İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLERİN FOTOELEKTROKİMYASAL ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimya Müh. İlknur KÜTÜKÇÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman
Prof.Dr. İsmail BOZ

Aralık, 2011

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLERİN FOTOELEKTROKİMYASAL ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimya Müh. İlknur KÜTÜKÇÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman
Prof.Dr. İsmail BOZ

Aralık, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 21/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. İsmail BOZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Aydın TAVMAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Kimya Bölümü)

Doç.Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Yard. Doç.Dr. M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 15621 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail BOZ'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Ayrıca çok değerli hocalarım Dr. Mehtap Şafak BOROĞLU, Yrd. Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER, Doç.Dr. S.Naci KOÇ ve Doç. Dr. Gülin Selda Pozan SOYLU' ya tüm yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Can DEĞER, Firdevs ŞİŞMAN, M. Zeynep SELÇUK, Özge KERKEZ ve Vedat SARIBOĞA'ya teşekkürü borç bilirim.

Maddi manevi her türlü desteğini hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen annem ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisansım esnasında burs sağlayan TÜBİTAK'a ve tez çalısmamı destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Aralık, 2011 **İlknur KÜTÜKÇÜ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **İ**

İÇİNDEKİLER ..... **İİ**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **V**

TABLO LİSTESİ ..... **Vİİİ**

ÖZET ..... **İX**

SUMMARY ..... **X**

1.GİRİŞ **1**

2.GENEL KISIMLAR **3**

2.1 NANOTEKNOLOJİ **3**

2.1.2 Nanoyapılı Malzemeler ve Özellikleri **3**

2.2 YARI İLETKENLER **4**

2.2.1 Yarı iletkenler ve Elektronik Özellikleri **4**

2.2.1.1 Öz Yarı İletkenler *5*

2.2.1.2 Safsızlık Yarı İletkenleri *5*

2.2.2 Fermi Seviyesi **6**

2.3 YARI İLETKENLERİN ELEKTROKİMYASI **7**

2.4 YARI İLETKEN OLARAK NANOYAPILI TiO_2 ..... **9**

2.4.1 TiO_2'in Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları **9**

2.4.2 TiO_2'nin Kristal Yapısı **10**

2.4.3 TiO_2 Nanopartikül ve Nanotüp Karşılaştırılması **12**

2.4.4 Nanoyapılı TiO_2 Sentez Yöntemleri **13**

2.4.4.1 Sol-Jel Yöntemi *13*

2.4.4.2 Hidrotermal Yöntem *14*

2.4.4.3 Solvotermal Yöntem *14*

2.4.4.4 Sprey Piroliz Yöntemi *15*

2.4.4.5 Anodizasyon *15*

2.5 ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE TiO_2 NANOTÜP ÜRETİMİ **16**

2.5 FOTOELEKTROKİMYASAL SU AYRIŞMASI **23**

2.5.1 Fotoelektrokimyasal Hücre 23
2.5.1.1 Fotoelektrokimyasal Hücrenin Avantajları 25
2.5.1.2 Fotolektrokimyasal Hücrenin Dezavantajları 25
2.5.2 Reaksiyon Mekanizması 25
2.5.3 Etkin Su Ayrışması İçin Gerekli Koşullar 27
2.5.4 Fotoelektrokimyasal Etkinliği Arttırmak İçin TiO_2'nin Bant Boşluğu Modifikasyonu 28
3. MALZEME VE YÖNTEM 30
3.1 MALZEME 30
3.1.1 TiO_2 Nanotüp Üretimi İçin Kullanılan Malzemeler 30
3.1.2 Metal-Sülfür TiO_2 Kompozit Nanotüp İçin Kullanılan Malzemeler 30
3.1.3 Üretilen Katkılı ve Katkısız TiO_2 Nanotüplerin Fotoelektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi Sırasında Kullanılan Malzemeler 31
3.2 YÖNTEM 32
3.2.1 Anodik Oksidasyon Yöntemi ile TiO_2 Nanotüplerin Üretilmesi 32
3.2.1.1 Anodik Oksidasyon Öncesi Ti Folyoların Temizlenmesi 32
3.2.1.2 Anodik Oksidasyon İşlemi 33
3.2.2 Metal-Sülfür/TiO_2 Nanotüp Kompozit Yarı iletkenlerinin SILAR Yöntemi ile Üretimi 35
3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri 36
3.2.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 36
3.2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini 36
3.2.4.3. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizi 37
3.2.3 Fotoelektrokimyasal Hücre ve Çalışma Şartları 38
3.2.4 Nanotüplerin Fotoelektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Teknikler 41
3.2.4.1 Voltametri 41
3.2.4.2 Doğrusal Taramalı Voltametri 43
3.2.4.3 Dönüşümlü Voltametri 43
3.2.4.4 Mott Schottky Analizi 43
4.BULGULAR 46
4.1 NANOTÜP KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 46

4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları 47

4.1.1.1 1 Saat Anodizasyon Sonrası SEM Görüntüleri 47

4.1.1.2 7 Saat Anodizasyon Sonrası SEM Görüntüleri 49

4.1.1.3 CdS Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneğine Ait SEM Görüntüleri 50

4.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları 53

4.1.2.1 Farklı Anodizasyon Sürelerinde Hazırlanmış TiO_2 Nanotüplerin XRD Analiz Sonuçları 53

4.1.2.2 Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneklerine Ait XRD Analiz Sonuçları 55

4.1.2.3 Farklı Konsantrasyonlarda Sentezlenen CdS/TiO_2 Nanotüp Örneklerine Ait XRD Analiz Sonuçları 58

4.1.3. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları 60

4.2 FOTOELEKTROKİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI 65

4.2.1 Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları 65

4.2.1.1 Katkısız TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları 65

4.2.1.2 Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları . 73

4.2.2 Dönüşümlü Voltametri Sonuçları 82

4.2.2.1 Katkısız TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Dönüşümlü Voltametri Analiz Sonuçları. 82

4.2.2.2 Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Dönüşümlü Voltametri Analiz Sonuçları... 82

4.2.3 Mott-Schottky Analiz Sonuçları 87

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 92

KAYNAKÇA 101

ÖZGEÇMİŞ 105

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması **5**
Şekil 2.2 : Yarı iletken yapılarda enerji bantları: (a) öz yarı iletken (b) n-tipi yarı iletken (c) p-tipi yarı iletken **6**
Şekil 2.3 : Yarı iletken ve elektrolitin denge durumunda bant bükülmesi: (a) n-tipi yarı iletken (b) p-tipi yarı iletken **7**
Şekil 2.4 : İdeal bir n-tipi yarı iletkenin karanlık ve ışık altındaki davranışı **9**
Şekil 2.5 : TiO2 yarı iletkene ait kristal formları: (a) brokit (b) anataz (c) rutil **10**
Şekil 2.6 : Rutil ve Anataz TiO2 kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları **11**
Şekil 2.7 **:** (a) TiO_2 nanotüpler (b) TiO_2 nanoparçacıklar (Panday, 2010). **13**
Şekil 2.8 : (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen oksit tabakası (Macak ve diğ., 2007). **16**
Şekil 2.9 **:** Farklı anodizasyon parametreleriyle elde edilmiş TiO2 nanotüp tabakalarının SEM görüntüsü: (a) asidik florür veya HF elektrolitleri (b) gliserol/florür elektrolitleri (c) etilen glikol/florür elektrolitleri içinde elde edilen tipik morfolojilerin yandan, üstten (sağ üst), tabandan (sağ alt) görünüşleri (d) klorür veya perklorat elektrolitleri içinde, nispeten yüksek anodik potansiyellerde ve saniyeler içerisinde elde edilen düzensiz nanotüp yığınlarının üstten (sağ altta düşük büyütmede) ve yandan (sağ üst) görünüşleri **18**
Şekil 2.10 : Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi: (a) DC güç kaynağı (b) Titanyum folyo (c) Platin folyo (d) Elektrolit **19**
Şekil 2.11 : Titanyum metalinin: (a) florür iyonu içermeyen (b) florür iyonu içeren elektrolitlerne anodizasyonu (Macak, 2007) **20**
Şekil 2.12 : (a) Elektrolit içerisinde florürlerin bulunduğu ve bulunmadığı durumlar için titanyumun anodizasyona ait karakteristik akım-zaman eğrileri (b) buna ilişkin TiO_2 morfolojisinin gelişimi (c) eşit hızlarda TiO_2 çözünmesi (V_1) ve oluşumuyla (V_2) karakterize edilen kararlı büyüme durumu (Macak, 2007) **22**
Şekil 2.13 : Suyun fotoelektrolizi için fotoelektrokimyasal hücre yapısı (Mahajan, 2008) **25**
Şekil 2.14 : Reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Lopes ve diğ., 2010) **26**
Şekil 2.15 : Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları **27**
Şekil 2.16 **:** CdS/TiO_2 yarı iletkeninin ışık ile uyarılması sonucu hidrojen üretimi **29**
Şekil 3.1 : Anodizasyon öncesi Ti folyonun temizlik aşamaları **32**
Şekil 3.2 : Anodik oksidasyon hücresi **33**
Şekil 3.3 : Anodik oksidasyon düzeneği **34**
Şekil 3.4 : Anodizasyon: (a) öncesi (b) sonrası Ti folyo **34**
Şekil 3.5 : Diffuse Reflektans Spektroskopi Cihazı **38**

Şekil 3.6 : Fotoelektrokimyasal hücre **39**
Şekil 3.7 : TiO_2 nanotüplerin, platin folyo ve referans elektrodun ışık yolu üzerine yerleştirilimesi **40**
Şekil 3.8 : Işık altında gerçekleştirilen testler için deney düzeneği **41**
Şekil 3.9 : Voltametri tekniklerinin sınıflandırılması **42**
Şekil 3.10 : Mott-Schottky analizinden elde edilen eğri (Chatman, 2009) **44**
Şekil 4.1 : (a) 1 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT (b) 3 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT (c) 5 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT (d) 7 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT **46**
Şekil 4.2 : 12000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü **47**
Şekil 4.3 : (a) 50000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü (b) 200000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü ve iç çap hesaplaması **48**
Şekil 4.4 : (a) 12000 büyütmede 7 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü (b) 50000 büyütmede 7 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü **49**
Şekil 4.5 : 7 saat anodizasyon sonrası öreneğe ait SEM görüntüsü ve iç çap hesaplanması **50**
Şekil 4.6 : (a) 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait SEM görüntüsü (b) 0,025 M CdS/TiO_2 örneğine ait EDS analizi **51**
Şekil 4.7 : (a) ve (b) 0,025 M CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine ait SEM görüntüleri **52**
Şekil 4.8 : Saf Ti folyoya ait XRD diyagramı **54**
Şekil 4.9 : Farklı anodizasyon sürelerine sahip örneklerin XRD diyagramları **54**
Şekil 4.10 : 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD diyagramı **56**
Şekil 4.11 : 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD diyagramı **57**
Şekil 4.12 : 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD diyagramı **58**
Şekil 4.13 : Farklı konsantrasyonlarında sentezlenen CdS/TiO_2 nanotüp örneklerine ait XRD diyagramı **59**
Şekil 4.14 : Katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon grafiği **60**
Şekil 4.15 : 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon grafiği **61**
Şekil4.16 : 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon grafiği **61**
Şekil4.17 : 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon grafiği **62**
Şekil 4.18 : Saf ve katkılı TiO_2 nanotüp örneklerini karşılaştırmalı olarak ışık absorpsiyon özellikleri **63**
Şekil 4.19 : 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon eğrisi **64**
Şekil 4.20 : 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon eğrisi **64**
Şekil 4.21 : 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon eğrisi **65**
Şekil 4.22 : 1 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **66**
Şekil 4.23 : 1 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **67**
Şekil 4.24 : 3 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **68**
Şekil 4.25 : 3 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **69**
Şekil 4.26 : 5 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **70**

Şekil 4.27 : 5 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **70**
Şekil 4.28 : 7 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **71**
Şekil 4.29 : 7 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **72**
Şekil 4.30 : 0,025 M ZnS/TiO_2 NT örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi..... **73**
Şekil4.31 : 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **74**
Şekil 4.32 : 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi..... **75**
Şekil 4.33 : 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **75**
Şekil 4.34 : 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu- potansiyel eğrisi..... **76**
Şekil 4.35 : 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **77**
Şekil 4.36 : 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi..... **78**
Şekil 4.37 : 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **78**
Şekil 4.38 : 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi..... **79**
Şekil 4.39 : 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **80**
Şekil 4.40 : 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi..... **80**
Şekil 4.41 : 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi **81**
Şekil 4.42 : 7 saat anodizasyon ile üretilen TiO_2 nanotüp örneğine ait dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **82**
Şekil 4.43 : 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **83**
Şekil 4.44 : 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **84**
Şekil 4.45 : 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **84**
Şekil 4.46 : 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **85**
Şekil 4.47 : 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **86**
Şekil 4.48 : 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları **86**
Şekil 4.49 : 7 saat anodizasyon süreli saf TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky Analizi **88**
Şekil 4.50 : 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları. **89**
Şekil 4.51 : 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları... **89**
Şekil 4.52 : 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları. **90**
Şekil 4.53 : 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları... **91**

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 : Katkısız TiO_2 nanotüp örneklerinin kristalit boyutları **55**
Tablo 4.2 : Katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin kristalit boyutları **59**
Tablo 4.3 : Saf ve Katkılı TiO_2 nanotüplerin bant boşluğu enerjileri **62**
Tablo 4.4 :Farklı konsantrasyonlara sahip CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin bant boşluğu enerjisi..... **65**
Tablo 4.5 :Farklı anodizasyon sürelerinde üretilen TiO_2 nanotüp örneklerinin ürettikleri akım yoğunlukları..... **72**
Tablo 4.6 : Katkılı TiO_2 nanotüp örnekleri tarafından üretilen akımlar..... **76**
Tablo 4.7 : Farklı konsanrasyona sahip CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin ürettiği akım yoğunlukları..... **81**
Tablo 4.8 :Saf ve CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin hesaplanan taşıyıcı yük yoğunluğu..... **91**

ÖZET

TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLERİN FOTOELEKTROKİMYASAL ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fotoelektrokimyasal sistemler güneş enerjisini hidrojene dönüştürmek için geliştirilmekte olan ve sulu bir elektrolit ile temas halinde bulunan bir yarı iletken elektrottan oluşan sistemlerdir.Yarı iletken bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip ışık ile uyarıldığında elektrot içerisinde ışık etkisi ile yük ayrılması oluşur ve bu proses hücre içerisinde fotoakım ile sonuçlanır. Bu fotoakım suyu ayrı elektrot yüzeylerinde oksijen ve hidrojene ayrıştırır. Bir fotoelektrokimyasal sistem içerisinde güneş ışığı ve suyu kullanarak hidrojen üretimi alternatif ve yenilenebilir enerji elde etmek için en ümit verici metottur. Su ve güneş ışığından hidrojen üretiminde fotoelektrokimyasal hücre kullanılmasının en büyük problemi düşük fotoanot etkinliğidir.
TiO_2 nanotüp, yüksek etkinliği, fotokorozyona karşı dayanıklığı, kimyasal stabilitesi, düşük maliyeti, çevresel uyumluluğu ve yüksek yüzey alanı sebebiyle fotoelektrot olarak oldukça ilgi çekicidir. TiO_2 geniş bant aralıklı yarı iletken olduğu için güneş ışığının UV bölgesini absorplar. Fotoelektrokimyasal etkinliği arttırmak için araştırmacılar TiO_2'nin kristalit boyutunu değiştirerek elektriksel özelliklerini iyileştirmek, ışık absorpsiyonunu görünür ışık bölgesine genişletmek için metal/ametal iyon ile katkılandırma veya daha dar bant aralığına sahip yarı iletken ile birleştirmek gibi çeşitli stratejiler geliştirmişlerdir.

Bu tez çalışmasında TiO_2 nanotüpler Ti folyonun anodik oksidasyonu ile üretilmiş, ışık altında ve karanlıkta doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri gibi voltametri teknikleri ile fotoelektrokimyasal etkinlikleri incelenmiştir. TiO_2 nanotüplerinin aktivite ve ışık absorpsiyon özellikleri metal-sülfür bileşikleri katkısı ile iyileştirilmiştir. Bu malzemelerin yapısal ve ışıksal özellikleri SEM, XRD ve DRS analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

TiO_2 nanotüpler SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsopsiyonu ve Reaksiyonu) yöntemi kullanılarak ZnS, NiS ve CdS katkıları ile modifiye edilmiştir. TiO_2 nanotüplerin modifikasyonu görünür ışık absorpsiyonunda ve fotoakım cevabının yükselmesi ile sonuçlanmıştır. Katkısız TiO_2 nanotüplerden elde edilen en yüksek fotoakım yoğunluğu 130 $\mu A/cm^2$'dir. CdS/TiO_2 nanotüp görünür ışık altında en yüksek fotoakım yoğunluğunu göstermiştir ve diğer metal-sülfür bileşikleri ile aynı konsantrasyondaki CdS/TiO_2 nanotüplerden 3,1 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sebeble TiO_2 nanotüp farklı CdS konsantrasyonlarında modifiye edilmiştir ve fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca katkısız TiO_2 nanotüp ve CdS/TiO_2 nanotüplerin taşıyıcı yük yoğunlukları Mott-Schottky analizi ile belirlenmiştir.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

Photoelectrochemical systems are the system which being developed for the conversion of solar energy into hydrogen and consist of a semiconductor electrode in contact with an aqueous electrolyte. When thesemiconductor is irradiated with light greater than its bandgap, photoinduced charge separationoccurs in the electrode and this process result in a photocurrent in the cell. This photocurrent splits water into hydrogen and oxygen at separate electrode surfaces. Generation of hydrogen using solar energy and water in a photoelectrochemical system is the most promising method to acquire alternative and renewable energy. A major challenge to the use of photoelectrochemical cells in the production of hydrogen from water and solar energy is the low photoanode efficiency.

TiO_2 is especially attractive as a photoelectrode because of its high efficiency, resistance to corrosion, chemical stability, environmental compatibility and its high surface area. Because TiO_2 is a large band gap it absorbs only solar light in the UV region. To improve the photoelectrochemical efficiency, researchers have adopted different strategies such as changing the electrical properties of TiO_2 by varying the crystallite size, doping TiO_2 with metal/nonmetal ions or coupling it with a low band gap semiconductor material to extend the optical absorption into visible region.

In this thesis titanium dioxide nanotubes fabricated by anodic oxidation of titanium foil and investigated photoelectrochemical activity by voltametry technics such as lineer sweep voltametry, cyclic voltametri under light and dark. Light absorption properties and activity of TiO_2 nanotubes enhanced by doping metal-sulphur composites. The structural and optical properties of these materials were characterized by using SEM, XRD and DRS analysis

TiO_2 nanotube arrays are modified with ZnS, NiS and CdS doping by using SILAR method (Successive İonic Layer Adsorption and Reaction). Modification of the TiO_2 nanotubes resulted in an increase in the visible light adsorption and increase in photocurrent response. The highest photocurrent density is 130 $\mu A/cm^2$ obtained from intrinsic TiO_2 nanotubes. CdS/TiO_2 nanotube showed the highest fotocurrent density under visible irradiation and 3,1 mA/cm^2 photocurrent density were obtained from CdS/TiO_2 nanotubes at same concentration of other metal-sulphur compounds. Therefore TiO_2 nanotubes were modified at different concentration of CdS. Also charge carrier density of intrinsic TiO_2 nanotube and CdS/TiO_2 nanotubes were determined by Mott Schottky plot.

1.GİRİŞ

Fotoelektrokimyasal sistemler güneş enerjisini kullanarak suyun fotoelektrolizi ile hidrojen ve oksijenin temiz ve çevreye duyarlı bir şekilde üretimini sağlar. Dünya üzerinde enerji ihtiyacının giderek arttığı ve bu enerji ihtiyacının %85'ten fazlasının fosil yakıtlardan karşılandığı düşünülürse geleceğin ideal yakıtı olan hidrojenin temiz bir şekilde üretilmesinin önemi daha anlaşılır hale gelir. Hidrojen yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilir fakat bu toplam hidrojen üretiminin yaklaşık %5'ini kapsamaktadır ve birincil olarak su elektrolizinden elde edilebilmektedir. Geri kalan %95'lik bölüm fosil yakıtlar kullanılarak üretilen hidrojendir. Hidrojenin yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesi maliyeti dolayısıyla henüz popüler değildir fakat yapılan çalışmalar ile daha etkin bir hale getirilmesi ve maliyet düşüşünün devam etmesi ile gerekli ilgiyi kazanabilecek yetenektedir (Ni ve diğ., 2007).

Fotoelektrokimyasal su ayrışması ilk olarak Fujishima ve Honda (1972) tarafından TiO_2yarı iletkeni kullanılarak yapılmıştır ve daha sonra pek çok çalışmada farklı yapı ve malzemelerin fotoelektrokimyasal hücre performansına etkileri incelenmiştir.Suyun fotoelektrolizinin enerji dönüşüm etkinliği fotoelektrot olarak kullanılan malzemenin özellikleri tarafından belirlenir. Fotoelektrokimyasal hücrenin performansı için fotoelektrot olarak kullanılan malzemenin iki temel fonksiyona sahip olması gereklidir; güneş enerjisinden maksimum absorpsiyon elde etmek için ışınsal fonksiyon ve suyu ayrıştırabilmek için katalitik fonksiyon (Bak ve diğ., 2002). TiO_2 fotoelektrot diğer malzemelerle karşılaştırıldığında daha çok çalışılmış ve üzerinde iyileştirme çalışmaları yapılmış olmasının sebebi çevreye dost, stabil, korozyona dayanıklı, düşük maliyetli olması ve bol bulunmasıdır (Xu ve diğ., 2010).

Yarı iletken bir anot, metal katot ve referans elektrot olmak üzere üç elektrottan oluşan fotoelektrokimyasal hücrede yarı iletken elektrot gelen ışığı absorplar, delokalize yük ve bir elektriksel akım üretir. Çalıştırma koşullarına göre bu fotoelektrokimyasal hücreler kimyasal yakıt ya da elektrik üretebilir ve eğer delokalize elektronlardan yeterli enerji elde edilebilirse ışık yardımıyla suyun oksijen ve hidrojene parçalanması mümkün olabilir (Mickova, 2009). Katalizörün fotoelektrokimyasal özelliklerinin

incelenmesi bu anlamda oldukça önemli bir yere sahiptir.Bu tez kapsamında anodik oksidasyon yöntemi ile üretilen ve metal-sülfür bileşikleri katkısı ile kompozit yarı iletken durumuna getirilerek görünür bölge ışık absorpsiyonu ve fotoelektokimyasal etkinliği iyileştirilmesi amaçlanan TiO_2 nanotüplerin fotoelektrokimyasal etkinlikleri incelenmiştir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1 NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan teknolojilerdir. Gelecekte bu teknoloji muhtemelen Moleküler Nanoteknolojisi (MNT) adıyla nano büyüklüğündeki boyutlarda yapı makineleri ve mekanizmalarını da içerecektir.Nanoteknoloji ölçü olarak nanometre(nm) adı verilen bir ölçme birimini kullanır. Nano terimi (bodur anlamına gelen Yunanca nanos kelimesinden türetilmiştir), bir metrenin milyarda biri veya milimetrenin milyonda biri anlamına gelmektedir. Bu da yaklaşık on hidrojen atomunun genişliğine eşit olmaktadır. Bir nanometre içine yan yana 2-3 atom sığdırılabilir. İnsanın saç teli çapının ortalama 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha iyi anlaşılır (Kayır ve diğ., 2010).

Nanoteknoloji, maddenin atomlarını seçici bir şekilde düzenleyerek, metalden seramiğe, polimerden yarı iletkene, camdan kompozitlere kadar herşeyi alışılmışın dışında bir performans göstererek yapılandırmaktadır.Nanoteknoloji genel amaçlı teknoloji olarak adlandırılır. Çünkü gerçekleştirildiği zaman nanoteknoloji neredeyse bütün sektörlerde ve toplumun her alanında önemli bir yeri olacaktır.Nanobilim ve nanoteknoloji, bilişim ve haberleşmeden başlayıp savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri, moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanan çok çeşitli alanlarda hızla hayatımıza girmektedir. Nanoteknoloji kullanılarak üretilen cihazların daha sağlam, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, hafif, küçük, fonksiyonlu ve kullanımının kolay olması amaçlanmaktadır (Şahin, 2009).

2.1.2 Nanoyapılı Malzemeler ve Özellikleri

Nanoyapılar başlıca nanopartiküller, kuantum noktaları, nanokristaller, nanoçubuklar ve nanotüplerdir. Bu boyutta maddenin özellikleri oldukça değişik özellikler gösterebilir. Nanomalzemeler kuantum etki ve yüksek yüzey alanı gibi oldukça ayrıcalıklı özelliklere sahiptir. Bu özellikler malzemenin optik,elektriksel ve kimyasal işlevlerini değiştirir (Kar, 2009).

Nanoyapılı malzemeler hacim oranlarına karşılık oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı artarsa buna bağlı olarak yüzeydeki atom sayısı da artar. Bu sebeple yüzeyde gerçekleşen katalitik reaksiyonlar için kullanılabilecek elektronlar da artar. Örneğin fotoaktif yarı iletkenlerin foton ile uyarılması başlıca yüzeyde gerçekleşir. Bu

nedenle katalitik reaksiyonlarda nano malzemeler yığın halindeki maddelerden dahaaktiftir (Mahajan, 2008). Ayrıca nanoboyutlarda kuantum özellikleri maddeninözelliklerine hakim olmaya başlamakta; optik, elektrik ve manyetik özelliklerinideğiştirmektedir.

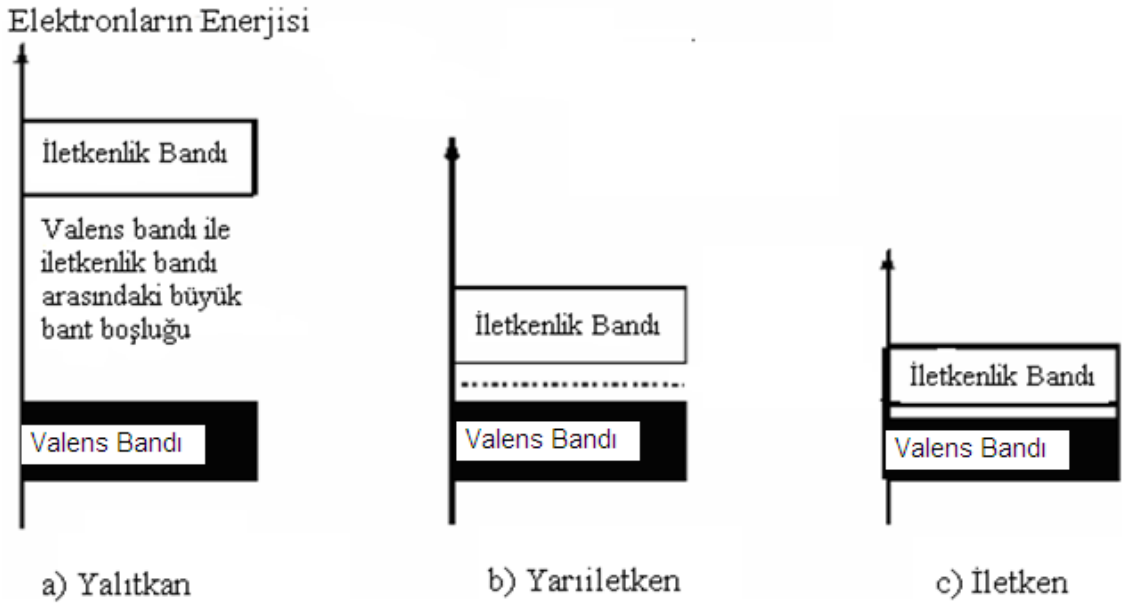
Nanopartiküllerin fotoelektrokimyasal özellikleri de yığın hallerine karşılık gelenden oldukça farklıdır. İlerleyen bölümlerde daha iyi anlaşılacak olan reaksiyon mekanizmalarında elektron-boşluk geri birleşmesi kısa yük transfer uzaklıklarından dolayı nanoboyutlardaki fotokatalizörlerde daha azdır. Reaktanların adsorpsiyonu ve ürünlerin desorpsiyonu gibi özelliklerde de nanoyapılardaki yüksek yüzey alanına bağlı olarak nanoyapılarda iyileşme sağlanabilmektedir (Zhu ve Zach, 2009).

2.2 YARI İLETKENLER

2.2.1 Yarı iletkenler ve Elektronik Özellikleri

Yarı iletkenler, atomik yapılarında dolu bir valens bandına ve boş bir iletkenlik bandına sahip malzemelerdir. Yarı iletken maddelerin iletkenliği yalıtkanlarınki ile iletkenlerinki arasında yer alır. Bantlar, bir malzemede bir elektronun işgal edebileceği muhtemel enerji seviyeleridir. Dıştaki yörüngede bulunan elektronlar “valens elektronları” olarak adlandırılırlar. Valens elektronlarının yer aldığı en yüksek enerji seviyesinde bulunan ve elektronlar ile tamamen dolu olan bant "valens bandı" olarak isimlendirilir. Bu banttaki elektronlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluştururlar. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşükenerjili banda ise "iletkenlik bandı" denir.Valens bandı ile iletkenlik bandı arasında yer alan boşluğa yasak bant aralığı denir.

Şekil 2.1’de yarı iletkenlerle birlikte yalıtkan ve iletken maddelerin valens ve iletkenlik bantlarının yeri gösterilmiştir (Chang, 2000).



Şekil 2.1: Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

Yarı iletkenler genel olarak: öz yarı iletkenler ve safsızlık yarı iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar:

2.2.1.1 Öz Yarı İletkenler

Öz yarı iletkenlik gösteren maddelerde valens bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı tamamen boştur. Bandlardan birinin tamamen dolu diğerinin tamamen boş olmasınedeniyle maddenin elektriği iletmemesi beklenir. Ancak bu tür maddeler mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıklarda elektriği iletmezler. Ancak oda sıcaklığında termal enerji veya ışık enerjisi yardımıyla elektronların dolu banddan boş değerlik bandına uyarılması sağlanabilir. Dolu banddaki elektronların bazıları uyarılarak boş banda geçer. Böylece valens bandında elektron eksikliği (boşluk) oluşurken, iletkenlik bandında elektron bulunur. Bunların her ikisi de maddeye iletkenlik kazandırır. İletkenlik, iletkenlik bandındaki elektronların ve valens bandındaki boşlukların sayısı ile orantılı olarak artar.

2.2.1.2 Safsızlık Yarı İletkenleri

Valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektron geçişini kolaylaştırmak amacıyla bu iki band arasındaki enerji aralığına başka bir band konulabilir. Bu da maddeye başka bir madde katmakla olabilir. Eğer madde eklendiğinde geride elektron noksanlığı veya pozitif boşluk oluşuyorsa böyle yarı iletkenlere p-tipi veya pozitif yarı iletkenler denir.

Safsızlık yarı iletkenlerinin üstünlüğü, yarı iletkenin özelliğinin safsızlık derişimi ile değişebilmesidir. Böylece istenilen özellikte yarı iletken hazırlanabilir.

Diğer durumda ise katılan maddenin değerlik elektron sayısı daha fazla ise enerji aralığına bu kez dolu band konulmuş olur. Dışarıdan dolu band eklemek suretiyle elde edilen bu yarı iletkenler n-tipi veya negatif yarı iletkenlerdir.

2.2.2 Fermi Seviyesi

Fermi seviyesi bir enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasığının 1/2 olduğu enerji seviyesi olarak tanımlanır (Bott, 1998). Fermi seviyesi yasak band aralığı içerisinde herhangi bir yerde bulunabilir. Fermi seviyesi bant aralığının genişliğine ve yarı iletkenin çeşidine göre değişebilir.

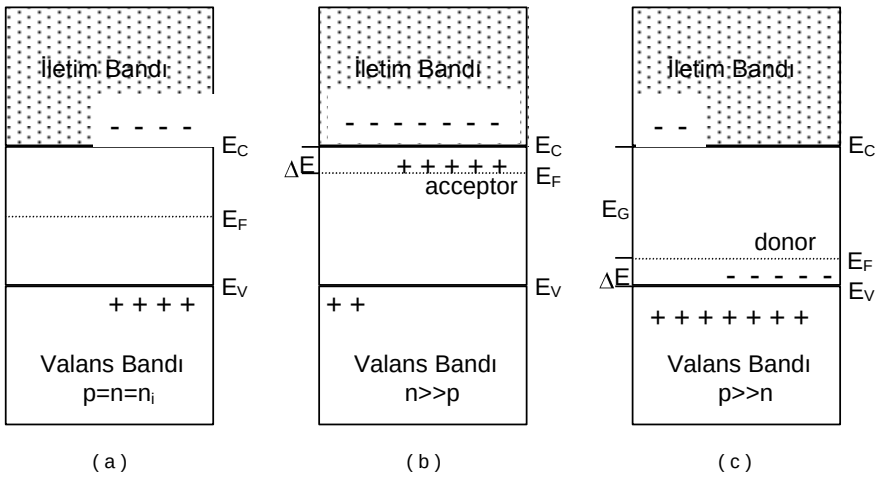
Yarı iletkenler, fermi seviyelerinin, yasak bant aralığındaki konumlarına bağlı olarak üçe ayrılırlar (Rajeshwar, 2002):

a) Fermi seviyesi, yasak bant aralığının ortasında bulunuyor ise saf (intrinsic) yarı iletkenler,

b) Fermi seviyesi, iletkenlik bandı kenarı yakınında ise bu tip yarı iletkenlere n-tipi yarı iletkenler,

c) Fermi seviyesi, valens bandına yakın ise p-tipi yarı iletkenler adı verilir.

Aşağıdaki Şekil 2.2'de yarı iletkenlerin enerji bantları ve fermi seviyelerinin yerleri gösterilmiştir.



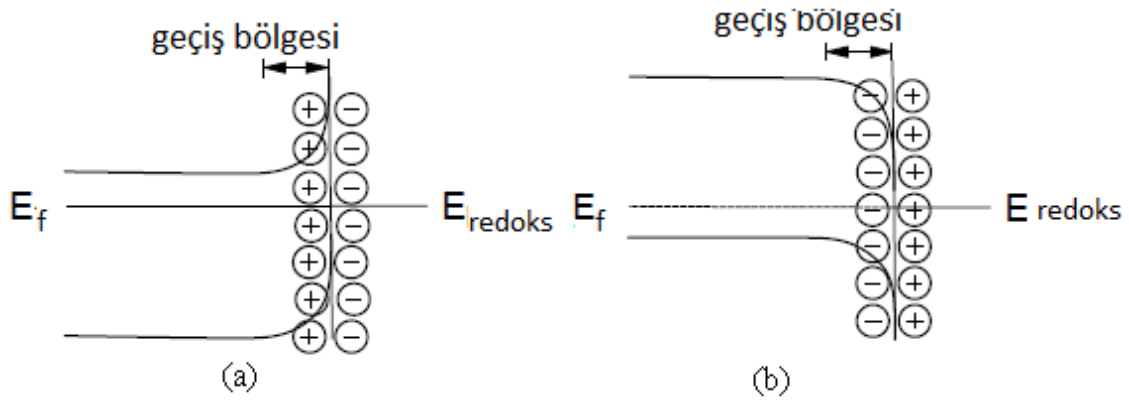
Şekil 2.2: Yarı iletken yapılarda enerji bantları: (a) öz yarı iletken (b) n-tipi yarı iletken (c) p-tipi yarı iletken

2.3 YARI İLETKENLERİN ELEKTROKİMYASI

Bu tez kapsamında yapılacak olan çalışmaların daha iyi anlaşılması açısından yarı iletkenlerin elektrokimyasının anlaşılması önemli bir tutmaktadır. Enerji veya akım üretimi için gerekli olan elektronların iletkenlik bandına hareketi termal ya da fotoelektrokimyasal etki ile sağlanabilmektedir. Ayrıca yarı iletkene başka bir elementin eklenmesi de (doping) yük taşıyıcılarının üretilmesine sebep olan diğer bir metottur (Bott, 1998).

Yarı iletken elektrot ve elektrolit çözeltisi arayüzeyinde meydana gelen olayları düşünecek olursak elektrot ve elektrolitin dengede olabilmesi için elektrokimyasal potansiyellerinin aynı olması gerekir. Çözeltinin elektrokimyasal potansiyeli elektrolit çözeltisinin redoks potansiyeli tarafından, yarı iletkenin redoks potansiyeli ise fermi seviyesi tarafından belirlenir. Eğer çözeltinin redoks potansiyeli ve fermi seviyesi aynı enerji seviyesinde bulunmuyor ise iki fazı dengelemek için yarı iletken ve çözelti arasında bir yük hareketi gerekir.

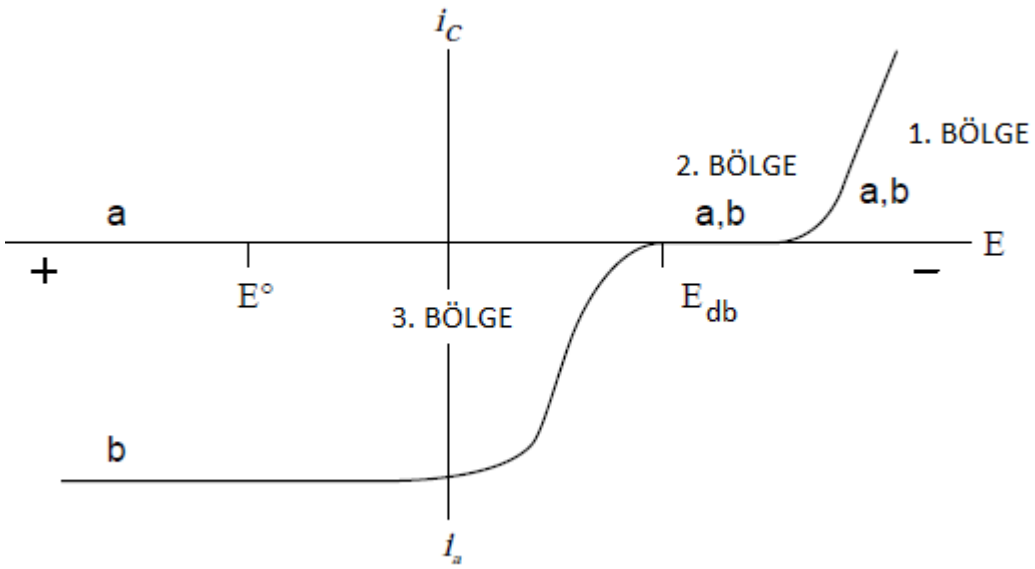
Genellikle n-tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden daha yüksektedir. Bu yüzden elektronlar, elektrottan çözelti içine doğru hareket edecektir. Böylece burada bir pozitif yüklenme meydana gelir ve yukarı doğru bant bükülmesi görülür. Yarı iletkenin çoğunluk yük taşıyıcıları bu bölgeden hareket ettiği için bu bölgeye tüketim tabakası (depletion layer) adı verilir. P-tipi yarı iletkenlerde ise fermi seviyesi genellikle çözeltinin redoks potansiyelinin altındadır ve bu sebeple elektronlar dengeye gelebilmek için çözeltiden elektrota doğru hareket edecektir ve bu da aşağıya doğru bir bant bükülmesine sebep olur.



Şekil 2.3: Yarı iletken ve elektrolitin denge durumunda bant bükülmesi:(a) n-tipi yarı iletken (b) p-tipi yarı iletken

Metalik elektrotlar için elektrota uygulanan potansiyelin değişmesi fermi seviyesini değiştirir. Bant sınırları yarı iletkenin iç bölgesinde uygulanan potansiyel ile birlikte Fermi seviyesi ile aynı yönde değişir. Buna rağmen bant sınırları yarı iletken arayüzeylerinde uygulanan potansiyel ile birlikte değişim göstermez. Bu yüzden bant sınırlarındaki enerji değişimi yarı iletkenin iç bölgesinden arayüzeyine doğrudur. Bant bükülmesinin büyüklüğü ve yönü uygulanan potansiyele göre değişir (Bott,1998). Burada üç değişik durum söz konusudur; Uygulanan potansiyel (E) düz bant potansiyeline eşit ise her iki tip yarı iletken için de bant bükülmesi gözlenmez. $E > E_{fb}$ durumunda ise n-tipi yarı iletkenlerde yukarı doğru bir bant bükülmesi meydana gelirken $E_{fb} > E$ durumunda ise bant bükülmesi aşağı doğrudur.

