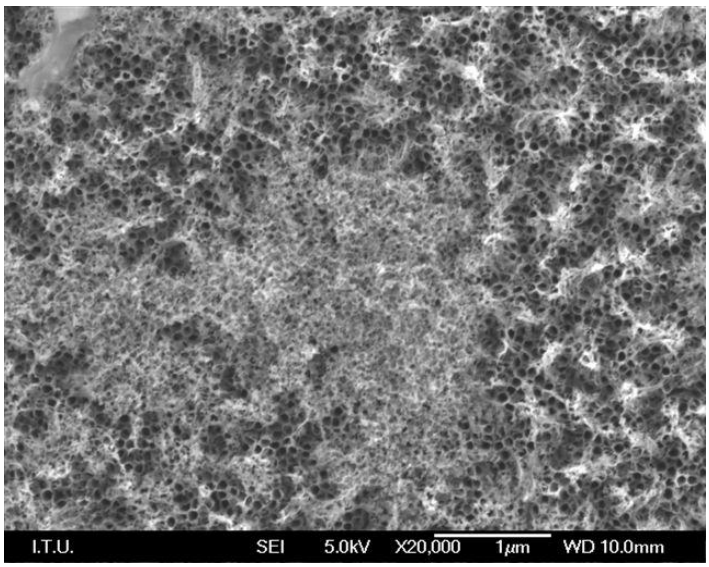


Şekil 4.9: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 50 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü.

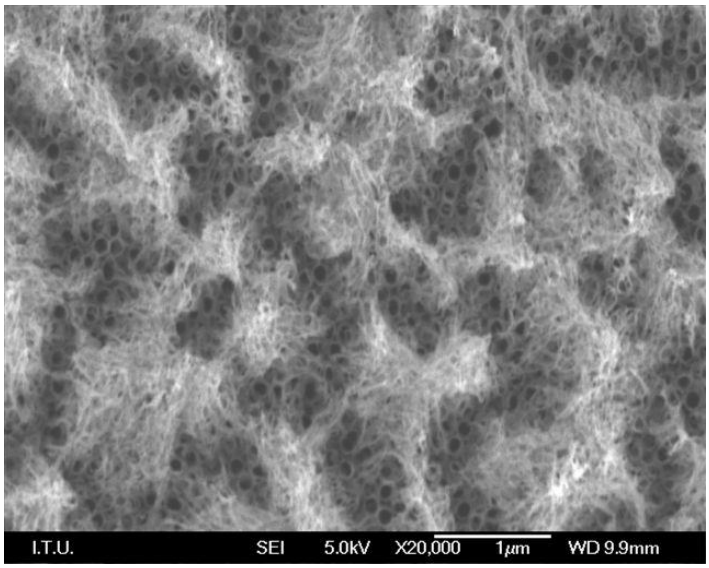
50 V anodizasyon potansiyelinde anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü düzgün ve düzenli nanotüplerin oluştuğunu ve hidroksit tabakasının tamamen ortadan kalktığını göstermektedir. Bu düzenli yapıların elde edilmesinde sıcaklıkla

artan kimyasal çözünme hızı ve anodizasyon sırasında elektrolit içinde artan akım yoğunluğunun önemli etkisi olduğu düşünülmektedir.

55 ve 60 V anodizasyon potensiyellerinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu SEM görüntüleri nanotüp ağızlarından başlayarak bozulmaların gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.10: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH4F içeren çözeltide 55 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü.

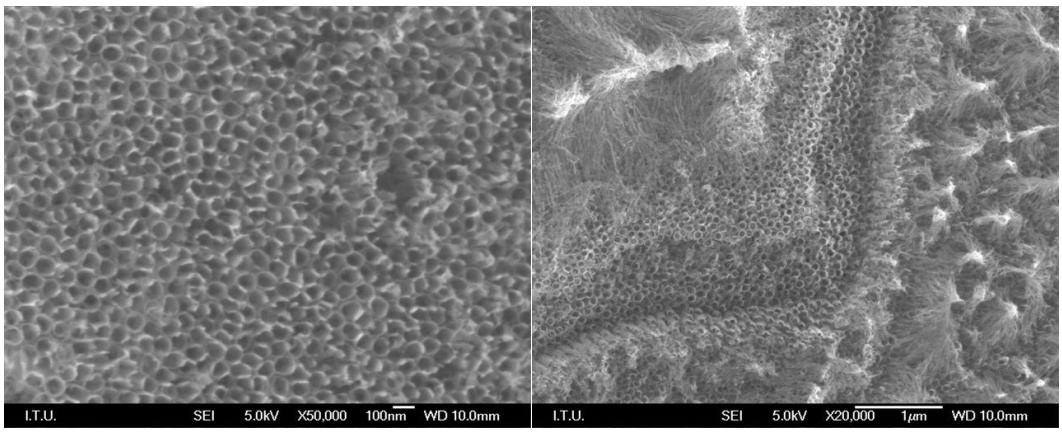


Şekil 4.11: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 60 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen SEM görüntüsü.

Titanyum anodizasyonları sonucu düzenli ve ağzı açık nanotüplerin % 1 H_2O, % 0,6 NH_4F çözeltisi içinde 50V anodizasyon potansiyelinde 30 $^{\circ}C$ sıcaklıkta yapılan

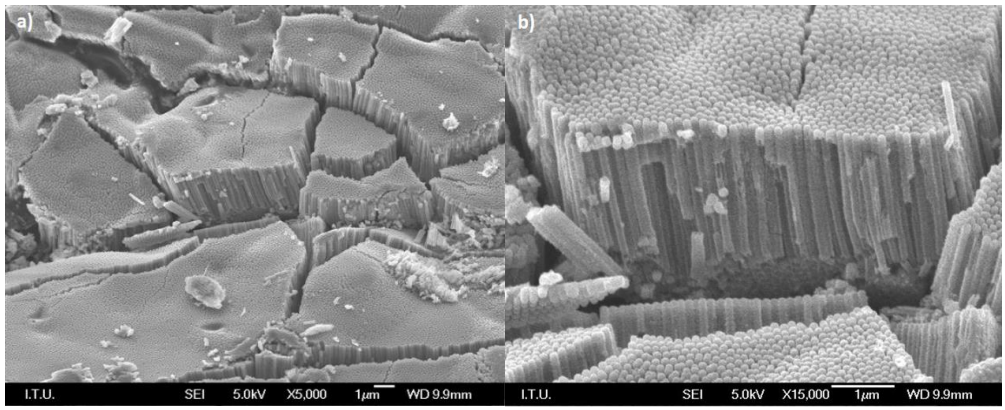
anodizasyon sonucu elde edildiği görülmüştür. Daha sonra bu optimize edilmiş koşullarda TiN kaplı numunelerin anodizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

TiN kaplı numunelerin % 1 H_2O, % 0,6 NH_4F çözeltisi içinde 50V anodizasyon potansiyelinde 30 $^{\circ}C$ sıcaklıkta yapılan anodizasyon sonucu incelenen SEM görüntüleri düzenli dizilimli ve ağzı açık nanotüplerin elde edildiğini göstermiştir.



Şekil 4.12: Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide 50 V 30 °C sıcaklıkta anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen Ti-O-N filmlerin SEM görüntüleri.

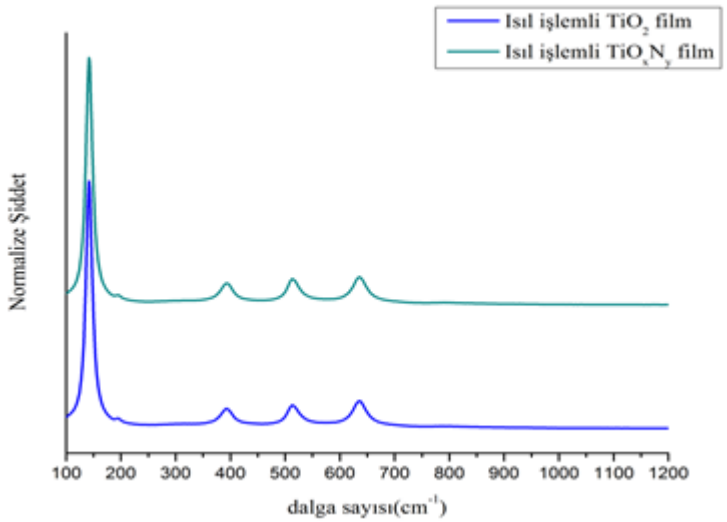
Anodizasyon işlemi sonucu titanyum oksinitrür filmler kaldırılarak tüp tabanları da incelenmiştir. Tüp tabanlarından ve çatlaklardan alınan SEM görüntüleri tüp oluşumunun düzgün bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.13: Titanyum oksinitrür filmlerin tüp tabanlarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

4.2 Raman Analizi Sonuçları

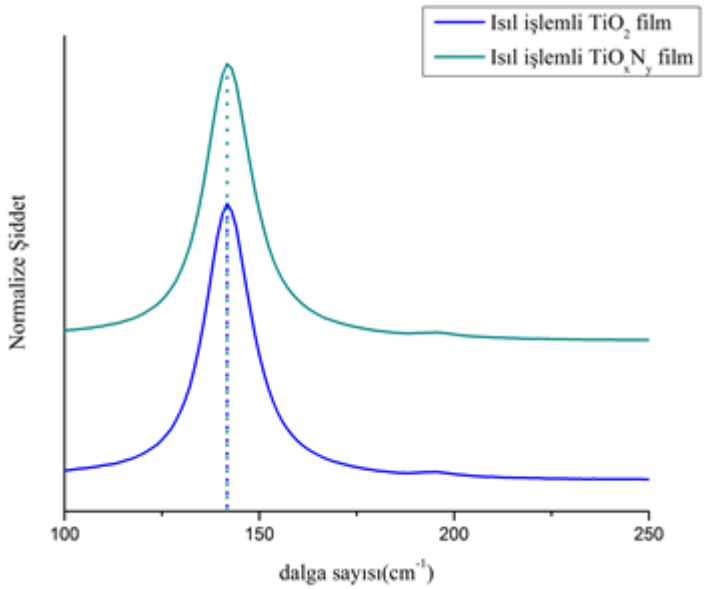
450 $^{\circ}C$' de ısıl işlem görmüş TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14: Isıl işlemli TiO_2 ve Ti-O-N filmlerine ait Raman spektrumları.