Yarı iletken elektrotun yük taşıma kabiliyeti tüketim ya da birikme tabakasının olup olmamasına bağlıdır. Eğer bir birikim tabakası var ise yarı iletken elektrotun davranışı metalik elektrota benzer. Çünkü burada yük transferi için uygun çoğunluk yük taşıyıcı fazlalığı vardır. Tam tersi durumda ise yani eğer tüketim tabakası var ise yük transferi için mevcut yük taşıyıcı az olacağından elektron transfer reaksiyonları daha yavaş olur. Buna rağmen elektrot yeterli miktarda bir ışımaya mağruz bırakılırsa elektronlar iletkenlik bandına uyarılabilir. Eğer bu proses yarı iletkenin iç bölgelerinde gerçekleşiyor ise uyarılan elektronlar ve oluşan boşlukların tekrar birleşmesi ve beraberinde ısı üretimi gerçekleşir. Eğer bu proses boşluk yük bölgesinde oluyor ise bu bölgedeki elektrik alan yüklerin ayrılmasına sebep olur. Örneğin n-tipi yarı iletken için pozitif potansiyellerde bant sınırları eğrisi yukarı doğrudur, holler yarı iletkenin yüzeyine doğru hareket ederken elektronlar yarı iletkenin içerisine doğru hareket ederler. Holler çözeltiden elektron koparabilecek kabiliyettedir. Yani n-tipi yarı iletken elektrotlar fotoanot rolü oynar. İdeal bir n-tipi yarı iletkenin karanlık ve ışık altındaki davranışı Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Düz bant potansiyelinde karanlık ya da ışık altında herhangi bir akım yoktur (2. Bölge), çünkü burada oluşan yükleri ayırabilecek bir elektrik alan bulunmaz. Düz bant potansiyelinden daha negatif potansiyellerde(1. Bölge) birikme bölgesi oluşur ve elektrot karanlık ve ışık altında katot gibi davranır. Düz bant potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde (3. Bölge) tüketim tabakası oluşur ve karanlıkta herhangi bir oksidatif akım görülmez. Buna rağmen ışık altında bir fotoakım gözlenebilir çünkü oksidasyon için gerekli olan enerji ışımadan sağlanmaktadır (Bott, 1998).



Şekil 2.4: İdeal bir n-tipi yarı iletkenin karanlık ve ışık altındaki davranışı

2.4 YARI İLETKEN OLARAK NANOYAPILI TiO_2

2.4.1 TiO_2'in Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

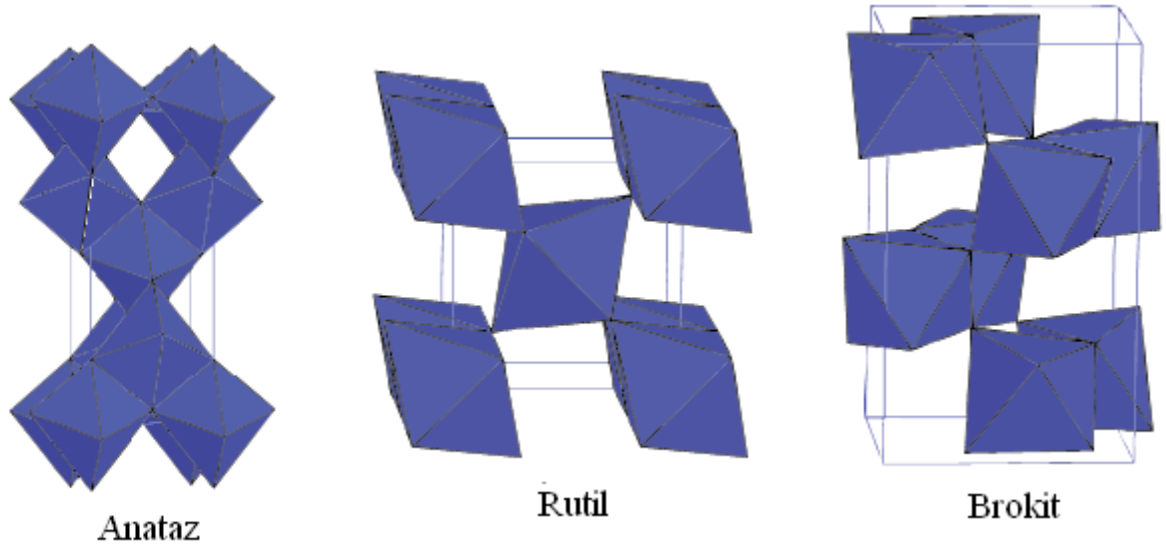
Titanyum yerkabuğunda en çok bulunan dokuzuncu metaldir. Bu, geniş üretim alanları düşünüldüğünde en önemli faktörlerdendir. Ayrıca titanyum dioksitin bol miktarda bulunmasının yanında çok amaçlı ve en geniş kullanım alanına sahip fotokatalizördür. TiO_2'nin kırılma indisinin oldukça yüksek olması sebebi ile boyar madde olarak boya, plastik, kağıt, mürekkep, kauçuk, sentetik fiberler, seramikler, gıda maddeleri, elektronik parçaları, diş macunları, ilaç ve kozmetik sanayisinde oldukça fazla kullanım alanı bulur (Richter,2008). Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin olmaması, maliyeti düşük ve daha birçok olumlu özellikleriyle de kullanım alanı gittikçe artmaktadır.

Ayrıca TiO_2 heterojen katalizör, hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, fotokataliz, gaz sensörü, korozyon korumalı kaplamalarda, seramiklerin optik kaplamalarında ve elektrikli cihazlarda varistör olarak kullanılır. Bununla birlikte, yerbilimde ve kemik naklinde biyolojik kemik naklinde biyolojik uyumluluğu

dolayısıyla önemli bir rol oynamaktadır (Çolak, 2008). Fotoelektrik ve kimyasal özellikleri, TiO_2'nin üzerinde geniş araştırma yapılan diğer alanlardan biridir. İlk defa Fujishima ve Honda'nın (1972), TiO_2 elektrotu üzerinde herhangi bir dış etmen olmadan gerçekleştirdikleri suyun fotolizi üzerinde yapmış oldukları çalışmada, yüzeydeki kusurların suyun H_2 ve O_2'ye ayrışmasındaki esas rolü oynadığı gösterilmiştir.

2.4.2 TiO_2'nin Kristal Yapısı

TiO_2 başlıca amorf, anataz, rutil ve brokit olmak üzere dört farklı fazda kristalenmektedir. Rutil tetragonal yapıda kararlı bir faz iken anataz ve brokit yarı kararlı yapıda ve anataz tetragonal, brokit ortorombik fazda kristallenmiştir (Chang, 2004). Şekil 2.5'te sırayla, brokit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini göstermektedir.

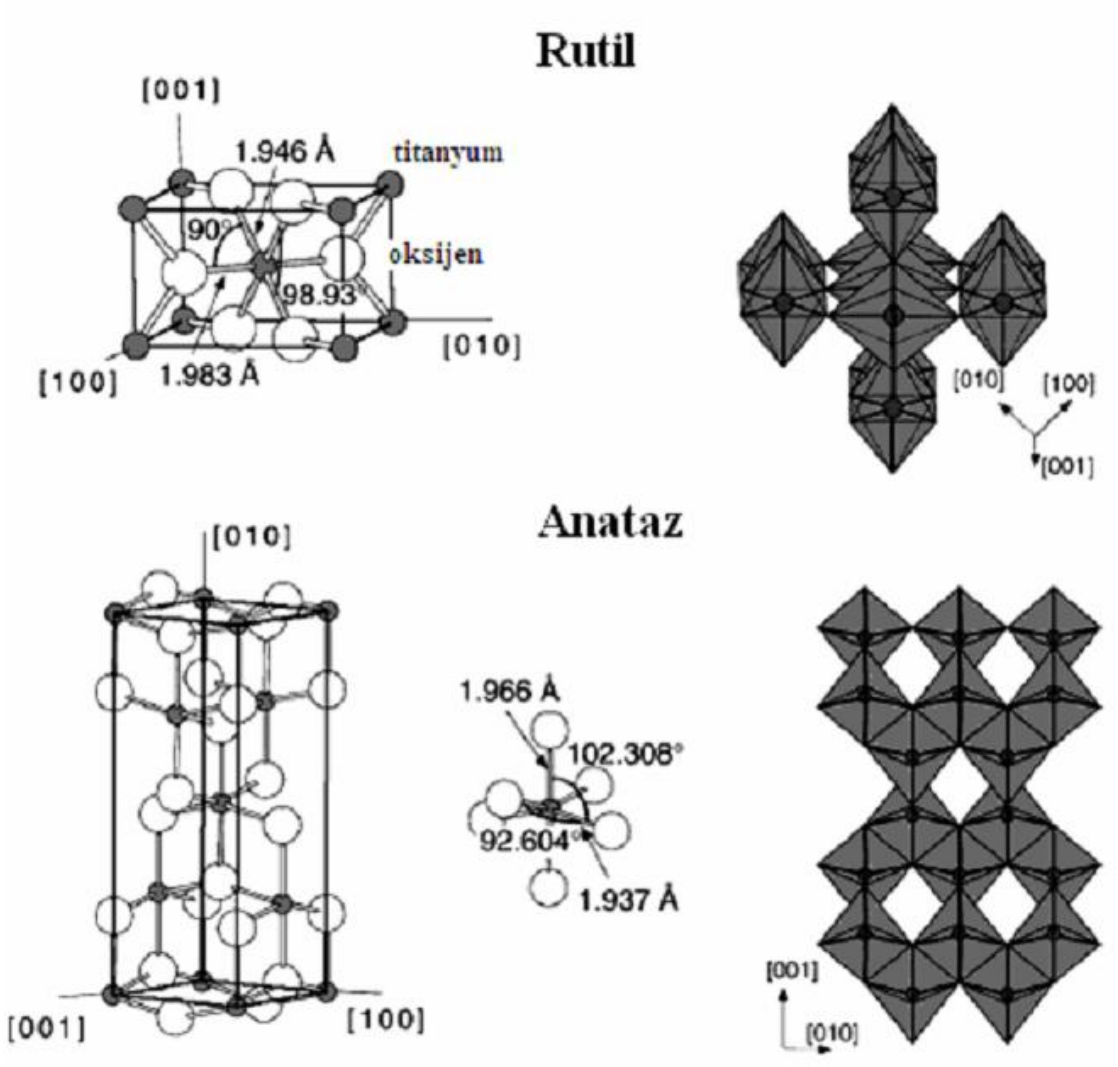


Şekil 2.5: TiO_2 yarı iletkene ait kristal formları: (a) brokit (b) anataz (c) rutil

Hepsi oktahedral TiO_6 yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir. Örneğin rutilin latis sabitleri a=4.59 Å, c=2,96 Å iken anatazın latis sabitleri a= 3.79 Å ve c=9.51 Å'dır. Brokitte ise a= 5.43 Å, b=9.16 Åve c=5.13 Å olmaktadır. Rutil yapısı, 2 ile 12 lineer zincirin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu lineer zincirlerin köşelerindeki oksijen atomlarının birleşmesiyle tetragonal yapı oluşmaktadır. Anataz yapısında, köşelerde oksijen atomu yoktur ve 4

kenarı da tetragonaldir. Brokit kristal yapısında ise 3 kenarı oktahedron yapıdadır (Diebold, 2003). Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO_2' nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Zhang ve diğ.,2007).

Şekil 2.6'da atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını göstermektedir (Diebold, 2003).



Şekil 2.6: Rutil ve Anataz TiO_2 kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Anataz TiO_2için bant boşluk enerjisi 3.2 eV ve rutil TiO_2için ise 3.0 eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Değerlik bant enerjileri her iki faz için de aynı olup, anataz kristal

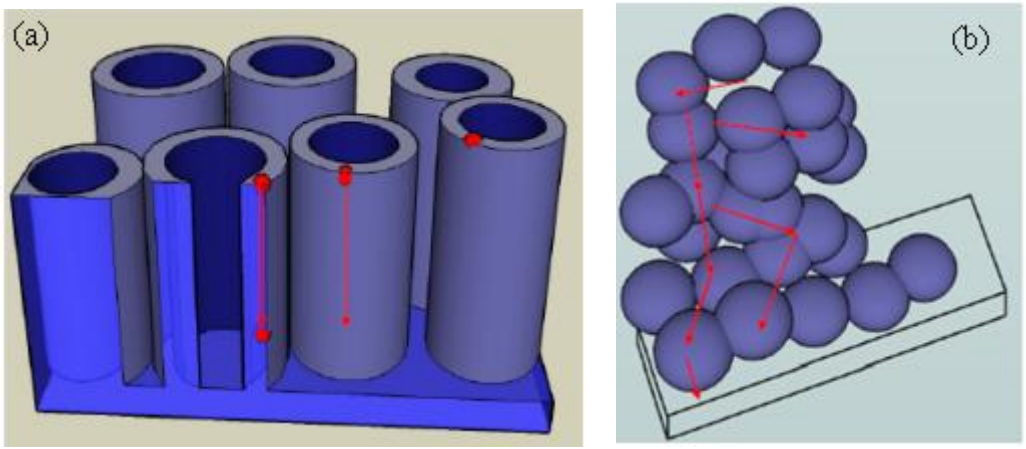
formunun iletkenlik bant enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0.2 eV kadar daha büyüktür. Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır (Schindler ve diğ.,1990). Bu da, anataz TiO_2' deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2'den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır (Sayılkan,2007). Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır. Ayrıca TiO_2 anataz fazının rutil fazından daha büyük yüzey alanına sahip olması fotokatalitik etkinliğinin daha yüksek olmasını sağlayan faktörlerden biridir (Hafızah ve diğ., 2009).

2.4.3 TiO_2 Nanopartikül ve Nanotüp Karşılaştırılması

TiO_2 nanotüpler tek boyutlu yapıda olup duvar kalınlıkları çoğunlukla 20 ve 80 nm arasında çapları ise 100 nm'den daha fazladır. Nanopartiküller arasında tek boyutlu yapıların bazı avantajları vardır. Nanopartiküllerin polikristalin ağ yapısında elektronlar sekme mekanizmasına göre hareket ederler. TiO_2 nanotüp gibi çok düzenli tek boyutlu yapılarda elektronlar uygulanan elektrik alan altında doğrusal olarak akarlar. Radyal yönde kuantum kısıtlaması ile elektron hareketi tek yönle sınırlandırılmış olur (Panday, 2010).

Şekil 2.7.b'degörüldüğü üzere kristalize nanoparçacıklar arasındaki bağlantıların yapısal düzensizliği serbest elektron saçılımında bir artışa neden olmakta, dolayısıyla da elektron hareketliliği düşmektedir. Bu ise gelişi güzel bir şekilde yayılmış olan nanoparçacıkların oluşturmuş olduğu düzensiz yapı boyunca seken elektronlar tarafından sınırlandırılmış bir yük taşımasına yol açmaktadır. Birbirine kuvvetlice bağlı ve düzenli olan nanoboyutlardaki mimaride ise parçacığın temas ettiği bölgedeki düzensizlik giderilmekte olup iyi bir elektriksel bağlantı için gerekli olan enerji kayıpları azaltılmaktadır (Şekil. 2.7.a). Nanotüp gibi altlığa (substrate) dikey olacak şekilde düzenlenmiş olan bu mimari, tek-boyutlu bir yapıdan ibaret olup daha hızlı taşıma ve daha yavaş rekombinasyonun katkısıyla yük toplama etkinliğinin artmasına olanak sağlamaktadır (Çolak, 2008).

Ayrıca nanotüp diziliminin elde edilmesi ile tüpler üzerinde katkı maddesinin tutunabileceği ve etkin bir şekilde dağılabileceği yüzey alanı arttırılmış olur.



Şekil 2.7: (a) TiO_2 nanotüpler (b) TiO_2 nanoparçacıklar (Panday, 2010).

2.4.4 Nanoyapılı TiO_2 Sentez Yöntemleri

Son zamanlarda, çok farklı yöntemlerle nanotüp, nanotel, nanoporoz gibi farklı tek boyutlu TiO_2nanoyapılar geliştirilmekte ve bu yapılar nanoparçaçıklara oranla daha yüksek yüzey/hacim oranı sağlamaktadır. Farklı nanoyapılardaki (nanotüp, nanoporoz, nanotel, nanofiber, nanokristal) titanyanın sentezlenmesi için bir çok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

2.4.4.1 Sol-Jel Yöntemi

Tipik bir sol-jel tekniğinde, kolloidal süspansiyon ya da sol, başlangıç maddesinin hidroliz ya da polimerizasyon reaksiyonundan elde edilir. Bu başlangış maddeleri genellikle inorganik metal tuzları ya da organik metal bileşikleridir (Chen ve Mao,2007).

TiO_2 nano malzemeler bir titanyum başlangıç maddesinin hidrolizi ile sol-jel tekniği ile elde edilebilir. Bu proses asit katalizörlüğünde Titanyum (IV) alkoksitin hidroliz adımlarını yoğuşma reaksiyonunun takip etmesi şeklinde ilerler. Alkoksit, metal hidroksit veya metal halojenür gibi metal türlerinin alkol ile reaksiyonu ile meydana gelir. Daha sonra metal alkoksit kolloidal sol meydana getirmek için hidrolize tabi tutulur, ardından da jel meydana getirmek için yoğuşma reaksiyonuna maruz bırakılır. Esasında, sol-jel tekniği, aşağıda belirtildiği üzere hidroliz ve yoğuşma

reaksiyonlarından ibarettir. (2.1). reaksiyon hidroliz, (2.2) ve (2.3). reaksiyon metal oksit jel oluşturmak için polikondenzasyon reaksiyonlarını göstermektedir.

$$M - OR + H_2O \rightarrow M - OH + ROH \quad (2.1)$$

$$M - OH + M - OR \rightarrow M - O - M + ROH \quad (2.2)$$

$$M - OH + M - OH \rightarrow M - O - M + H_2O \quad (2.3)$$

Burada M; Si,Ti,Zr,Al..vs R ise alkil gruplarını göstermektedir.

Hidroliz ve yoğuşma reksiyonlarının birbirine göre hızı oluşacak olan metal oksitin yapısını ve özelliklerini etkiler. Sol-jel prosesini etkileyen faktörler olarak, metal alkoksitin reaktivitesi, reaksiyon ortamının pH'si, su/alkoksit oranı ve reaksiyon sıcaklığı gibi faktörler gösterilebilir (Wang ve Ying, 1999).

2.4.4.2 Hidrotermal Yöntem

TiO_2 nanotüpler TiO_2kristallerinin(anataz, rutil ya da brokit) çok yüksek konsantrasyonda NaOH ile hidrotermal işlemi sonucunda kolaylıkla elde edilebilir (Liyang ve diğ., 2009).

Hidrotermal yöntemde reaksiyon, içi teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklav içerisinde kontrollü sıcaklık ya da basınç altında sulu çözeltide gerçekleştirilir. TiO_2 tozunun otoklav içerisine 2,5-20 M NaOH sulu çözeltisi ile 20-110 ^oC'de 20 saat reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün seyreltik HCI sulu çözeltisi ve su ile yıkanması sonucunda TiO_2 nanotüpler elde edilebilir (Chen ve Mao,2007).

Hidrotermal yöntemde nanotüp oluşum mekanizması henüz net bir şekilde açıklanamasada bu konuda çalışmalar devam etmektedir ve TiO_2 nanotüplerin alkali koşullarda TiO_2 tek tabakalı nanotabakaların kıvrılması ile oluştuğu düşünülmektedir. Kıvrılma için itici gücün kristalizasyon ya da çözünme sırasında doğan mekanik stres olduğu düşünülmektedir (Bavykin ve diğ.,2004).

2.4.4.3 Solvotermal Yöntem

Solvotermal yöntem hidrotermal yönteme oldukça benzemektedir fakat burada reaksiyon sulu ortamda gerçekleştirilmez, organik çözücüler kullanılır. Bununla birlikte reaksiyon hidrotermal yöntemden daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Solvotermal yöntemde TiO_2 nanopartiküllerinin boyut ve şekil dağılımı, kristalinitesi daha iyi kontrol edilebilir (Chen ve Mao,2007).

2.4.4.4 Sprey Piroliz Yöntemi

Nanoyapılı titanya üretmek için bir diğer kimyasal teknik ise sprey piroliz yöntemidir. Sprey piroliz yönteminin en büyük avantajı, oldukça düşük maliyetlerle birkaç nanometreden, birkaç yüz nanometreye kadar çok geniş bir yelpazedeki çap oranına sahip toz halindeki titanyanın sentezlenebilmesidir. Sprey pirolizde, titanyum tetraklorür gibi bir başlangıç maddesinin buharı, yüksek sıcaklıkta oksijenle reaksiyona girerek genellikle kitlesel formdaki titanya tozunu meydana getirir. Bu reaksiyon;

$$TiCI_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2CI_2 \qquad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir (Pratsinis, 1998). Bu yöntemde titanya parçacıklarının boyutu proses koşullarına ve materyallerine bağlı olarak belirlenmektedir. $TiCl_4$'ün yanması ekzotermik bir tepkime olduğundan, başlangıç reaktörünün haricinde reaksiyonun devam etmesi için sadece küçük bir yakıt yeterli olmaktadır.

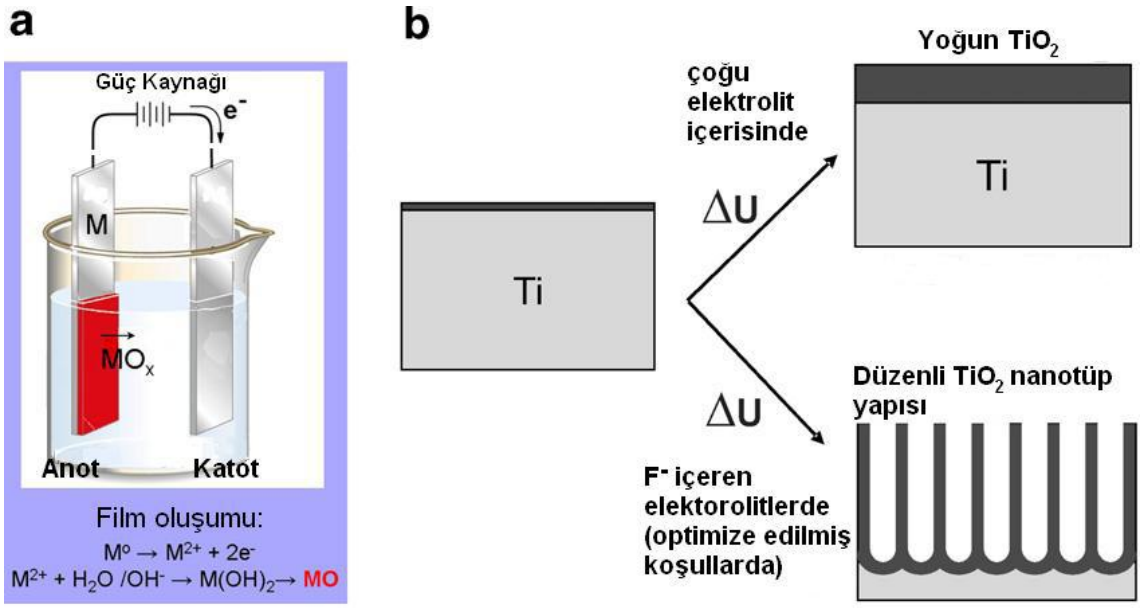
2.4.4.5 Anodizasyon

Anodik oksidasyon düzenli TiO_2 nanotüpler elde etmek için en etkili nanotüp üretim yöntemlerinden biridir. Anodik oksidasyon oldukça düzenli yapıda nanotüp elde etmek için diğer tekniklere nazaran daha kolay bir yöntemdir.Bu yöntemde nanotüp yada nanoporoz yapı oluşturması istenen örnek, asidik bir elektrolit içerisine daldırılarak kontrollü olarak oksitlenmeye bırakılır (LiXia, 2010). TiO_2 nanotüplerin anodik oksidasyon ile Ti folyodan florür iyonları içeren çözeltiden sentezi ilk olarak Grimes ve arkadaşlarıtarafından 2001 yılında rapor edilmiştir.Grimes ve ekibibu çalışmaları sonucunda farklı anodizasyon gerilimleri için boyları 200-400 nm, çapları ise 22-76 nm şeklinde değişen farklı ebatlarda TiO_2nanotüpler üretmişlerdir (Gong ve diğ., 2001). Bununla birlikte reaksiyon süresince tüplerin dibinde yaklaşık 50 nm kalınlığında büyütülmüş olan bariyer tabakası sayesinde tüplerle titanyum folyonun etkileşmesi engellenmiştir. İşlem sonucu elde edilen bu tüpler amorf yapıda olup farklı anodizasyon sıcaklıkları için rutil ve anataz fazlarını elde etmek mümkün olmaktadır (Gong ve diğ., 2001). Bundan sonraki çalışmalar nanotüp morfolojisi, tüp uzunluğu, por çapı ve duvar kalınlığı kontrolü ve genişletilmesi üzerine olmuştur. Elektrolit kompozisyonu ve pH'ı nanotüp yapısı üzerinde çok önemli etkilere sebep olmaktadır (Mor ve diğ., 2006). Bu

tez kapsamında nanotüp üretiminde kullanılacak olan anodizasyon tekniğinde daha sonraki bölümde ayrıntılı olarak yer verilecektir.

2.5 ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE TiO_2 NANOTÜP ÜRETİMİ

Elektrolit içerisinde florür iyonları yer aldığında ve uygun anodizasyon koşulları sağlandığında tamamen farklı bir büyüme mekanizması ile titanyum veya diğer geçiş metalleri üzerinde düzgün nanotüp/nanogözenekli yapıları elde edilebilmektedir. Şekil 2.8'de anodizasyon ve anodizasyon koşullarına bağlılık şematik olarak gösterilmiştir (Macak ve diğ., 2007). Genel olarak gözenekli yapıların morfoloji ve yapıları, elektrokimyasal koşullar (özellikle anodizasyon voltajı) ve çözelti parametrelerine (özellikle florür iyonu konsantrasyonu, pH ve elektrolit içerisindeki su miktarı) bağlı olarak değişmektedir (Macak ve diğ., 2007).

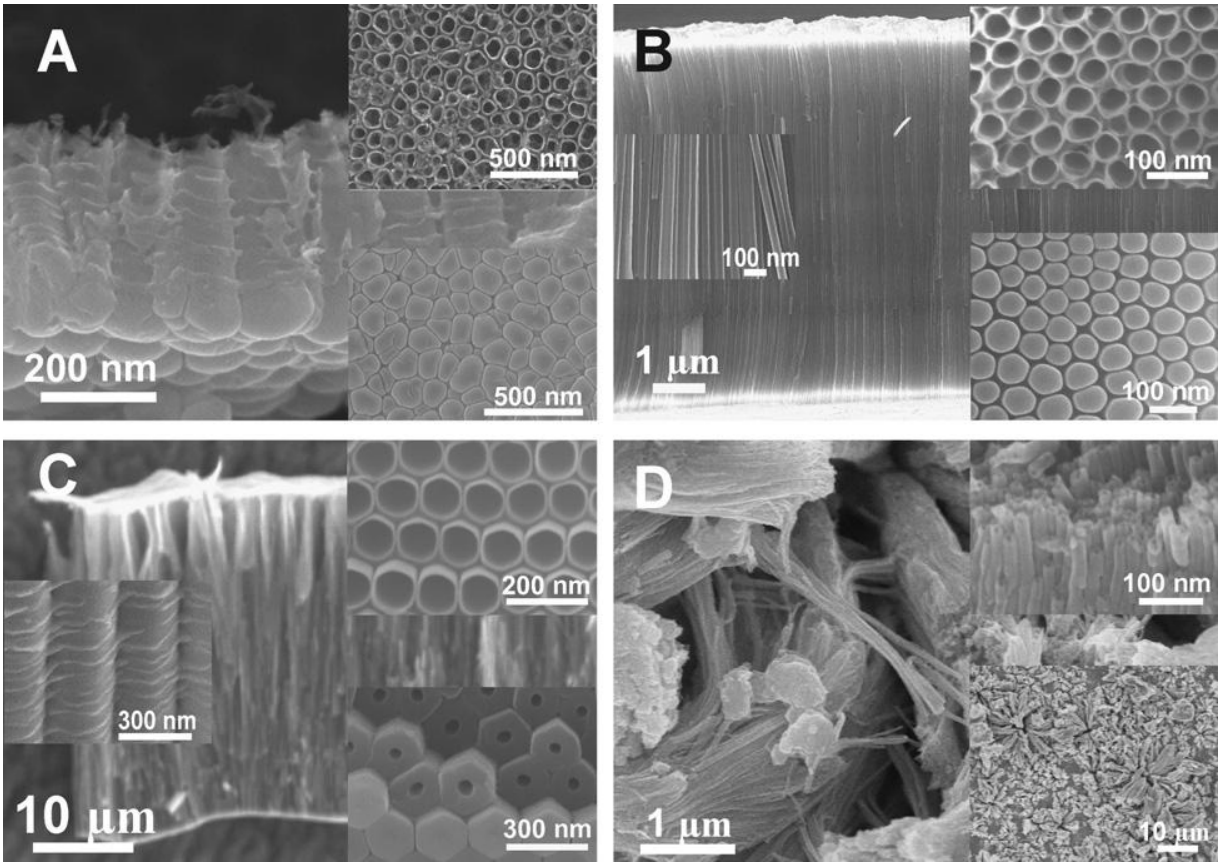


Şekil 2.8: (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarakelde edilen oksit tabakası(Macak ve diğ., 2007)

Daha öncede belirtildiği gibi ilk olarak düzenli TiO_2 nanotüp yapıları Grimes ve ekibi tarafından HF elektroliti içerisinde 2001 yılında oluşturulmuştur. Daha sonraki bir çok çalışmada düzenli nanotüp yapısı için florür iyonu içeren elektrolitlere ihtiyaç duyulduğu kaydedilmiştir. Literatür araştırıldığında anodik oksidasyon ile nanotüp oluşumu bugüne kadar üç nesil altında sınıflandırılmıştır (Allam, 2009). Birinci nesil nanotüplerin üretimi HF elektroliti ile sınırlı olup TiO_2'in kimyasal çözünme hızının

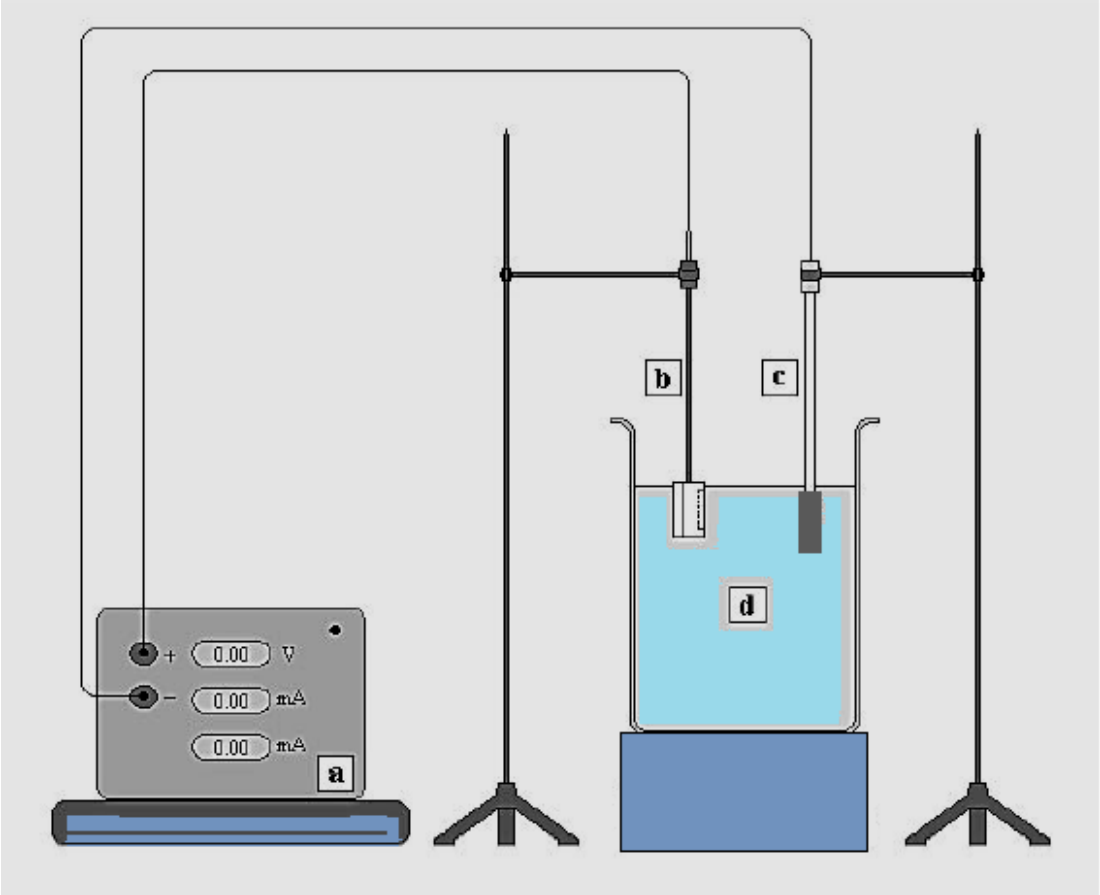
oldukça yüksek olduğu ve nanotüp boyunun en fazla 1 μm'ye kadar çıktığı görülmüştür. İkinci nesil TiO_2 naotüpler ise Grimes ve ekibi tarafından birkaç mikron uzunluğunda, HF dışında florür tuzları içeren elektrolitlerde farklı pH değerlerinde üretilmiştir. Örneğin Cai ve diğ.,2004 elektrolit olarak KF ve H_2SO_4 içeren çözelti kullanarak 10-25 volt aralığında nanotüp oluşumunu kaydetmiştir. Ayrıca Cai ve ekibi pH'nin nanotüp oluşumunda çok önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. Elektrolit pH'sinin artması ile kimyasal çözünme hızının yavaşladığı ve daha uzun nanotüp boyu oluşumu gözlenmiştir (Cai ve diğ., 2004). Üçüncü nesil TiO_2 nanotüpler ise dimetil sülfoksit, formamid, etilen glikol,N-metilformamid gibi organik elektrolitlerin kullanılmasısonucu üretilmiştir. Burada elektrolit içerisindeki su konsantrasyonun %5'in altına düşürülmesi ile daha uzun nanotüpler elde edildiği gözlenmiştir (Paulose, 2006). Organik elektrolitlerde oksijen bağışı su içeren elektolitlere göre daha zor olduğu için oksit formuna olan eğilim azalmıştır. Aynı zamanda elektrolitin su bileşiminin azaltılması ile oksitin kimyasal çözünmesi azalmış ve böylece nanotüp uzunluğunun arttığı gözlenmiştir (Paulose, 2006).

Şekil 2.9'da örnek olarak farklı anodizasyon parametreleri kullanılarak üretilen nanotüplerin SEM fotoğrafları gösterilmiştir (Macak, 2007).



Şekil 2.9:Farklı anodizasyon parametreleriyle elde edilmiş TiO_2 nanotüp tabakalarının SEM görüntüsü: (a) asidik florür veya HF elektrolitleri (b) gliserol/florür elektrolitleri (c) etilen glikol/florür elektrolitleri içinde elde edilen tipik morfolojilerin yandan, üstten (sağ üst), tabandan (sağ alt) görünüşleri (d) klorür veya perklorat elektrolitleri içinde, nispeten yüksek anodik potansiyellerde ve saniyeler içerisinde elde edilen düzensiz nanotüp yığınlarının üstten (sağ altta düşük büyütmede) ve yandan (sağ üst) görünüşleri

Titanyum folyo veya ince filmin anodizasyonu, 2 veya 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede sabit gerilim veya sabit akım koşulları altında gerçekleşmektedir. Şekil 2.10'da iki elektrotlu bir düzenek görülmektedir. Titanyum anot (+) ve Platin katot (-) olarak alındığı iki elektrotlu işlemde F^-iyonları içeren elektrolit, nanotüp oluşum mekanizmasının anlaşılmasında son derece önemli rol oynamaktadır. Tüp oluşumunda, uygulanan gerilim, anodizasyon süresi, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit kompozisyonu ve pH gibi faktörler, tüplerin çapı, boyu, duvar kalınlığını hatta tüplerin kristal yapısını dahi etkileyen parametrelerdir.



Şekil 2.10: Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi: (a) DC güç kaynağı (b) Titanyum folyo (c) Platin folyo (d) Elektrolit

Metal yüzeyinde yoğun (kompakt) oksit tabakalarının büyümesi ve nanotüplerin oluşumu, en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu (reaksiyon 2.5) ve oluşan oksitin florür kompleksleri halinde kimyasal olarak çözünmesi (reaksiyon 2.6) arasındaki eş zamanlı rekabete dayanır (Macak, 2007)

$$Me + 2H_2O \rightarrow MeO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (2.5)$$

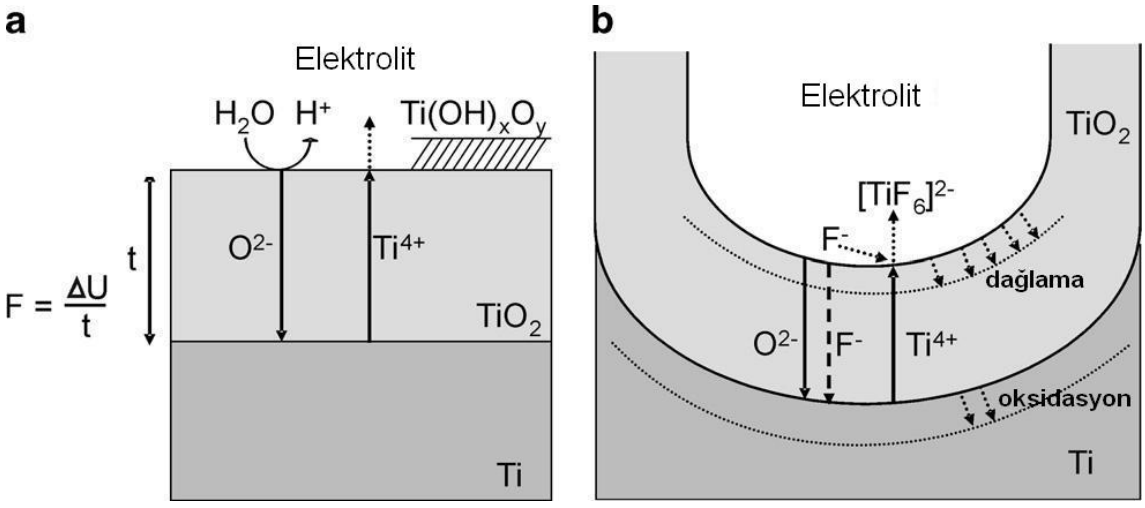
$$MeO_2 + 6F^- \rightarrow [MeF_6]2- \quad (2.6)$$

Oksit elektrolit arayüzeyinde ise aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir.

$$Me^{4+} + 6F^- \rightarrow [MeF_6]2 \quad (2.7)$$

Reaksiyon 2.5'de anodize edilmiş metal yüzeyineki oksit büyümesi gösterilmiştir. Şekil 2.11.(a)'da florür iyonu içermeyen elektrolit içerisindeki durum şematik olarak gösterilmiştir (Macak, 2007). Burada metal sudan gelen O^{2-} ile reaksiyona girerek

oksit tabakası oluşturur. Fazla oksit büyümesi büyüyen oksit filmi boyunca O^{2-} ve Ti^{4+} iyonlarının alan destekli taşınımıyla kontrol edilmektedir. Sabit potansiyel altındaki sistemlerde, oksit içerisindeki elektrik alan oksit tabakasının kalınlığının artmasıyla azalır, yani proses kendi kendini sınırlar. Şekil 2.12. (a)'da titanyumun florür içermeyen elektrolit (örn.H_2SO_4) içindeki anodizasyonu için akım-zaman eğrisi şematik olarak gösterilmektedir. Azalan alan şiddeti, akımın eksponansiyel olarak düşmesine ve yoğun oksit tabakasının büyümesinin sınırlı bir kalınlıkta kalmasına yol açmaktadır. Eğer oksit/elektrolit arayüzeyine ulaşan Ti^{4+} iyonları kompleks oluşturarak çözülmemişse çoğu elektrolit içerisinde bir hidroksit tabakası çökmektedir (Macak, 2007). Bu tabaka tipik olarak gevşek ve gözenekli olduğundan alan etkisine bir katkısı yoktur fakat bir miktar difüzyon geciktirici etkisi bulunmaktadır.