TiO_2 ve Ti-O-N filmlerine ait Raman spektrumunda 144, 197, 398, 515, 638 cm^{-1} pikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu pikler, literatürdeki [67] anataz formuna ait pikler ile birebir uyum sağlamaktadır. Bu sonuçlar filmlerin anataz yapısında olduğunu göstermektedir.

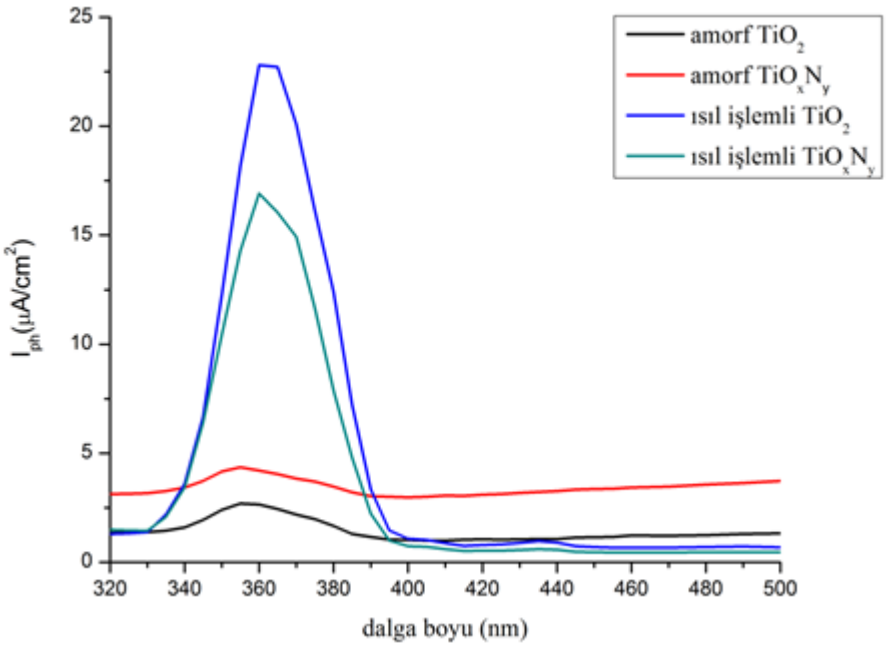
Ti-O-N ve TiO_2 filmlerinin karakteristik anataz 144 $E_{g(1)}$ pikinin [67] bulunduğu bölge ayrıntılı incelendiğinde, pik pozisyonları arasında fark gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.15: Isıl işlemli TiO_2 ve Ti-O-N filmlerine ait detaylı Raman spektrumları.

4.3 Fotoelektrokimyasal Ölçümler

TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin fotoelektrokimyasal performanslarının ölçümlerinden elde edilen fotoakım yoğunluğu ile dalga boyu arasındaki grafik Şekil 4.16'da gösterilmektedir.

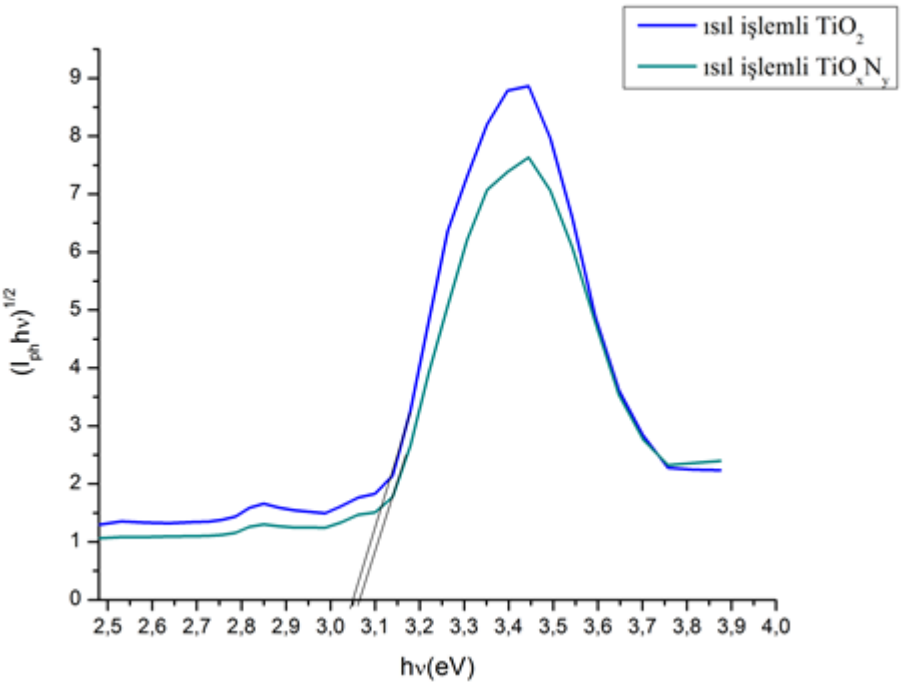


Şekil 4.16: Amorf TiO_2 - Ti-O-N ve ısıl işlemli TiO_2 - Ti-O-N filmlerine ait fotoakım-dalga boyu grafikleri.

Şekil 4.16'da ısıl işlem görmemiş numunelerde fotoakımın düşük olduğu gözlemlenmiştir. Amorf yapının çok fazla hata içermesi ve yeniden birleşme kayıplarına sebep olması sistemden elde edilen verimi düşürmektedir [68]. Isıl işlem sonucu elde edilen anataz yapının elektron mobilitesini arttırarak fotoakımı arttırdığı görülmektedir.

TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin bant aralığı enerjisinin hesaplanmasında Tauc eğrileri kullanılmıştır. Fotoakım yoğunluğu kullanılarak elde edilen $(I_{ph}\ h\nu)^{1/2}$- $h\nu$ eğrilerinin doğrusal bölümleri $h\nu$ eksenine ekstrapole edilererek E_g değerleri bulunmuştur (Şekil 4.17). Yapılan hesaplamalar, TiO_2 ve Ti-O-N filmlerinin bant aralıklarının yaklaşık 3,05 eV olduğunu göstermiştir. Elde edilen bu değer saf TiO_2 nanotüplerin literatürde belirtilen tipik anataz fazının bant aralığından (3.16 ± 0.05 eV) düşük olduğunu göstermektedir [69]. Bu sonuç ile TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin absorpsiyon kenarlarının

görünür bölgeye (406 nm) kaydığı söylenebilmektedir. Buna karşın TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin bant aralık değerleri farklılık göstermemektedir.



Şekil 4.17: Isıl işlemli TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin $(I_{ph}h\nu)^{1/2}$- hν grafikleri.

4.4 XPS Analizi Sonuçları

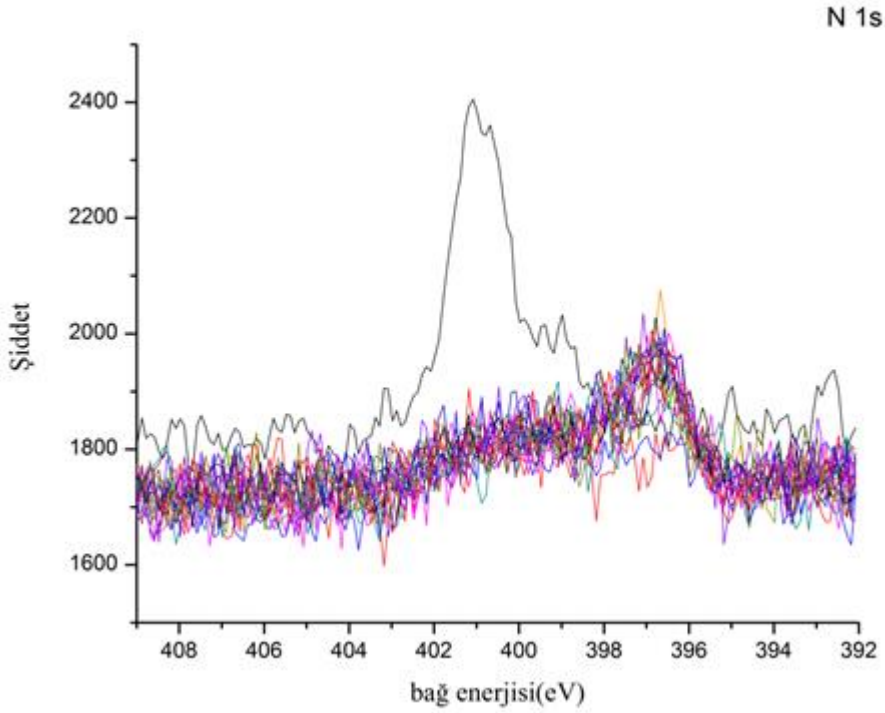
XPS çalışmaları, TiO_2 ve Ti-O-N filmler kaldırılıp tüp tabanları analiz edilerek gerçekleştirilmiştir.