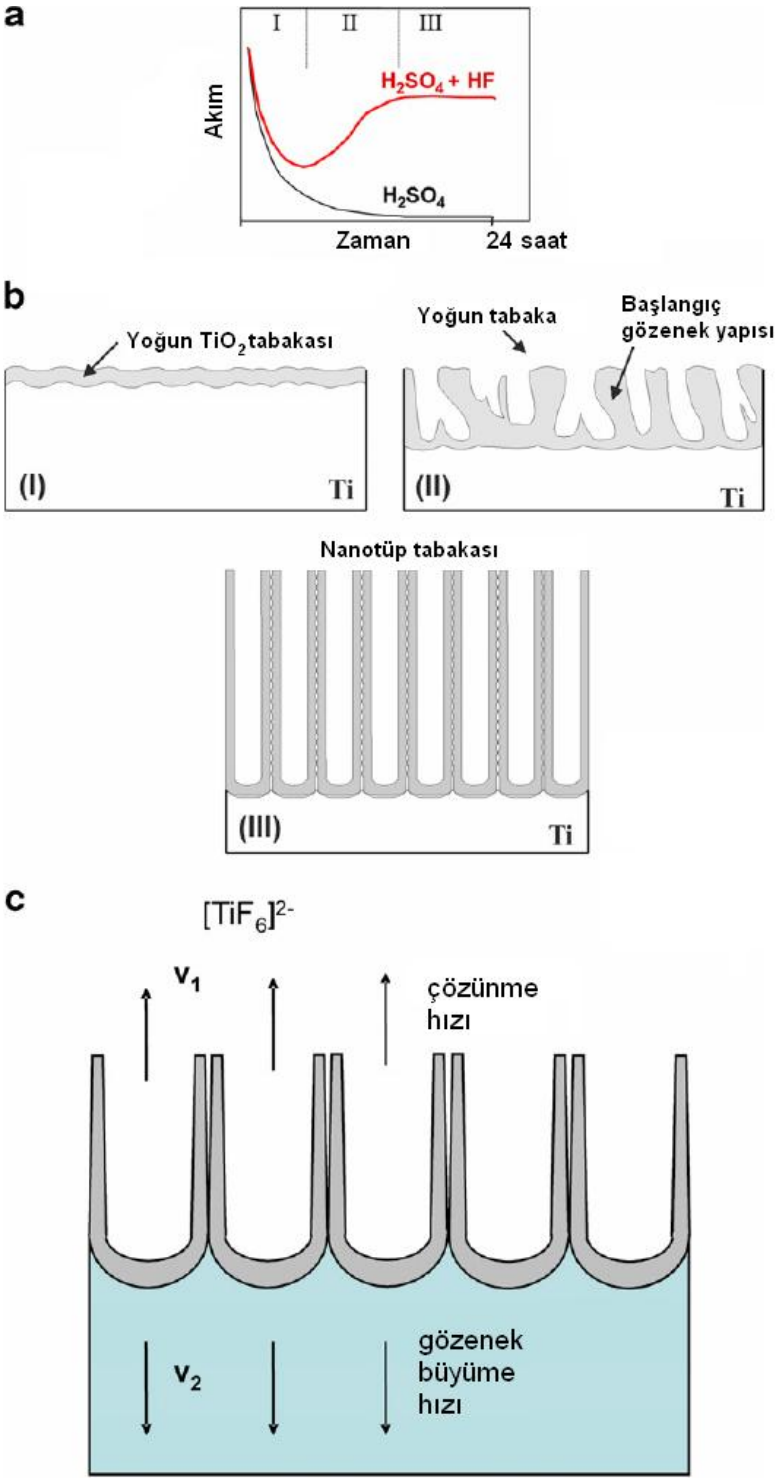
Şekil 2.11: Titanyum metalinin: (a) florür iyonu içermeyen (b) florür iyonu içeren elektrolitlerne anodizasyonu (Macak, 2007)

Çözelti içerisinde florür iyonlarının bulunması halinde Şekil 2.11.b'de gösterildiği gibi durum biraz daha karışık hal alır. Bu durum florür iyonlarının iki temel etkisine dayanmaktadır:

i. Reaksiyon 2.6 sonucu çözülebilen $[TiF_6]^{2-}$ kompleksini oluşturma yeteneği
ii. Sahip olduğu küçük iyonik yarıçapları sayesine büyüyen TiO_2 kafesinin içine girebilmeleri ve böylece uygulanan alanla birlikte oksit boyunca taşınabilmeleri (böylece O^{2-} transferi ile yarışır).

Kompleks oluşturma yeteneği, oluşan TiO_2'nin sürekli olarak bir kimyasal çözünmeye maruz kalmasına neden olur ve oksit/çözelti arayüzeyine ulaşan Ti^{4+}, reaksiyonla $Ti(OH)_xO_y$ çökeltisi oluşturamadan $[TiF_6]^{2-}$ solvatize iyonu oluşturduğu için (reaksiyon (2.7)) $Ti(OH)_xO_y$ çökelti tabakası oluşmaz. Bu yüzden florür içeren elektrolitlerde akım-zaman eğrisi, klasik yüksek alan büyümesindeki durumdan farklıdır.Bunun sonucunda, Şekil 2.12.a'da göründüğü gibi akım-zaman grafiğindeki eğim sıradan oksit büyütme grafiğinden sapmıştır. Şöyle ki; başlangıçta keskin bir eksponansiyel düşüşün (I. safha) ardından akımda zamanla yeniden artış meydana gelir (II. safha) (burada artışı belirleyen florür iyonlarıdır). Akabinde akım hemen hemen durgun olduğu (çok küçük salınımlar mevcut) duruma (III. safha) ulaşır (Macak, 2007).

Şekil 2.12.a'daki akım-zaman grafiğini Şekil 2.12.b' de olduğu gibi tüp oluşumu ile ilişkilendirilebilir. İlk aşamada akım düşmesine sebep olan bariyer oksit tabakası oluşmaktadır(I). Bir sonraki aşamada yüzeyde yerel olarak aktifleşme ve rastgele gözeneklerin oluşması gözlenmektedir(II). Gözenek büyümesine bağlı olarak aktif yüzey artmakta ve akım yükselmektedir. Bir süre sonra çok sayıda gözenek oluşumunun başlamasıyla, ağaç benzeri bir büyüme gerçekleşmektedir. Böylece bireysel gözenekler birbirini engellemeye ve mevcut akım için rekabet etmeye başlarlar. Bu da optimize edilmiş koşullarda gözeneklerin mevcut akımı eşit olarak paylaştığı bir duruma sebep olur ve kararlı durum (III) altında düzenli yapı meydana gelir. Gözenek başlangıç fazı SEM görüntüsü ile doğrulandığında, gerçekten de Şekil 2.10.b'de gösterilen düzen görülebilmektedir (Macak, 2007).



Şekil 2.12: (a) Elektrolit içerisinde florürlerin bulunduğu ve bulunmadığı durumlar için titanyumun anodizasyona ait karakteristik akım-zaman eğrileri(b) buna ilişkin TiO_2 morfolojisinin gelişimi (c) eşit hızlarda TiO_2 çözünmesi (V_1) ve oluşumuyla (V_2) karakterize edilen kararlı büyüme durumu(Macak, 2007)

Belli bir polarizasyon zamanından sonra Şekil 2.12.c'de tarif edilen kararlı halin oluşmasıyla tabaka kalınlığı ve akım yoğunluğu bir sınır değere ulaşır. Anodizasyon boyunca arayüzeyde oksit büyümesi sürekli olarak devam ederken, eş zamanlı olarak oksit tabakası kimyasal olarak çözünmektedir. Metal/oksit arayüzeyindeki gözenek büyüme hızı, kalınlık azalışına sebep olan dış arayüzeydeki oksit çözünme hızına eşit olduğunda kararlı durum oluşur. Bu durumda nanotüp oksit tabakası, taban titanyumu sürekli olarak yemeye devam ederken, oksit tabakasında herhangi bir kalınlık artışı meydana gelmez (Macak, 2007).

TiO_2'nin kimyasal olarak çözünmesi tüm tüp uzunluğu boyunca her yerde meydana geldiğinden, süre uzadıkça tüplerin üst kısımlarının duvar kalınlıkları taban kısımlara göre daha fazla incelerek tüpler v-şeklini almaya başlamaktadır. Nanogözenekli yapının aksine tüpleri birbirinden ayıran boşlukların oluşum nedeni henüz net olarak bilinmemekle birlikte, bu durumun florürlerin tüp tabanında birikmesi ve böylece komşu boşluk/tüp arasında anyon içeren, zayıf ve daha kolay çözülebilen bir TiO_2 yapısının meydana gelmesiyle ilişkilendirilebileceği düşünülmektedir (Macak, 2007).

2.5 FOTOELEKTROKİMYASAL SU AYRIŞMASI

Güneş enerjisi yardımı ile suyun hidrojen ve oksjene ayrışması enerji üretim sistemleri araştırmalarında oldukça önemli yer tutmaktadır. Hidrojenin geleceğin temiz yakıt enerjisi olduğu, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretiminin mümkün olduğu gibi avantajları düşünülürse bu konunun önemini anlamak daha da kolaylaşacaktır. Hidrojen çok çeşitli üretim teknikleri ile üretilebilmektedir. Bu tez kapsamında üretilen TiO_2 nanotüplerin fotoelektrokimyasal özellikleri incelendiğinden ve bu üretilen nanotüplerin fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi için etkinlikleri test edildiğinden bu üretim şekli üzerinde durulacaktır.

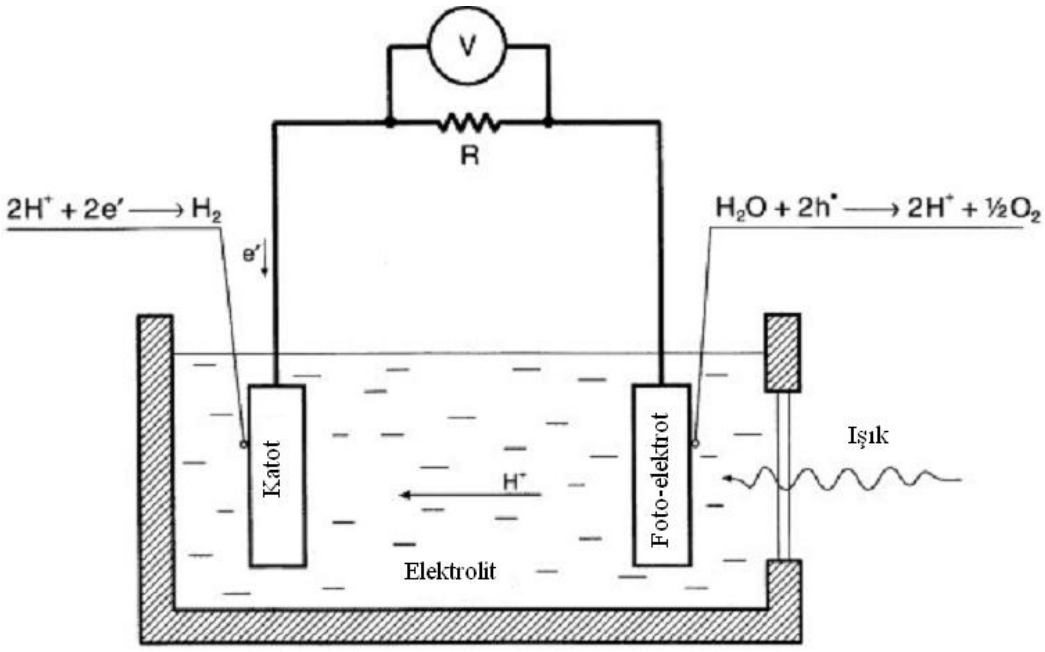
2.5.1 Fotoelektrokimyasal Hücre

Bir fotoelektrokimyasal hücre başlıca bir yarı iletken elektrot bir metal karşı elektrot ve elektrolitten oluşur. Şekil 2.13'te Fujishima ve Honda tarafından geliştirilen fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi yer almaktadır. Bu sistemde, fotoelektrokimyasal reaksiyonlar sonucu suyun fotoelektrot yüzeyinde O_2 ve H_2'e ayrışması mümkündür (Mahajan, 2008). Işıktan elde edilen enerjinin saklanmasında ve

bu enerjinin başka şekillere dönüştürülmesi için sadece yarı iletkenler kullanılabilir. Metaller elektronik koşullarının kısa süreli olması ve enerjinin hızlıca ısı olarak ortaya çıkması sonucu ışık enerjisinin dönüştürülmesi için uygun değildir (Rangaraju, 2009).Yarı iletken fotoelektrot güneş enerjisini kullanarak elektron-boşluk çiftleri oluştururlar. Su ayrışması sulu elektrolit ile temas halinde bulunan iki elektrotlu hücre içerisinde ışık enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesine dayanır. Yarı iletken fotoelektrot ışığa maruz bırakılır ve bu ışığı absorplar. Daha sonra bu elektrik suyun elektrolizi için kullanılır (Rangaraju, 2009). Bu metot ile hidrojenin fosil yakıtlar kullanılmadan su ve güneş ışığından yararlanılarak temiz bir şekilde üretimi gerçekleşmiş olur. Reaksiyon mekanizması ileriki bölümlerde açıklanacak olan fotoelektrokimyasal hücrenin performansı aşağıdaki durumlarla ilişkilidir (Bak ve diğ., 2002):

- Fotoelektrot üzerinde elektron-boşluk çiftinin uyarılması
- Yarı iletken fotoelektrot üzerinde yüklerin ayrışması
- Yarı iletken ve çözelti arayüzeyinde yüklerin transferi için gerekli elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları
- Suyun ayrışması için fotoelektrokimyasal gerilim üretimi

Günümüzdeki çalışmalar fotoelektrokimyasal hücrenin yüksek etkinlik ile çalışması ve ticarileştirilmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bunun için de en önemli gerekliliklerden biri uygun fotoelektrot üretilmesidir.



Şekil 2.13: Suyun fotoelektrolizi için fotoelektrokimyasal hücre yapısı (Mahajan, 2008)

2.5.1.1 Fotoelektrokimyasal Hücrenin Avantajları

- Fotolektrokimyasal sistem çevresel olarak güvenli ve basit bir sistemdir.
- Rejeneratif bir sistemdir ve elektrolit bileşimi değişmeden kalır.
- Yarı iletken-elektrolit bağlantısı çözelti ile hızlıca temasa geçer.
- Araştırmalar için çok sayıda yarı iletken ve elektrolit mevcuttur.
- Elektrokatalizörün kullanımı yük transfer proses kinetiğinin ve enerji dönüşümünün iyileştirilmesine olanak sağlar.
- Fotolektrokimyasal sistemlerde,yarı iletken fotovoltaik sistemlerin tersine yansımaya karşı kaplama gerektirmez bu da maliyeti düşürür (Rangaraju, 2009).

2.5.1.2 Fotolektrokimyasal Hücrenin Dezavantajları

- Yarı iletkenin fotokorozyonu
- Etkinliği azalmasına yol açan boşlukların geribirleşmesi (Rangaraju, 2009).

2.5.2 Reaksiyon Mekanizması

Fotoanot olarak n-tipi bir yarı iletken ve karşı elektrot olarak(katot) bir metalin kullanıldığı fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda aşağıda sıranan durumlar meydana gelir:

1. Bir ışık kaynağından gelen fotonun fotoanot tarafından absorplanması elektron ve boşluk çiftlerini oluşmasına sebep olur.Bu absorbsiyon yarı iletkenin iletkenlik bandında uyarılmış elektronları, değerlik bandında elektron boşluklarını yaratmaktadır.

$$2\,h\upsilon \rightarrow 2e^{-} + 2h^{+} \qquad (2.8)$$

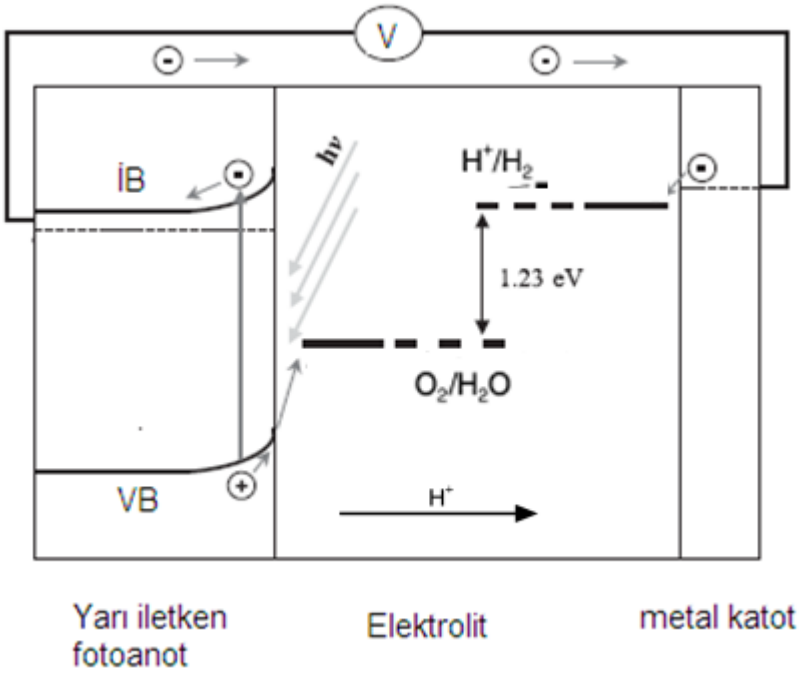
Bu reaksiyonun oluşabilmesi için gelen fotonun enerjisinin yarı iletkenin bant aralığı enerjisine eşit ya da daha büyük olması gerekir (Allam, 2009). Oluşan bu yüklerin geri birleşmesini önlemek için elektrolit/elektrot arayüzerinde bir elektrik alan gereklidir.

2. Fotoanot üzerinde holler tarafından gerçekleştirilen suyun oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

$$2h^{+} + H_2O(sıvı) \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \qquad (2.9)$$

3. H^+ iyonlarının elektolitten geçerek fotoanottan katoda transferi ve elektronların dış devreden geçerek katoda transferi gerçekleşir.
4. Hidrojen iyonlarının katotda elektronlar tarafından indirgenmesi reaksiyonu meydana gelir.

$$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2(gaz) \tag{2.10}$$



Şekil 2.14: Reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Lopes ve diğ., 2010)

Buna göre toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

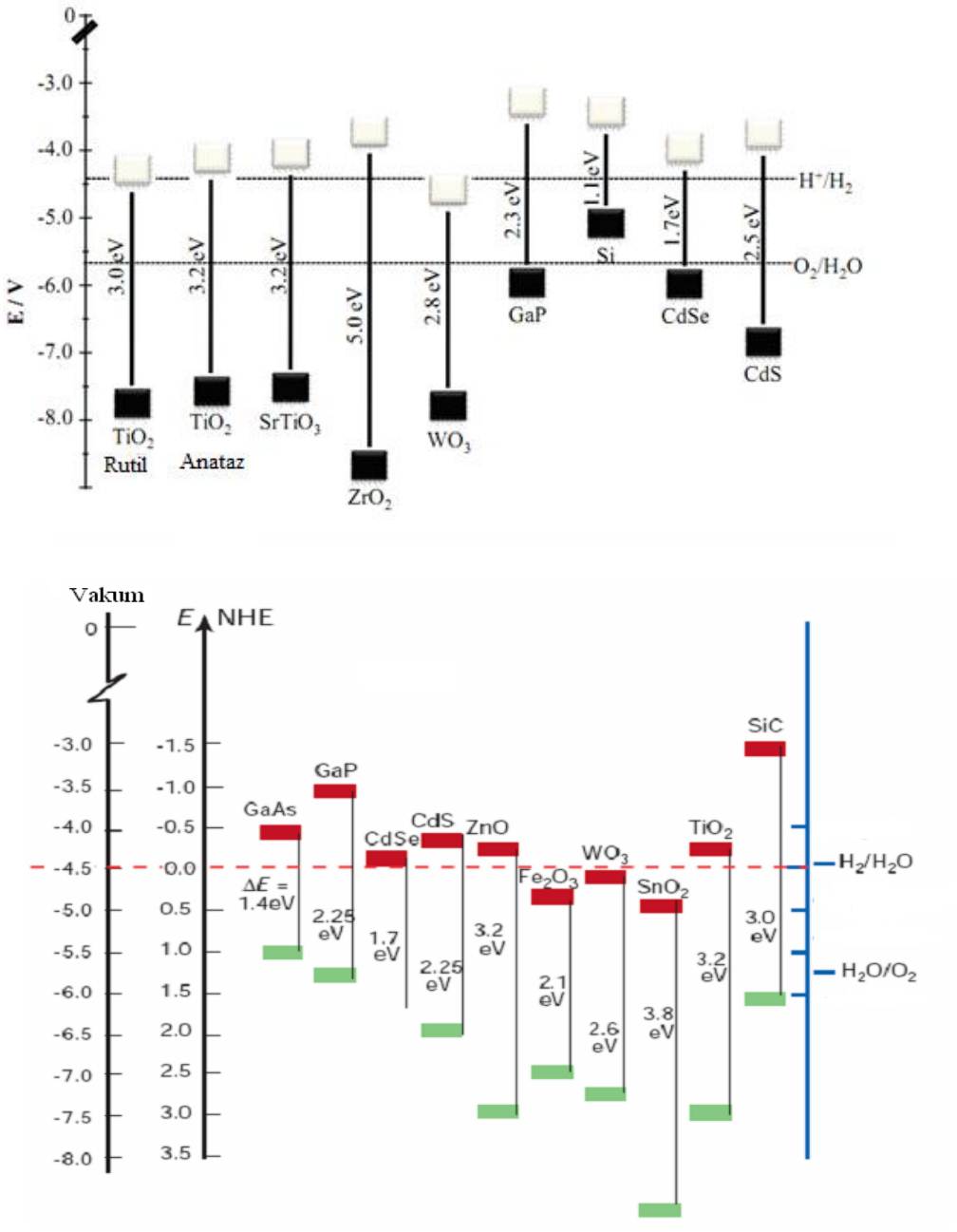
$$2hv + H_2O(sıvı) \rightarrow \frac{1}{2}O_2\,(gaz) + H_2(gaz) \tag{2.11}$$

Bu reaksiyon 237 kj/kmol (1.23 eV) standart Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG^0) gerektirmektedir. Bu yüzden herhangi bir yarı iletken fotokatalizörün su ayrışma reaksiyonda kullanılabilmesi için 1.23 eV değerinden daha büyük bant aralığına (Eg) sahip olması gerekmektedir (Lee, 2005).

2.5.3 Etkin Su Ayrışması İçin Gerekli Koşullar

Bir önceki bölümde reaksiyon mekanizmasından bahsederken bu reaksiyonların oluşması için bazı koşulların sağlanmış olması gerektiğinden bahsetmiştik. Kısaca bu koşullar ve ek olarak gerekli diğer koşullar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Mahajan, 2008) :

- Gelen fotonun enerjisinin yarı iletkenin bant aralığı (E_g) enerjisinden daha fazla olması gerekmektedir.



Şekil 2.15: Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları

- Yarı iletkenin bant aralığı 1.23 eV değerinden daha büyük olması gerekmektedir.
- Yarı iletken maddenin suyu olarak ayrıştırabilmesi için değerlik bandının oksijenin oksidasyon enerji potansiyelinden düşük olması, iletkenlik bandının hidrojenin redüksiyon enerji potansiyelinden yüksek olması gerekmektedir.

Şekil 2.15'den de görüldüğü gibi SnO_2, Fe_2O_3, WO_3 ve Si fotokatalizörleri bant pozisyonları suyun oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleriyle uyumlu olmadığı için suyu ayrıştırma reaksiyonunu gerçekleştiremezken TiO_2, ZrO_2, CdS, $SrTiO_3$, ZnO fotokatalizörleri gerçekleştirebilir. Fakat bu kimyasal reaksiyonu katalizleyebilecek bant boşluğu enerjisine sahip olmalarına rağmen bazı fotokatalizörler çeşitli nedenlerle kullanılamazlar. Bu nedenler; yarı iletken maddenin çabuk korozyona uğraması , bant boşluğu enerjisinin sadece UV ışıkla uyarılabilecek kadar geniş olması (ZrO_2 gibi), sulu ortamda kararsız olması (ZnO gibi) şeklinde açıklanabilir.

- Yarı iletken fotoanot sulu çözelti içerisinde kararlı olmalıdır.
- Fotoanot malzeme hızlı yük taşınımına uygun olmalı ve yüklerin ayrılması ve elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesini önlemede etkin olmalıdır.
- Ekonomik açıdan üretime uygun olması beklenmektedir.

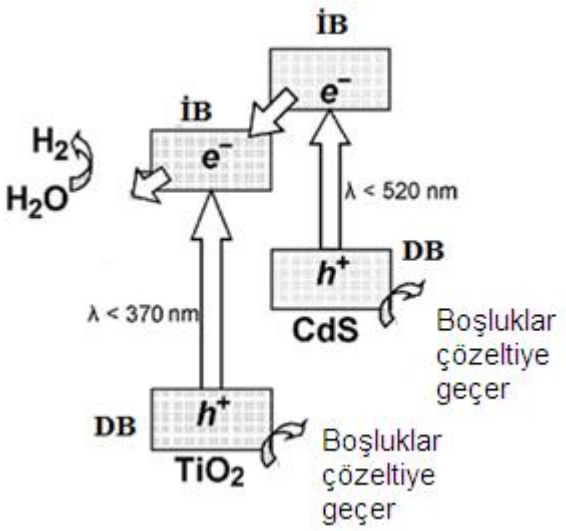
Yarı iletkenler arasında TiO_2, bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha önce anlatılan birçok faktör açısından üzerinde en fazla çalışılan malzeme olmuştur.

2.5.4 Fotoelektrokimyasal Etkinliği Arttırmak İçin TiO_2'nin Bant Boşluğu Modifikasyonu

TiO_2 nanotüplerin bant aralığının geniş olması sebebi ileetkin bir şekilde güneş spektrumunun ultraviyole (UV) alan ışımasıyla uyarılabilmekte fakat görünür alan ışımasını az absorplamaktadır. Bu sebeple TiO_2 nanoyapılarının performansını arttırmak için, bu malzemelerin ışık absorpsiyon başlangıcını UV bölgeden görünür bölgeye kaydırmak en önemli hedeflerdendir (Allam, 2009). Bu amaca ulaşmak için çeşitli yollar mevcuttur. Bunlardan en önemlileri TiO_2 nanoyapılarına bant aralığını daraltacak ve böylece ışık absorplama özelliklerini değiştirecek farklı elementlerin katkısı ve TiO_2 nanoyapılarının görünür bölgedeki ışık absorplama özelliklerini geliştirecekrenkli organik ya da anorganik bileşikler ile duyarlılaştırma işlemleridir (Chen ve Mao, 2007).

Katkılandırma işlemi metal iyonu katkısı veya ametal iyonu katkısı şeklinde olabilir. Metal ile katkılandırma için ıslak yöntem, yüksek sıcaklıkta muamele veya iyon yerleştirme gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Metal katkılandırma işlemi için bir çok geçiş metali ve az bulunur metal iyonları denenmiştir ve TiO_2'nin bant aralığını daralltığı görülmüştür (Allam, 2009). TiO_2 nanoyapılar üzerine ametal ile katkılandırma işlemi için B, C, N ve S gibi ametaller çeşitli sentez yöntemleri ile başarıyla kullanılmıştır. Yapılan teorik ve pratik çalışmalar sonucunda ametal katkısı ile de bant aralığında daralma sağlanmıştır(Chen ve Mao, 2007).

Işık enerjisi ile fotoakım üretilirken yarı iletkenin bant aralığının azaltılması prosesi duyarlılaştırma olarak bilinir. TiO_2 malzemesi için daha dar bant aralığına sahip ya da görünür bölgedeki ışığı absorplayan duyarlılaştırıcılar kullanılır ve bu duyarlılaştırıcılar dar bant aralığına sahip inorganik yarı iletkenler, metaller ya da organik boyalar olabilir (Chen ve Mao, 2007).Bu şekilde birlikte kullanılan yarı iletkenler kompozit yarı iletkenler olarak da anılmaktadır.Büyük bant boşluğu enerjisine sahip yarı iletken olan TiO_2, daha negatif iletkenlik bant seviyesine sahip küçük bant boşluğu enerjili yarı iletkenle kompozit oluşturduğunda küçük bant aralıklı yarı iletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar büyük bant aralıklı yarı iletkene geçiş yapar. TiO_2'nin fotoduyarlılaştırma işleminde en önemli basamak dar bant aralığına sahip uyarılan yarı iletkenden TiO_2'ye etkin yük transferinin sağlanmasıdır. CdS/TiO_2 kompozit yarı iletkeni ile TiO_2'nin iletkenlik bandı hidrojen oluşum potansiyeli seviyesinden daha negatif olduğu için hidrojen üretimi yapılabilmiştir (So ve diğ., 2004).



Şekil 2.16: CdS/TiO_2yarı iletkeninin ışık ile uyarılması sonucu hidrojen üretimi

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEME

3.1.1 TiO_2 Nanotüp Üretimi İçin Kullanılan Malzemeler

TiO_2 nanotüp üretimi için 0,25 mm kalınlığında %99,7 saflıkta,Aldrich Ti folyo kullanılmıştır. Anodizasyon işleminden önce yapılan parlatma işlemi sırasında 600, 800 ve 1000 numara SiC zımpara kağıdı kullanılmıştır. Ti folyolara yapılan yıkama işlemi için ultrasonik banyo ve yıkanan folyoların kurutulması amacıyla yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Ti folyolar için yıkama sırasında kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Aseton (CH_3OCH_3)	(Sigma Aldrich, %99)
Etanol(C_2H_5OH)	(SigmaAldrich, %99)
Metanol(CH_3OH)	(Sigma Aldrich, %99)
Destile Su (H_2O)	

Anodizasyon yöntemi ile üretim yapıldığından gerekli gerilimi uygulamak için Thurlyby Thandar marka PL320 model doğru akım üreten güç kaynağı kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sırasında anot olarak Titanyum folyo katot olarak ise saf platin folyo kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sırasında etkin bir karıştırma sağlamak üzere bir manyetik karıştırıcı ve sıcaklık kontrolü için termometre kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi ile nanotüp üretimi için kullanılan kimyasallar şunlardır:

Sodyum Florür (NaF)	(BDH Lab.)
Fosforik Asit (H_3PO_4)	(Merck, %85)
Destile su (H_2O)	

TiO_2 nanotüpler üretildikten sonra Lenton marka fırında kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Metal-Sülfür TiO_2 Kompozit Nanotüp İçin Kullanılan Malzemeler

TiO_2 nanotüpler elde edildikten sonra nanotüpler üzerine CdS, ZnS, NiS katkısı yapılmıştır. Bu malzemelerin elde edilmesi aşamasında ultrasonik banyo cihazı kullanılmış ve daha sonra azot altında kalsinasyon işleminin gerçekleştirilmesi için

Lenton marka tüp kalsinasyon fırını kullanılmıştır. Bu kompozit malzemeleri oluşturmak için kullanılan kimyasallar şunlardır:

Kadmiyum Klorür ($CdCI_2$) (Merck, >%99)
Çinko Klorür ($ZnCI_2$) (Merck, pure)
Nikel Klorür ($NiCI_2$) (Merck, pure)
Sodyum Sülfür (Na_2S) (Sigma Aldrich, >%98)
Destile Su (H_2O)
Yüksek Saflıkta Azot (N_2)

3.1.3 Üretilen Katkılı ve Katkısız TiO_2 Nanotüplerin Fotoelektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi Sırasında Kullanılan Malzemeler

TiO_2 nanotüplerin fotoelektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için bilgisayar kontrollüGamry marka potantiyostat cihazı kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 1000 watt'lık xenon lamba içeren güneş ışığı simulatörü kullanılmıştır. Fotoelektrokimyasal testlerin yapılması için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak hazırlanan yarı iletken, karşı elektrot olarak saf Pt folyo, referans elektrot olarak ise BASİ marka MF 2052-RE 5B model Ag/AgCI elektrot kullanışmıştır. Tümfotoelektrokimyasal testler silindirik kuvartz camdan yapılmış, üzerinde gerekli bağlantıların sağlandığı teflon bir kapak içeren bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotoelektrokimyasal testlerin yapılması aşamasında katkılı ve katkısız TiO_2 nanotüpler için farklı elektrolitler seçilmiştir.Katkısız nanotüpler için elektrolit olarak KOH kullanılırken sülfürlü bileşikleri içeren nanotüplerin yapısı KOH ile bozulduğundan elektrolit olarak Na_2S kullanılmıştır.Elektrolit için kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Potasyum Hidroksit (KOH) (Lachema, >%85)
Sodyum Sülfür (Na_2S) (Sigma Aldrich, >%98)
Destile Su (H_2O)

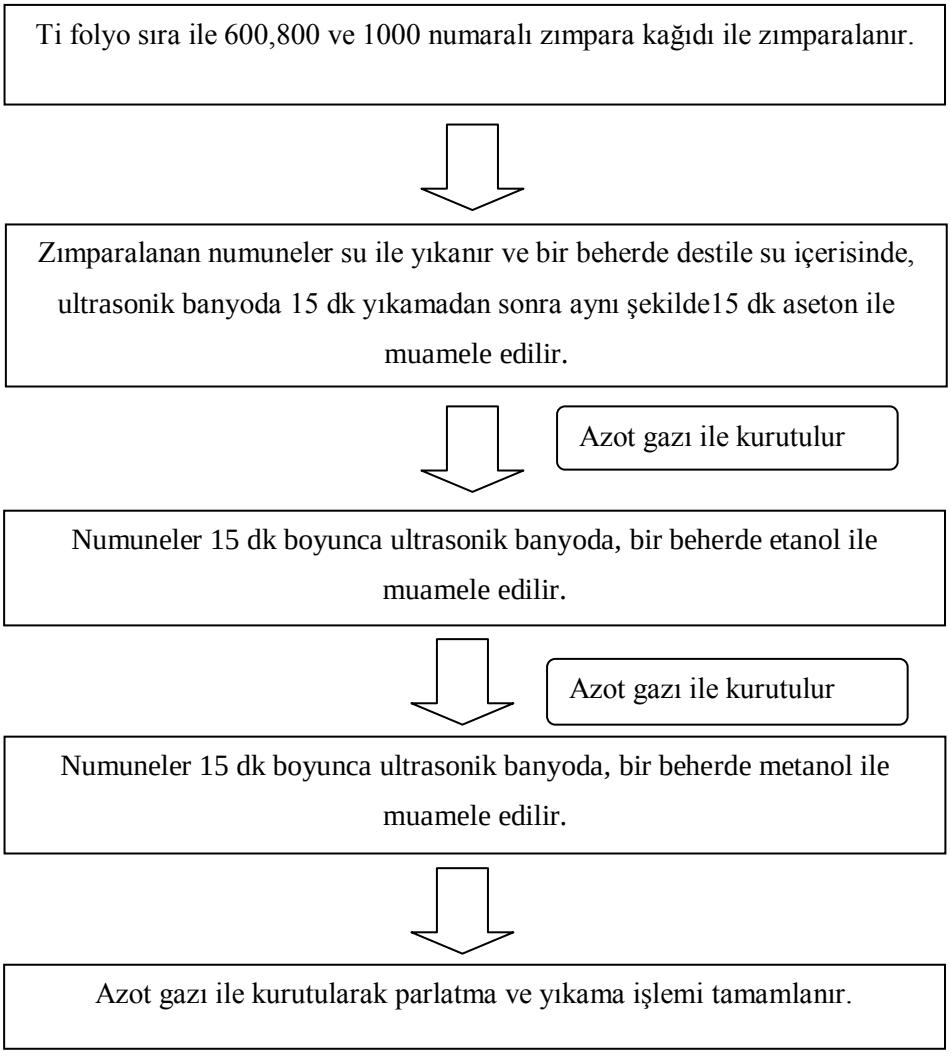
3.2 YÖNTEM

3.2.1 Anodik Oksidasyon Yöntemi ile TiO_2 Nanotüplerin Üretilmesi

3.2.1.1 Anodik Oksidasyon Öncesi Ti Folyoların Temizlenmesi

Anodizasyon işlemine başlamadan önce en önemli aşama Ti folyoların parlatılması ve temizlenmesi aşamasıdır.Titanyum folyo üzerinde büyütülen titanyum dioksit nanotüplerin son derece homojen ve pürüzsüz olması, aynı zamanda tüplere herhangi bir kirliliğin bulaşmaması için anodizasyon öncesi temizlik son derece önemlidir. Bu yüzden öncelikle titanyumun anodizasyonu öncesi temizlik proseslerinden bahsedilmiştir.

Tüm sebeplerden dolayı 1,2x2,5 cm^2 boyutlarında kesilen Ti folyo üzerinde gerçekleştirilen parlatma ve temizlik aşamaları şu şekilde yapılmıştır:

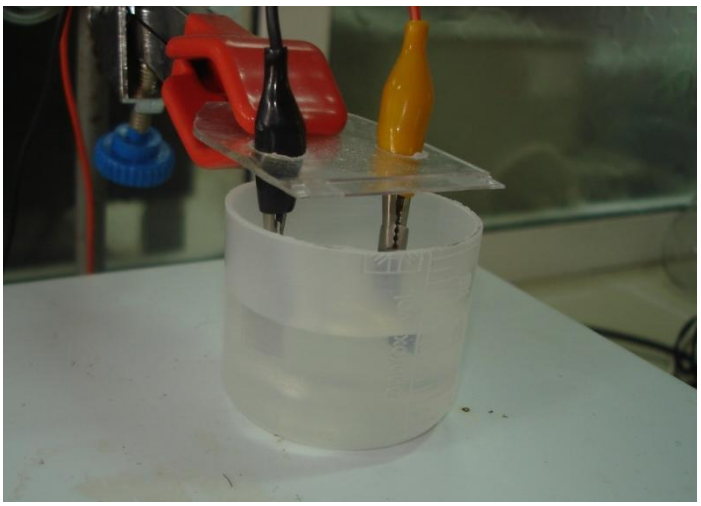


Şekil 3.1: Anodizasyon öncesi Ti folyonun temizlik aşamaları

Titanyum çok kısa sürede bulunduğu ortamdan etkilenerek doğal oksit tabakası oluşturduğu bilinmektedir. İşleme tabi tutulacak numune, temizlendikten hemen sonra anodizasyon yapılmalıdır. Aksi takdirde kendiliğinden doğal oksit tabakası oluşmuş numune, anodizasyon için F- iyonları içeren elektrolite daldırılırsa, numune yüzeyindeki doğal oksit, F- iyonları ile etkileşerek yüzeyde siyah bir katman oluşacaktır. Oluşan bu siyah katman ise anodizasyonun gerçekleşmesini engellemektedir.

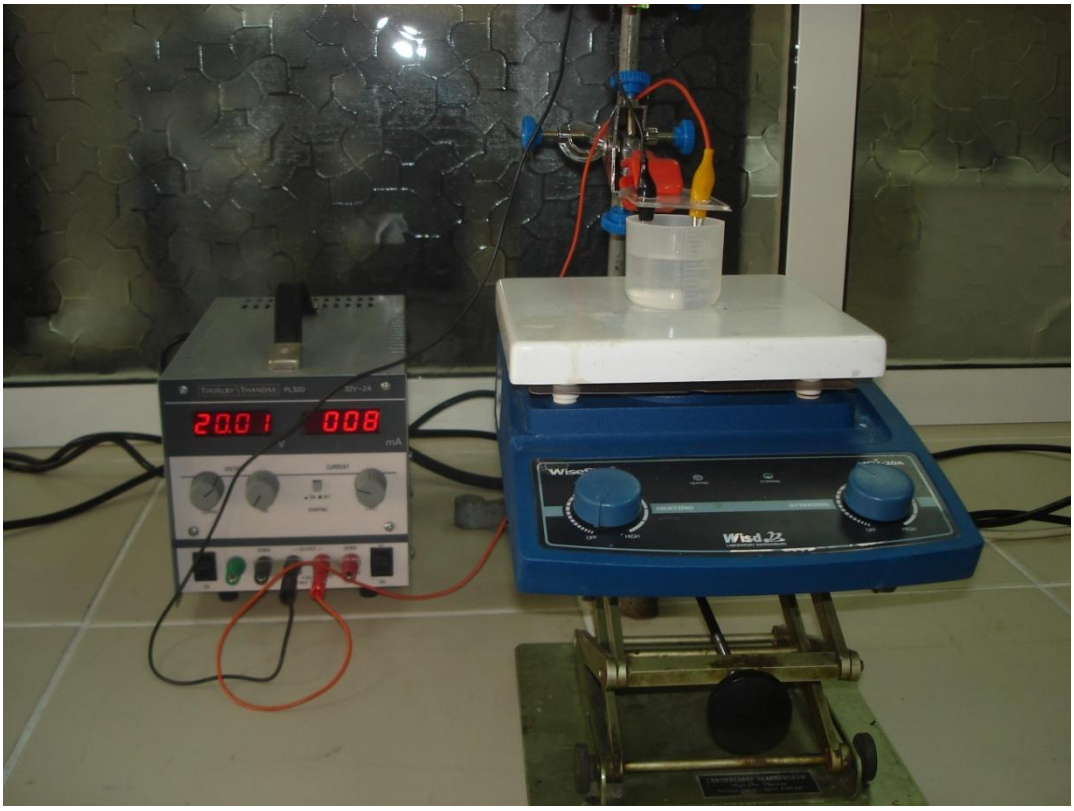
3.2.1.2 Anodik Oksidasyon İşlemi

Anodik oksidasyon yöntemi ile TiO_2 nanotüplerin elde edilmesi amaçlanan çalışmalarda saf Ti folyo kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi için iki elektrotlu sistem tercih edilmiştir.Anodizasyon işlemi için titanyum anot (+) platin katot (-) olarak kullanılmıştır. 2,5x1,2 cm^2 boyutlarına kesilen titanyum ile aynı boyutlarda bayrak şeklinde kesilen platin folyo arasındaki mesafe sabit tutularak 30 mm olarak belirlenmiştir.



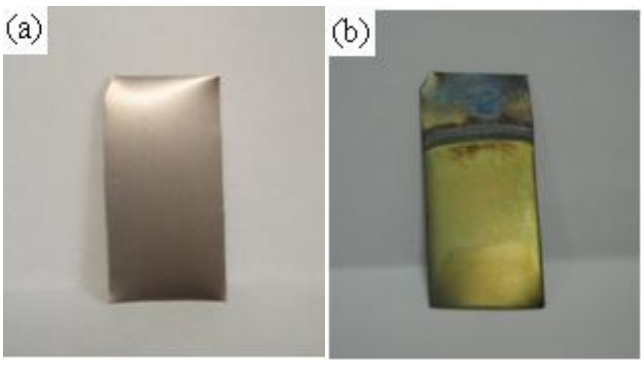
Şekil 3.2: Anodik oksidasyon hücresi

Bu tez kapsamında hazırlanan titanyumun anodik oksidasyonu için sulu elektrolit seçilmiştir. Elektrolit olarak literatüre uygun şekilde0,5 M Fosforik Asit (H_3PO_4) ve 0,14 M Sodyum Florür (NaF) sulu çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti F^- iyonları içerdiğinden anodizasyon işlemi plastik bir beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon işlemi sıranda gerekli gerilimi sağlamak amacıyla DC güç kaynağıkullanılmıştır. TiO_2 nanotüplerin anodizasyonu sırasında 20 volt gerilim uygulanmış olup 20 V değerine kadar 50 mV/s'lik potansiyel artışı uygulanmıştır.



Şekil 3.3: Anodik oksidasyon düzeneği

Anodizasyon işlemi sırasında çözeltinin manyetik bir karıştırıcı tarafından sürekli karıştırılması gerçekleştirilmiştir. TiO_2 nanotüp oluşumu farklı anodizasyon sürelerinde gerçekleştirilmiş olup bunların karakterizasyonları ileriki bölümlerde açıklanacaktır. TiO_2 nanotüp oluşturulması için 1, 3, 5 ve 7 saat anodizasyon süreleri ile çalışılmıştır. Anodizasyon işlemine tabi tutulan numunelere daha sonra 1,3 C^o/dk'lık sıcaklık artış hızı ile 500 C^o'de 3 saat boyunca kalsinasyon işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.4: Anodizasyon:(a) öncesi(b) sonrası Ti folyo

3.2.2 Metal-Sülfür/TiO_2 Nanotüp Kompozit Yarı iletkenlerinin SILAR Yöntemi ile Üretimi

SILAR metodu modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi yöntemi olarak da bilinir. Kimyasal depolama yöntemi, belirli sıcaklıklarda oluşturacak maddenin çözelti iyonlarının alt taban üzerinde yavaş bir şekilde oluşmasına dayanan bir yöntemdir.Çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize su ile her daldırma arasında çalkalama ve çözeltilerdeki iyonların reaksiyonu ve adsorpsiyonu SILAR metodunun temelini oluşturur. SILAR yöntemi dört adımdan oluşur:

1. Adsorpsiyon
2. Çalkalama 1
3. Reaksiyon
4. Çalkalama 2

Bu tez kapsamında üretilen nanotüp tabakasının üzerine SILAR yöntemi ileCdS, ZnS ve NiSnanopartikülleri kaplanmıştır. Yapılan SILAR yönteminde dört farklı beher alınmıştır. Bu beherlerin içeriği katkılanmak istenen malzemeye göre şu şekildedir:

1. Beher: 0,025 M $CdCI_2$/ $ZnCI_2$ / $NiCI_2$ sulu çözeltisi
2. Beher :Destile su
3. Beher: 0,025 M Na_2S
4. Beher : Destile su

Hazırlanan TiO_2 nanotüpler sıra ile bu çözeltiler içerisine daldırılmış ve her bir çözelti içerisinde 2 dk süre ile bekletilmiştir. Bu dört behere daldırma işlemi 15 kez tekrar edilmiş olup tüm bu çalışmalar bir ultrasonik banyo içerisinde yapılmıştır.

Ayrıca bu tez kapsamında TiO_2 nanotüp tabakasının üzeri farklı konsantrasyonlarda CdS ile katkılandırılmış ve aktiviteleri incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda CdS ile katkılandırılmış nanotüplerin oluşturulması amaçlanan deneylerde SILAR yöntemine göre beherlerin içeriği şu şekilde olmuştur:

1. Beher : 0,005 M / 0,01 M /0,05 M $CdCI_2$
2. Beher : Destile su
3. Beher : 0,005 M / 0,01 M / 0,05 M Na_2S
4. Beher : Destile su

Bu şekilde nanotüplerin üzeri farklı konsantrasyonlarda CdS ile katkılandırılmıştır. SILAR yönteminden sonra tüm örnekler 400 ^oC'de 2 saat azot atmosferi altında kalsine edilmiştir.

3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri

3.2.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiştir.

Bu tez kapsamında üretilen nanotüplerin SEM analizleri FEI Quanta FEG 450 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine yapılan EDS analizi ile örneğin bileşimi tayin edilmiştir.

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile örnekler hakkında stokiometrik bilgiye ulaşılmaktadır. Bu analiz tekniğinde örnek üzerine düşen elektron demeti örnek üzerindeki atomları iyonize eder ve yayılan ışıma her atom için farklıdır. Bu şekilde yayılan ışımalar doğrultusunda elementel bileşim hakkında bilgi edinilir.

3.2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X-ışınının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Katı maddelerdeki atomik ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların anlaşılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara (d) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu (λ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde

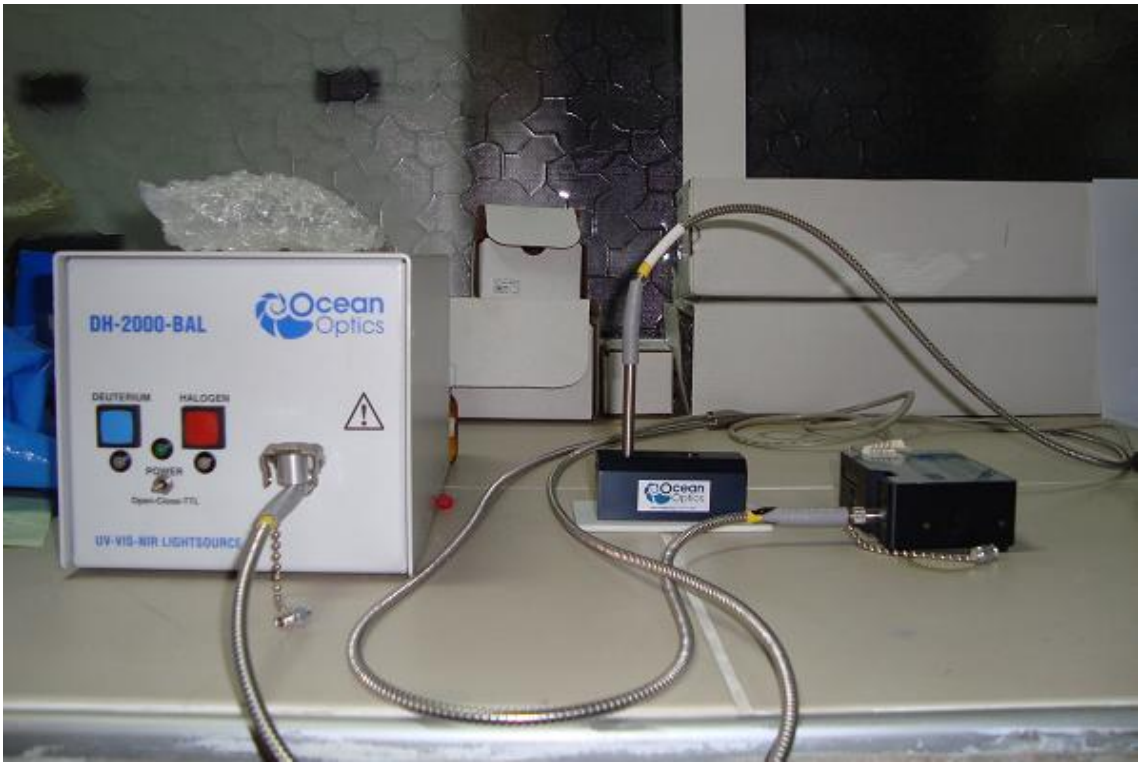
dizilmiş atomlar tarafından "Bragg Bentano" yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlenirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın "Bragg" açısı adı verilen belirli bir θ açısına sahiptir. Bragg yasasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisindedir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansırlar. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ($t = C\lambda / B\cos\theta$) kullanılarak hesaplanır. Burada λ, X-ışınının dalga boyu olup birimi angström (A°)'dür. B, 100'lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM); θ, Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström (A°)'dür.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Cu/Kα (λ=1.5405) radyasyonu üreten, Rigaku marka D/Max-2200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır.

3.2.4.3. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizi

DRS analizi, fotokatalizörlerin ışığı absorplama yeteneğinin ölçülmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilir. Bu geniş aralıkta bir ışık spektrumudur ve her bir molekül farklı dalga boylarındaki ışığı absorplamaktadır. Bu absorbsiyon spektrumu molekül içindeki yapısal gruplara tekabül eden absorpsiyon bandlarını göstermektedir. Ultraviyole veya görünür bölgedeki ışımanın absorpsiyonu, katalizörün dış yüzeyindeki elektronların uyarılma enerjisine tekabül etmektedir.

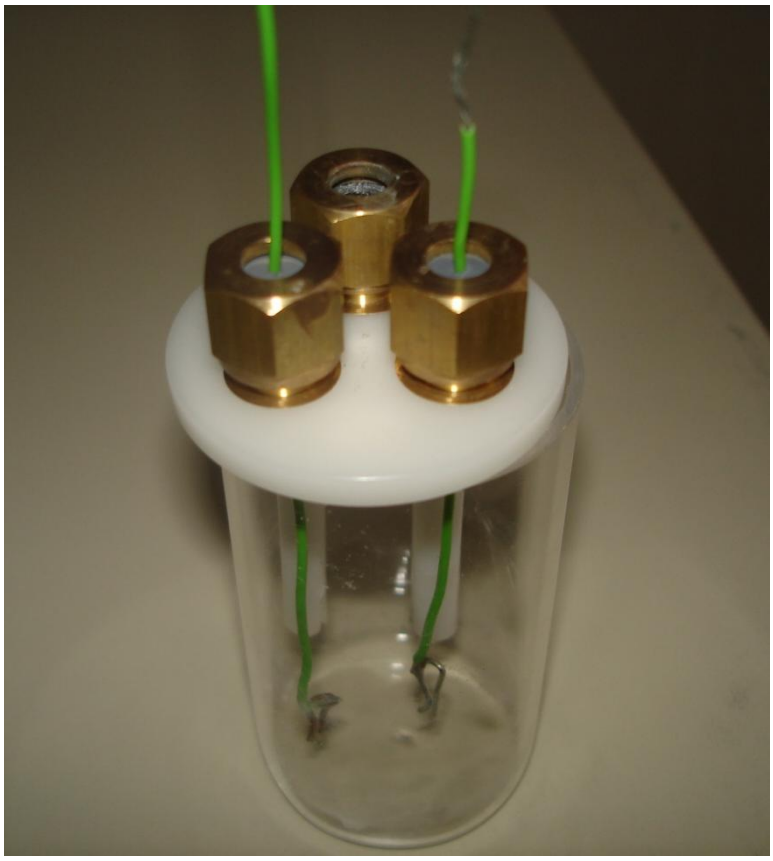


Şekil 3.5: Diffuse Reflektans Spektroskopi Cihazı

Bu analiz için şekil 3.5'te görülen Ocean Optics USB-4000 marka spektrofotometre kullanılmıştır. Referans maddesi olarak saf Ti folyo kullanılmıştır. Ölçümler 200-800 nm arasında gerçekleştirilmiştir. Bu analiz yardımıyla hem absorbans ölçümü yapılmakta hem de bant boşluğu enerjisi hesaplanmaktadır.

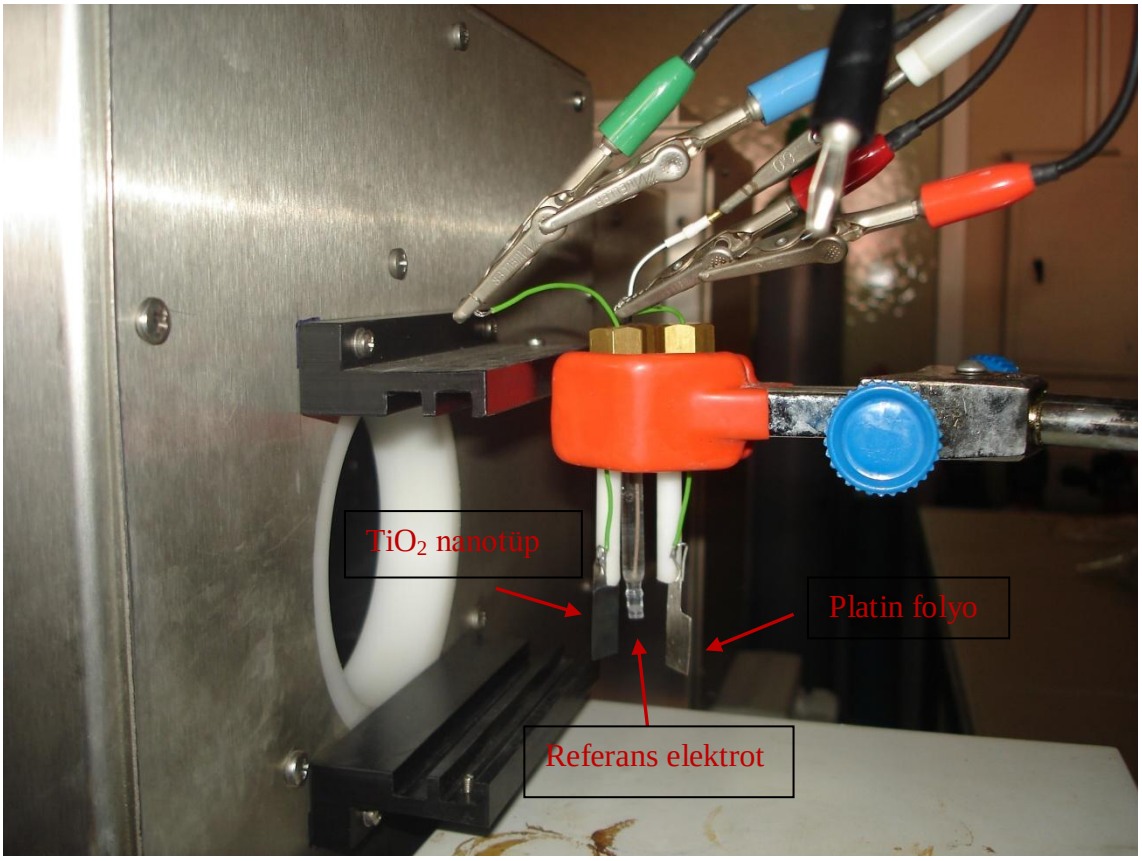
3.2.3 Fotoelektrokimyasal Hücre ve Çalışma Şartları

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotüpler yukarıda bahsedildiği üzere sentezlendikten sonra fotoelektrokimyasal özellikleri daha sonra açıklanacak olan voltamogramlar sayesinde belirlenecektir. Bunun için bir fotoelektrokimyasal hücre oluşturulmuş ve ortam şartları sağlanmıştır. TiO_2 nanotüplerin fotoelektrokimyasal özellikleri üç elektrotlu bir sistem kullanılarak belirlenmiştir. Burada çalışma elektrodu olarak sentezlenen nanotüpler, karşı elektrot olarak platin folyo ve referans elektrot olarak Ag/AgCI referans elektrodu kullanılmıştır.



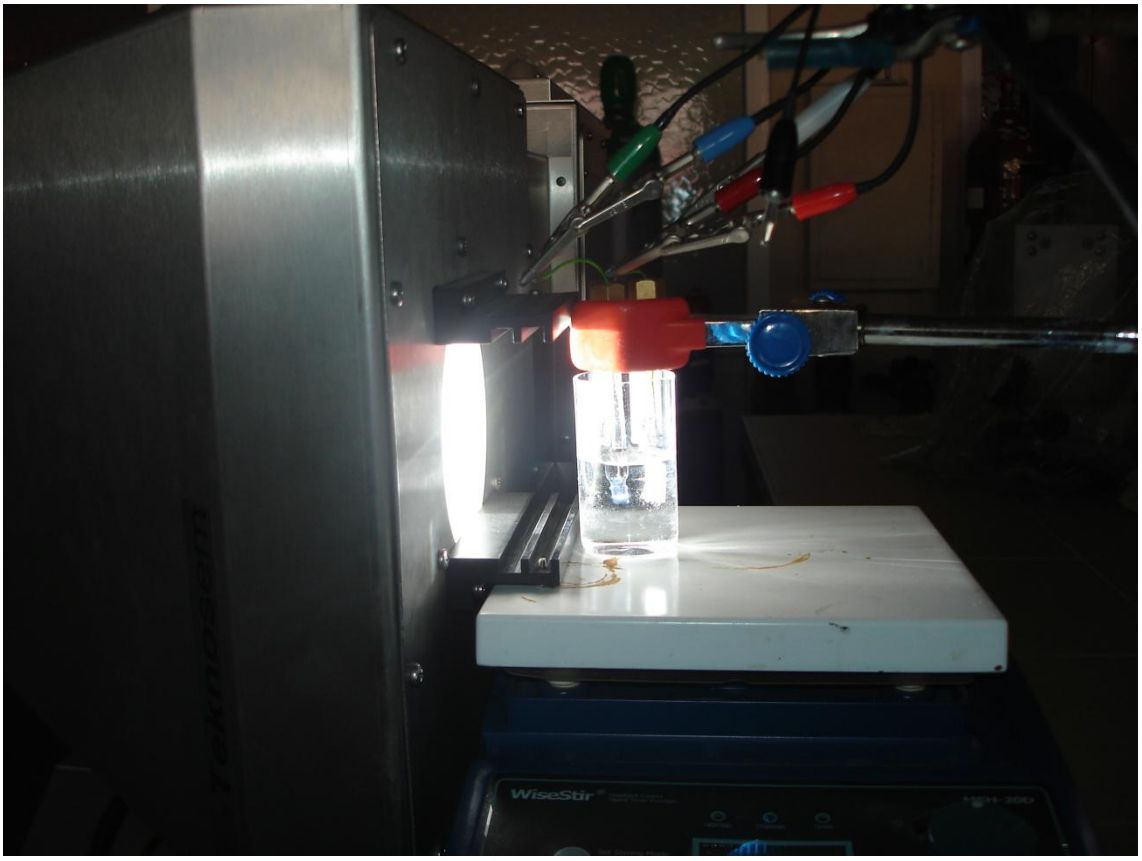
Şekil 3.6: Fotoelektrokimyasal hücre

Fotoelektrokimyasal hücre oluşturulurken ışığın örneğe uygun şekilde, tam yüzeyine gelmesine özen gösterilmiştir. Katkısız TiO_2 nanotüplerin kullanıldığı çalışmalarda elektrolit olarak 1 M KOH, kompozit yarı iletkenlerde ise elektrolit olarak 0,5 M Na_2S kullanılmıştır. Fotoelektrokimyasal hücre silindirik bir kuvartz camdan yapılmıştır. İçerisinde çalışma elektrodunun, karşı elektrodun ve referans elektrodun yerlerini ve birbirlerine olan uzaklıklarını sabit tutmak için teflon malzemeden yapılmış ve reaktörün içine daldırılmış çubuklar tasarlanmıştır.Yarı iletken anot, platin katot ve referans elektrot elektrolit içine daldırdıktan sonra gerekli bağlantılar yapılmış ve ışık altında TiO_2 nanotüplerin fotoelektrokimyasal aktivite analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7: TiO_2 nanotüplerin, platin folyo ve referans elektrodun ışık yolu üzerine yerleştirilimesi

Nanotüplerin fotoelektrokimyasal testleri hem ışık hem de karanlık altında gerçekleştirilmiş olup bu şekilde ışık altında sergilediği davranış gözlenmiştir. Bunun için ışık yolu siyah bir levha ile belirli sürelerde kesilmiş karanlık ve aydınlık arasındaki davranışları gözlenmiştir. Fotoelektrokimyasal testler için aşağıda ayrıntılı açıklanacak olan doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri gibi tekniklerden elde edilen voltamogramlar kullanılmış ve ayrıca yarı iletkenleri oldukça spesifik bir şekilde karakterize eden Mott-Schottky analizinden yararlanılmıştır. Bu şekilde yarı iletkenin aktivitesinin bir göstergesi olan yaşıyıcı yük yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.8:Işık altında gerçekleştirilen testler için deney düzeneği

3.2.4 Nanotüplerin Fotoelektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Teknikler

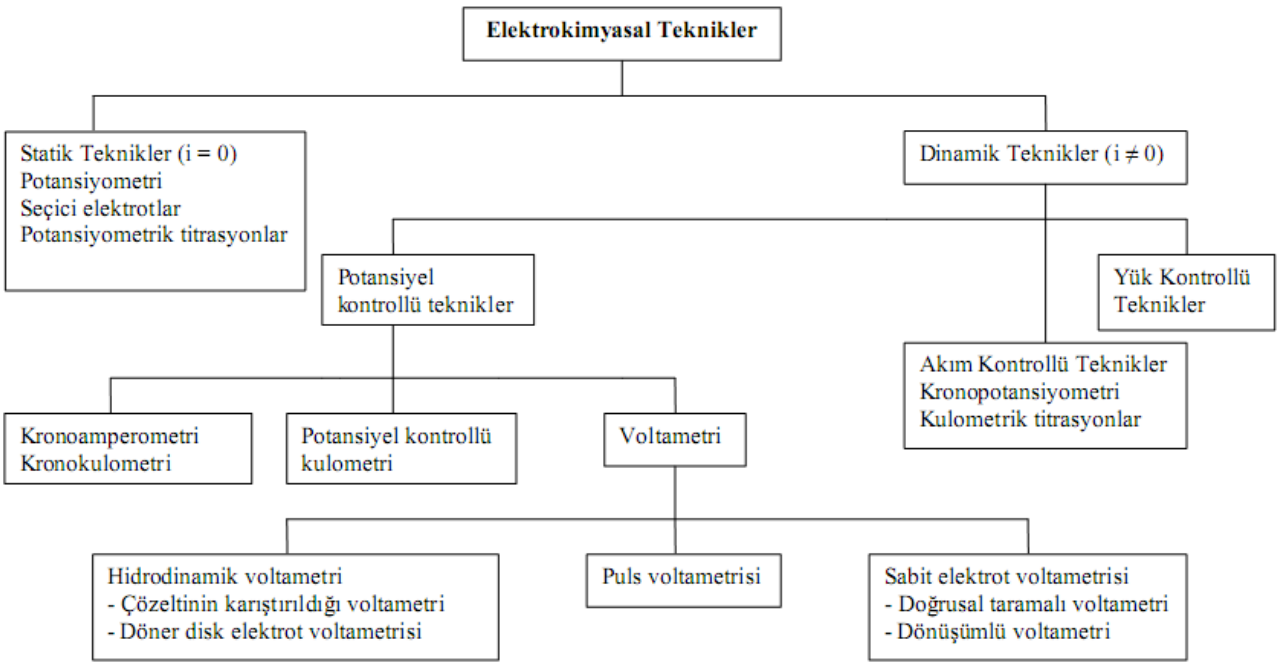
3.2.4.1 Voltametri

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektrokimyasal metotların genel adıdır. Voltametride, hücreye uygulanan potansiyel muntazam olarak arttırılarak bir potansiyel-akım eğrisi elde edilir. Bu eğriye voltamogram adı verilir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir. Voltametride deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Voltametride çok çeşitli çalışma elektrotları kullanılır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma kotodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Çalışma elektrodu;

- İletken özellikte olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında inert özellikte olmalı,
- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir özellikte olmalıdır.

Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl veya doygun kalomel elektrot yaygın şekilde kullanılır. Ayrıca Hg/HgO, Hg/$HgSO_4$ ve Ag/$AgNO_3$ elektrotları da voltametride referans elektrot olarak kullanılır. İdeal bir referans elektrot;

- Tersinir olmalıdır ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- Potansiyeli zamanla değişmemelidir,
- Az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalıdır,
- Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.



Şekil 3.9: Voltametri tekniklerinin sınıflandırılması

Voltametride kullanılan üçüncü elekrot ise karşıt elektrottur. Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülürken, akımın referans elektrot yerine, karşıt elektrottan geçmesi sağlanır. Böylelikle, referans elektrodun potansiyelinin, devreden geçen akım tarafından etkilenmesi önlenmiş olur.
Bu tez kapsamında doğrusal taramalı voltametri ve dönüşümlü voltametri tekniklerinden yararlanılmıştır.

3.2.4.2 Doğrusal Taramalı Voltametri

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir.Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) kaydedilir. Bu tez kapsamında doğrusal taramalı voltametri anazlileri Gamry marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hücre daha önce anlatıldığı gibi hazırlandıktan ve yarı iletken üzerine ışık gönderildikten sonra taramalar gerçekleştirilmiştir. Taramalar genellikle (-)1-1 volt arasında yapılmış olup uygun aralık malzemeden malzemeye değişebildiğinden bu aralıktaki volt değerlerinin dışına çıkmayan aralık kullanılmıştır. Buradan akım-voltaj eğrileri oluşturulmıştur. Tarama hızı 10 mV/s olarak seçilmiştir. Ayrıca malzemenin ardışık olarak ışığın açılıp kapanmasıyla karanlık ve aydınlıkta ürettikleri akımlar bu yöntemle incelenmiştir.

3.2.4.3 Dönüşümlü Voltametri

Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters yöne çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızında kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapıldığı gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Bu tez kapsamında dönüşümlü voltametri fotoelektrokimyasal hücre daha önce anlatıldığı gibi hazırlandıktan sonra, ışık altında aynı tarama hızı ile tek döngülü olarak uygulanmıştır. Uygulanan potansiyel malzemeye göre farklılık göstermekle birlikte (-1)-1 volt arasında değişmektedir. Tarama hızı 10 mV/s olacak şekilde çalışmalar yapılmıştır.

3.2.4.4 Mott Schottky Analizi

Mott Schottky analizi bir elektrokimyasal yüzeyde, DC voltajı değiştiğinde meydana gelen değişikliklerin izlendiği bir tekniktir. Mott-Schottky metodundan yola çıkılarak

yarı iletkenin taşıyıcı yük yoğunluğu ve düz bant potansiyeli hesaplanabilir. Bu bağıntıyı veren denklem aşağıdaki gibidir (Chatman, 2009):

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e \times \varepsilon \times \varepsilon_o \times N_d \times A^2}\right) \times V_R - V_{fb} \qquad (3.1)$$

Burada:

C=Sistemin Kapasitansı

e= Elektron yükü

$\mathcal{E}$= Yarı iletkenin dielektrik sabiti

$\mathcal{E}_0$= Boşluğun geçirgenliği

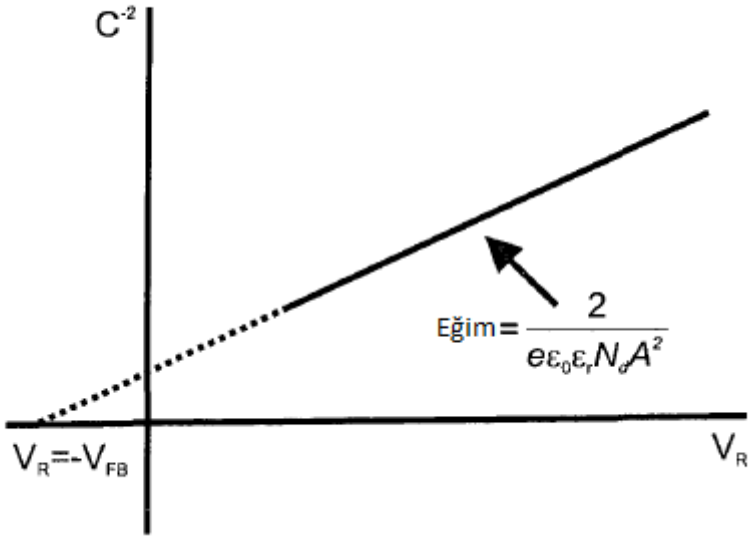
N_d= Taşıyıcı yük yoğunluğu

A=Yarı iletkenin alanı

V_R= Uygulanan potansiyel

V_{fb} = Düz bant potansiyeli

Mott –Schotty analizinde 1/ C^2'ye karşılık uygulanan potansiyele arasında grafik elde edilir. Bu grafik yarı iletkenin n ve ya p tipi olmasına göre farklılık gösterir. N-ipi yarı iletkenlerde grafik Şekil 3.10'da verildiği gibi olurken p-tipi yarı iletkenlerde tam tersi azalan bir eğim mevcuttur. Bu grafiğin eğiminden taşıyıcı yük yoğunluğunu (N_d) ve x eksenini kestiği noktadan düz bant potansiyeli yukarıdaki denkleme göre hesaplanabilir.



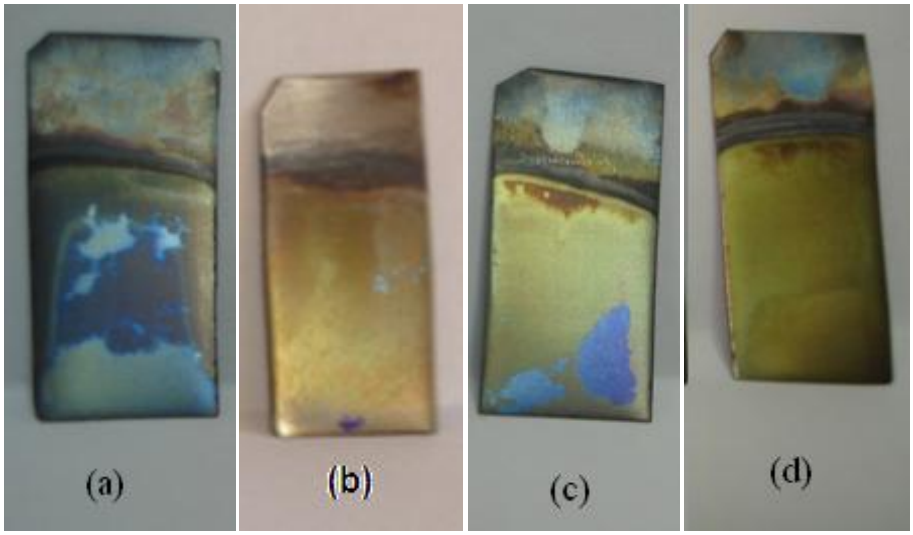
Şekil 3.10: Mott-Schottky analizinden elde edilen eğri(Chatman, 2009)

Bu tez kapsamında yapılan Mott-Schottky analizleriGamry marka potansiyostat cihazı ile ışık altında gerçekleştirilmiş ve saf TiO_2 nanotüp ile CdS katkılı TiO_2 nanotüplerin taşıyıcı yük yoğunluğu hesaplanmıştır. Üretilen nanotüpler yukarıda açıklandığı gibi yerleştirildikten sonra ışık altında katkısız nanotüpler için -0,7-0,4 volt aralığında, katkılı nanotüpler için 0,4-1 volt aralığında Mott-Schottky analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 0,01 volt'luk potansiyel adımları ile 500 Hz frekans değerinde gerçekleştirilmiştir.

4.BULGULAR

4.1 NANOTÜP KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bu tez çalışmasıda ilk etapta düzgün bir yapıda dizilmiş nanotüp oluşturmak amaç edinmiştir. Bunun için anodik oksidasyon yöntemi için en önemli faktörlerden biri olan anodizasyon süresi belirlenmiştir. Farklı anodizasyon sürelerinde sentezlenmiş örnekler arasındaki farklılanma, daha sonra bahsedilecek olan SEM fotoğrafları yada fotoelektrokimyasal testleri ile belirlensede aynı zamanda gözle farkedilir, fiziksel yapılarındaki özelliklerinden de değerlendilecek durumdadır. 1 saat anodizasyon işlemi sonrasında sentezlenen örnek Şekil 4.1.a'da gösterilmiş olup alınan SEM fotoğrafları doğrultusunda nanotüp şekillerinin mevcut olduğu bölge parlak renkte olmayan koyu mavi renk ile gösterilen bölge olduğu anlaşılmıştır. 4.1.c'de ise nanotüp bölgesi yine parlak olmayan bölgeler yani sarı renge yakın renkteki bölgelerdir. Açık mavi ve parlak renkteki bölgelerde nanotüp tabakasında kırılmalar ve yüzeyden kopmalar meydana gelmiştir.

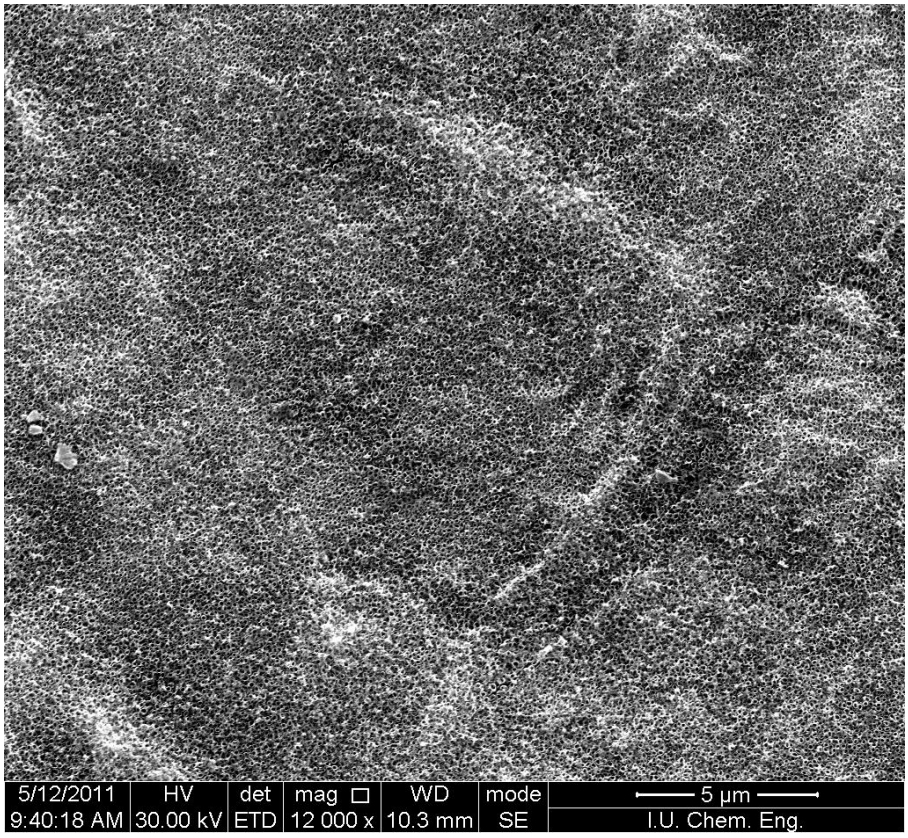


Şekil 4.1: (a) 1 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT(b) 3 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT (c) 5 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT (d) 7 saat anodizasyon sonucu üretilen TiO_2 NT

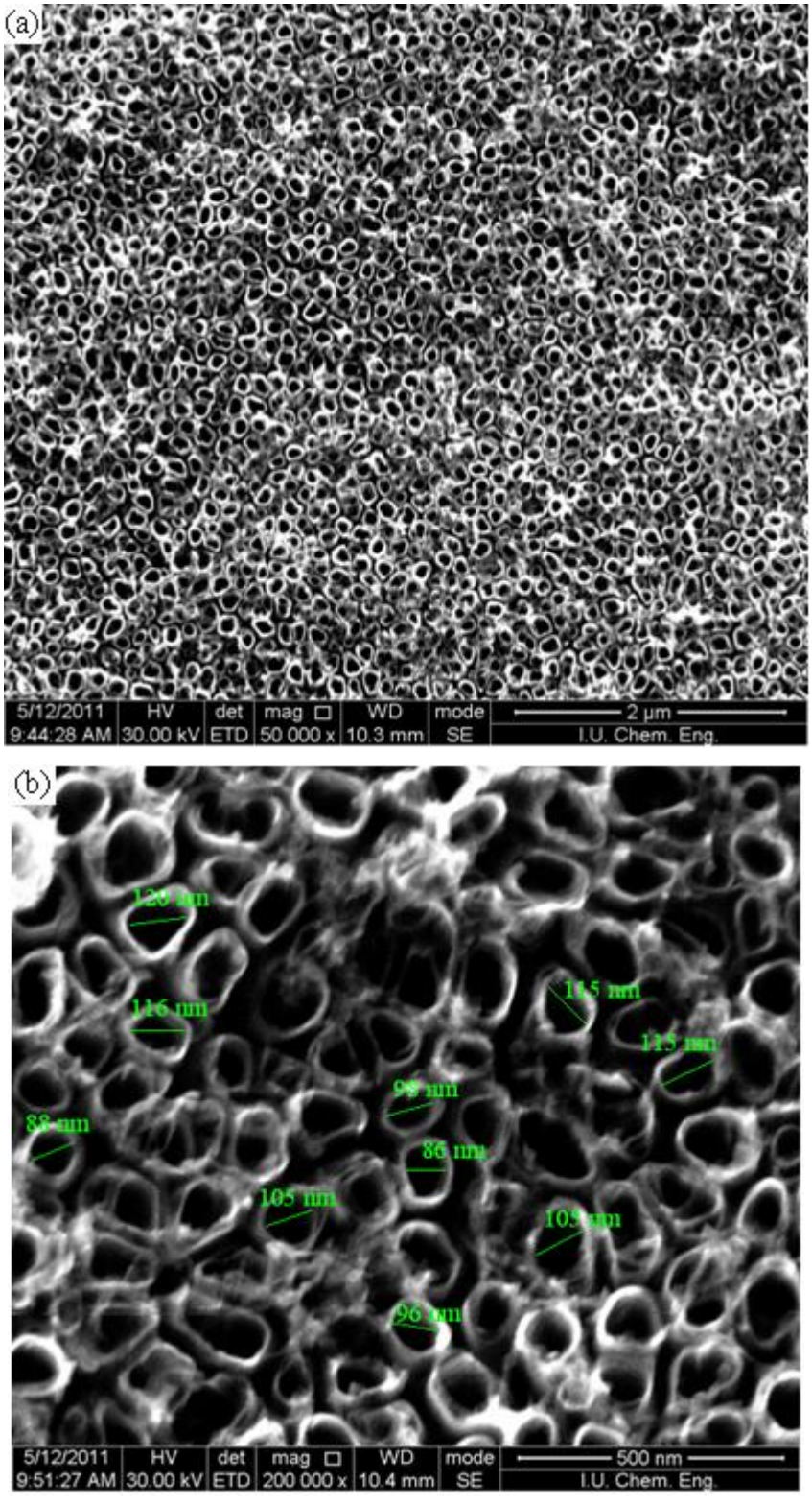
4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Ti folyoların yüzeyinde anodizasyon işlemeninden sonra nanotüp yapılarının oluşup oluşmadığı, oluşan nanotüplerin çapları ve morfolojik özellikleri SEM yöntemi ile incelenmiştir.