Piklerin analizinde öncelikle yüzeyde bulunan karbonun 1s piki olan 284,8eV bağlanma enerjisi referans alınarak kalibre edilmiştir.

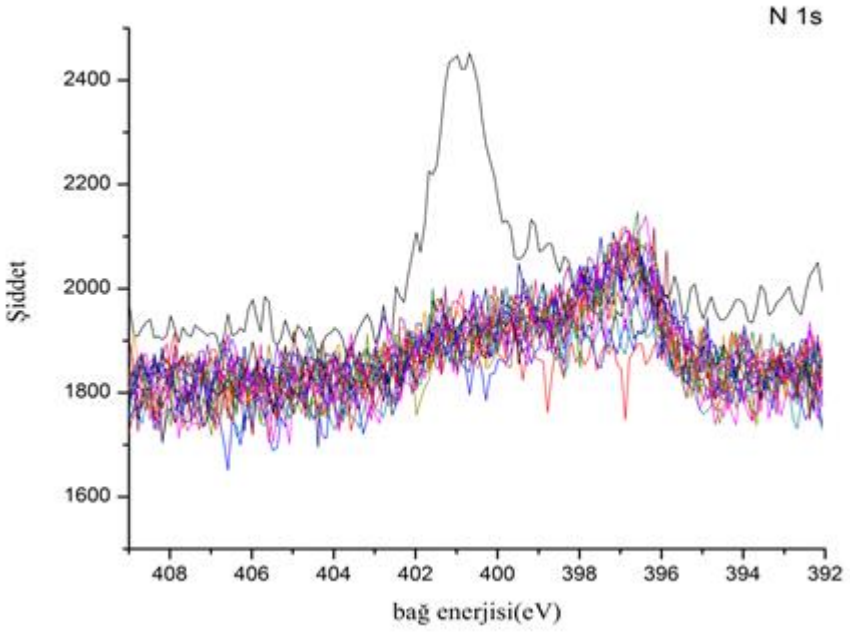
Analizler sonucu elde edilen 402,0 ± 0,2 eV'deki N 1s pikinin yüzeyde kimyasal olarak adsorblanan azot olduğu literatürdeki verilerle doğrulanmaktadır [70-72].

Su ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 396-397 eV'deki N 1s pikinin Ti-N bağları içeren yeralan konumundaki azot olduğunu belirtmişlerdir [71].

Isıl işlemsiz TiO_2 filminde azotun yer alan konumunda gözlemlenmesi, NH_4F –etilen glikol çözeltisi içinde yapılan anodizasyon sırasında nano yapıda $(NH_4)2TiF_6$ komplekslerinin oluşmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir [73].



Şekil 4.18: Isıl işlemsiz TiO_2 filminin N 1s XPS analizi.



Şekil 4.19: Isıl işlemsiz Ti-O-N filminin N 1s XPS analizi.

5. DEĞERLENDİRME

1. NH_4F – Etilen Glikol elektrolitin optimizasyonu için yapılan anodizasyonlarda SEM analizleri sonucu hacimce %1 H_2O, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren etilen glikol elektrolit içinde düzenli nano yapı elde edilmiştir.

2. Sıcaklık optimizasyonu için 10-20-30-40 °C'de gerçekleştirilen anodizasyonlar sonucu SEM analizleri, 30 °C'de üstü açık düzgün nanotüplerin daha geniş alanlarda elde edildiğini göstermiştir.

3. Anodizasyon potansiyeli optimizasyonu için 45-50-55-60 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilen anodizasyonlar sonucu SEM analizleri; 45-50V anodizasyon potansiyelinde 30 °C'de yapılan anodizasyonlarda düzgün dizilimli düzenli nanotüpler elde edilmiştir. Ancak geniş tüp çapları nedeniyle 50V tercih edilmiştir.

4. Düzgün, düzenli ve üstü açık nanotüp yapıların elde edilebileceği parametreler; hacimce %1 H_2O, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren etilen glikol elektrolit, 50V anodizasyon potansiyelinde 30 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir.

5. Bu parametreler, katodik ark FBB yöntemiyle kaplanan TiN plakalarda denendiğinde istenilen düzenli yapıların bu plakalar üzerinde oluşturulabileceği gözlenmiştir.

6. TiO_2 ve Ti-O-N filmler, 450 °C'de ısıl işlem yapıldıktan sonra gerçekleştirilen Raman analizleri kristal yapının anataz fazında olduğunu göstermiştir. Ancak karakteristik anataz Raman pikinin iki film içinde aynı olduğu gözlemlenmiştir.

6. TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin 500-320 nm dalga boyları arasındaki fotoaktivitesi fotoelektrokimyasal ölçümlerle sağlanmıştır. Bu ölçümler amorf yapıdaki filmlerin bu dalga boylarında düşük fotoakıma sahip olduğunu göstermiştir. Ancak ısıl işlemler sonrası fotoakım değerleri artış göstermiştir.