4.1.1.1 1 Saat Anodizasyon Sonrası SEM Görüntüleri

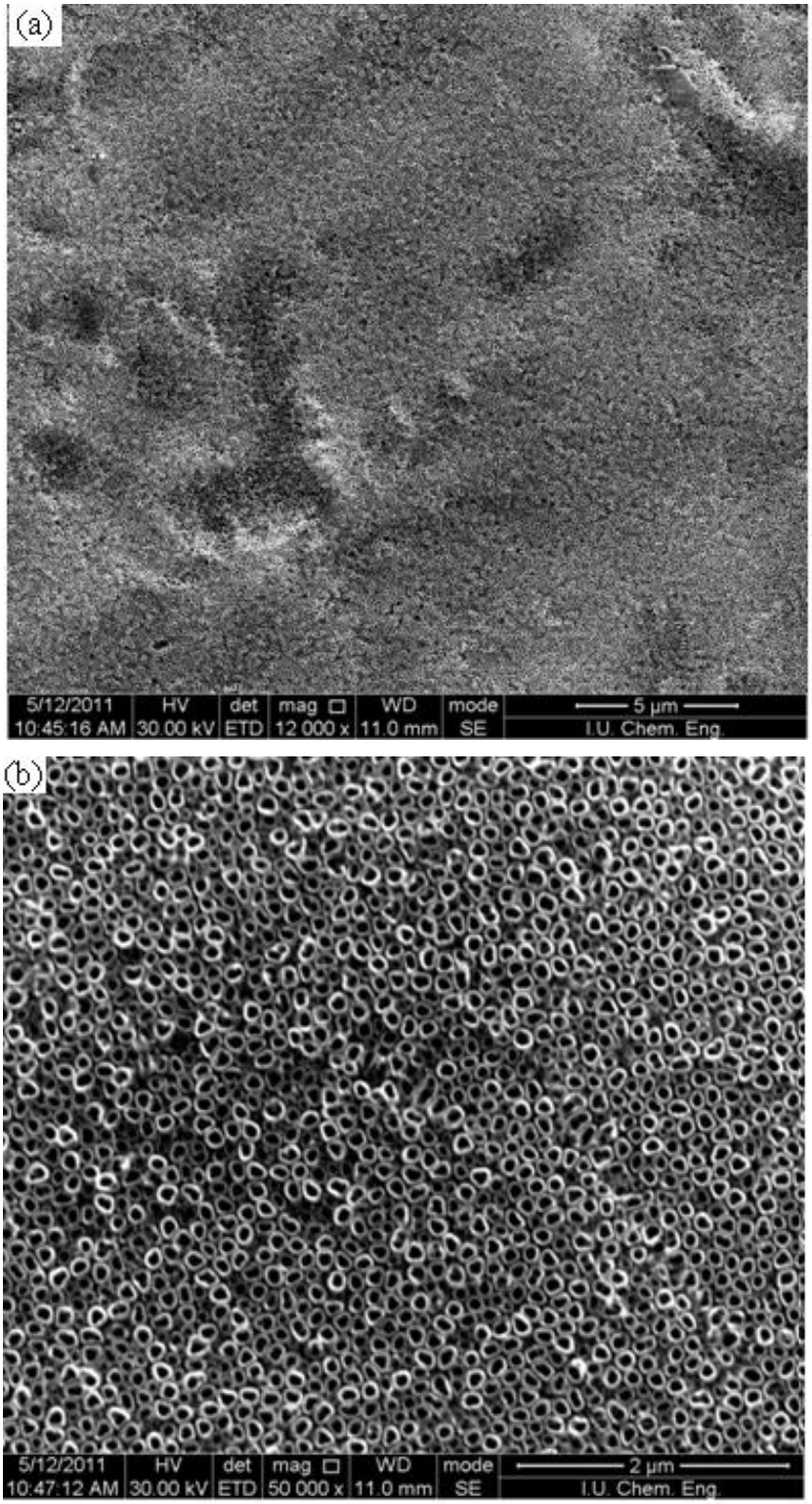


Şekil4.2: 12000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü

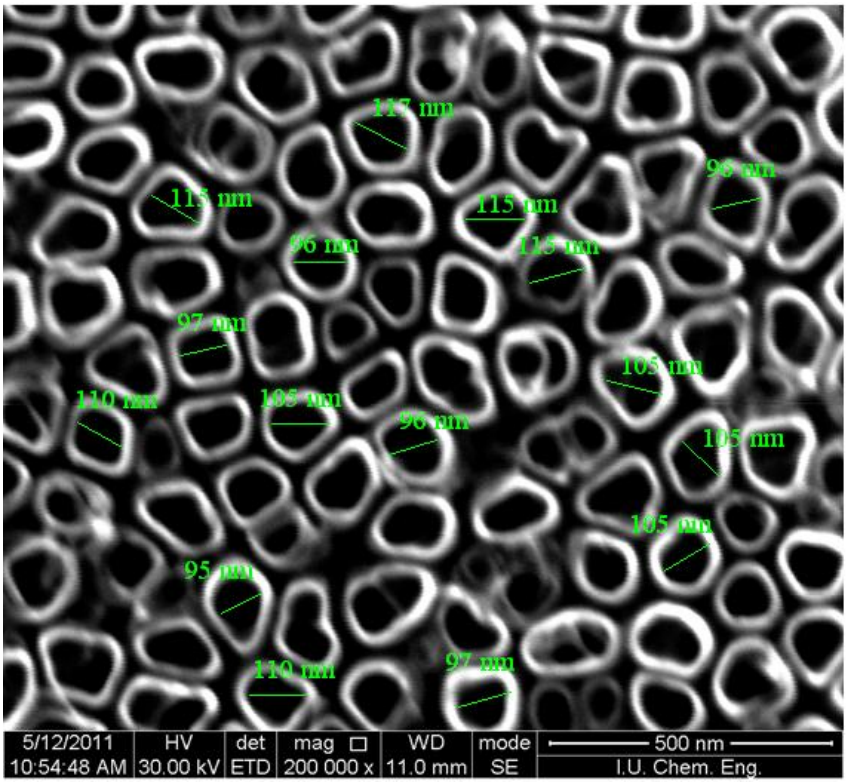


Şekil 4.3:(a) 50000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü (b) 200000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü ve iç çap hesaplaması

4.1.1.2 7 Saat Anodizasyon Sonrası SEM Görüntüleri



Şekil4.4:(a) 12000 büyütmede 7 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü (b) 50000 büyütmede 7 saat anodizasyon sonrası örneğe ait SEM görüntüsü



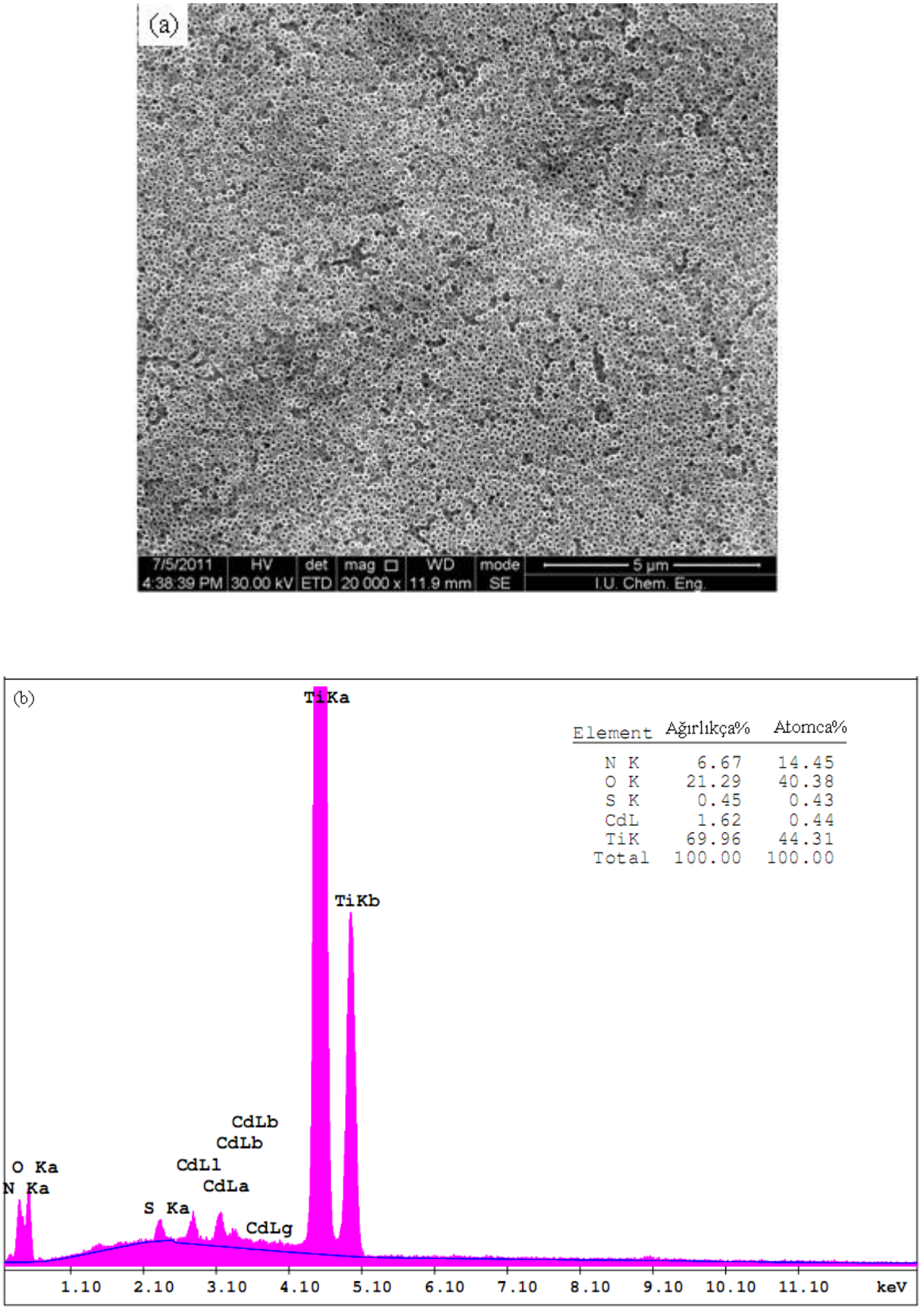
Şekil 4.5: 7 saat anodizasyon sonrası öreneğe ait SEM görüntüsü ve iç çap hesaplanması

4.1.1.3 CdS Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneğine Ait SEM Görüntüleri

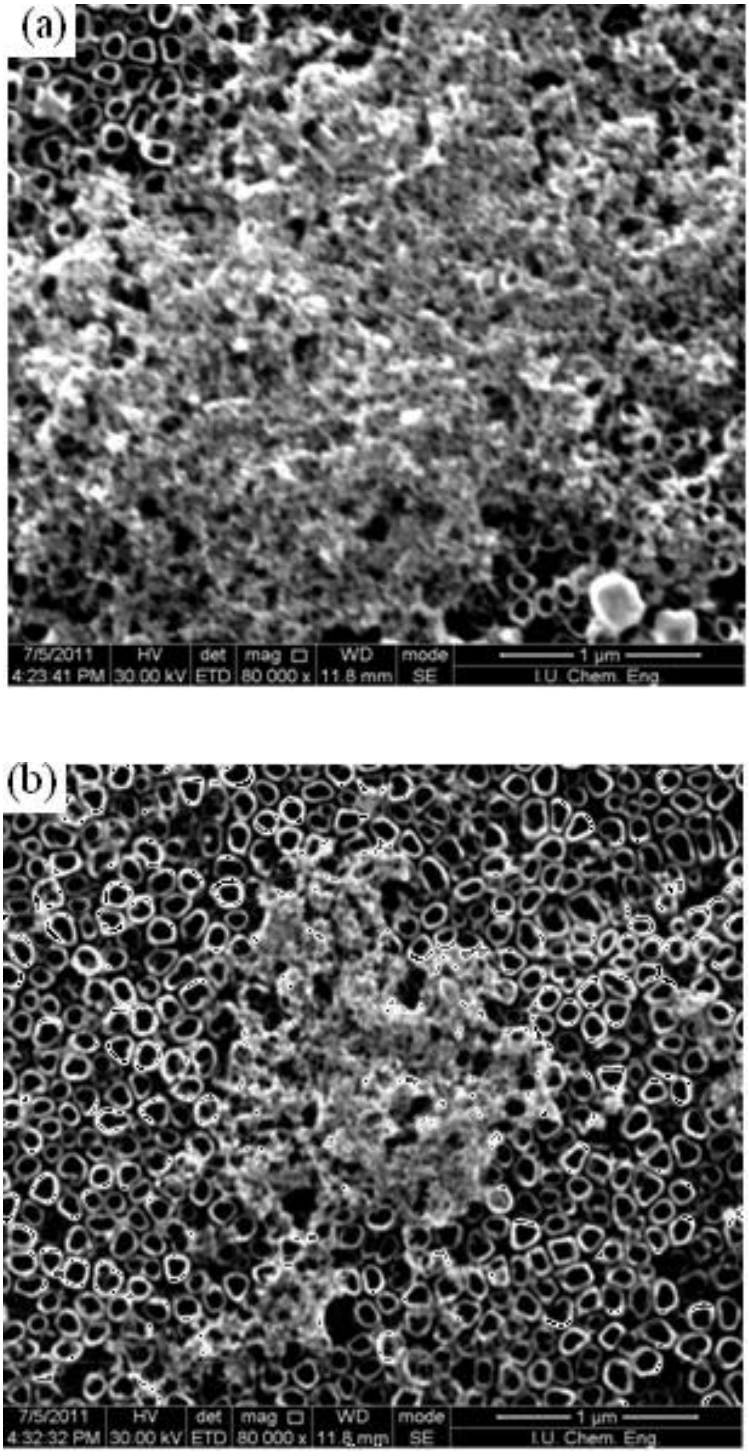
0,025 M başlangıç madde konsantrasyonundan yola çıkarak SILAR yöntemi ile sentezlenmiş CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır.

Şekil 4.6.a'da 0,025 M CdS/TiO_2 örneğine ait SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekil 4.6.b'de ise aynı örneğe Şekil 4.6.a'da gösterilen bölgeden elde edilen EDS analiz sonuçları gösterilmiştir.

Şekil 4.7.a ve b'de ise aynı örneğe ait farklı noktalardan alınan SEM fotoğrafları gösterilmiştir.



Şekil 4.6: (a) 0,025 M CdS/TiO_2nanotüp örneğine ait SEM görüntüsü (b) 0,025 M CdS/TiO_2 örneğine ait EDS analizi



Şekil 4.7: (a) ve (b) 0,025 M CdS katkılı TiO_2nanotüp örneğine ait SEM görüntüleri

4.1.2X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Hazırlanan TiO_2 nanotüplerin kristal yapılarının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları "Line Broadening Metodu" olarak adlandırılan metodla 100'lük saçılım piki kullanılarak Debye-Scherrer denkleminden (4.1) yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$D=\frac{C\lambda}{B\cos\theta} \qquad (4.1)$$

D : Ortalama kristalit boyut

C : Kristalin şekline göre 0.8 - 1 arasında değişen faktör (0.9 alınmıştır)

λ : X-ışınının dalga boyu (1.54056'ya eşittir)

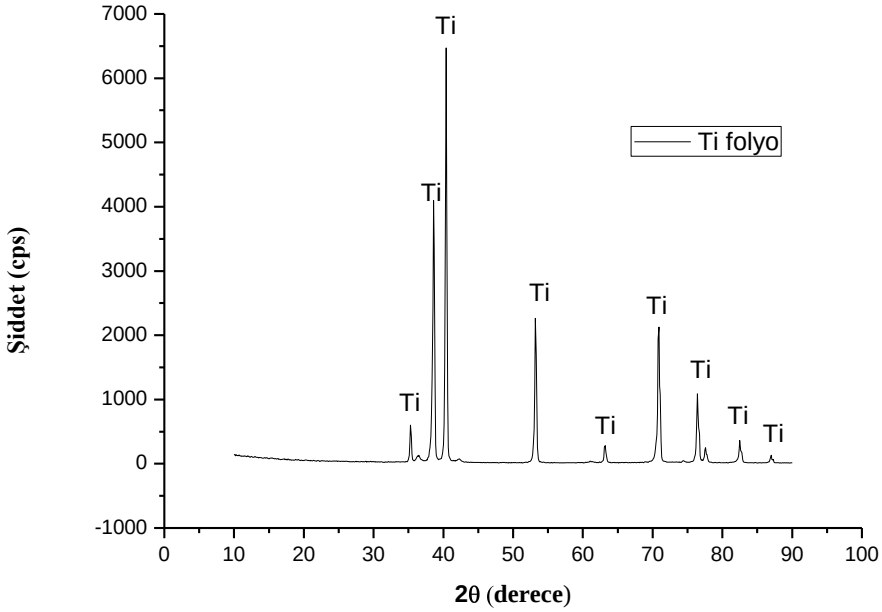
β : 100'lük pikin radyan cinsinden maksimum yarı yükseklikteki genişliği

θ : Yansıma açısı (Bragg açısı)

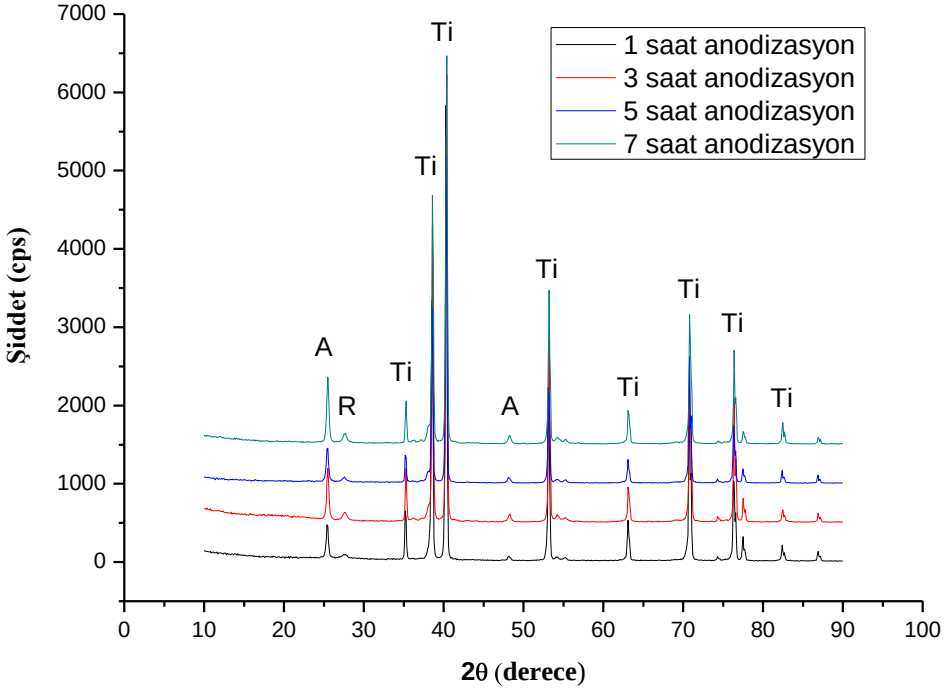
Ölçümler sonucu elde edilen XRD diyagramları peakfit programında yeniden düzenlenerek maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (β) yerine kullanılan ve 100'lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum) değeri hesaplanır. FWHM değeri radyana dönüştürülüp denklemde yerine konulur ve böylece nanotüplerin ortalama kristalit boyutları hesaplanmış olur.

4.1.2.1 Farklı Anodizasyon Sürelerinde Hazırlanmış TiO_2 Nanotüplerin XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.8'de anodizasyon işleminden önce referans olarak saf titanyum folyonun XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.9'da ise anodik oksidasyon işlemine göre sentezlenen titanyum dioksit nanotüp örneklerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir. Burada örnekler 1 saat, 3 saat, 5 saat ve en son 7 saat olmak üzere anodizasyon sürelerine göre ayrılmış ve XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8: Saf Ti folyoya ait XRD diyagramı



Şekil 4.9: Farklı anodizasyon sürelerine sahip örneklerin XRD diyagramları

Anodizasyon işlemine tabi tutulan titanyum folyonun XRD analiz sonuçlarında TiO_2'e ait anataz ve rutil kristal düzeninde pikler görülmektedir.

Debye-Scherrer denkleminden yararlanılarak katkısız titanyum dioksit nanotüplerin kristalit boyutları hesaplanmıştır ve bu değerler Tablo 4.1'de yer almaktadır.

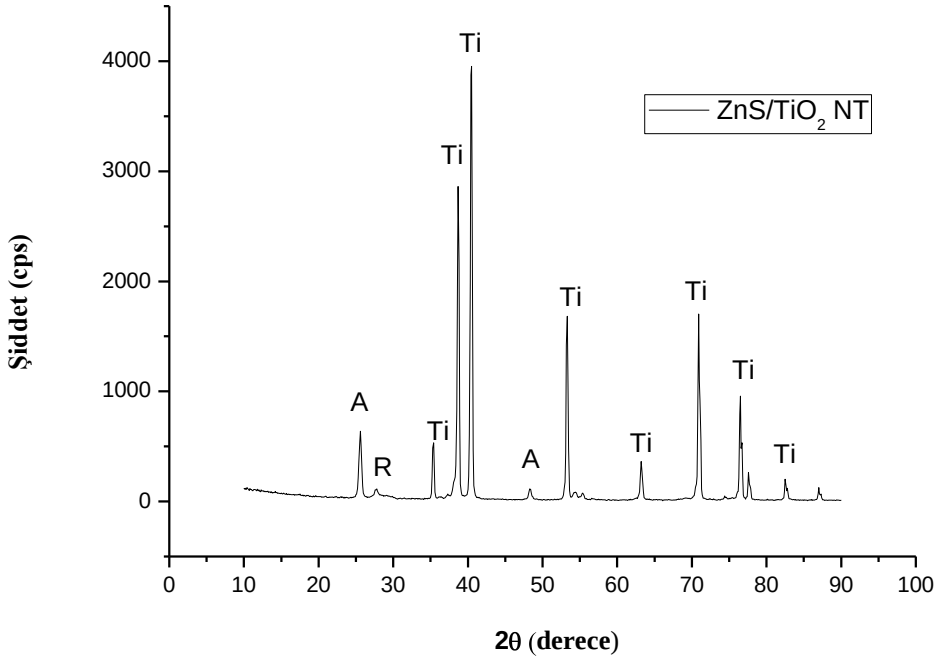
Tablo 4.1:Katkısız TiO_2 nanotüp örneklerinin kristalit boyutları

Örnek	**Kristalit Boyut(nm)**
1 saat anodizasyon süreli TiO_2 NT	28,5
3 saat anodizasyon süreli TiO_2 NT	26,7
5 saat anodizasyon süreli TiO_2 NT	26,4
7 saat anodizasyon süreli TiO_2 NT	25,9

4.1.2.2 Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneklerine Ait XRD Analiz Sonuçları

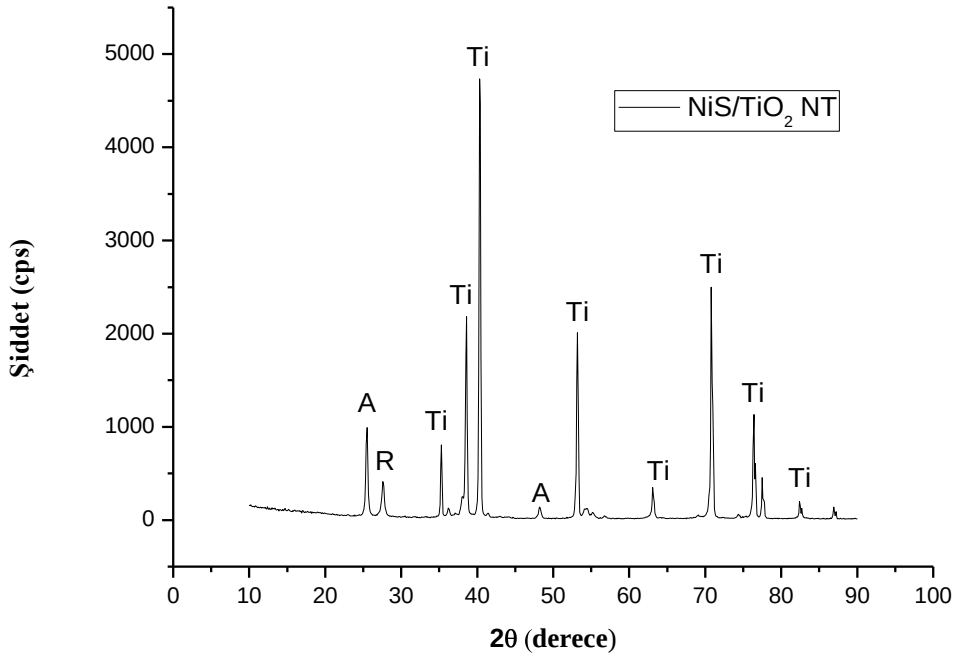
Titanyum dioksit nanotüpler farklı anodizasyon sürelerine göre sentezlenmiş olmasına rağmen katkılandırma işlemi 7 saat anodizasyon sonrasında hazırlanan örneklere uygulanmıştır.SILAR yöntemine göre CdS, ZnS ve NiS ile duyarlaştırılan örneklere ait XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.10'da 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile ZnS katkılandırılan TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD analiz sonucu görülmektedir.XRD analizinde görüldüğü üzere piklerin titanium folyo ve TiO_2'ye ait olduğu görülmektedir.



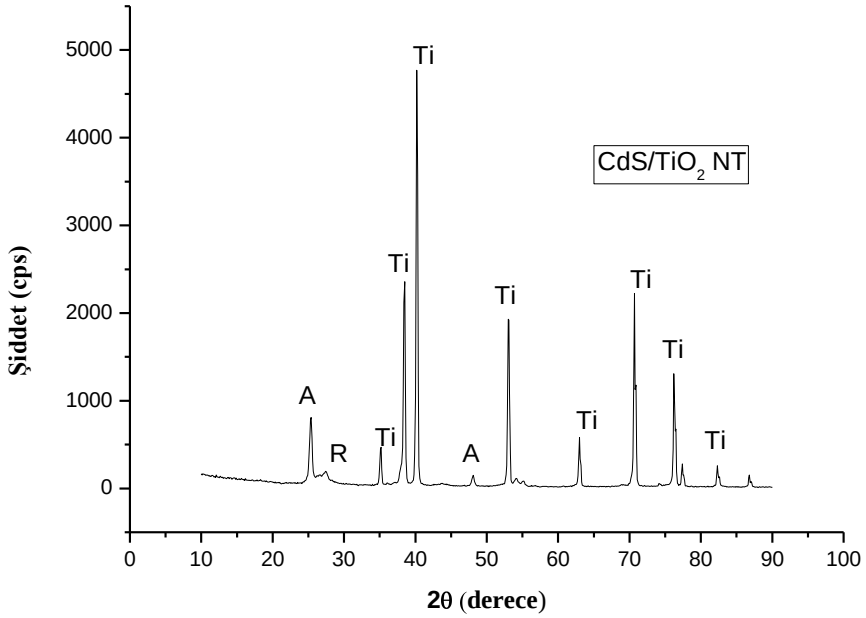
Şekil 4.10: 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD diyagramı

Şekil 4.11'de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile NiS katkılandırılan TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD analiz sonucu görülmektedir. XRD analizinde görüldüğü üzere piklerin titanyum folyo ve TiO_2'ye ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11: 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD diyagramı

Şekil 4.12'de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile CdS katkılandırılan TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD analiz sonucu görülmektedir. XRD analizinde diğer katkılandırılan örneklerde olduğu gibi piklerin titanyum folyo ve TiO_2'ye ait olduğu görülmektedir.

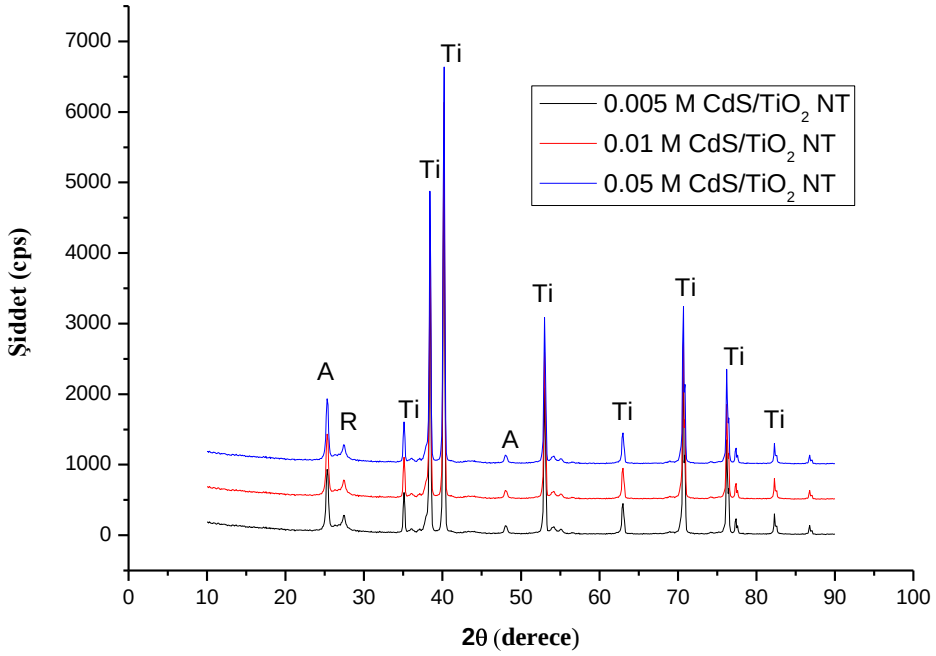


Şekil 4.12: 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait XRD diyagramı

4.1.2.3 Farklı Konsantrasyonlarda Sentezlenen CdS/TiO_2 Nanotüp Örneklerine Ait XRD Analiz Sonuçları

CdS ile katkılandırılmış titanyum dioksit nanotüplerin 0,025 moların yanı sıra 0,005 M, 0,01 M ve 0,05 M başlangıç maddeleri konsantrasyonundan ($CdCI_2$ ve Na_2S) yola çıkarak SILAR yöntemi ile TiO_2 nanotüplerin üzerinde sentezi gerçekleştirilmiş ve bu örneklerin XRD analiz ölçümleri alınmıştır.

Şekil 4.13'de bu örneklere ait XRD analiz diyagramları görülmektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere gibi piklerin titanyum folyo ve TiO_2'ye ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13: Farklı konsantrasyonlarında sentezlenen CdS/TiO_2 nanotüp örneklerine ait XRD diyagramı

Tablo 4.2'de Debye-Scherrer denkleminden yararlanılarak hesaplanan katkılı TiO_2 nanotüp örmeklerine ait kristalit boyutları verilmiştir.

Tablo 4.2: Katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin kristalit boyutları

Örnek	**Kristalit Boyut(nm)**
0,025 M ZnS/TiO_2 NT	22,6
0,025 M NiS/TiO_2 NT	27,2
0,005 M CdS/TiO_2 NT	24,7
0,01 M CdS/TiO_2 NT	27,3
0,025 M CdS/TiO_2 NT	22
0,05 M CdS/TiO_2 NT	22,8

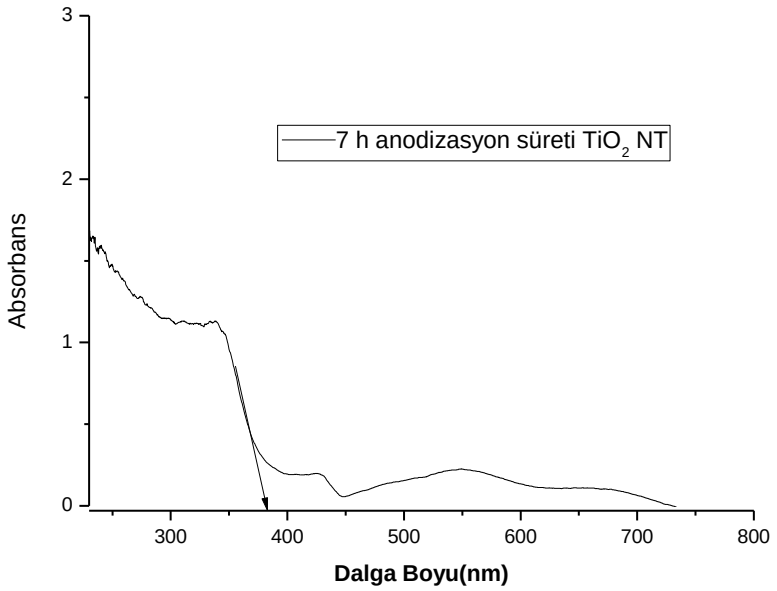
4.1.3. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

Anodik oksidasyon yöntemi ile sentezlenen ve daha sonra SILAR yöntemi ile CdS/NiS ve ZnS katkılandırılması yapılan titanyun dioksit nanotüplerin Ocean Optics DH-2000 BAL (UV-vıs-NIR) marka cihazda farklı dalga boylarındaki absorbans spektrumları ölçülmüştür. Elde edilen bu grafikler sonucunda nanotüplerin bant aralığı enerjileri aşağıda verilen 4.2 denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.

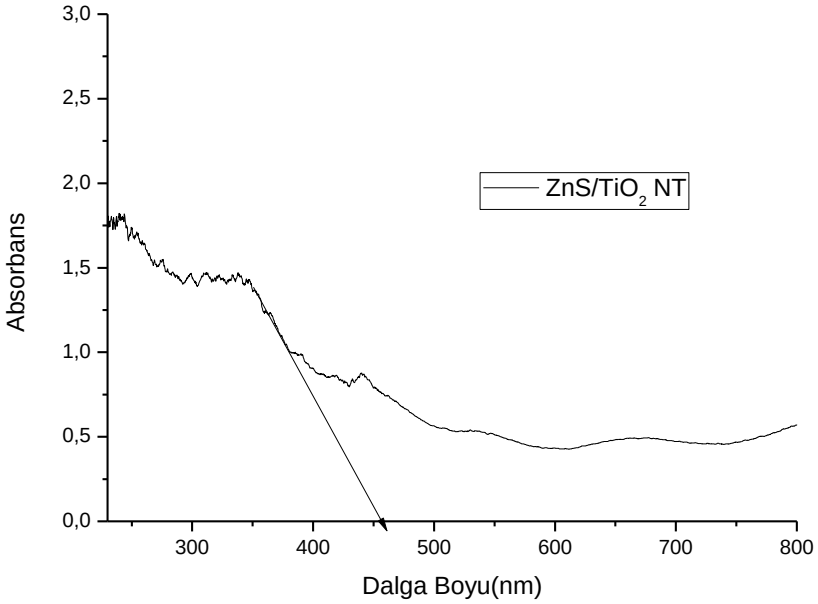
$$\text{Bant aralığı enerjisi} = \frac{1240}{\lambda} \qquad (4.2)$$

λ : Grafiğin X eksenini kestiği nokta (nm)

Şekil 4.14'te anodik oksidasyon tekniği ile hazırlanmış 7 saat anodizasyon süreli katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyonu sonucu gösterilmiştir
Şekil 4.15'te ise 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyonu sonucu görülmektedir.

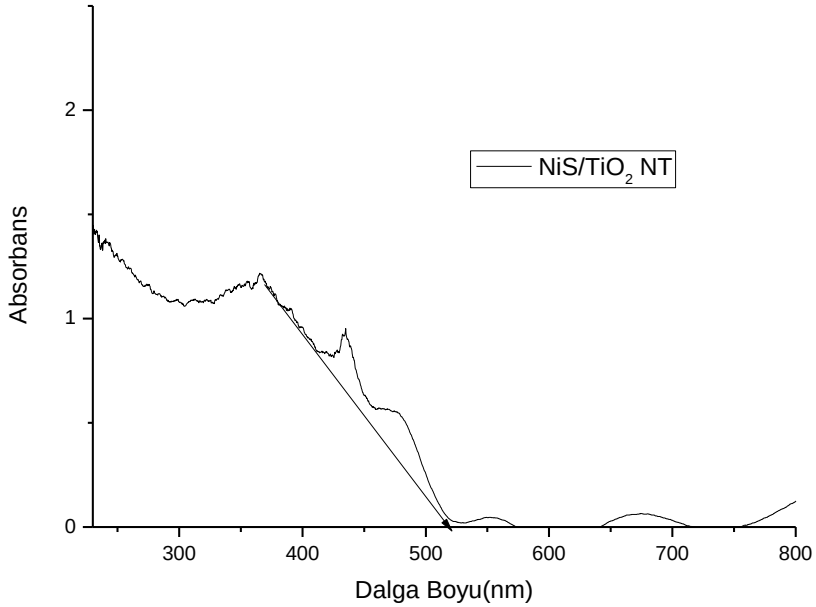


Şekil 4.14: Katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon grafiği



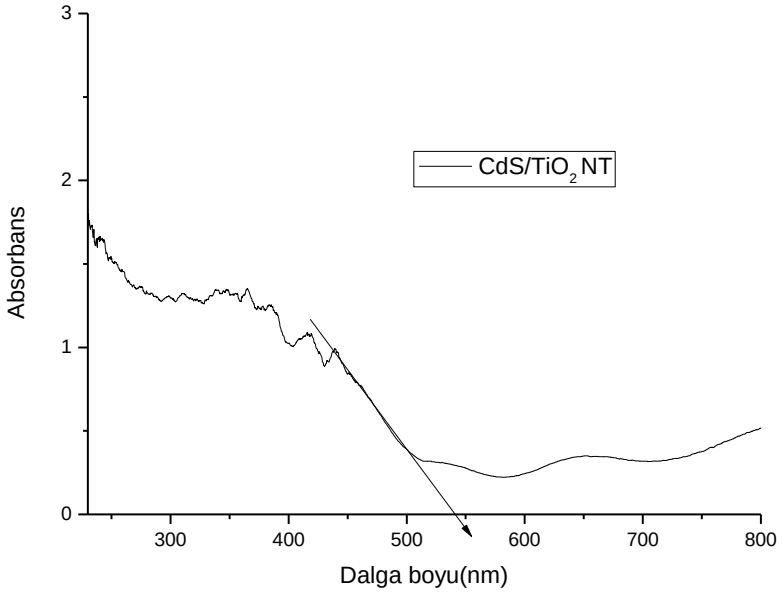
Şekil 4.15: 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon grafiği

Şekil 4.16'da ise SILAR yöntemi ile TiO_2nanotüpler üzerinde sentezlenmiş NiS nanopartiküllerine sahip örneğin ışık absorpsiyon sonuçları görülmektedir.



Şekil4.16: 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon grafiği

Şekil 4.17'de diğer katkılar ile aynı konsantrasyonda sentezlenen CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon sonuçları görülmektedir.



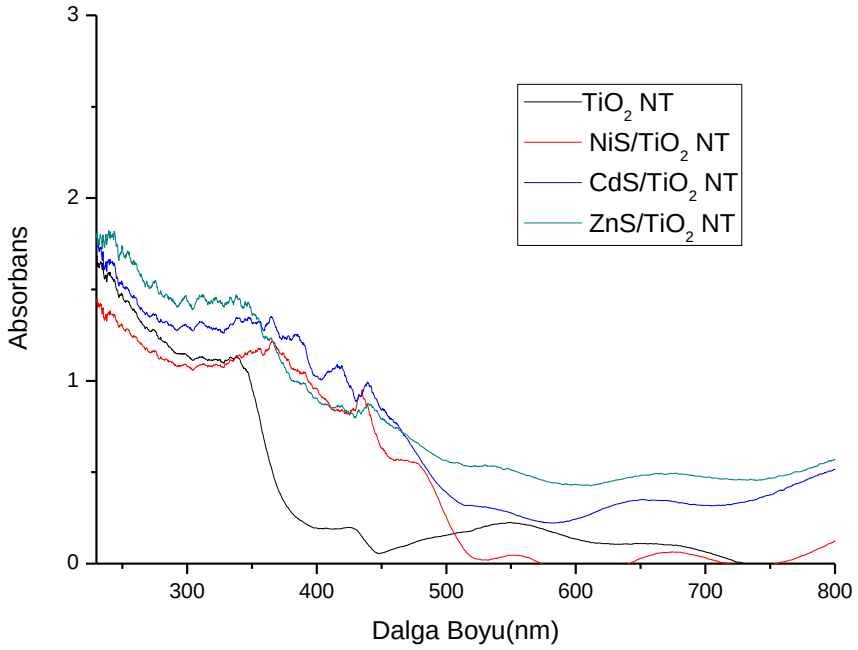
Şekil4.17: 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon grafiği

Şekil 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17'den de görüldüğü gibi eğrinin dönüm noktasından x eksenine doğru devam eden bir doğru çizilerek eksen kestirildiğinde, kesim noktası denklem 4.2'de yerine konularak bant boşluğu enerjisi hesaplanır. Tablo 4.3'te safTiO_2 nanotüp ve katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin bant boşluğu enerjileri yer almaktadır.

Tablo 4.3: Saf ve Katkılı TiO_2 nanotüplerin bant boşluğu enerjileri

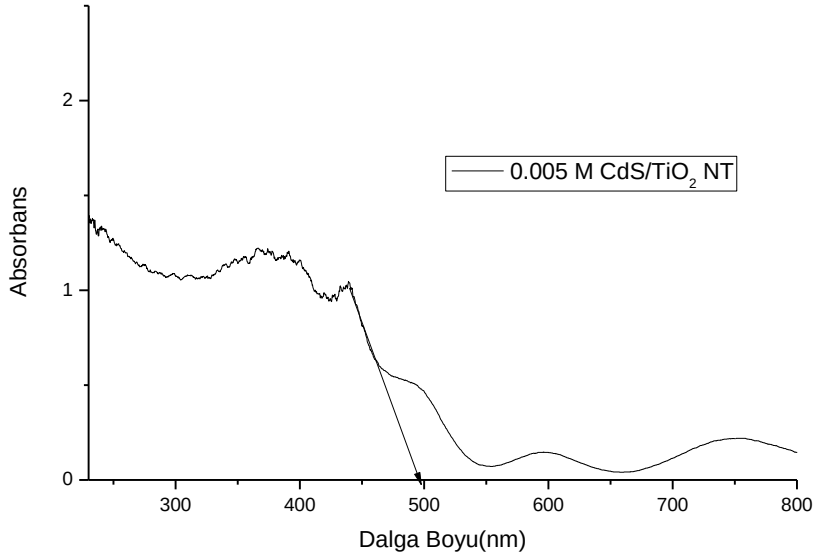
Nanotüp	**Band Aralığı (eV)**
TiO_2 NT	3.2
ZnS/TiO_2 NT	2.7
NiS/TiO_2 NT	2.4
CdS/TiO_2 NT	2.3

Şekil 4.18'de ise saf TiO_2 nanotüp örneğinin ve katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin ışık absorpsiyon sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

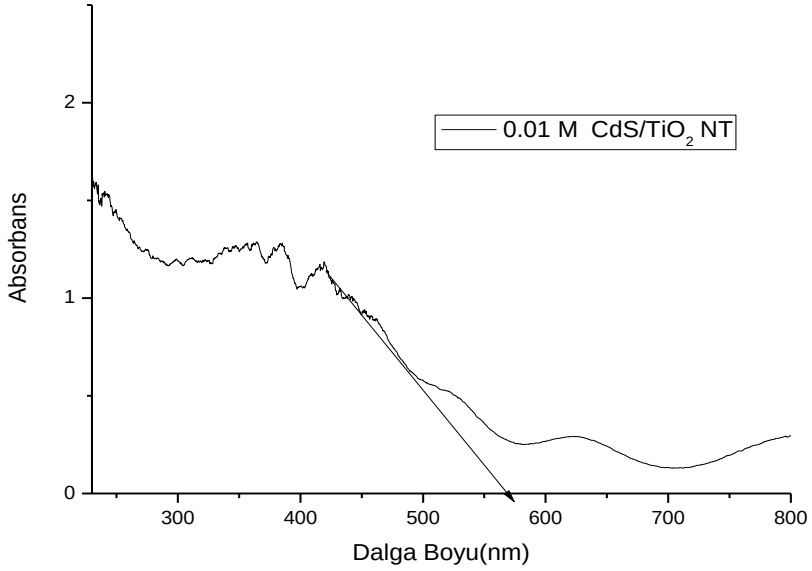


Şekil 4.18: Saf ve katkılı TiO_2 nanotüp örneklerini karşılaştırmalı olarak ışık absorpsiyon özellikleri

Şekil 4.19 ve 4.20'de sırasıyla 0,005 M ve 0,01 M başlangıç madde konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden sentezlenen CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin ışık absorpsiyon özellikleri görülmektedir.

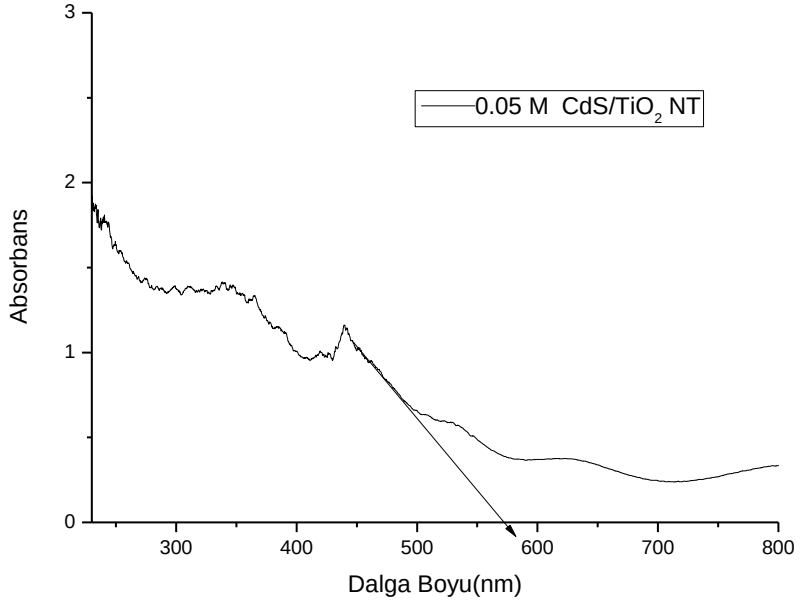


Şekil 4.19: 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon eğrisi



Şekil 4.20: 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon eğrisi

Şekil 4.21'de ise 0,05 M başlangıç madde konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden SILAR yöntemi ile sentezlenen CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin ışık absorpsiyon özellikleri görülmektedir.



Şekil 4.21: 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık absorpsiyon eğrisi

Şekil 4.17, 4.19, 4.20 ve 4.21'de görüldüğü gibi eğrinin dönüm noktasından x eksenine doğru devam eden bir doğru çizilerek eksen kestirildiğinde, kesim noktası denklem 4.2'den farklı konsantrasyonlara ait CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin bant boşluk enerjisi Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı konsantrasyonlara sahip CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin bant boşluğu enerjisi

Nanotüp	**Band Aralığı (eV)**
0,005 M CdS/TiO_2 NT	2.5
0,01 M CdS/TiO_2 NT	2.2
0,025 M CdS/TiO_2 NT	2.3
0,05 M CdS/TiO_2 NT	2.2

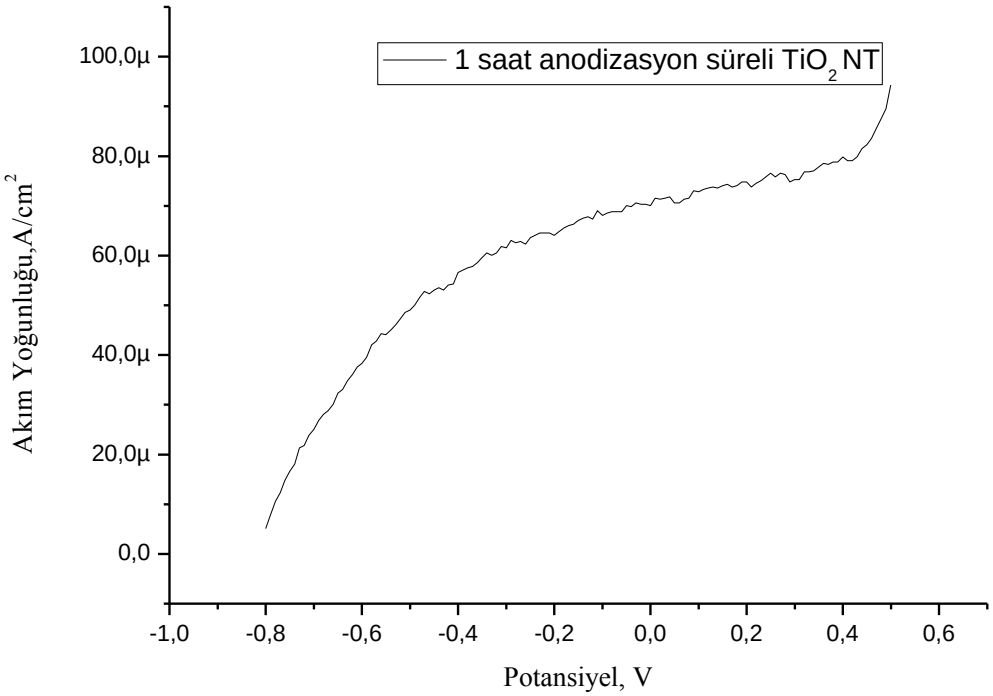
4.2 FOTOELEKTROKİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

4.2.1 Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları

4.2.1.1 Katkısız TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları

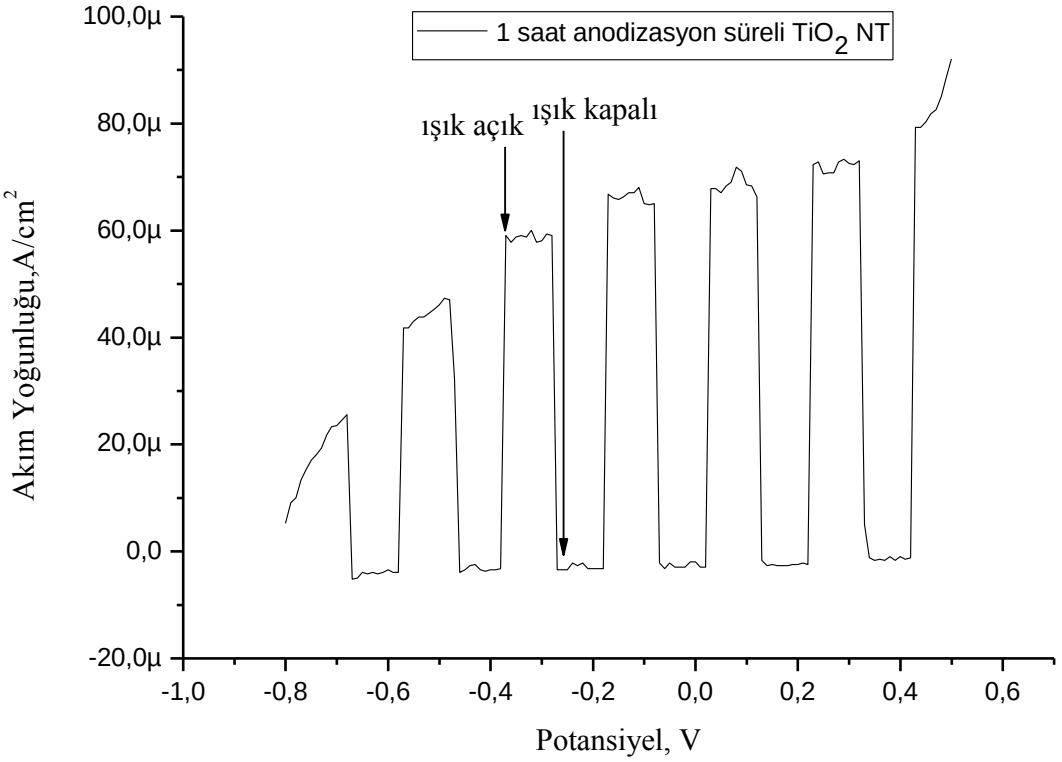
Doğrusal taramalı voltametri analizi Gamry potantiyostat cihazı ile daha önce belirtildiği gibi üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak sentezlenen malzeme, karşı elektrot olarak platin folyo ve referans elektrot olarak Ag/AgCI elektrot kullanılmıştır. Katkısız tüm nanotüp örnekleri için 0,5 M KOH elektroliti kullanılmıştır. Örnek üzerine gönderilen ışık yardımıyla belirli bir voltaj aralığında örneklerin ürettikleri akım değerleri takip edilmiştir.

Şekil 4.22'de 1 saat anodizasyon işlemi yapılarak sentezlenen titanyum dioksit nanotüp örneğinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Eğriden elde edilen ölçüme göre malzemenin ürettiği en yüksek akım 80 μA olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22: 1 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

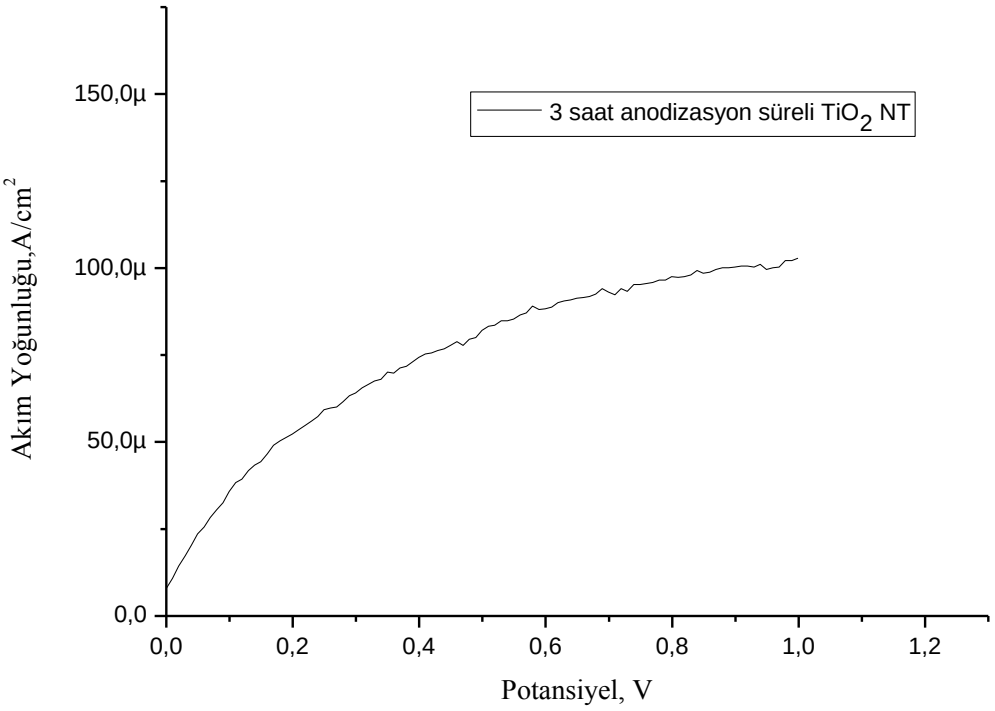
Görüldüğü gibi taramalar -0,8-0,6 volt arasında gerçekleştirilmiştir. Bu aralığın belirlenmesine üretilen akımın fotoakım olup olmadığı gözlenerek karar verilmiştir. Fotoakım malzemenin ışık altında ürettiği akım değerinden karanlık altında üretiği akım değeri arasındaki farkı belirtir. Daha yüksek potansiyel değerlerinde üretilen akımın fotoakım olmadığı gözlenmiş ve malzemelerin akım yoğunluğu ölçümü yapılırken bu özellik göz önüne alınarak taraması yapılacak voltaj aralığı belirlenmiştir. Analizi gerçekleştirilen diğer örneklerde de aynı durum söz konusudur.



Şekil 4.23: 1 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

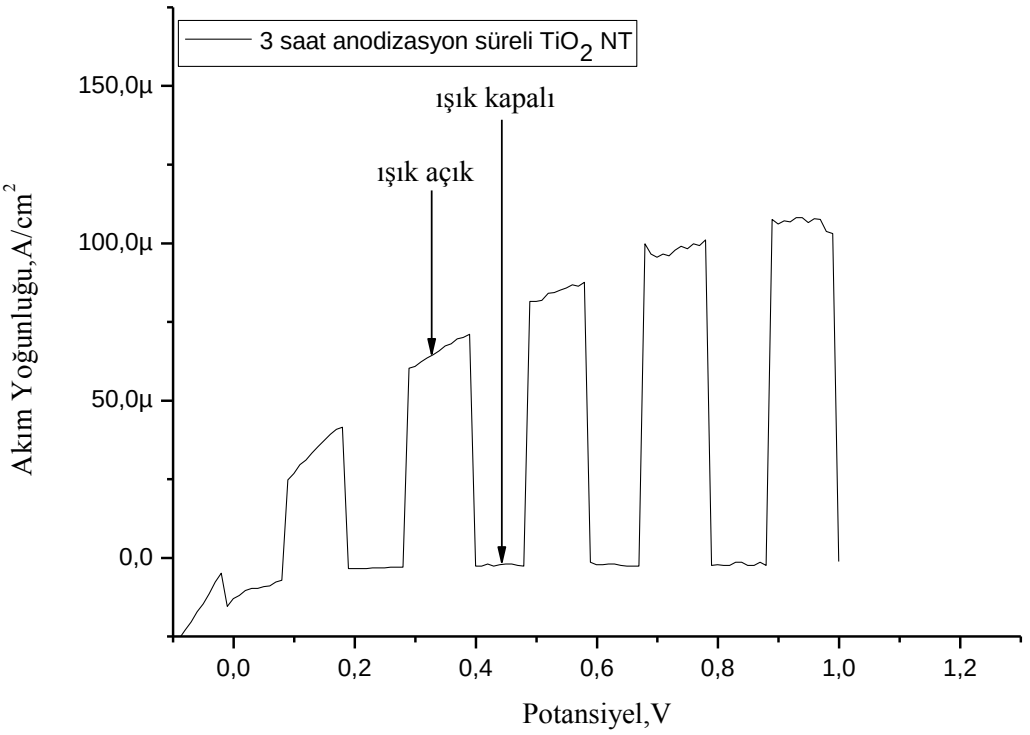
Şekil 4.23'de 1 saat anodizasyon yapılarak üretilen TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve ışık yolu kapatıldığında akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere ışık açıldığında üretilen akım ışık kapatıldığında aniden düşmektedir.

Şekil 4.24'de 3 saat saat anodizasyon işlemi yapılarak sentezlenen titanyum dioksit nanotüp örneğinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. 3 saat anodizasyon işlemi sonucunda üretilen TiO_2 nanotüp örneğinde üretilen en yüksek akımın yaklaşık 100 µA olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24: 3 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

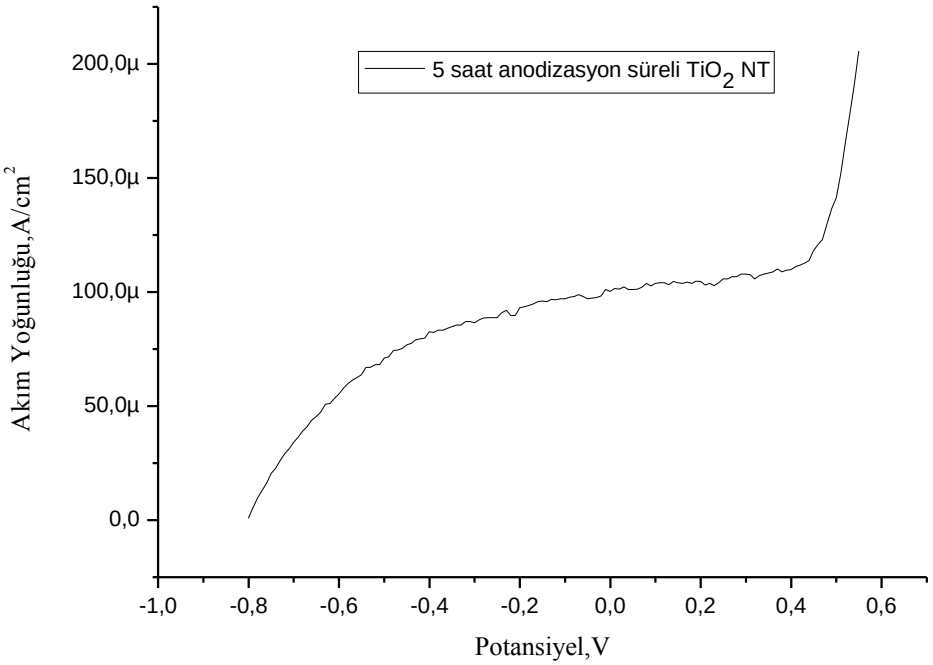
Bu grafikte taramalar 0-1 volt arasında gerçekleştirlmiş olup bu seçimin sebebi fotoakımın bir sonraki grafikten görüldüğü üzere 0 volt değerinden sonra görülmesidir. Şekil 4.25'de 3 saat anodizasyon sonucu üretilen titanyum dioksit nanotüp örneğinin ışık yolunun belirli süreler ile açılıp kapatılması ile elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Görüldüğü üzere akım örneğin üzerine ışık düştüğü aralıkta artmış düşmediği aralıkta aniden azalmıştır.



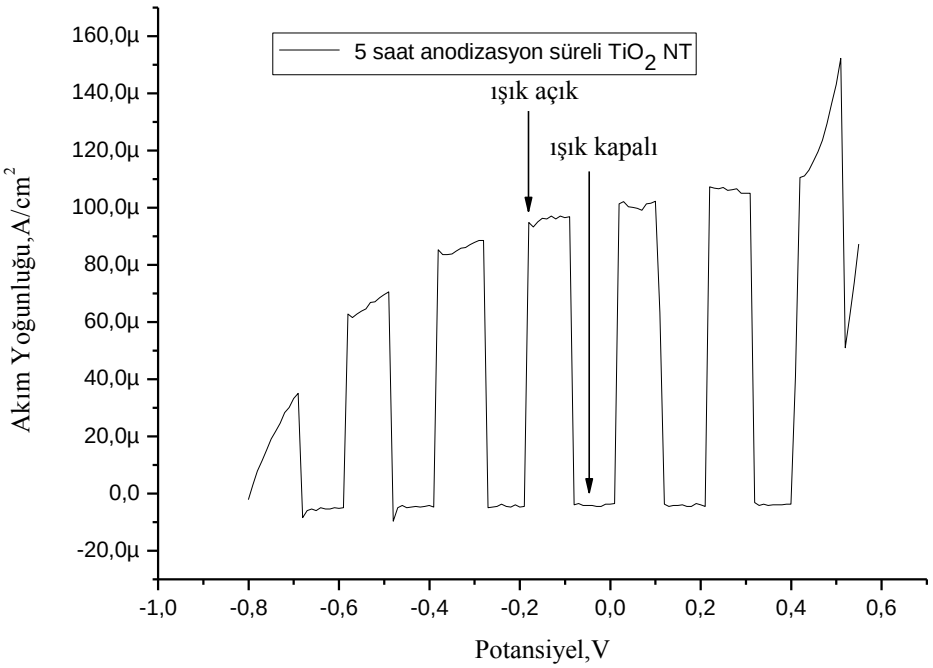
Şekil 4.25: 3 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.26'da 5 saat boyunca anodizasyon işlemi sonucunda üretilen katkısız TiO_2nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Bu örneğin ürettiği en yüksek akım yaklaşık 110 µA olup 0,4 volt değerinden sonra örneğin ürettiği akım fotoakım olma özelliğinden çıkmıştır.

Şekil 4.27'de ise 5 saat boyunca anodizasyon işlemi sonucunda üretilen katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin karanlık ve aydınlık altındaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere 0,4 potansiyel değerinden sonra akım hızla artmış ve bu akımın karanlık altında da oluştuğu gözlenmiştir.

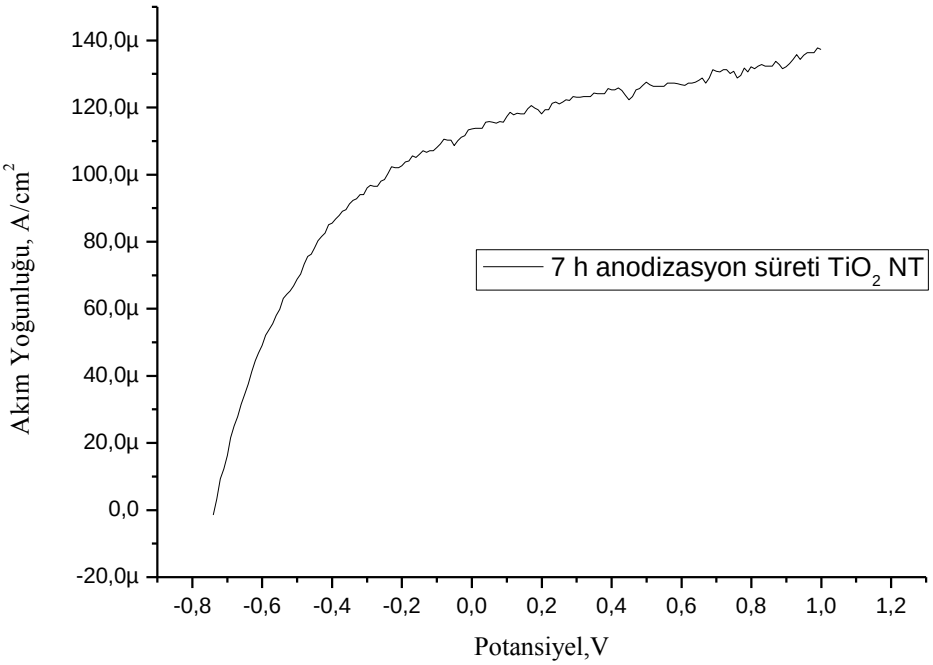


Şekil 4.26: 5 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



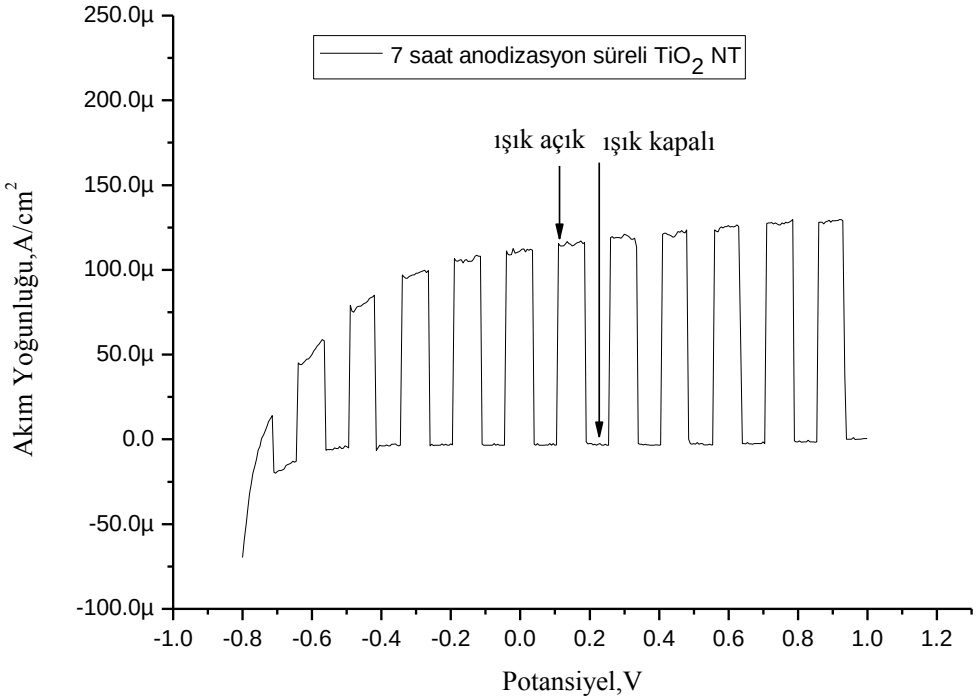
Şekil 4.27: 5 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.28'de 7 saat boyunca anodizasyon işlemi sonucunda üretilen katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. 7 saat anodizasyon sonucu üretilen nanotüplerin oluşturduğu akım 130 µA'dir. Taramalar -0,8-1 volt aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.28: 7 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.29'da ise 7 saat boyunca anodizasyon işlemi sonucunda üretilen katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin karanlık ve aydınlık altındaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.29: 7 saat anodizasyon süreli TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Anodizasyon yöntemine göre sentezlenen titanyum dioksit nanotüplerin doğrusal taramalı voltametri yöntemine göre belirlenen ürettikleri akım yoğunlukları değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı anodizasyon sürelerinde üretilen TiO_2 nanotüp örneklerinin ürettikleri akım yoğunlukları

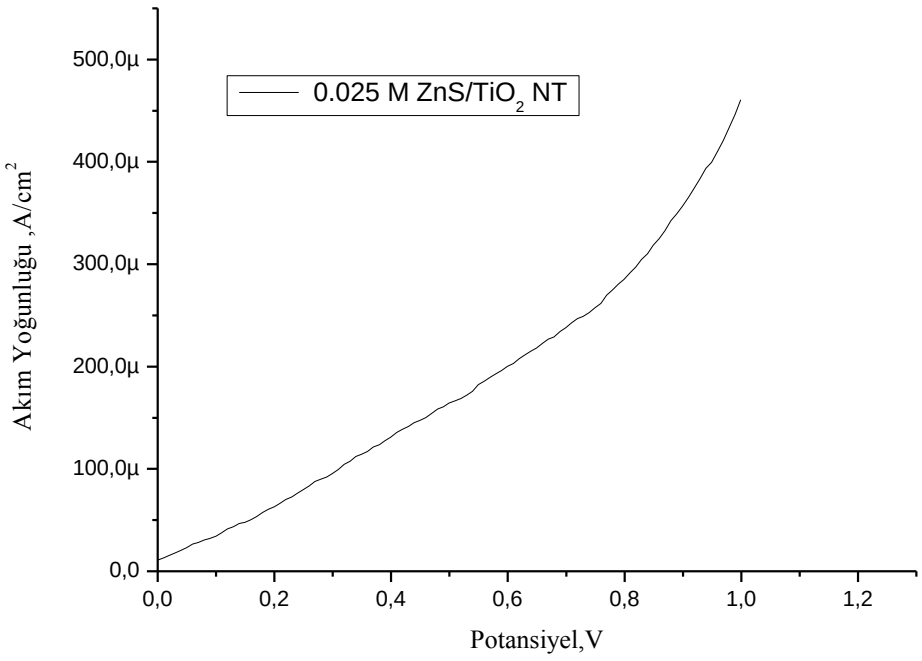
Anodizasyon Süresi	**Üretilen Akım Yoğunluğu**
1 saat	80 µA/cm^2
3 saat	100 µA/cm^2
5 saat	110 µA/cm^2
7 saat	130 µA/cm^2

4.2.1.2 Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları

Titanyum dioksit nanotüpler farklı anodizasyon sürelerinde sentezlenmiş olmasına rağmen katkılandırma işlemi SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere daha düzgün ve sağlam olan 7 saat anodizasyon işlemine maruz bırakılan nanotüpler üzerine yapılmıştır. SILAR yöntemi ile CdS, ZnS ve NiS önce birbiri ile aynı konsantrasyonda başlangıç maddelerinden çıkarak nanotüpler üzerinde sentezlenmiştir. Daha sonra CdS katkılandırılmasının değişik konsantrasyonlarda da sentezi gerçekleştirilmiş ve fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

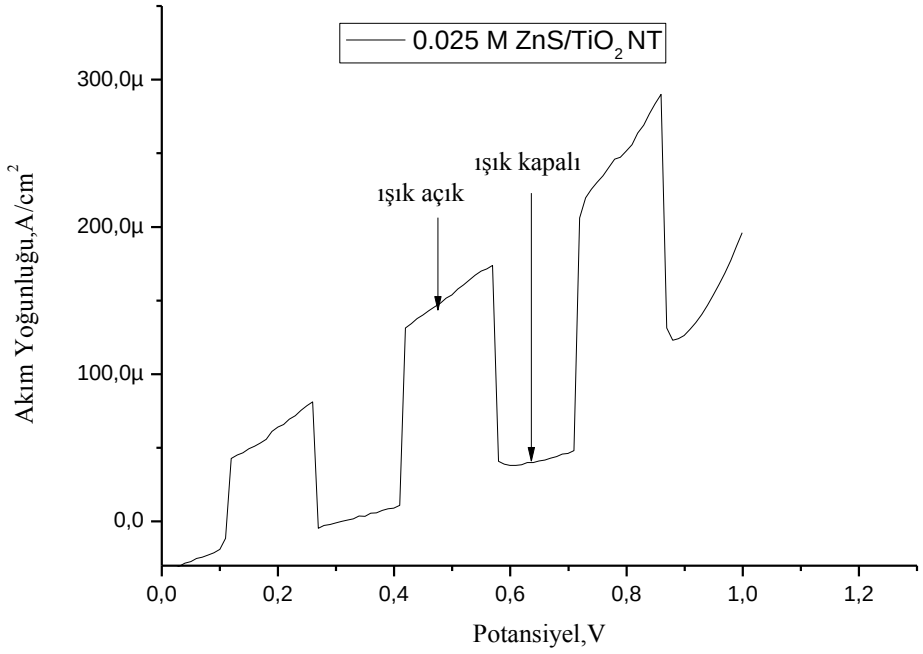
Örneklere uygulanan doğrusal taramalı voltametri tekniği saf titanyum dioksit örneklerinde olduğu gibidir. Fakat burada KOH elektrolitinin katkı maddesini bozması sebebi ile elektrolit olarak 0,5 M Na_2S elektroliti kullanılmıştır.

Şekil 4.30'da 0,025 M $ZnCI_2$ ve 0,025 M Na_2S çözeltilerinden SILAR yöntemi ile TiO_2 nanotüp üzerinde ZnS nanopartiküllerini içeren örneğin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği görülmektedir. Taramalar 0-1 volt arasında gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.31'den görüldüğü üzere ışık ve karanlık altında akımda oluşan en büyük fark 165 µA olduğu için üretilen en yüksek fotoakım 165 µA olarak alınmıştır.



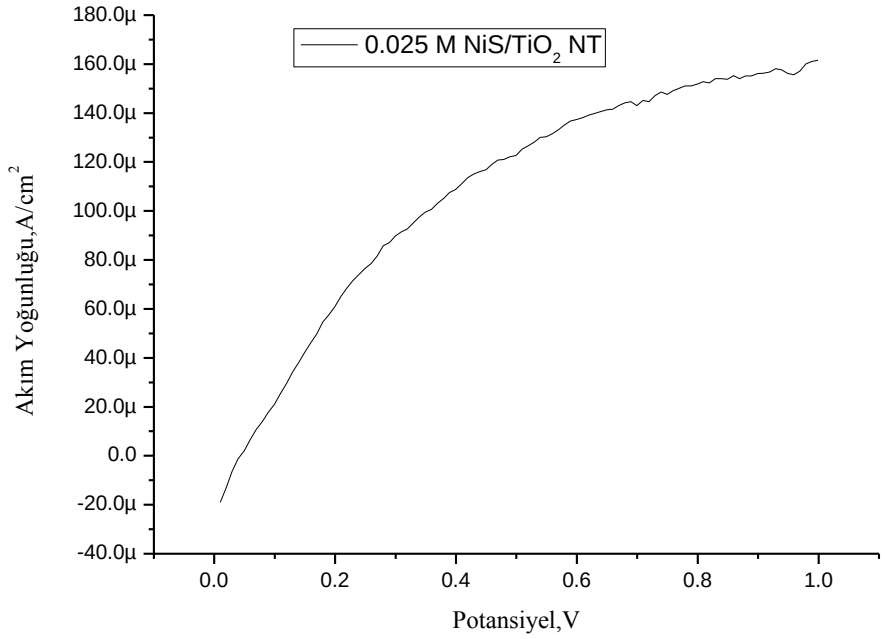
Şekil 4.30: 0,025 M ZnS/TiO_2 NT örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.31'de ise ZnS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık açıkken ve ışık yolu kapatıldığında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi gösterilmektedir.



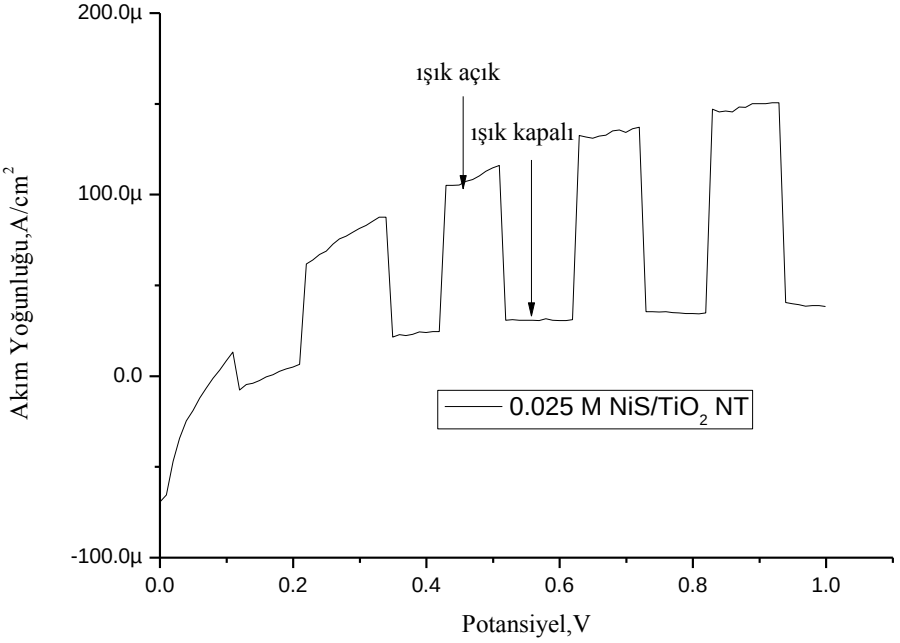
Şekil4.31: 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.32'de ise NiS ile katkılandırılmış titanyum dioksit nanotüp örneğinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Taramalar 0-1 arasında gerçekleştirilmiş olup elde edilen en yüksek akım değeri 160 µA olarak bulunmuştur.



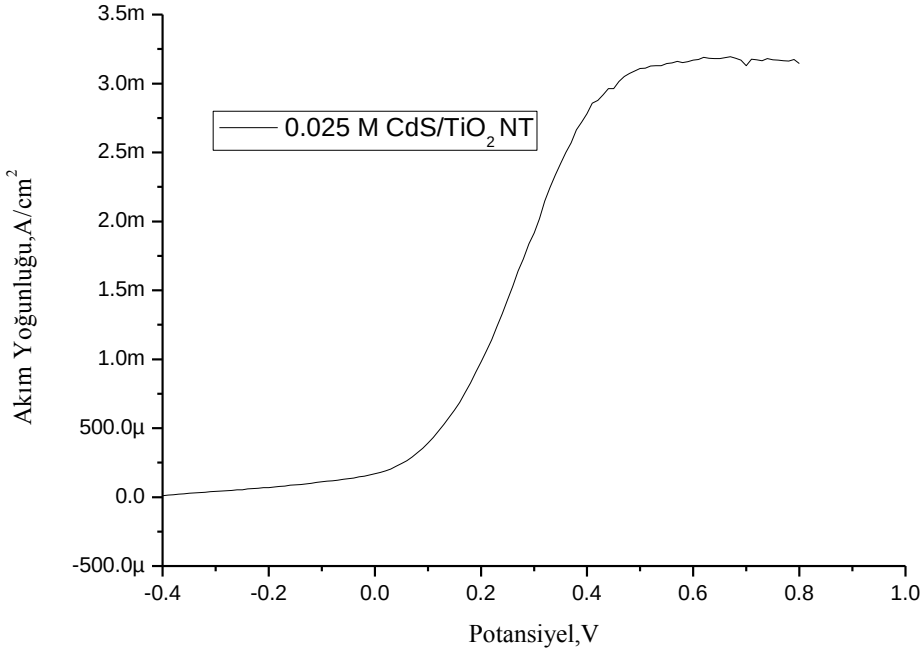
Şekil 4.32: 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.33'te ise NiS/TiO_2 nanotüp örneğinin karanlık ve ışık altında gösterdiği akım özellikleri verilmiştir.



Şekil 4.33: 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.34'te SILAR yöntemi ile titanyum dioksit nanotüpler üzerinde sentezlenen CdS nanopartiküllerinin ürettiği akımdoğrusal taramalı voltametri tekniği kullanılarak elde edilmiş ve akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir. Taramalar -0,4-1 volt arasında gerçekleştirilmiş olup elde edilen akım değeri 3,1 mA olarak bulunmuştur. Nanotüpler üzerine SILAR yöntemi ile yapılan katkılandırma işleminin sonucunda görüldüğü gibi en yüksek akım değeri CdS katkılandırılmasında elde edilmiştir.



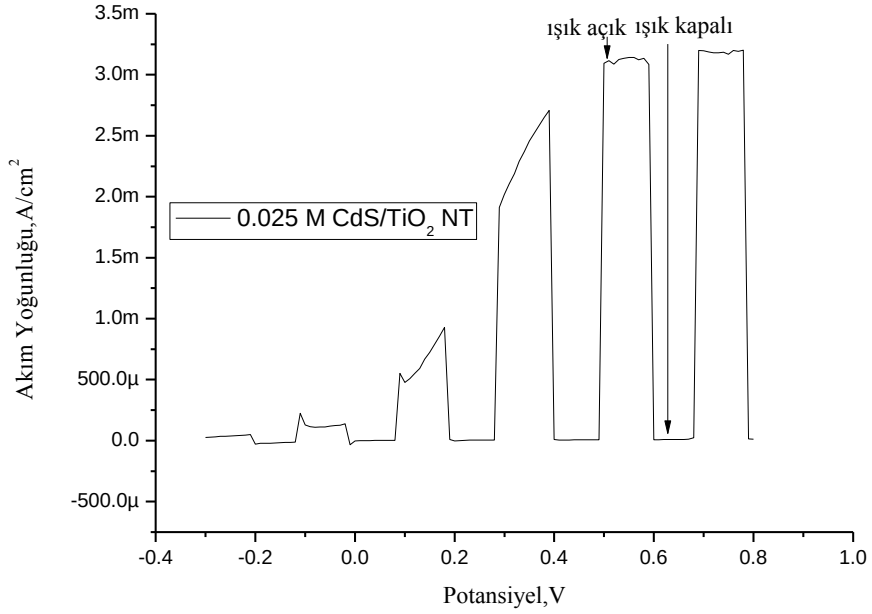
Şekil 4.34: 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu- potansiyel eğrisi

Titanyum dioksit nanotüp üzerinde gerçekleştirilen aynı konsantrasyonlarda ZnS, NiS ve CdS katkılandırmasından sonra yapılan doğrusal taramalı voltametri sonucuna göre örneklerin ürettikleri akım yoğunlukları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Katkılı TiO_2 nanotüp örnekleri tarafından üretilen akımlar

Katkılı Nanotüp	**Üretilen Akım Yoğunluğu**
$CdS\text{-}TiO_2$ NT	3,1 mA/cm^2
$ZnS\text{-}TiO_2$ NT	165 $\mu A/cm^2$
$NiS\text{-}TiO_2$ NT	160 $\mu A/cm^2$

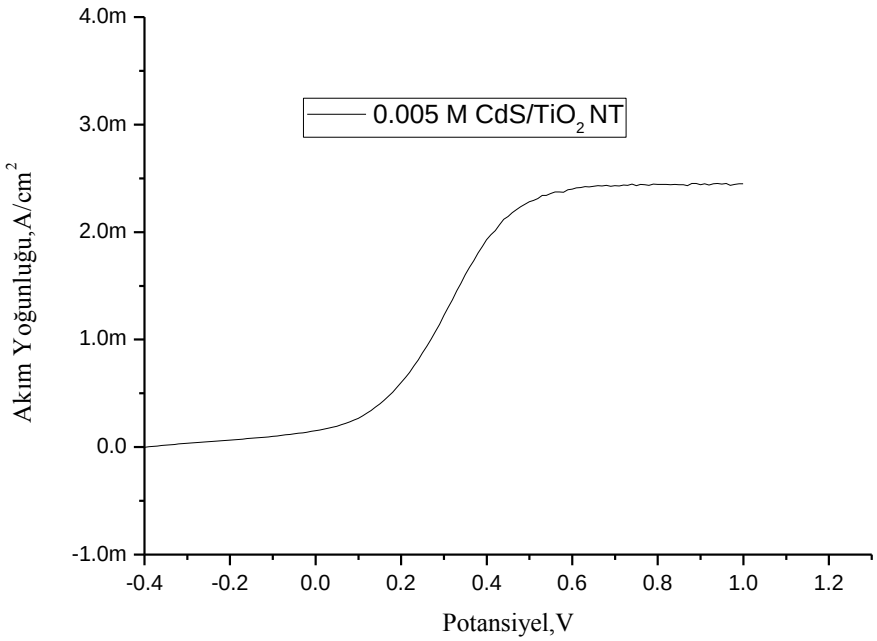
Şekil 4.35'te ise 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonundan yola çıkarak CdS ile katkılandırılmış Titanyum dioksit nanotüp örneklerinin karanlık ve aydınlıkta ürettikleri akımlar gösterilmiştir.



Şekil 4.35: 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

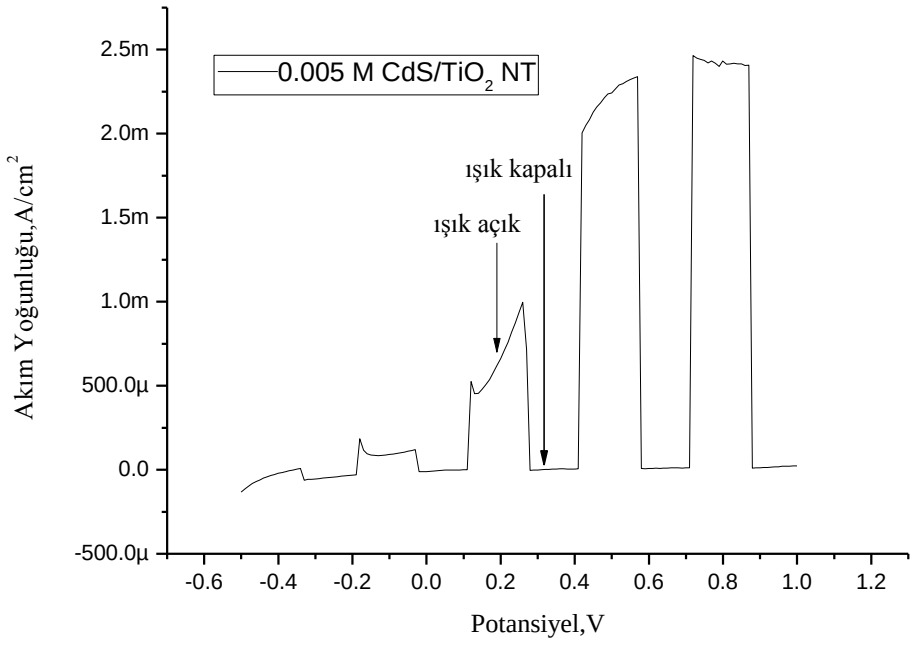
Yukarıda görülen akım-voltaj eğrilerinden de anlaşılacağı üzere en yüksek akımı üreten CdS/TiO_2 nanotüplerin SILAR yöntemine göre farklı konsantrasyonlarda sentezi gerçekleştirilmiştir. 0,025 M $CdCI_2$ ve Na_2S kullanılarak hazırlanan örneklerden sonra 0,005 M, 0,01 M ve 0,05 M $CdCI_2$ ve Na_2S'den çıkarak farklı konsantrasyonlarda CdS katkılandırılması yapılmış ve doğrusal taramalı voltametri tekniğine göre akım yoğunluğu-voltaj eğrileri elde edilmiştir.

Şekil 4.36'da 0,005 M başlangıç madde konsantrasyonu kullanılarak titanyum dioksit nanotüpler üzerinde CdS nanopartiküllerinin sentezlendiği örneğe ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Taramalar -0,4-1 volt arasında gerçekleştirilmiş olup elde edilen akım yaklaşık 2,41 mA'dir.



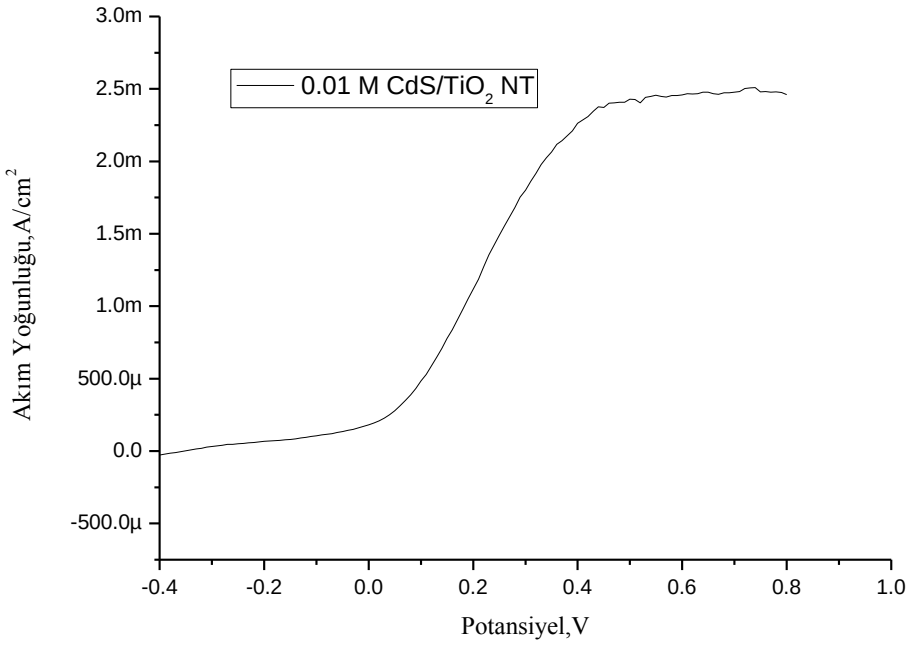
Şekil 4.36: 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.37'de ise aynı konsantrasyona sahip örneğin ürettiği akımdaki karanlık ve ışık altında gösterdiği değişiklikler gözlenmiştir.



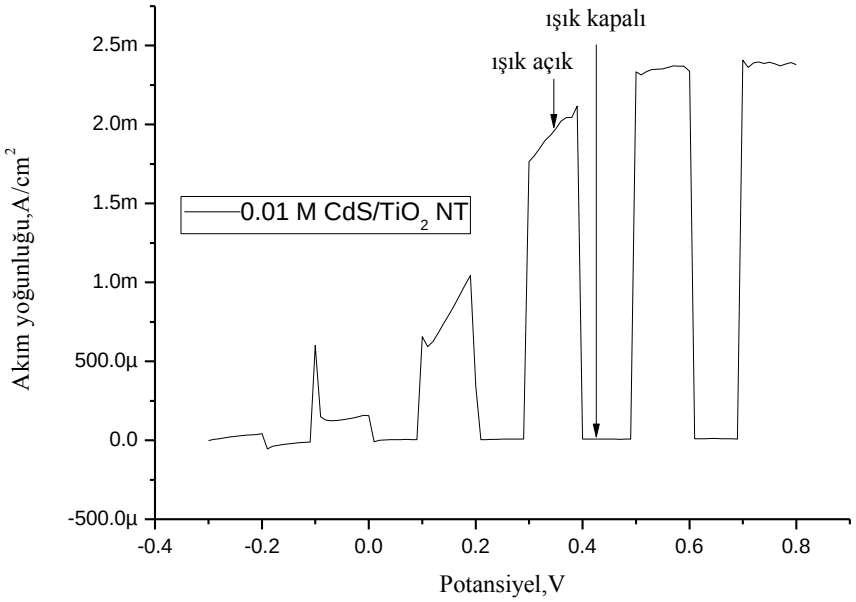
Şekil 4.37: 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.38'de 0,01 M $CdCI_2$ ve Na_2S'den SILAR yöntemine göre nanotüpler üzerinde sentezlenen CdS nanopartiküllerinin ürettiği akım yoğunluğu verilmiştir. Taramanın yapıldığı potansiyel aralığı -0,4-1 volt olup üretilen en yüksek akım cm^2'ye yaklaşık 2,45 mA olarak ölçülmüştür.



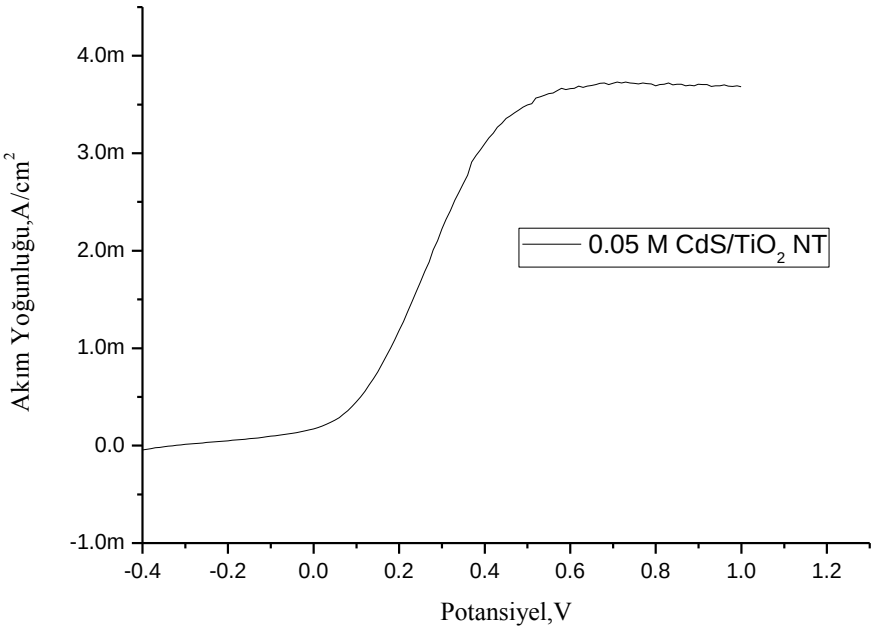
Şekil 4.38: 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.39'da 0,01 M başlangıç madde konsantrasyonun çıkarak nanotüpler üzerinde sentezlenen CdS nanopartiküllerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.39: 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

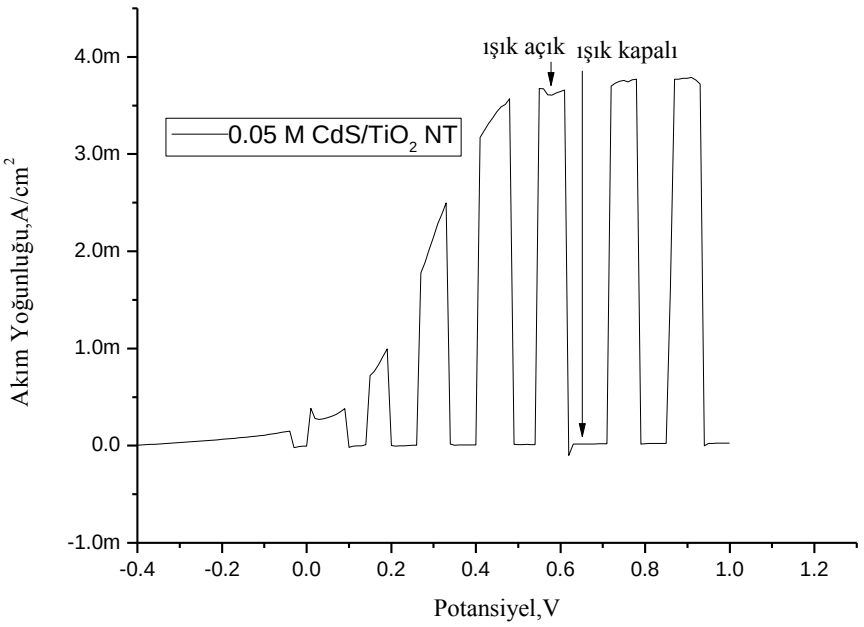
Aynı malzemeye örnek olarak daha yüksek bir konsantrasyonda yani 0,05 M başlangıç maddelerinden yola çıkarak edilmiş. CdS titanyum dioksit nanotüpler üzerinde sentezlenmiş ve akım yoğunluğu-potansiyel grafiği Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.40: 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Elde edilen eğri için taramalar -0,4-1 volt arasında gerçekleştirilmiş ve cm^2 başına 3,7 mA akım üretimi gerçekleşmiştir.

Şekil 4.41'de ise aynı konsantrasyonda üretilen malzemenin karanlık ve aydınlıkta ürettiği akımda meydana gelen değişmeler verilmiştir.



Şekil 4.41: 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Yukarıda elde edilen doğrusal taramalı voltametri sonuçlarına göre farklı konsantrasyonlarda üretilen CdS katkılı titanyum dioksit nanotüplerden elde edilen en yüksek akım yoğunlukları Tablo 4.7'de karşılaştırmalı olarak verilmişitir.

Tablo 4.7: Farklı konsanrasyona sahip CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin ürettiği akım yoğunlukları

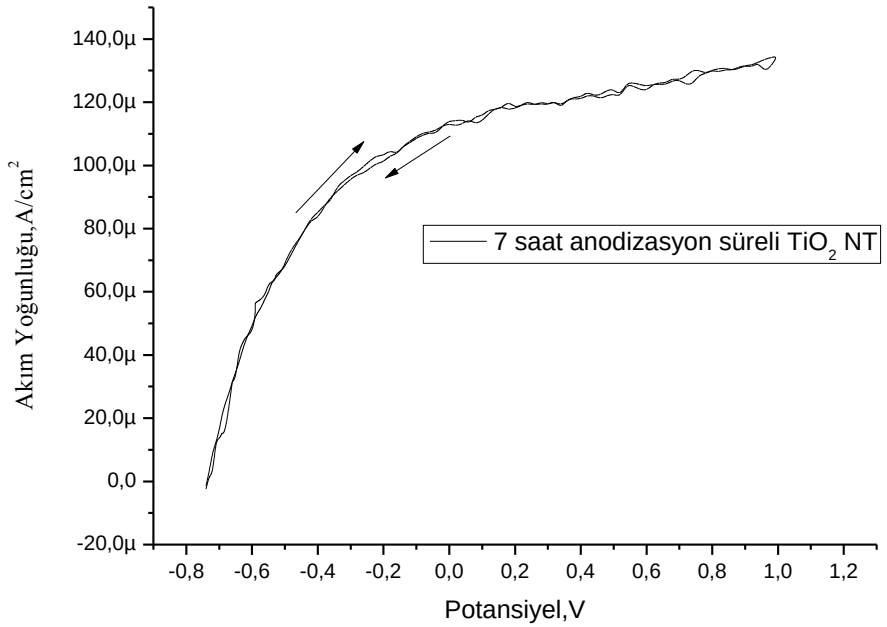
Başlangıç çözeltisi konsantrasyonu	**Üretilen Akım yoğunluğu**
0,005 M	2,41 mA/cm^2
0,01 M	2,45 mA/cm^2
0,025 M	3,1 mA/cm^2
0,05 M	3,7 mA/cm^2

4.2.2 Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

4.2.2.1 Katkısız TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Dönüşümlü Voltametri Analiz Sonuçları

Dönüşümlü voltametri ölçümleri doğrusal taramalı voltametride olduğu gibi üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada potansiyel belirli bir değerden sonra düşürülmekte ve örnek üzerinde oluşan akımın davranışında herhangi bir değişim olup olmadığı takip edilmektedir. Fotoelektokimyasal hücre daha önce bahsedilen şartlarda çalıştırılmış ve ışık altında ölçümler alınmıştır.

Şekil 4.42'de 7 saat anodizasyon yapılarak sentezlenen saf titanyum dioksit nanotüp örneğinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları verilmiştir.



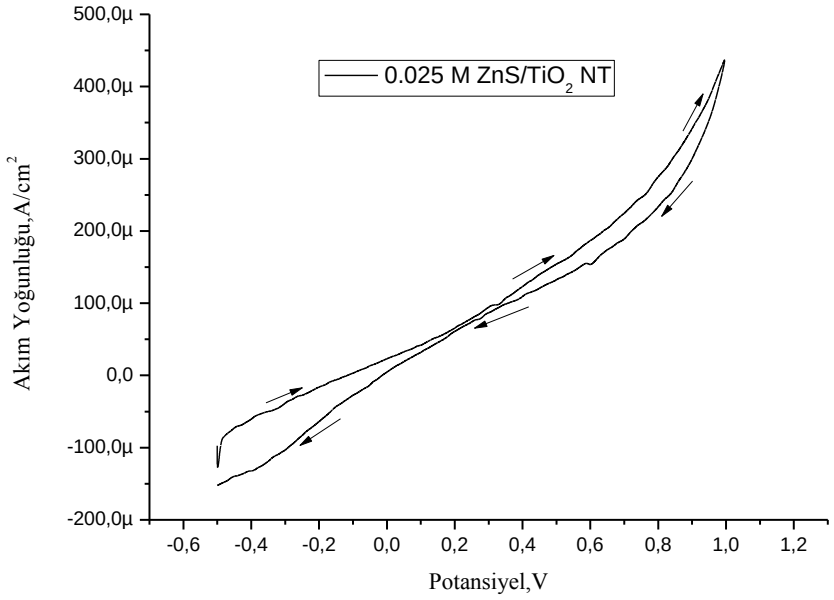
Şekil 4.42: 7 saat anodizasyon ile üretilen TiO_2 nanotüp örneğine ait dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

4.2.2.2 Katkılı TiO_2 Nanotüp Örneklerinin Dönüşümlü Voltametri Analiz Sonuçları

Saf titanyum dioksit nanotüpler üzerine katkılandırma işlemi yapıldıktan sonra da dönüşümlü voltametri analizi gerçekleştirilmiştir. ZnS, NiS ve CdS katkılı

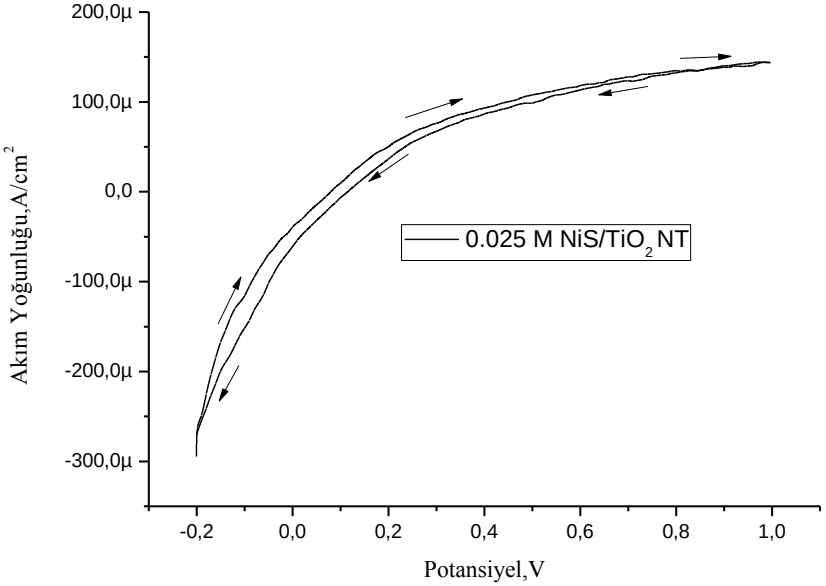
TiO_2nanotüplerin ışık altında belirli voltaj aralıklarında dönüşümlü voltametri tekniği ile akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Şekil 4.43'te ZnS katkılı titanyum dioksit nanotüp örneğinin dönüşümlü voltametri analiz sonucu görülmektedir. Taramalar -0,5-1 volt arasında gerçekleştirilmiş ve tek döngülü analiz yapılmıştır.



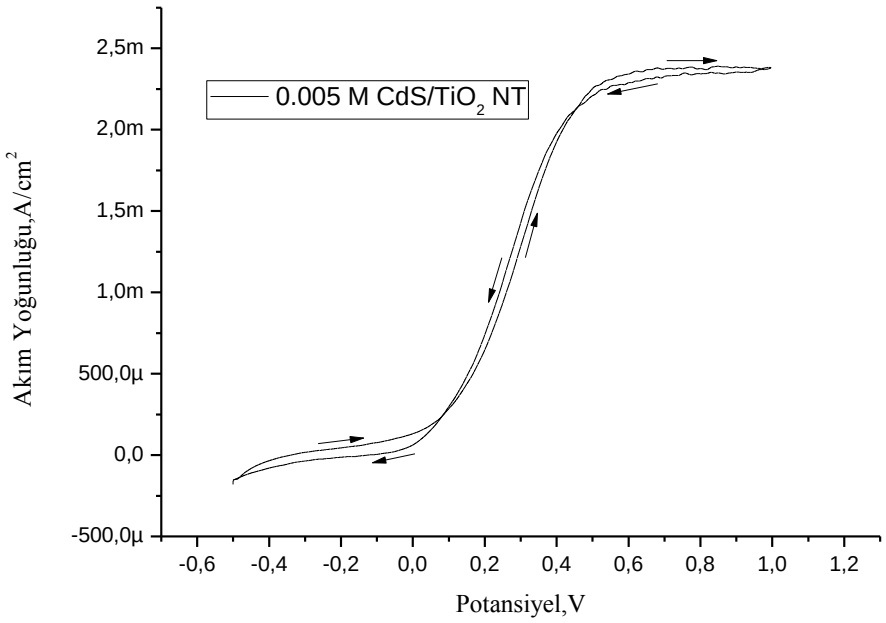
Şekil 4.43: 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

Şekil 4.44'te ise 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonundan yola çıkılarak SILAR yöntemine göre sentezlenen NiS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri sonuçları görülmektedir.



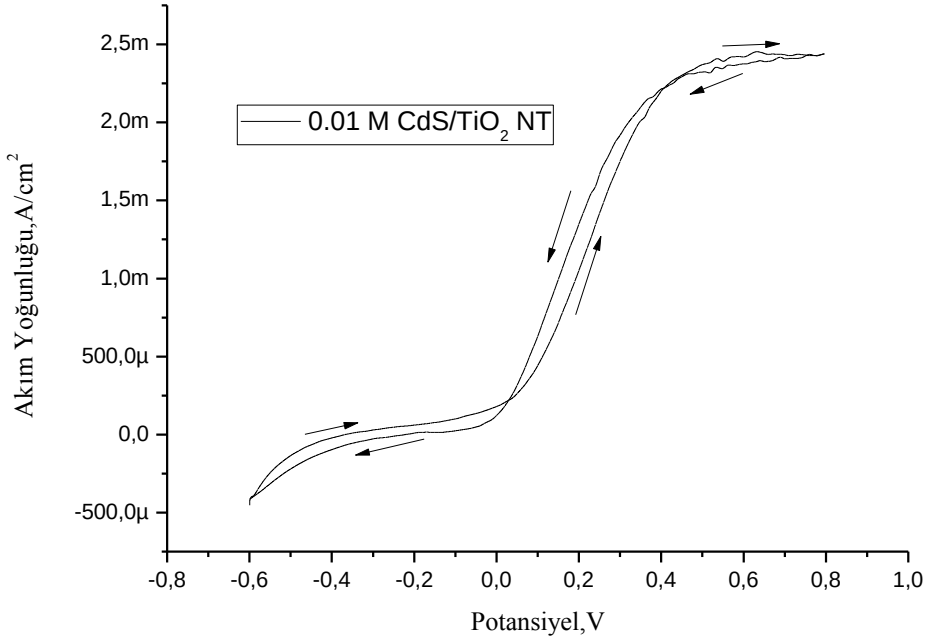
Şekil 4.44: 0,025 M NiS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

Şekil 4.45'de ise 0,005 M CdS katkılı titanyum dioksit nanotüp örneğinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları görülmektedir. Taramalar -0,5-1 volt arasında yapılmış ve tek döngülü dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır.



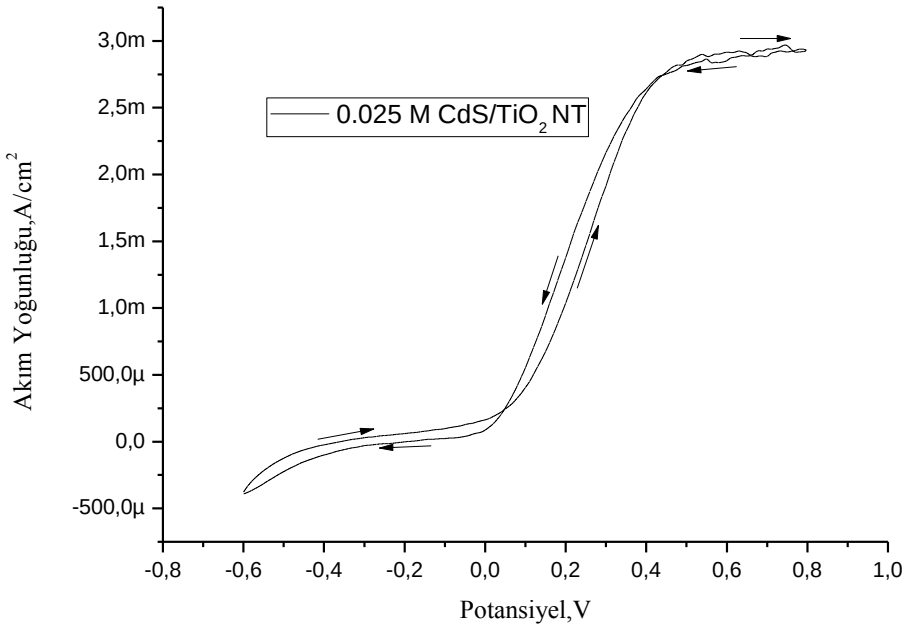
Şekil 4.45: 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

Şekil 4.46'da ise 0,01 M CdS katkılı titanyum dioksit nanotüp örneğinin dönüşümlü voltametre analiz sonuçları verilmiştir. Taramalar -0,6-1 volt arasında gerçekleştirilmiştir.



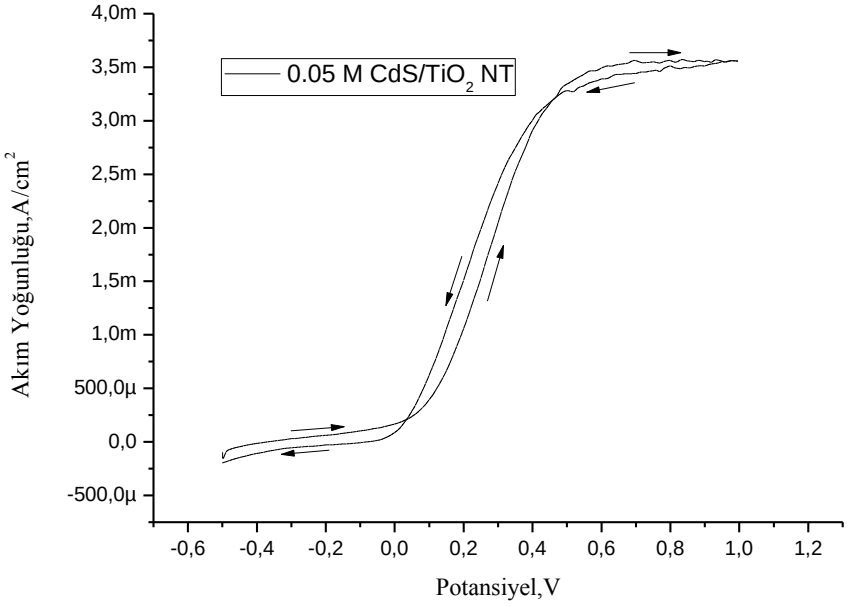
Şekil 4.46: 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

Şekil 4.47'de 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerine ait dönüşümlü voltametri analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 4.47: 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

Şekil 4.48'de ise 0,05 M CdS katkılı titanium dioksit nanotüp örneğinin dönüşümlü voltametri sonucu verilmiştir.



Şekil 4.48: 0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları

4.2.3 Mott-Schottky Analiz Sonuçları

Mott-Schottky analizleri daha önce bahsedilmiş olan fotoelektrokimyasal hücre düzeneğinde ışık altında gerçekleştirilmiştir. Bu analiz katkısız nanotüp örnekleri içerisinde en düzgün dizilmiş nanotüp yapısına sahip ve en yüksek akım üreten 7 saat süresinde anodizasyon ile üretimiş örneğe ve katkılı nanotüpler içerisinden ürettiği akım en yüksek olan CdS katkılı nanotüp örneklerine uygulanmıştır.

Mott-Schottky yöntemi ile örneğin 1/kapasitans değerinin karesi ve uygulanan potansiyel arasında bir eğri elde edilir ve bu eğriden (4.3) denklemi ile taşıyıcı yük yoğunluğu hesaplanır.

$$N= \frac{2}{e\times\varepsilon\times\varepsilon_0\times m\times S^2} \qquad (4.3)$$

e = Elektron yükü ($1{,}602\text{x}10^{-19}$ Colomb)

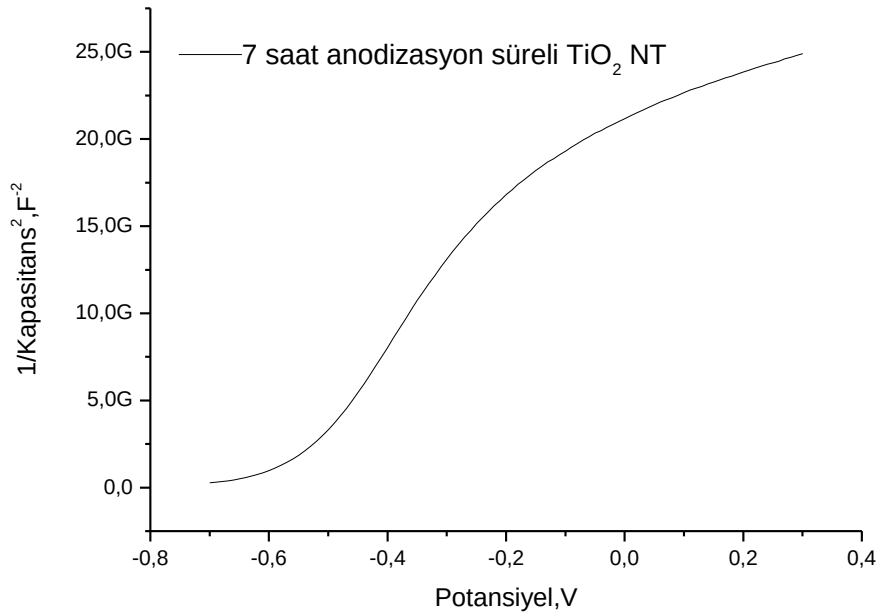
$\mathcal{E}$= Yarı iletkenin dielektrik sabiti (60)

$\mathcal{E}_0$ = Boşluğun dielektrik sabiti ($8{,}854\text{x}10^{-12}$ F/m)

m = Mott schottky eğrisindeki lineer bölgedeki eğim

S= yarı iletkenin yüzey alanı

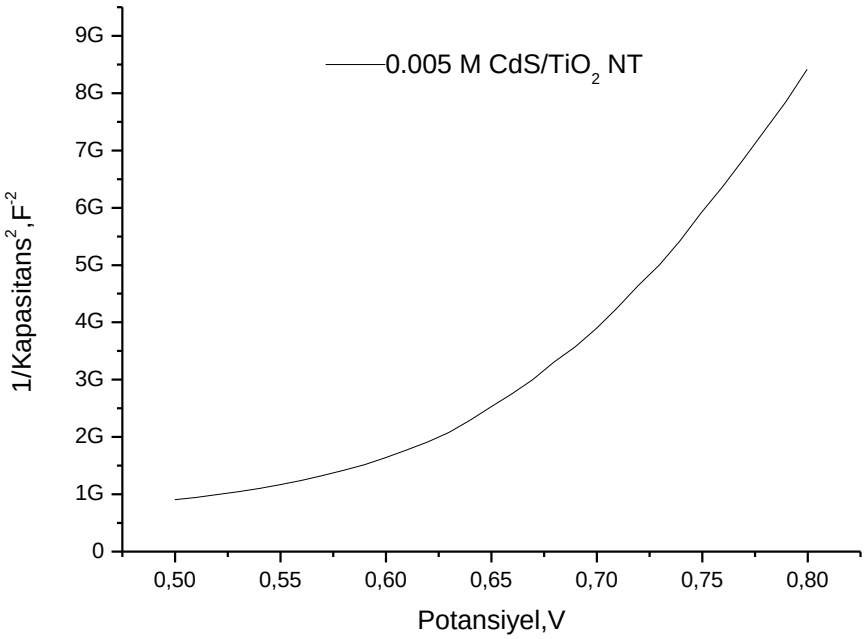
Şekil 4.49'da 7 saat anodizasyon işlemi sonucu oluşturalan saf titanyum dioksit nanotüplerin Mott-Schottky analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.49: 7 saat anodizasyon süreli saf TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky Analizi

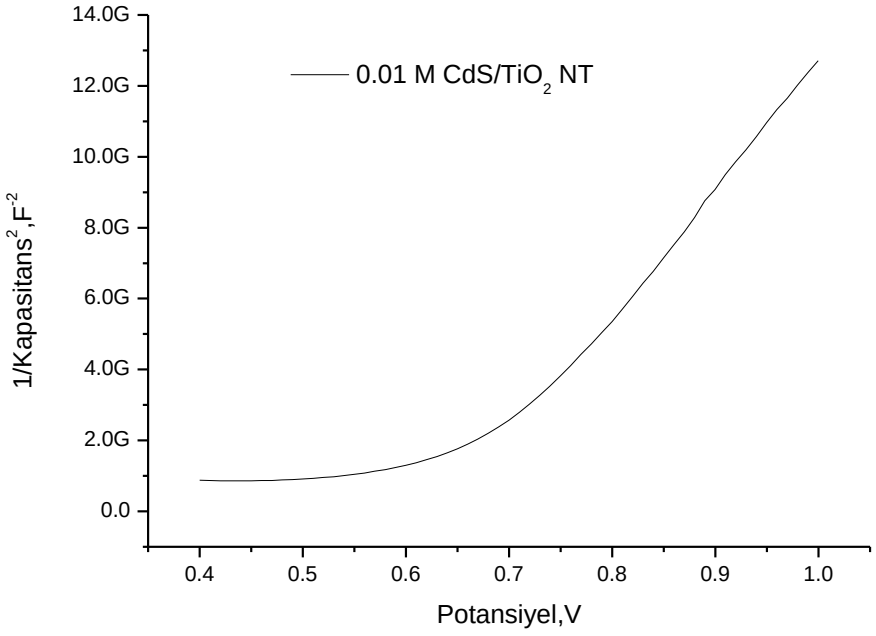
Bu eğrideki lineer bölgeden elde edilen eğim $4{,}7417x10^{10}$ F^{-2}/V olup 4.3 denkleminden taşıyıcı yük yoğunluğu(N) $N=4{,}95x10^{19}$ cm^{-3} olarak bulunmuştur.

Şekil 4.50'de ise 0,005 M CdS/TiO_2nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonucu verilmiştir. Bu eğride lineer bölgedeki eğim $3{,}94x10^{10}F^{-2}/V$ olarak bulunmuş ve 4.3 denkleminde yerine konularak bu örneğin taşıyıcı yük yoğunluğu $N=5{,}96x10^{19}cm^{-3}$olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.50: 0,005 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları

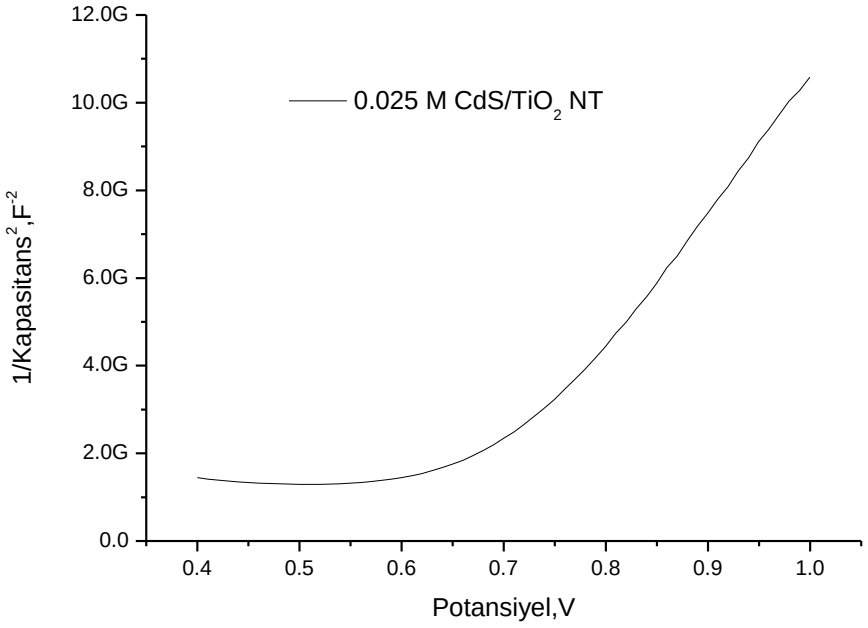
Şekil 4.51'de 0,01 M CdS katkılı titanyum dioksit nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.51: 0,01 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları

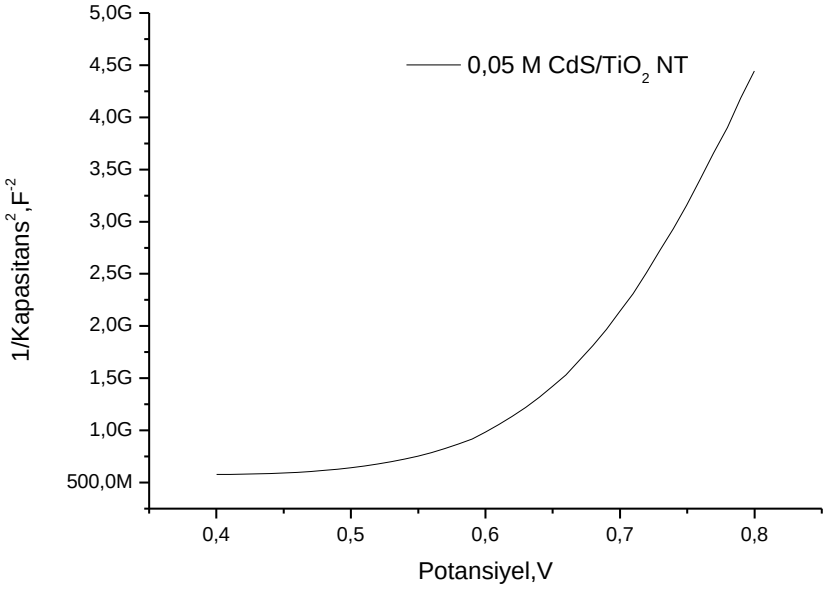
Şekil 4.51'de verilen grafikten lineer bölgedeki eğim $3{,}46x10^{10}F^{-2}/V$ olarak bulunmuş ve buna göre 4.3 denkleminden örneğin taşıyıcı yük yoğunluğu $N= 6{,}79x10^{19}cm^{-3}$olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.52'de 0,025 M CdS katkılı titanyum dioksit nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları verilmiştir. Verilen grafikte lineer bölgedeki eğim: $2{,}78x10^{10}F^{-2}/V$ olarak bulunmuş ve 4.3 denkleminden taşıyıcı yük yoğunluğu $N= 8{,}45x10^{19}cm^{-3}$olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.52: 0,025 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları

Şekil 4.53'te ise 0,05 M CdS katkılı titanyum dioksit nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları gösterilmiştir. Burada lineer bölgeden elde edilen eğim $1{,}915x10^{10}F^{-2}/V$ olup 4.3 denklemine göre gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra taşıyıcı yük yoğunluğu $N= 1{,}226x10^{20}cm^{-3}$olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.53:0,05 M CdS/TiO_2 nanotüp örneğine ait Mott-Schottky analiz sonuçları

Yapılan Mott-Schottky analiz sonuçlarına dayanarak saf TiO_2 nanotüp ve CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin sahip olduğu taşıyıcı yük yoğunluğu Tablo 4.8'de özetlenmiştir.

Tablo 4.8: Saf ve CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin hesaplanan taşıyıcı yük yoğunluğu

Nanotüp	**Taşıyıcı yük yoğunluğu**
Katkısız TiO_2 NT	$4{,}95 \times 10^{19}$ cm^{-3}
0,005 M CdS/ TiO_2 NT	$5{,}96 \times 10^{19}$ cm^{-3}
0,01 M CdS/ TiO_2 NT	$6{,}79 \times 10^{19}$ cm^{-3}
0,025 M CdS/ TiO_2 NT	$8{,}45 \times 10^{19}$ cm^{-3}
0,05 M CdS/ TiO_2 NT	$1{,}226 \times 10^{20}$ cm^{-3}

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında ilk aşamada anodik oksidasyon yöntemine göre titanyum dioksit nanotüpler sentezlenmiştir. Düzgün bir yapıda nanotüp dizini ve sağlam nanotüp tabakası için anodizasyon süresi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla nanotüpler 1,3,5 ve 7 saat süren anodizasyon sürelerine göre sentezlenmiştir. Bu deneyler sonucunda SEM fotoğraflarından ve nanotüpler üzerine yapılan fotoelektrokimyasal aktivite testlerinden de görüleceği gibi en düzgün yapılı ve fotoelektrokimyasal özelikleri en iyi olan 7 saat anodizasyon işlemi sonrasında üretilen nanotüpler olmuştur. Bu aşamadan sonra üretilen nanotüpler için anodizasyon işlemi 7 saat olarak belirlenmiştir. 1 saat ve 7 saat anodizasyon boyunca sentezlenen örneklere SEM analizi yapılmıştır. Daha sonra sentezlenen bu nanotüpler üzerine farklı metal-sülfür bileşikleri katkılandırılması yapılmıştır. Katkılandırma işlemi SILAR yöntemine göre gerçekleştirilmiş ve ilk etapta nanotüpler üzerinde ZnS, NiS ve CdS katkıları oluşturulmuştur. Katkılandırılmamış titanyum dioksit nanotüplerle karşılaştırıldığında doğrusal taramalı voltametri ile belirlenen üretilen akım yoğunluklarında artış görülmüştür. En yüksek akım üretimini gösteren CdS katkısı farklı konsantrasyonlarda çalışılmış üretilen nanotüpler için ilgili karakterizasyon testleri yapılmış ve fotoelektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Ti folyo farklı anodizasyon sürelerinde işlem görmüştür. Şekil 4.1'de farklı anodizasyon sürelerince sentezlenen Ti folyoların anodizasyon işlemi sonucu fotoğrafları görülmektedir. Görüldüğü gibi Ti folyoda renk değişimi farkedilmektedir. Ti folyodaki renk değişimi oksit tabakasının oluştuğunun bir göstergesidir. 1 saat anodizasyon sonucunda folyonunun tüm yüzeyinde nanotüpler oluşmamış sadece Şekil 4.1.a'da koyu mavi ile gösterilen kısımda SEM fotoğrafları doğrultusunda nanotüp yapısı görülmektedir. Çok ince ve hassas yapıda olan nanotüp tabasının bir kısmının yüzeyden koparak ayrıldığı görülmüştür. 4.1.c'de ise oksit tabakasının kalınlığına göre renk farklılığı olduğu bilinmekte ve burada sarı renkli bölgeler nanotüp bulunan alanları gösterirken parlak mavi olan kısımlarda yine kopmalar gerçekleşmiştir. Buna göre 1 ve 5 saat anodizasyon sonucunda çatlaklar gözlenmiş olmasına rağmen 3 saat anodizasyon sonucunda üretilen tüplerde sadece noktasal bir kırılma mevcuttur. Yedi saat anodizasyon sonucunda üretilen hiçbir tüpte bu gibi kırılmalar gerçekleşmemiştir ve

anodizasyon sonucu SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi folyonun elektrolit içerisindeki yüzeyin tamamında nanotüp yapısı belirlenmiştir.

Şekil 4.2'de 1 saat anodizasyon işlemi sonucu sentezlenmiş TiO_2 nanotüp örneğini SEM fotoğrafı görülmektedir. 12000 büyütmenin yapıldığı SEM analizidenden de görüldüğü gibi nanotüp oluşumu gözlenmiş ve oldukça homojen bir şekilde nanotüplerin dağılımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.3.a'da ise aynı örnek üzerinde yapılan 50000 büyütmedeki SEM fotoğrafı görülmektedir. 1 saat anodiasyon işlemi yapılarak sentezlenen bu örnekte nanotüplerin oluşumunun tam olarak tamamlanmadığı görülmektedir. Nanotüp duvarlarının şekli belirgin hatlara sahip değil ve diğer nanotüplerden belirgin bir şekilde ayrılmamıştır. Şekil 4.3.b'de ise 200000 büyütmede aynı örneğe ait SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekilden nanotüplerin çaplarının 86 ile 120 nm arasında değiştiği görülmektedir. Nanotüplerin çapları arasında çok büyük farklar yoktur. Görüldüğü üzere tüp oluşumu bu süre içerisinde tam olarak tamamlanamamıştır. Şekil 4.4.a'da ise 7 saat anodizasyon işlemi sonucunda üretilmiş olan nanotüpler görülmektedir. 12000 büyütmede çekilmiş bu fotoğraf bize yüzeyin homojen yapısıyla ilgili bilgi vermektedir. Tüplerin yüzeyin her noktasında oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.4.b'de ise aynı örneğe ait 50000 büyütmedeki SEM fotoğrafı verilmiştir. Bu fotoğraftanda görüleceği gibi nanotüpler oldukça düzenli bir şekilde dizilmiş ve tüpler oluşumlarını tamamlamıştır. Nanotüplerin çevresinde ve içerisinde herhangi bir kirlilik görülmemektedir. Tüplerin çapları belirgin ve duvar kalınlıkları muntazamdır. Şekil 4.5'de ise 7 saat anodizasyon işlemi sonucunda sentezlenmiş örneğe ait 200000 büyütmedeki SEM fotoğrafı görülmektedir. Tüp çağları 90-115 nm arasında değişmekte olup 1 saat anodizasyon süresi ile sentezlenen nanotüplerden çok farklı olmadığı görülmektedir. Tüp çapını kontrol etmede anahtar faktör anodizasyon voltajıdır (Macak, 2007). 1 saat süre ile yapılan anodizasyon işlemi ile 7 saat süreli yapılan anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel 20 V olup iki süre için aynı değerde olduğundan tüp çaplarında büyük farklılıkların olmadığı düşünülmektedir.

Şekil 4.6.a'da ise SILAR yöntemi ile 0,025 M CdS katkılanması yapılan TiO_2 nanotüplerin SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekil 4.6.a'dan da görüldüğü üzere CdS 30000 büyütmede ayırt edilemeyecek kadar küçük boyutlarda olduğu düşünülmektedir. Ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilen SILAR yöntemi sonucunda CdS partiküllerinin tüplerin girişinde topaklanmış şekilde üretilmesi engellenmiştir. CdS'nin varlığı Şekil 4.6.b'de gösterilen EDS analiz sonucu ile kanıtlanmıştır. EDS analizi Şekil

4.6.a'da gösterilen bölgede gerçekleştirilmiş olup Cd, S, Ti ve O elementlerinin varlığı belirlenmiştir. EDS analizlerinde azotun varlığının sebebi, CdS katkısından sonra kalsinasyon işlemi azot atmosferinde gerçekleştirilmesi olduğu düşünülebilir. EDS analizinden de görüldüğü üzere Cd ve S'nin atomca yüzdeleri 1'e çok yakındır. Şekil 4.7.a ve 4.7.b de ise aynı örneğe ait iki farklı bölgede meydana gelmiş CdS'lerin yığın halinde, tüplerin girişinde oluştukları görülmüştür. Bu istenmeyen bir durum olup tüp girişini kapattıkları ve CdS partiküllerinin ışığı absorplamak için tüplerin iç yüzeyinde ve diplerinde etkin bir dağılımı engellediğinden fotoelektrokimyasal aktivitesinde düşmeye sebep olmaktadır (Xie ve diğ., 2010).

Anodizasyon sonrası sentezlenen örneklere referans olarakŞekil 4.8'de saf titanyum folyoya ait XRD diyagramı görülmektedir. Şekil 4.9'da ise farklı sürelerde anodizasyon işlemi görmüş Ti folyoların XRD diyagramları görülmektedir.Literatürde JCPDS 21-1272 dosya numarasıyla gösterilen TiO_2'nin anataz fazı XRD pikleriyle, Şekil 4.9'da XRD diyagramı yer alan TiO_2 nanotüp pikleri örtüşmektedir. Görüldüğü üzere Ti folyodan farklı olarak 25,3^o ve 48,1^o'deki karakteristik TiO_2 anataz fazı görülmektedir. Ayrıca XRD verilerine bakıldığında 27,4^o'de rutil fazına ait küçük bir pik görülmektedir. Bütün örneklerde kalsinasyon sıcaklığı değişmediği için benzer pikler görülmektedir. Görüldüğü üzere tüm nanotüplerin pikleri keskin ve diktir. Bu durum, katalizörlerin kristalin bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Anodizasyon sonucu elde edilen nanotüpler genel olarak amorf yapıdadır. Hava ortamında yapılan ısıl işlemle elde edilen yapı yaklaşık 280^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda anataz, 450 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise anataz ve rutil fazı karışımına dönüştürülebilmektedir (Macak, 2007). 550 ^{o}C'den sonra rutil fazının şiddeti artmaktadır (Allam ve El-Sayed, 2010). Bu tez kapsamında üretilen nanotüpler hava ortamında 500 ^{o}C'de kalsine edildiğinden TiO_2 karakteristik pikleri daha çok anataz fazına aittir. Şekil 4.10,4.11 ve 4.12'de verilen katkılı TiO_2 nanotüplere ait piklerde katkı maddesine ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi sentez sırasında çok yüksek sıcaklıklara çıkılmaması, oldukça seyreltik çözeltilerle çalışılması ve katkı maddelerinin çok eser miktarda yüzeye tutunması olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.13'te verilen farklı konsantrasyondaCdS/TiO_2 nanotüp örneklerine ait XRD diyagramları verilmiştir. Burada da aynı durum geçerli CdS katkısına ait karakteristik herhangi bir pik görülmemektedir. Farklı anodizasyon sürelerinde sentezlenmiş titanyum dioksit nanotüpler vekatkılı titanyum dioksit nanotüplerin FWHM (full width

half maximum) değerleri peakfit programında düzenlenerek elde edilmiştir. Bu değerlerden Debye-Scherrer denklemi yardımıyla kristalit boyutu hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Tabloya bakıldığında her bir nanotüplerin kristalit boyutları arasında çok büyük farklar olmadığı ve 22 ie 28 nm arasında değişmekte olduğu görülmektedir.

Şekil 4.14'te 7 saat anodizasyon sonucu üretilen katkısız titanyum dioksit nanotüp örneğine ait ışık absorpsiyon özelliklerini gösteren eğri yer almaktadır. Bu analizden elde edilen DRS grafiklerinden bant boşluğu enerjisi de denklem 4.2'den yararlanılarak hesaplanmıştır (Hsieh ve diğ., 2009). Şekil 4.14'den görüldüğü gibi katkısız TiO_2 nanotüplerin nanotüp yapısından dolayı görünür alanda bir absorpsiyonu görülmesine rağmen katkılı örneklerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Daha çok ultraviyole bölgedeki ışığı absorpladığı görülmektedir. Denklem 4.2'den bant boşluğu enerjisi 3,2 eV olarak bulunmuştur. Şekil 4.15'de ise ZnS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine ait DRS sonucu görülmektedir. Görüldüğü üzere görünür bölgedeki ışık absorpsiyonunda katkısız TiO_2 nanotüp örneğine göre artış görülmektedir ve bant boşluğu enerjisi 2,7 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.16'da ise NiS ile katkılandırılmış titanyum dioksit örneğine ait DRS sonucu görülmektedir. Bu örnekte de saf nanotüplere göre görünür bölgedeki ışık absorplama özelliğinde artış görülmekle birlikte 500 nm'den sonra ışık absorpsiyonu yoktur. Bant boşluğu enerjisi 2,4 eV olarak bulunmuştur. Şekil 4.17'de en iyi aktivite özelliği gösteren CdS katkılı titanyum dioksit nanotüplere ait ışık absorpsiyon özelliği yer almaktadır. Görüldüğü üzere görünür bölgede ışık absorpsiyonu artmış ve dönüm noktasının görünür alana doğru kaymıştır. 4.2 denkleminden bant boşluğu enerjisinde azalma olduğu görülmüş ve 2,3 eV olarak bulunmuştur ve böylece görünür bölgedeki ışığa daha duyarlı hale gelmiştir. CdS katkılandırma işlemi sonucu nanotüplerin görünür alandaki ışık absorplama özelliğinde bir artış olduğu görülmüştür. Şekil 4.18'de farklı katkılar yapılan nanotüplerin ışık absorpsiyon üzellikleri bir arada gösterilmiştir. Görüldüğü üzere 350-500 nm arasında ışığı absorplama özelliği en iyi olan CdS/TiO_2 nanotüp örneğidir. Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21'de ise en iyi aktivite özelliği gösteren CdS katkılandırmasına ait farklı konsantrasyonlarda sentezlenen örneklerin ışık absorpsiyon özellikleri gösterilmiştir. En yüksek akım üreten 0,05 M katkılı CdS örneğinin en yüksek ışık absorpsiyon özelliği gösterdiği görülmekle beraber örneklerin ışık absorplama özellikleri arasında çok büyük farklar görülmemektedir. Tablo 4.4'de farklı konsantrasyonlarda sentezlenmiş

CdS/TiO_2 örneklerinin bant boşluğu enerjileri hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere 0,05 M CdS/TiO_2 en dar bant boşluğuna sahip örnek olmakla birlikte konsantrasyondaki değişimlerden bant boşluğunu belirleyici bir faktör olarak bahsedilemez. Katkı maddesi miktarındaki çok küçük yoğunluk farklı sebebi ilebu yöntem ile bant aralığı belirlenmesi için çok hassas ve belirleyici olmayabilir.

Anodik oksidasyon ile sentezlenen saf TiO_2 nanotüplerin ve katkılı TiO_2 nanotüplerin fotoelektrokimyasal özellikleri çeşitli voltametri teknikleri ile belirlenmiştir. Analizlerde bahsedilen voltaj değerleri Ag/AgCI referans elektrota göre belirtilmiştir.Şekil 4.22'de 1 saat süresinde anodizasyon yöntemi ile üretilen titanyum dioksit nanotüp örneğinin akım-voltaj eğrisi görülmektedir. Literatürde n-tipi yarı iletkenler için ışık altında oluşan akıma anodik akım denir ve pozitif yöndedir (Rajeshwar,2002). Burada sentezlenen örneğin akım yoğunluğu 80 $\mu A/cm^2$ olarak bulunmuştur. Anodik akım oluşumu -0,8 volt değerinde başlamıştır. Şekilde 0,4 volt değerinden sonra akım yoğunluğunda hızlı bir artış görülmektedir. Fakat bu noktadan sonra oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Burada akım-voltaj eğrisinin eğimindeki hızlı artış bunun bir göstergesidir çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Malzeme belirli bir voltaj değerinden sonra sadece ışık etkisiyle üretilen yükler sayesinde değil farklı yerlerden aldığı taşıyıcı yükleride üzerinden geçirip iletken hale geldiği düşünülmektedir. Ayrıca bu yargıya bir sonraki şekilde gösterilen belirli sürelerle ışığın kesilmesi ile oluşturulan akım yoğunluğu-voltaj eğrileri sayesinde varılmıştır. Şekil 4.23'dedoğrusal taramalı voltametri ışık ve karanlık altında gerçekleştirilmiş ve görüldüğü gibi akım değerinin karanlıkta sıfıra düşmüştür.Bu da bize elde edilen akımın ışık etkisiyle oluştuğunun bir göstergesidir. Buradan oluşan akımın tamamının örneğin fotokatalitik aktivitesinden kaynaklandığı ve yük transferinin çok hızlı olduğu sonucunu çıkarabiliriz (Banerjee ve diğ., 2008). 0,4 volt değerinden sonra ise ışık olmadığı durumda da belirli bir akım görülmüş ve bunun fotoakım olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple elde edilen en yüksek akım değerinin 1 saat anodizasyon sonucu elde edilmiş örnek için 80 µA olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.24'dedoğrusal taramalı voltametri tekniği ile akım yoğunluğu-voltaj eğrisi gösterilen 3 saat anodizasyon süresinde üretilen titanyum dioksit nanotüpler görülmektedir. Fotoakımın 0 volttan sonra başladığı görülmektedir. Burada örneğin

verdiği fotoakım yoğunluğu en yüksek 100 μA olduğu görülmektedir. Şekil 4.25'te ise aynı örneğin karanlık ve ışık altında davranışı incelenmiştir. Işık altında üretilen akım 0 volt değerinden itibaren başlamış ve karanlıkta aniden 0'a düştürüğü görülmüştür. Akım yoğunluğu 1 saat anodizasyon süresinde üretilen nanotüp örneğine karşılık artış görülmüştür. Bunun sebebi anodizasyon süresi arttıkça SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi nanotüplerin yapısal özelliklerinin iyileşmesi olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde 5 saat anodizasyon süresince üretilen örnek için Şekil 4.26'da gösterildiği gibi üretilen fotoakım yoğunluğunun 110 μA olduğu görülmüştür. Şekil 4.27'de görüldüğü gibifotoakım -0,8 volt değerinden sonra oluşmaya başlamış ve 0,4 volt değerinde dejenere olmuştur. Bu potansiyel değerinden sonra oluşan akım göz önüne alınmamıştır. Şekil 4.28'de ise 7 saat anodizasyon sonrasın üretilen TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğı-voltaj eğrisinde fotoakım değerinin 130 μA'e çıktığı görülmektedir. Şekil 4.29'da ise aynı örneğin karanlık ve ışık altında oluşturduğu akım yoğunluğu-voltaj eğrisi verilmiştir. Diğer örneklerde olduğu gibi belirli bir süre ışık kesildiğinde akım yoğunluğunun çok hızlı bir şekilde sıfıra düştüğü görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda anodizasyon süresine bağlı olarak nanotüplerin ürettikleri fotoakım değerlerinde artış görülmekle birlikte çok büyük değişimler gözlenmemiştir. Bu değerlerden anlaşıldığı üzere fotoelektrokimyasal aktivitesi daha yüksek olan 7 saat anodizasyon ile üretilmiş nanotüpler üzerinde katkılandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30'da 0,025 M $ZnCI_2$ ve Na_2S çözeltilerinden SILAR yöntemi ile sentezlenen ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir. Şekil 4.31'den de görüldüğü gibi anodik fotoakım 0 volt değerinden başlamış fakat malzeme de fotoakım dışında karanlıkta da gözlenen bir akım üretimi söz konusu olmuştur ve 0,9 volt değerinden sonra bu akımın daha çok arttığı için malzemeyi bozacak noktaya gelmiştir. Bu sebeple bu malzemenin ürettiği en yüksek fotoakım 0,7 volt değerindeki ışık altında üretilen akım ile karanlıkta üretilen akım değeriarasındaki fark alınmış ve 165 μA olarak kabul edilmiştir. Görüldüğü üzere ZnS katkılı TiO_2 nanotüpler kararlı bir yapıda olmadığı gibi fotoelektrokimyasal etkinliği bakımından da kayda değer bir artış göstermemiştir.

Şekil 4.31'de NiS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0,1 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. Şekil 4.32'de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere

fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiştir ve elde edilen en yüksek akım değerinin 160 μA olduğu görülmüştür. NiS katkılı nanotüplerin akım yoğunluğu katkısız nanotüplere göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir.

Şekil 4.33'de ise CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Doğrusal taramalı voltametri tekniği ile elde edilen akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüldüğü gibi diğer katkılar ile aynı konsantrasyonda hazırlanan CdS katkılı örneklerin akım yoğunluğunda μA mertebesinden mA mertebesine kadar bir artış söz konusudur. Taramalar -0,4-0,8 volt arasında gerçekleştirilmiş olup anodik akım artışı daha çok 0 volt değerinden sonra kaydedilmiştir. 0,5 volt değerinden sonra akım yoğunluğu-voltaj eğrisinin eğiminde artış gözlenmemiş ve üretilen akım sabit kalmıştır. Bu sebeple bu volt aralığında malzemede herhangi bir bozulmanın söz konusu olmadığı söylenebilir. Şekil 4.36'da ise 0,025 M CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğinin ışık altında ve belirli aralıklarla ışık kesildiğinde sergilediği davranış incelenmiştir. Görüldüğü gibi fotoakım oluşumu daha çok 0 volttan sonra başlamış ve 0,8 volt değerine kadar devam etmiştir. Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisindende görüldüğü gibi üretilen akım 0,5 volt değerinden sonra hemen hemen sabit kalmıştır ve 0,8 volt değerinde bu örneğin ürettiği en yüksek fotoakım değeri olan 3,1 mA değerine ulaştığı görülmüştür. CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğindeki akım artışının sebebi CdS nanopartiküllerinin bant aralığının dar olması sebebi ile görünür alanda daha iyi fotoaktivite göstermesidir. TiO_2 nanotüplerden daha dar bant aralığına sahip olan CdS gelen ışığı etkin bir şekilde absorplar ve iletkelik bandına uyarılan elektonları geri birleşmenin gerçekleşmesine olanak olmadan TiO_2'nin iletkenlik bandına transfer olur (Das, 2008). CdS/TiO_2 nanotüp örneklerinde çözelti olarak fotokorozyonu engelleyen Na_2S elektroliti kullanıldığından (Das, 2008)örnek fotokorozyona uğramamıştır. CdS katkılandırılmasının en iyi fotoelektrokimyasal aktivite göstermesi sebebi ile nanotüpler üzerine farklı konsantrasyonlarda yükleme yapılarak çalışma genişletilmiştir. Şekil 4.36'da 0,005 M CdS katkılı örneğe ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi Şekil 4.37'de ise karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere fotoakım oluşumu 0 volt değeriden sonra başlamış ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu 2,41 mAolarak ölçülmüştür. Şekil 4.38'de ise 0,01 M CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi gösterilmiştir. Şekil 4.39'da görülen karanlık ve ışık altındaki fotoakım özelliklerine bakıldığında üretilen en yüksek fotoakım değerinin 2,45 mA olduğu kaydedilmiştir. Yapılan çalışmadan görüldüğü üzere 0,025 M CdS katkılı

örneğe göre tüpler üzerindeki CdS'ün yoğunluğu azaldıkça görünür bölgedeki ışığı absorplayan taneciklerde azalmış olacağından 0,005 ve 0,01 M CdS katkılı örneklerin fotoakım yoğunlukları azalmıştır. Bir sonraki aşama olarak CdS daha derişik bir çözelti içerisnden yani 0,05 M başlangıç konsantrasyonundan yola çıkarak tüpler üzerinde sentezlenmiştir. Şekil 4.40 ve 4.41 0,05 M CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneğine ait sırası ile akım yoğunluğu-voltaj ve karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrileri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi fotoakım oluşumu 0 volt değerinden sonra başlamış ve 0,5 volt değerinden sonra artış göstermemiştir. Bu örneğin ürettiği fotoakım değeri 3.7 mA'e kadar çıkmıştır. Görüldüğü üzere en iyi fotoelektrokimyasal etkinliği CdS katkılı titanyum dioksit nantüpler göstermiş olup karanlık altındaki davranışlarından anlaşılacağı üzere 1 volt değerlerine kadar bozulma göstermemiştir. Nanotüpler üzerindeki CdS konsantrasyonu arttıkça fotoelektrokimyasal etkinliğin de arttığı görülmüştür.Katkılandırma konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen fotoakımlar Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Katkısız nanotüplerden en iyi fotoelektrokimyasal etkinliği gösteren 7 saat anodizasyon sonucu elde edilmiş örneğe ve katkılı TiO_2 nanotüp örneklerine dönüşümlü voltametri analizi yapılmıştır. Dönüşümlü voltameti analizi ile örneklerin fotoelektrokimyasal tersinirliği hakkında bilgi verir (Anuar ve diğ., 2007). Şekil 4.2'de 7 saat anodizasyon sonrası üretilmiş olan nanotüp örneğine ait dönüşümlü voltametri eğrisi gösterilmiştir. -0,8 volt başlangıç potansiyeli olarak belirlenmiş ve 0,9 volta kadar tarama yapıldıktan sonra taramalar başlangıç potansiyeline doğru düşürülmüştür. Görüldüğü üzere örnek yüzeyinde herhangi bir değişim veya bir bozulma gözlenmemiştir. Bu sebeple yüzeyin durağan ve fotokorozyana uğramamış olduğu düşünülebilir. Potansiyel uygulandıktan sonra akımı meydana getiren taşıyıcı yükler etki ortadan kaldırıldığında eski haline geri dönmüştür. Şekil 4.43'te 0,025 M ZnS/TiO_2 nanotüp örneğine ait dönüşümlü voltametri analiz sonuçları gösterilmiştir. -0,8 volt başlangıç potansiyelinden 1 volt bitiş potansiyeline kadar tarama gerçekleştirilmiş ve buradan sonra potansiyel 1 volt değerinden -0,8 volt değerine düşürülmüştür. Görüldüğü gibi uygulanan potansiyelin başlangıç potansiyeline doğru taraması yapılırken akım yoğunluğu hemen hemen aynı şekilde azalmıştır. Şekil 4.44'de NiS/TiO_2 nanotüp örneğine ait dönüşümlü voltametri sonuçlarından anlaşılacağı üzere akım üzerinde çok az bir değişme meydana geldiğinden her iki örnekte de elektrokimyasal tersinirlik mevcuttur. Aynı şekilde farklı konsantrasyonlara ait CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerine ait eğriler 0,005 M, 0,01 M 0,025 M, 0,05 M

konsantrasyona sahip olmak üzere sırası ile Şekil 4.45, 4.46, 4.47 ve 4.48'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü üzere fotoelektrokimyasal tersinirlikten bahsetmek mümkündür. Belirli bir değere çıkarılan potansiyel düşürüldüğünde akım yoğunluğu da simetrik olarak azalmaktadır.

Mott-Shottky analizi 7 saat anodizasyon sonrası üretilmiş TiO_2 nanotüp örneğine ve en iyi fotoelektrokimyasal etkinliğe sahip CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerine yapılmıştır. Mott-Schottky analizi ile 1/kapasitans^2 ile uygulanan potansiyel arasında çizilen eğrinin lineer bölgedeki eğiminden (4.3) denklemine göre taşıyıcı yük yoğunluğu hesaplanmıştır. Mott-Schottky analizinde n-tipi yarı iletkenlerde eğim artan bir davranış gösterirken p-tipi yarı iletkenlerde azalır (Bott, 1998). TiO_2 nanotüp ve CdS/TiO_2 nanotüp örnekleri n-tipi yarı iletken olduğundan elde edilen eğriler literatürle aynı doğrultudadır (Bott, 1998). Tablo 4.8'de Mott-Schottky eğrilerinden elde edilen taşıyıcı yük yoğunluğu karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Katkısız TiO_2 nanotüp örneğinin taşıyıcı yük yoğunluğu $4{,}95x10^{19}$ cm^{-3} olarak bulunurken sırası ile 0,005M, 0,01 M, 0,025M ve 0,05 M CdS katkılı TiO_2 nanotüp örneklerinin taşıyıcı yük yoğunlukları $5{,}96x10^{19}$ cm^{-3} , $6{,}79x10^{19}$ cm^{-3}, $8{,}45x10^{19}$ cm^{-3} ve $1{,}226x10^{20}$ cm^{-3} olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere fotoelektokimyasal etkinlik ile aynı doğrultuda bir artış olmasına rağmen çok büyük bir farklılanma gerçekleşmemiştir. Bunun sebebinin TiO_2 nanotüplere göre çok az miktarda var olan CdS'ün katkılı nanotüp örneklerinin taşıyıcı yük yoğunluklarında çok büyük bir artış meydana getirmemesine rağmen görünür alanda daha etkin davranış göstermesi olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

ALLAM, N.K.,2009, *An Investigation Into The Doping and Crystaliınity of Anodically Fabricated TiO_2 Nanotube Arrays: Towards An Effıcıent Materıal For Solar Energy Applicatıons,* Doctor of Philosophy, The Pennsylvania State University.

ALLAM N.K., EL-SAYED, M.A., 2010, Photoelectrochemical Water Oxidation Characteristics of Anodically Fabricated TiO_2 Nanotube Arrays: Structural and Optical Properties, *Journal of Physical Chemistry*, 114, 12024-12029.

ANUAR, K., TAN, W.T., ATAN, M.S., DZULKEFLY, K., HO, S.M., JELAS, H.MD., SARAVANAN, N., 2007, Cyclic Voltammetry Study of Copper Tin Sulfide Compounds, *The Pacific Journal of Science and Technology*, 8(2), 252-260.

BAK, T., NOWOTNY, J., REKAS, M., SORRELL, C.C., 2002, Photoelectrochemical Hydrogen Generation From Water UsingSolar Energy. Materials-related aspects,*International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 991-1022.

BANERJEE, S., MOHAPATRA, S.K., DAS, P.P., MİSRA, M., 2008, Synthesis of Coupled Semiconductor by Filling 1D TiO_2 Nanotubeswith CdS, *Chemistry of Materials*, 20, 6784-6791.

BAVYKİN, D.V., PARMON, V.N., LAPKİNA, A.A., WALSH, F.C., 2004, The Effect of Hydrothermal Conditions On The Mesoporous Structure of TiO_2 Nanotubes, *Journal ofMaterials Chemistry*, 14, 3370-3377.

BOTT, A.W., 1998, Electrochemistry of Semiconductors, *Current Separations*, 17(3), 87-91.

CAİ, O., PAULOSE, M., VARGHESE, O.K., GRİMES, C.A., 2005, The Effect Of Electrolyte Composition On The Fabrication Of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Journal of Materials Research*, 20 (1), 230-236.

CHANG, Y., 2004, *Supported TiO_2 Photocatalysts Synthesis and Some Applications to Water Purification*, Master of Science, University of Calgary, Department of Chemistry.

CHATMAN, S.M.E., 2009, *Electronic Properties of Electrodeposited Semiconductor Junctions*, Master of Science, Memorial University of Newfoundland

CHEN, X., MAO, S.S., 2007, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews*,107, 2891-2959.

ÇOLAK, Z., 2008, *Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen Titanyum OksitNanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü.

DAS, P.P., 2008, *Enhancement of Photoactivity by Synthesizing Nanotube-Nanoparticle Composites of $TiO_2$and CdS for Generation of Hydrogen via Splitting of Water*, Master of Science,University of Nevada.

DİEBOLD, U., 2003, Surface Science of Titanium Dioxide, *Surface Science Report*, 48, 53-229.

FUJİSHİMA, A., HONDA, K., 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37–8.

GONG, D., GRİMES, C.A., VARGHESE, O.K., WENCHONG HU, SİNGH, R.S., CHEN, Z., DİCKEY, E.C., 2001, Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared byAnodic Oxidation, *Journal of Materials Research*,16 (12), 3331-3334.

HAFİZAH, N., SOPYAN, L., 2009, Nanosized TiO_2 Photocatalyst Powder via Sol-GelMethod: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties, *International Journal of Photoenergy*, 2009, 1-8.

HSİEH, C.T., FAN, W.S., CHEN, W.Y., LİN J.Y., 2009, Adsorption and Visible-light-Derived Photocatalytic Kinetics of Organic Dye on Co-doped Titania Nanotubes Prepared by Hydrothermal Synthesis, *Separation and Purification Technology*, 67, 312-318.

KAR, A., 2009, *Engineering Titanium Dioxide Films On Different Substrates For Biomedical Applications*,Doctor of Philosophy, University of Nevada.

KAYIR, Y.Z., BAÇÇIL, E.G., 2010, Nanoteknoloji nedir?,*15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*

LEE, J.S., 2005, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light With Particulate Semiconductor Catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, 9 (4), 217-227.

Lİ, H., ZHU, B., FENG, Y., WANG, S., ZHANG, S., HUANG, W., 2007, Preparation of TiO_2/ZnS Core/sheath Heterostructure Nanotubes Via a Wet Chemical Method and Their Photocatalytic Activity, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 92 (2), 239-246.

LİXİA, Y., SHENGLİAN, L., QİNGYUN, C., SHOUZHUO, Y., 2010, A Review on TiO_2Nanotube Arrays: Fabrication, Properties,and Sensing Applications, *Chinese Science Bulletin*, 55, 331-338.

LOPES, T., ANDRADE, L., RİBEİRO, H.A., MENDES, A., 2010, Characterization of Photoelectrochemical Cells for Water Splitting by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-8.

MACAK,J.M., TSUCHİYA, H., GHİCOV, A., YASUDA, K., HAHN, R., BAUER, S., SCHMUK, P., 2007, TiO_2 Nanotubes: Self-organized Electrochemical Formation, Properties and Applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 3-18.

MAHAJAN, V.K., 2008, *Ordered Titanium Dioxide Nanotubular Arrays: Synthesis, Characterization and Photoelectrochemical Behavior*,Doctor of Philosophy in Metallurgical Engineering, University of Nevada.

MAHAJAN, V.K., MOHAPATRA, S.K., MİSRA, M., 2008, Stability of TiO_2Nanotube Arrays in Photoelectrochemical Studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 53 69 – 5374

MİCKOVA, I., 2009, Photoelectrochemıcal Investıgatıons of Thermally Formed Films on Titanium Surfaces, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 28 (2), 181-188.

MOR, G. K., VARGHESE, O. K., PAULOSE, M., SHANKAR, K., GRİMES, C. A., 2006, A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO_2Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties,and Solar Energy Applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2011–2075.

Nİ, M., LEUNG, M.K.H., LEUNG D.Y.C., SUMATHY, K., 2007, A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-splitting Using TiO_2 for Hydrogen Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401–425.

PANDAY, A., 2010,*Photoelectrochemical Behavior of Nanostructured Titanium Dioxide in the Presence of Coherent Light, for Solar Hydrogen Generation*,Master of science inmaterial science and engineering, University of Nevada.

PAULOSE, M., SHANKAR, K., YORİYA, S., PRAKASAM, H.E., VARGHESE, O.K., MOR, G.K., LATEMPA, T.A., FİTZGERALD, A., GRİMES C.A., 2006, Anodic Growth of Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays to 134 μm in Length, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16179-16184.

PRATSİNİS, S.E., 1998, Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders,*Progress in Energy and Combustion Science*, 24, 197-219.

RANGARAJU, R.R., 2009, *Synthesis And Characterization Of Transition Metal Oxide Nanotubes For Photoelectrochemical Hydrogen Generation*, Master of science in materials engineering, University of Nevada.

RAJESHWAR, K., 2002, *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*, Encyclopedia of Electrochemistry, Willey-VCH., 3-53.

RİCHTER, C.P., 2008, *Titania Nanotubes for Solar Energy and Catalysis*,Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Northeastern University.

SAYILKAN, F., 2007, *Nano-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi*, Doktora, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

SCHİNDLER, K.M., KUNST, M., 1990, Charge-Carrier Dynamics in TiO_2, Powders,*The Journal of Physical Chemistry*, 94 (21), 8222-8226.

SO, W.W, KİM, K.J., MOON, S.J., 2004, Photo-Production of Hydrogen Over the CdS–TiO2 Nano-Composite Particulate Films Treated With $TiCl_4$, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 229 – 234.

STROBEL, R., BAIKER, A., PRATSINIS, S.E., 2006, Aerosol Flame Synthesis of Catalysts, *The Society of Powder Technology*, 17 (5), 457-480.

ŞAHİN, F., 2009, *Nano TiO_2 Sentezi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

WANG, C.C,YİNG, J.Y., 1999, Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals, *Chemistry of Materials,*11, 3113-3120.

XİE, Y., ALİ, G., YOO, S.H., CHO, S.O., 2010, Sonication-Assisted Synthesis of CdS Quantum-Dot-Sensitized TiO_2 NanotubeArrays with Enhanced Photoelectrochemicaland Photocatalytic Activity, *Applied Materials and Interfaces,* 2 (10) 2914-2914.

XU, S., NG, J., ZHANG, X., BAİ, H., SUN, D.D., 2010, Fabrication and Comparison of Highly Efficient Cu Incorporated TiO_2 Photocatalyst for Hydrogen Generation From Water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5354-5261.

XUA, J., YANHUİ AO, Y.,CHENA, M., FUC, D., 2009, Photoelectrochemical Property and Photocatalytic Activity of N-doped TiO_2 Nanotube Arrays, *Applied Surface Science*, 256, 4397-4401.

ZHANG, W.Z., ZHANG, T. YIN, W., CAO G., 2007, Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO_2 ThinFilm, *Chınese Journal of Chemical Physics*, 20 (1), 95-98.

ZHAO, J., WANG, X., CHEN, R., Lİ, L., 2005, Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Solid State Communications*, 134, 705-710.

ZHU, J., ZACH, M., 2009, Nanostructured Materials For Photocatalytic Hydrogen Production,*Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 260-269.

ÖZGEÇMİŞ

2 Mart 1986'da Tokat/Niksar'da doğdum. İlköğretim eğitimimi Gültepe İlköğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra 2000 yılında başlayan lise eğitimimi Orhan Cemal Fersoy Lisesi'nde tamamladım. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandım. 2009 yılında lisans eğitimimi tamamladıktan sonra 2010 yılında Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programında yüksek lisans eğitimime başladım.