7. Fotoakım kullanılarak elde edilen Tauc eğrileri ile hesaplanan, TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin bant aralıkları 3,05 eV değerindedir. Bu sonuç ile TiO_2 ve Ti-O-N filmlerin absorpsiyon kenarlarının görünür bölgeye (406 nm) kaydığı görülmüştür. Görünür ışıkta belirli ölçüde fotoaktivite elde edilmiştir. Ancak hali hazırda azot içeren, titanyum nitrürün anodizasyonu ile elde edilen gözenekli oksit filmlerde daha gelişmiş fotoaktivite gözlemlenmemiştir.

8. XPS sonuçları her iki gözenekli filmde azot'un var olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda her iki filmde bulunan azot'un kökeni üzerine çalışmalar yapılması gerekmektedir.

9. Anodize edilmiş titanyum ve titanyum nitrür filmlerin yapılarının ve fotoaktivitlerinin benzer olması titanyum nitrürün anodik oksidasyonunda yapıda yüksek azot içeriğinin muhafaza edilemediğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

[1] Kapilashrami, M., Zhang, Y., Liu Y, Hagfeldt, A., ve Guo, J., (2014).Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO_2 Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chem. Rev., 114*, 9662−9707.

[2]Ramacharyulu P. V. R. K., Nimbalkar D. B:, Kumar J. P., Prasad G. K. and Ke S.,(2014). N-doped, S-doped TiO_2 nanocatalysts: synthesis, characterization and photocatalytic activity in the presence of sunlight. *Royal Chem. 5*, 37096-37101.

[3] Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O. ve Cho, M. H., (2016). Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis. *New J. Chem., 40*, 3000-3009.

[4] Indira, K., Mudali, U. K., Nishimura, T., Rajendran, N., (2015). A Review on TiO_2 Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. *J Bio Tribo Corros*, 1-28.

[5] Demirel, A., (2008). *Gözenekli Titanyum Oksinitrür Yapıların Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] Baylan, S., (2011).*TiN Kaplamaların Anodik Oksidasyonu.* (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] Roy, R., Berger, S., and Schmuki, P., (2011). TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int., 50*, 2904 – 2939.

[8] Fujishima, A., Rao, T., N., Tryk, D. A., (2000). Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C, 1*, 1-21.

[9] Mohapatra, S. K., Misra, M., Mahajan, V.,K., Roja, K., S., (2007*).* Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of $TiO_{2-x}C_x$ Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO_2 Nanotubes as a Cathode. *J. Phys. Chem. C, 111*, 8677-8685.

[10] Fujishma A. And Honda K., (1972). Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Nature. *Nature, 238*, 37-38.

[11] O'Regan, B., Gratzel, M., (1991). A low cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature, 353*, 737-740.

[12] Regonini, D., Bowen, C., R., Jaroenworaluck A., Stevens, R., (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes. *Materials Science and Engineering R, 74*, 377–406.

[13] Linsebigle A. L, Lu G, Yates J. T., Jr, (1995).Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev., 95,* 735-758.

[14] Zhang H., Banfield J. F., (2000). Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2. *J. Phys. Chem. B, 15,* 3481–3487.

[15] Macak J. M., Sirotna K:, Schmuki P., (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na_2SO_4/NaF electrolytes. *Electrochim. Acta, 50,* 3679-3684

[16] Albu, S. P., and Schmuki P., (2010). TiO_2 nanotubes grown in different organic electrolytes: Two-size self-organization, single vs. double-walled tubes, and giant diameters. *Phys. Status Solidi, 4,* 215-217.

[17] Kapilashrami, M., Zhang, Y, Liu S., Hagfeldt, A, ve Guo, J., (2014). Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO_2 Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chem. Rew., 114,* 9662–9707.

[18] Lee, K., Mazare, A., ve Schmuki, P., (2014). One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev., 114,* 9385−9454.

[19] Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., Schmuki, P. (2012), A Review of Photocatalysis using Self- organized TiO_2 Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small, 8,* 3065-3219.

[20] Xu, M., Gao, Y., Moreno, E., M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., Idriss, H., Wöll, C., (2011), Photocatalytic activity of bulk TiO_2 anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett., 106,* 138302.

[21] Kowalskia, D., Kim, D., Schmuki, P., (2013) .TiO_2 nanotubes, nano channels and mesosponge: Self-organized formation and applications. *Nano Today, 8,* 235-264.

[22] Mor, G.K., Varghese, O., K., Paulose, M., Shankar, K., 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.

[23] Haring, A., Morris A., ve Hu M., (2012). Controlling Morphological Parameters of Anodized Titania Nanotubes for Optimized Solar Energy Applications. *Materials, 5,* 1890-1909.

[24] Regonini, D., Bowen, C., R., Jaroenworaluck, A., Stevens, R.,(2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes. *Materials Science and Engineering R, 74,* 377–406.

[25] Berger, S., Hahn,R., Roy,P., and Schmuki, P., (2010). Self-organized TiO_2 nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Phys. Status Solidi B 247, No. 10,* 2424–2435.

[26] Vitiello, R., P., Macak,J., M., Ghicov, A., Tsuchiya, H., Dick, H., L., P., Schmuki P., (2006). N-Doping of anodic TiO_2 nanotubes using heat treatment in ammonia. *Electrochemistry Communications, 8,* 544–548.

[27] Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C. S., Stout, J. ve Gole, J. L., (2003). Enhanced Nitrogen Doping in TiO_2 Nanoparticles. *Nano Letters, 3,* 1049-1051.

[28] Cong Y., Zhang J., Chen F., Anpo M. (2007). Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. *J. Phys. Chem. C* **,** *111,* 6976-6982.

[29] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ve Taga, Y., (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science,* 269-271.

[30] Batzill, M., Morales, E. H. ve Diebold, U., (2006). Influence of N-Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO_2 Rutile and Anatase. *Physical Review Letters, 96,* 026103-4.

[31] Torres, G. R., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist, C. G. ve Lindquist, S. E., (2004). Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation. *J. Phys. Chem B,108,* 5995-6003.

[30] Ghicov A., Macak, M., Tsuchiya, H., Kunze,J., Haeublein, V., Frey, L., Schmuki, P., (2006).Ion Implantation and Annealing for an Efficient N-Doping of TiO2 Nanotubes. *Nano Letters, 5,* 1080-1082.

[32] Maeda, M., and Watanabe, T. (2006). Visible Light Photocatalysis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc., 153,* C186-C189.

[33] Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., Sugihara, S., (2003). Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal. B: Environ., 42,* 403-409.

[34] Reyes-Garcia, E. A., Sun, Y., Reyes-Gil, K., Raftery, D., (2007). 15N Solid State NMR and EPR Characterization of N-Doped TiO2 Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C, 111,* 2738-2748.

[35] Lee J Y, Park J and Cho J H., (2005). Electronic properties of N and C-doped TiO_2. *Appl. Phys. Lett. 87,* 011904.

[36] Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., (2003). Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO2-xNx powders. *J. Phys. Chem. B, 107,* 5483-5486.

[37] Nakamura R., Tanaka T., Nakato Y., (2004). Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO_2 Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B, 108,* 10617-10620.

[38] Diwald, O., Thompson, T. L.; Zubkov, T., Goralski, E. G.,Walck, S. D., Yates, J. T. (2004). Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO_2(110) in Visible Light. *J. Phys. Chem. B* , *108,* 6004-.6008.

[39] Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Giamello, E. (2005). Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO_2 Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B, 109,* 11414-11419.

[40] Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwaki T., (2014). Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chem. Rev.*, 114, 9824−9852.

[41] Kisch, H.; Sakthivel, S.; Janczarek, M.; Mitoraj, (2007). A Low-Band Gap, Nitrogen-Modified Titania Visible-Light Photocatalyst. D. *J. Phys. Chem. C , 111,* 11445-1149.

[42] Lindgren, T., Lu, J., Hoel, A., Granqvist, C.-G., Torres, G. R., Lindquist, S., (2004). Photoelectrochemical study of sputtered nitrogen-doped titanium dioxide thin films in aqueous electrolyte. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 84,* 145-157.

[43] Irie, H., Watanabe Y., Hashimoto K., (2003). Carbon-doped Anatase TiO_2 Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst. *Chem. Lett., 32,* 772-773.

[44] Sakthivel S., Kisch H., (2003). Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. *Angew. Chem., 42,* 4908-4911.

[45] Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A., (2005). Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. *Chem. Mater. 17,* 6656-6665**.**

[46] Park, J. H., Kim, S. and Bard, A. J., (2006). Novel Carbon-Doped TiO_2 Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Lett., 6,* 24-28.

[47] Ren, W. J.; Ai, Z. H., Jia, F. L.; Zhang, L. Z.; Fan, X. X.; Zou, Z.G., (2007). Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO_2. *Appl. Catal., B , 69,* 138-144.

[48] Yu, S.; Yun, H. J., Kim, Y. H.; Yi, J., (2014). Carbon-doped TiO_2 nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. *Appl. Catal., B, 144,* 893-899.

[49] Yu, J. C.; Yu, J. G., Ho, W. K.; Jiang, Z. T., Zhang, L. Z., (2002). Effects of F Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders. *Chem. Mater., 14,* 3808-3816.

[50] Park, H.; Choi, W. J., (2004). Effects of TiO_2 Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors. *Phys. Chem. B, 108,* 4086-4093.

[51] Huang, D. G.; Liao, S. J., Liu, J. M.; Dang, Z., Petrik, L. J., (2006). Preparation of visible-light responsive N–F-codoped TiO_2 photocatalyst by a sol–gel-solvothermal method. *Photochem. Photobiol., A, 184,* 282-288.

[52] Umebayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., Miyashita, A., Tanaka, S., Sumita, T., Asai, K., (2003). Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *J. Appl. Phys., 93,* 5156-5160.

[53] Tachikawa, T., Tojo, S., Kawai, K., Endo, M., Fujitsuka, M., Ohno, T., Nishijima, K., Miyamoto, Z., Majima, T. J., (2004). Photocatalytic Oxidation Reactivity of Holes in the Sulfur- and Carbon-Doped TiO_2 Powders Studied by Time-Resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Phys. Chem. B, 108,* 19299-19306.

[54] Li, H. X., Zhang, X. Y., Huo, Y. N., Zhu, J., (2007). Supercritical Preparation of a Highly Active S-Doped TiO_2 Photocatalyst for Methylene Blue Mineralization. *Environ. Sci. Technol., 41***,** 4410-4414.

[55] Chen, D., Yang, D., Wang, Q., Jiang, Z. Y., (2006). Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res., 45,* 4110-4116.

[56] In, S., Orlov, A., Berg, R., Garcia, F., Pedrosa-Jimenez, S., Tikhov, M. S., Wright, D. S., Lambert, R. M. J., (2007). Effective Visible Light-Activated B-Doped and B, N-Codoped TiO_2 Photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc., 129,* 13790-13791.

[57] Liu, G., Zhao, Y. N., Sun, C. H.; Li, F.; Lu, G. Q., Cheng, H. M., (2008). Synergistic Effects of B/N Doping on the Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2. *Angew. Chem., Int. Ed. , 47,* 4516-4520.

[58] Roy, P., Albu, S., P., Schmuki, P., (2010). TiO_2 nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochem. Commun., 12,* 949-951.

[59] Roy, P., Kim, D., Paramasivam, I., Schmuki, P., (2009). Improved efficiency of TiO_2 nanotubes in dye sensitized solar cells by decoration with TiO_2 nanoparticles. *Electrochem. Commun., 11,* 1001-1004.

[60] Grätzel, M., (2001). Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338-344.

[61] Albu, S. P., Ghicov, A., Macak, J. M., Hahn, R., Schmuki, P. (2007). Self-Organized, Free-Standing TiO_2 Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications. *Nano Lett., 7,* 1286-1289.

[62] Kowalskia, D., Kim, D., Schmuki, P., (2013). TiO_2 nanotubes, nano channels and mesosponge: Self-organized formation and applications. *Nano Today 8,* 235-264.

[63] Sandersa, D. M., Andersb A., (2000). Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. *Surface and Coatings Technology, 133-134,* 78-90.

[64] Gündüz, O., Oktar F., Salman S., (2005). Effect of Pulse Bias Voltage on ZrN Coatings by Cathodic Vacuum Arc. *Journal of Engineering and Natural Sciences, 3,* 49-57.

[65] Eriksson, A., (2010). *Cathodic Arc Synthesis of Ti-Si-C-N Thin Films from Ternary Cathodes*. (Doktora Tezi), Linköping University, Institute of Technology, Linköping.

[66] Krol, R., Grätzel, M., (2012). Photoelectrochemical Hydrogen Production. R. Van de Krol, M. Grätzel, (Eds.), *Photoelectrochemical Measurements*, New York: Springer Dordrecht Heidelberg London.

[67] Ohsaka, T., Izumi, F., Fujiki Y., (1978). Raman spectrum of anatase, TiO_2. *J Raman Spectrosc, 7,* 321–324.

[68] Mo, S., D., and Ching, W., Y., (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B, 51,* 13023–13031.

[69] Mardare, D., Rusu, G. I., (2002). The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films. *Mater. Lett., 56,* 210–214.

[70] Lai, Y., K., Huang J., Y., Zhanga, H., F., Subramaniamb, V., P., Tang, Y., X., Gong, D., G., Sundar, L., Suna, L., Chen, Z., Lin , C., H., (2010). Nitrogen-doped TiO_2 nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources. *Journal of Hazardous Materials, 184,* 855–863

[71] Su, Y., Zhang, X., Zhou, M., Han, S., Lei, L., (2007). Preparation of high efficient photoelectrode of N–F-codoped TiO_2 nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *194*, 152–160.

[72] Mazierskia, P., Nischka, M., Gołkowskaa, M., Lisowskib, W., Gazdac, M., Winiarskic, M., J., Klimczukc, T., Zaleska-Medynskaa A., (2016). Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO_2 nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant. *Applied Catalysis B: Environmental, 196,* 77–88.

[72] Sreekantan, S., Saharudin, K., A., Lockman, Z., Tzu Z., W., (2010). Fast-rate formation of TiO_2 nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis. *Nanotechnology,21,* 365603.

[73] Raja, K., S., Gandhi, T., Misra, M., (2007). Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry Communications, 9,* 1069–1076.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Hatice Gizem ŞENYURT

Doğum Tarihi ve Yeri **:** 04.01.1991

E-posta **:** senyurtgizem@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2013, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği