

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANATAZ FAZININ TİTANYUM DİSKLER ÜZERİNDE
HİDROTERMAL İŞLEMLE BÜYÜTÜLMESİ

MEHMET YENAL YALÇINKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANATAZ FAZININ TİTANYUM DİSKLER
ÜZERİNDE HİDROTERMAL İŞLEMLE
BÜYÜTÜLMESİ

MEHMET YENAL YALÇINKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**GROWING ANATASE PHASE ON TITANIUM
DISKS BY HYDROTHERMAL PROCESS**

MEHMET YENAL YALÇINKAYA
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK

GEBZE
2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/01/2018 tarih ve 2018/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/05/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan MEHMET YENAL YALÇINKAYA'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK

ÜYE

: PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

ÜYE

: PROF. DR. HALİL İBRAHİM BAKAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

TiO₂'nin anataz fazı geniş band aralığına (3,2 eV) sahip yarı-iletken bir malzeme olup, fotokatalizör olarak suda çözünmüş halde bulunan kirletici moleküllerin parçalanarak giderilmesinde ve solar hücrelerde sıkça kullanılmaktadır. Genellikle mikron altı veya nanometre boyutlarında toz halinde sentezlenerek kullanılan anataz-TiO₂, yüksek fotokatalitik aktiviteler göstermektedir. Toz formuna alternatif olarak, TiO₂'nin kendi kendini desteklen bir yapı veya bir altlık üzerine kaplama şeklinde üretilmesi yollarına da başvurulmuştur. Bu çalışmada, titanyum metali altlık olarak kullanılmış ve üzerinde anataz kristalleri büyütme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, titanyum altlıklar dörtgen ya da nanokemer olarak büyütülecek anataz kristallerinin tipine göre uygun kimyasal işlemlere maruz bırakılmıştır. Numunelerin her aşamadaki karakterizasyonları XRD ve SEM gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anataz, fotokataliz, band yapısı, nanokemer.

SUMMARY

Anatase phase of TiO_2 is a wide gap (3,2 eV) semiconductor and frequently used as an active material in the process of cleaning the pollutants dissolved in water and in solar cells. Anatase TiO_2 is usually synthesised as sub-micron or nano scaled powders which exhibit high photocatalytic activity. As an alternative to the powder form, a couple of ways have been considered in immobilization of TiO_2 synthesis process such as producing self supporting TiO_2 structures or coating TiO_2 on a substrate. In this study, titanium metal has been used as a substrate and anatase crystals have been grown. For this purpose, titanium substrates have been exposed to chemicals treatments according to the type of the anatase crystals which are going to be grown on the titanium substrates. Characterisations of the specimens on every step have been carried out by techniques such as XRD and SEM.

Key Words: Anatase, photocatalysis, band structure, nanobelts.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana bilgi ve tecrübesiyle destek olan Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK'e,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana yol gösteren, tecrübesini bana aktaran Dr. Mehmet KONYAR'a,

Benden yardımlarını esirgemeyen ofis ve laboratuvar arkadaşlarım ve Tuba YILDIZ, Anıl BOZDOĞAN, M. Ünsal ÜNVER, M. Gürkan ÖZYAZICI, Kadir KOÇAK, Merve TEBER, Hüseyin A. SARI, M. Yunus KAYA, Ayşe BERKSOY YAVUZ ve Gökhan GÜNAY'a,

Deneyisel çalışmalarımda bana mümkün olduğunca yardım eden Adem ŞEN ve Ahmet NAZIM'a,

Hayat tecrübeleri ve felsefeleriyle bana akıl hocalığı yapan Aydoğan BİLGİN ve Muzaffer ZEREN'e,

Benden desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK	2
2.1. Titanyum Dioksit ve Kullanım Alanları	2
2.2. Titanyum Dioksit Nanoyapılar	7
2.2.1. 1D TiO ₂ Nanoyapısının Büyüme Mekanizmaları	8
2.2.1.1. Yönlendirilmiş Bağlanma (Yüzey Aktif Maddesiz)	9
2.2.2. 1D TiO ₂ Nanomalzeme Sentezi ve Uygulamaları	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	19
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Enstrümanlar	19
3.2. Numunelerin Hazırlanması	19
4. SONUÇLAR VE İRDELEME	23
4.1. Titanyum Diskler	23
4.2. Kaplanmış Titanyum Disklerin Analizleri	24
4.2.1. 1. Grup Numunelerine Yapılan İşlemlerin Analizleri	24
4.2.2. 2. Grup Numunelerine Yapılan İşlemlerin Analizleri	30
5. DEĞERLENDİRME VE TAVSİYELER	33
KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°	: Derece
°C	: Celcius Derece
%	: Yüzde
C ₀	: Başlangıç Konsantrasyonu
CO ₂	: Karbondioksit
C _t	: Son Konsantrasyon
e ⁻	: Elektron
H	: Hidrojen
h ⁺	: Boşluk
H ⁺	: Hidrojen İyonu
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
HOO ⁻	: Hidroperoksil İyonu
HOO•	: Hidroperoksil Radikali
O ₂	: Oksijen Molekülü
O ₂ ^{-•}	: Süper Oksijen
OH ⁻	: Hidroksil İyonu
R'•	: Radikal Kirletici Molekül
R ⁺ •	: Yan Ürün

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: TiO ₂ fazlarının kristal yapıları: a) anataz, b) rutil, c) brokit.	4
2.2: (001) ve (001) kristal yüzeyleri tarafından tepesi kesilmiş anataz tetragonal {101} bipramit.	9
2.3: a) Ostwald kabalaşmasından ve tek yönlü kümelenmeden farklı olan yönlenmiş kümelenmeyi gösteren şematik model (1. Ostwald kabalaşması, 2. Yönsüz kümelenme, 3. Yönlenmiş kümelenme). b) Yönlenmiş bağlanma mekanizması tarafından oluşan bir kristal dimerinin TEM görüntüsü.	10
2.4: Hidro/solvotermal yöntemle sentezlenen 1D TiO ₂ nanoyapısı. a) FTO altlıklar üzerindeki TiO ₂ nanoçubukların kesit görünümü. b) Bambu şekilli Ag-katkılı TiO ₂ nanotellerin TEM görüntüsü.	13
2.5: a) Na ₂ Ti ₃ O ₇ , H ₂ Ti ₃ O ₇ ve TiO ₂ nanokemerlerin SEM görüntüleri. b) TiO ₂ nanokemerlerin oluşum mekanizmasının gösterimi. [TiO ₆] oktahedrali bir Ti atomu ve altı O atomundan oluşur, Ti atomu merkezdeyken altı O atomu oktahedralin köşelerindedir.	15
2.6: Farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal ortamda sentezlenen nanotellerin HRTEM görüntüleri.	16
2.7: Dallanmış TiO ₂ 'nin morfolojileri.	17
2.8: a) Rodamin B'nin farkı sıcaklıklarda kalsine edilmiş TiO ₂ nanolevhalarla bozunması. b) Farklı numunelerin PL spektrumları. c) PL yoğunluğunun 5 x 10 ⁻⁴ M tereftalik asit içerisinde 45 dakika UV ışması altında kaldıktan sonraki farklı numunelere bağlılığı. d) 550 °C'de kalsine edilmiş TiO ₂ nanotel, P25 ve TNT'nin RB'yi bozma eğrileri.	18
3.1: Titanyum disklerin kaplama öncesi ve sonrası görünümü.	19
3.2: Ti disk ile tepkimeye giren 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl çözeltisinin görüntüsü.	20
3.3: Titanyum disklere yapılan ön işlemler.	21
3.4: Ön işlem görmüş Ti disk numunelerin yüzeyinde anataz oluşturma: a) Hidrotermal ve b) Asit banyosu ortamında.	22
4.1: Başlangıçta kullanılan saf titanyum disklerin XRD analizi.	23

4.2:	a) Başlangıçta kullanılan saf titanyum diskin EDX analizinin yapıldığı alanının SEM görüntüsü. b) Başlangıçta kullanılan saf titanyum diskin EDX analiz sonucu.	23
4.3:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin XRD analizi.	24
4.4:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 15 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü.	25
4.5:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 30 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü.	25
4.6:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü.	26
4.7:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 120 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü.	27
4.8:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH ₃ ile hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin XRD analizi.	28
4.9:	10 ml 9 M H ₂ O ₂ / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH ₃ içerisinde 200 °C'de 24 saat hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin SEM görüntüsü.	29
4.10:	10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'de tavlanan titanyum diskin XRD analizi.	30
4.11:	10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'ye yavaş çıkılarak 400 °C'de tavlanan titanyum diskin XRD analizi.	30
4.12:	10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'de tavlanan titanyum diskin SEM görüntüsü.	31

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Anataz ve rutil TiO ₂ 'nin fiziksel ve yapısal özellikleri.	3
2.2: Yaygın oksidantların standart elektrokimyasal indirgenme potansiyelleri.	3

1. GİRİŞ VE AMAÇ

TiO₂'nin anataz fazı geniş band aralığına (3.2 eV) sahip yarı-iletken bir malzeme olup, fotokatalizör olarak suda çözünmüş halde bulunan kirletici moleküllerin parçalanarak giderilmesinde sıkça kullanılmaktadır. Genellikle mikron altı veya nanometre boyutlarında toz halinde sentezlenerek kullanılan anataz-TiO₂, yüksek fotokatalitik aktiviteler göstermektedir. Toz formuna alternatif olarak, TiO₂'nin kendi kendini desteklen bir yapı veya bir altlık üzerine kaplama şeklinde üretilmesi yollarına da başvurulmuştur.

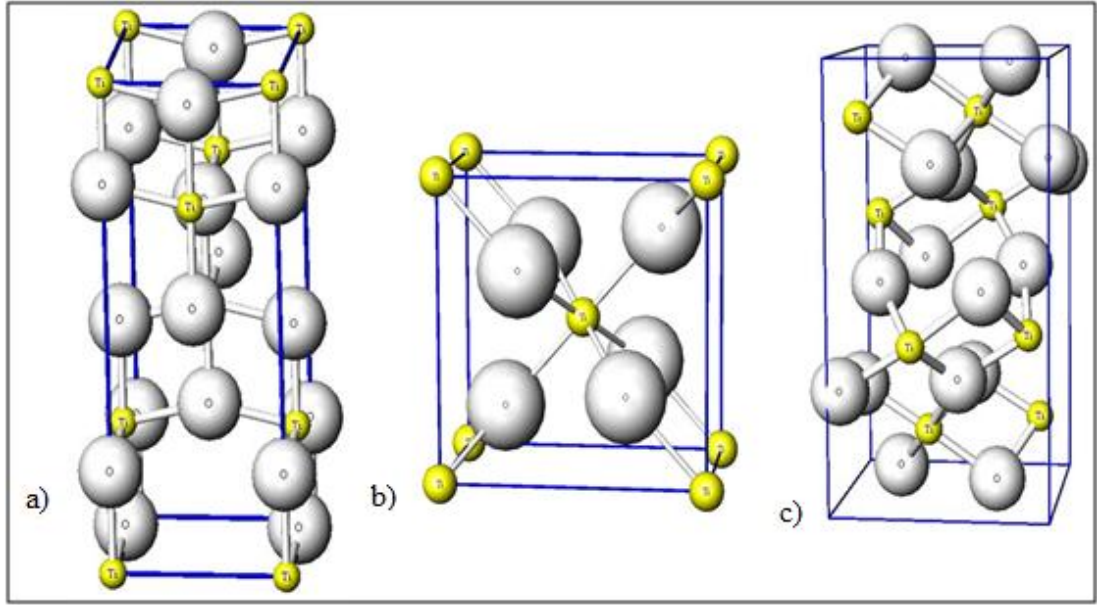
Birçok iyi özelliğe bir arada sahip olmasından dolayı, TiO₂'nin çeşitli yüzeylere kaplanması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en yaygın olanları, püskürtme ve sol-jel yöntemleridir ve bu yöntemlerde genellikle altlık malzeme olarak cam, FTO (flourine doped tin oxide) ya da ITO (indium tin oxide) kullanılmaktadır. Bu yöntemler güvenilir olsalar da kullanılacak ekipman ya da çalışılması gereken ortamdan dolayı yüksek maliyet gibi çeşitli sorunları barındırmaktadır [1], [2]. Ayrıca, FTO ve ITO'nun yüksek maliyetleri de bu malzemeleri içeren prosesleri zorlaştırmaktadır.

Bu çalışmada, saf titanyum metal altlıklar üzerinde yüzey alanı yüksek anataz-TiO₂ nanoyapılarının büyütülmesi ve bu yapıların incelenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK

2.1. Titanyum Dioksit ve Kullanım Alanları

Titanyum dioksit üç farklı polimorf olarak bulunur; anataz, rutil ve brokit [3]. TiO_2 'nin birincil kaynağı ve en stabil formu rutildir. Bu polimorfların üçü de laboratuvar ortamında kolaylıkla sentezlenebilirler, fakat yarı kararlı anataz ve brokit yaklaşık 600 °C'yi aşan sıcaklıklardaki ısı işlem ile termodinamik olarak stabil olan rutile dönüşür [4]. Üç formun tümünde, titanyum (Ti^{+4}) katyonları altı oksijen (O^{2-}) anyonu ile koordine olarak TiO_6 oktahedralarını oluşturmuştur [5]. Anatazda (0 0 1) düzlemlerini oluşturan köşeleri paylaşan oktahedralar ile tetragonal bir yapı meydana gelmiştir (Şekil 2.1 a)). Rutilde oktahedralar, tetragonal bir yapı vermek için (0 0 1) düzlemlerinde kenarları paylaşırlar (Şekil 2.1 b)) ve brokitte ortorombik bir yapı için hem kenarlar hem de köşeler paylaşılmıştır (Şekil 2.1 c)) [4], [6]-[9]. Titanyum dioksit, oksijen eksikliğine bağlı olarak tipik bir n-tipi yarı iletkenidir [10]. Band aralığı anataz için 3,2 eV, rutil için 3,0 eV ve brokit için yaklaşık 3,2 eV'tur [11]-[13]. Anataz ve rutil ana polimorflardır ve önemli özellikleri Tablo 1'de özetlenmiştir [14], [6], [15]. TiO_2 , yüksek foto-aktivitesine, düşük maliyetine, düşük toksikliği ve iyi kimyasal ve termal kararlılığından dolayı en çok araştırılan fotokatalizördür [14], [16], [17]. Son elli yılda titanyum dioksit adına birçok büyük buluşa imza atılmıştır. İlk büyük ilerleme 1972'de Fujishima ve Honda'nın bir TiO_2 anodunu ve bir Pt karşıt elektrodunu kullanarak suyu fotoelektrokimyasal olarak ayırmalarını rapor etmeleriyle elde edilmiştir [18]. Titanyum dioksitin fotokatalizdeki ilk kullanımı ise 1977'de Frank ve Bard'ın sudaki siyanürü (CN^-) oksitleyerek iyileştirmelerini rapor etmeleriyle olmuştur. Bu durum, maliyetsiz solar enerjinin kullanımı vasıtasıyla suyun ve havanın temizlenmesinde büyük bir potansiyele sebebiyet verdiğinden dolayı bu alandaki araştırmalarda büyük bir artışa sebep olmuştur [14], [15], [19]. Diğer büyük buluşlar ise Wang ve arkadaşlarının 1997'de TiO_2 yüzeylerinin foto-uyarılmış TiO_2 yüzeylerinin çok iyi hidrofilik özelliklerine bağlı olarak mükemmel buğulanma karşıtı ve kendini temizleme kabiliyetlerinin olduğunu rapor etmesi [20] ve Grätzel ve O'Regan'ın verimli boya hassaslaştırılmış solar hücrelerde (dye sensitized solar cell -DSSC-) nano titanyum oksit kullanımı raporlamalarıdır [21].



Şekil 2.1: TiO_2 yapıları: a) anataz, b) rutil, c) brokit, Sarı: Titanyum, Beyaz: Oksijen.

Tablo 2.1: Anataz ve rutil TiO_2 'nin fiziksel ve yapısal özellikleri.

Özellik	Anataz	Rutil
Işık absorpsiyonu (nm)	<390	<415
Mohr sertliği	5,5	6,5-7,0
Refraktif indeks	2,55	2,75
Dielektrik sabiti	31	114
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Kafes sabitleri (Å)	$a = 3,78$ $c = 9,52$	$a = 4,59$ $c = 2,96$
Yoğunluk (g/cm^3)	3,79	4,13
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1,94 (4) 1,97 (2)	1,95 (4) 1,98 (2)

Fotokataliz, genel olarak ışıkla etkileşime giren bir yarı iletkenin, bir kirleticinin fotokatalitik dönüşümüne sebep olan reaktif oksidize edici türleri (Reactive Oxidizing Species, ROS) üretmesi prosesi olarak tanımlanmaktadır. Fotokatalitik reaksiyon sırasında reaktif oksidize edici türlerin elde edilmesi için en az iki olayın aynı zamanda olması gerekmektedir. Tipik olarak, ilki foton etkisiyle oluşmuş boşlukların yüzeye tutunmuş H_2O 'yu oksitlemesi, ikincisi ise; bir elektron alıcısının foton etkisiyle oluşmuş elektronlar tarafından indirgenmesidir. Bu

reaksiyonlar, sırasıyla bir hidroksil radikalının ($\bullet\text{OH}$) ve süperoksit anyonun (O_2^-) oluşmasına sebep olmaktadır [23]. Tablo 2.2’de suda çözünmüş kirleticilerin gideriminde kullanılan oksitleyici moleküller ve bunlara ait temel reaksiyonlar ve elektrokimyasal özellikleri verilmiştir.

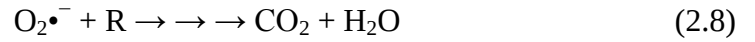
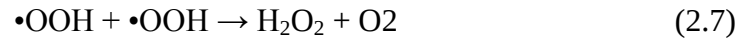
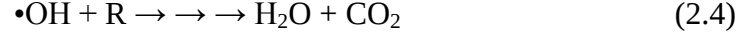
Tablo 2.2: Yaygın okstitleyici ajanların standart elektrokimyasal indirgenme potansiyelleri.

Oksitleyici Ajan	Yarım-hücre reaksiyonu	Oksidasyon potansiyeli (V)
$\bullet\text{OH}$ (Hidroksil radikali)	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
O_3 (Ozon)	$\text{O}_3 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,07
H_2O_2 (Hidrojen peroksit)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
HClO (Hipokloröz asit)	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,49
Cl^- (Klor)	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,36

TiO_2 gibi bir fotokatalizör malzemenin çalışma prensibi literatürde iyi açıklanmıştır. Fotokatalizde, yarı iletkenin band aralığından daha yüksek enerjili ışık valens bandındaki elektronu uyarak iletim bandına geçmesine sebep olur. Band aralığı 3,2 eV olan anatazın kullanıldığı durumda ise UV ışığı ($\leq 387 \text{ nm}$) gereklidir. Bir fotonun bir elektronu iletim bandına uyarması (e_{CB}^-) valans bandında pozitif bir boşluk bırakır (h_{VB}^+) (Eşitlik 2.1).



Yük taşıyıcıları TiO_2 kafesindeki Ti^{3+} ve O^- kusurlarında hapsolabilir ya da tekrar bir araya gelerek enerji yayabilirler (Eşitlik 2.2) [24]. Alternatif olarak, yük taşıyıcıları katalizör yüzeyine göç ederek yüzeye tutunan maddelerle indirgeme reaksiyonlarını başlatabilir [25]. Pozitif boşluklar yüzeydeki OH^- ’ları ya da suyu okside ederek çok güçlü oksitleyici olan $\bullet\text{OH}$ radikallerini üretebilir (Eşitlik 2.3). Hidroksil radikalleri sonrasında organik kirletici (R) türleri yok ederek CO_2 ve H_2O oluştururlar (Eşitlik 2.4) [26].



İletim bandındaki elektronlar sürekli olarak titanya parçacığının yüzeyine tutunmuş H^{+} ile daha fazla tepkimeye girerek, hidroperoksil radikalini ($\bullet OOH$) oluşturabilecek (Eşitlik 2.6) süperoksit radikal anyonunu ($O_2^{\bullet -}$) oluşturmak için indirgenen moleküler oksijen tarafından hapsedilebilir (Eşitlik 2.5) ve ileri elektrokimyasal indirgenme H_2O_2 eldesi sağlar (Eşitlik 2.7) [24], [25]. Bu reaktif oksijen türleri ayrıca bir kirleticinin indirgenmesi gibi oksidatif yollara da katkı sağlayabilir (Eşitlik 2.8 ve 2.9) [24], [26], [27].

TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin kristal yapısı (anataz ve/veya rutil), yüzey alanı, tane boyutu dağılımı, porozite, yüzey hidroksil grup yoğunluğu vb. etkenlerden etkilendiği gösterilmiştir [28], [29]. Bu etkenlerin elektron-boşluk çiftinin üretimi, yüzeye tutunma ve desorpsiyon prosesi ve indirgenme prosesi üzerinde etkileri vardır. Hem anataz hem de rutil kolaylıkla hazırlanabilir ve TiO_2 'nin bu iki formu çoğu fotokatalitik çalışmada kullanılmışlardır [30].

Çalışılan iki fazda anatazın daha aktif olduğu belirtilmiştir. Bu büyük ihtimalle düşük sıcaklık anataz yapısında bulunan yüzey hidroksil gruplarının doğasına bağlıdır. Dahası, fotoaktivite yükselişi anatazın rutile göre 0,1 eV daha yüksek olan Fermi seviyesine de bağlanabilir [31]. TiO_2 'nin ticari bir formu olan Degussa P25, fotokatalitik çalışmalarda sıkça kullanılmaktadır. Bu ürün $TiCl_3$ 'nin sıcak bir alev

içinde hidrolizinden elde edilmektedir. TiCl_3 'nin TiO_2 'ye dönüşmesi için gereken nispeten kısa maruziyet süresi, ürüne yüksek bir yüzey alanı ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) ve ağırlıkça yaklaşık 4:1 anataza rutil karışımı vermektedir.

Titanyum dioksitin en önemli uygulama alanları boyalar ve verniklerdir, dünya titanyum dioksit kullanımının yaklaşık %80'i bu alanlardadır. Baskı mürekkebi, fiberler, kauçuk, kozmetik ürünleri ve gıda ürünleri ise %8'lik bir kullanım alanına sahiptirler. Geri kalanı ise teknik saf titanyum, cam ve cam seramikleri, elektriksel seramikler, katalizörler, elektrik iletkenleri ve kimyasal ara ürünler gibi alanlarda kullanılmaktadır [32].

Titanyum dioksit yüksek refraktif indeksi, güçlü UV ışığı absorbe edebilme kapasitesi ve UV ışığı altında renk bozulmasına direncinden dolayı güneş kremlerinin çoğunda bulunur [33]. Nano-boyutlu (30-40 nm) titanyum dioksit parçacıkları halihazırda UV korunması sağlarken görünür ışığı titanyum dioksit pigmentlerden daha az dağıttıkları için başlıca güneş krem losyonlarında kullanılırlar [34].

Titanyum dioksit pigmentleri, sadece beyazlaştırıcı ya da opaklaştırıcı olarak değil, aynı zamanda parçacıkların yüksek refraktif indeksine bağlı olarak diğer organik UV absorbe eden malzemelerin aksine ışığı dağıtma özelliklerinden dolayı da plastiklerde ve diğer uygulamalarda çokça kullanılmaktadırlar [35].

Hidrotermal sentez ile elde edilen titanyum oksit nanotüpler ve nanolevhalar polimerik yapılara katkılандığında kompozit yapı oluşturarak polimer yapının sertliğini ve elastik modülünü artırılabilir [36]. Poliimid-titanat nanotüp kompozitlerde çok düşük miktardaki titanat nanotüplerin etkisiyle poliimid zincirlerinin hareketliliği azaltılarak polimerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) önemli derecede artırılabilir [37].

Titanyum dioksit yeni bir elektronik devre elemanı olan memristörde yüksek dirençli malzeme olarak kullanılmaktadır. Boyalara, polimerlere veya kuantum nokta hassaslaştırılmış nanokristalin TiO_2 solar hücrelerde katı elektrolit olarak kullanılan konjuge polimerler ile kullanılırlar [38]. Önemli iyonik ve elektronik iletiminden dolayı TiO_2 karışık iletken olarak kullanıma uygundur [39].

Sentetik tek kristal ve film haldeki TiO_2 yarı iletken [40] olarak ve TiO_2 'nin yüksek refraktif indeksine (2,5-2,9) bağlı olarak dielektrik aynalarda (Bragg aynaları) [41,42] kullanılmaktadır. Hem anataz hem de rutil TiO_2 araya katyon

sokabildiğinden Li-iyon [43], [44] ve Na-iyon [45] pillerde anot malzemesi olarak da kullanılır.

2.2. Titanyum Dioksit Nanoyapılar

TiO₂ nanoparçacıklar, band aralığını daraltarak görünür ışık fotoaktivitelerine imkan tanımış ve son zamanlarda en yüksek fotokatalitik su ayırma verimini göstermiştir [46]. TiO₂ esaslı malzemelerin yapıları, işlemleri, özellikleri ve uygulamaları birçok incelemede ve makalede yer almıştır [47]-[53]. Bu yüksek potansiyeline rağmen nispeten düşük yük taşıma özelliği ve geniş band aralığı (3,2 eV), TiO₂'nin katalizdeki ve enerji hasadı/depolanmasındaki uygulamalarını kısıtlayan iki etkidir.

TiO₂ uygulamalarının çoğu nano ölçekteki morfolojileri üzerinedir. Nanometre ölçeğinde, kuantum hapsedilme etkilerinin varlığına bağlı olarak, elektron ve boşluk taşınma davranışları ve elektronik band yapısı değişebilir [54]. Nanomalzemelerinin çok büyük yüzey hacim oranı yüzey reaksiyon alanlarını önemli ölçüde artırabilir ve hatta yüzey atomlarının katalitik aktivitelerini değiştirebilir [54]. Belirli yüksek enerji yüzeyleri nanoölçütteki yapılarda dengede olabilir ve katalitik özellikleri artırabilir [55]. Bundan dolayı, TiO₂ esaslı aygıtların ve sistemlerin performanslarındaki iyileştirmeler; iyi kompozisyon, geometri, kristalografi ve bütünlüğe sahip uygun nanoyapılara bağlıdır.

Nanoteller gibi 1D-nanoyapılar, nanomalzeme ailesinin önemli bir üyesidir. Nanoparçacıklar ve 2D nanolevhalar ya da ince filmler ile yüksek yüzey alanı ve kuantum hapsedilme etkileri gibi belirli ortak karakteristikleri paylaşırlar. Ancak, 1D yapılar, hapsedilmiş elektronların veya fotonların taşınması ve çok iyi mekanik özellikler gibi diğer grupların sağlayamadığı eşsiz özellikler sunabilirler. Örneğin tek kristal nanokablo elektrotları, efektif yük ayrımı ve toplanması için pillere [56], solar hücrelere [57] ve fotoelektrokimyasal hücrelere [58] uygulanmıştır. Karakteristik boyutu ayarlayarak yarı iletken nanokablolardaki kuantum hapsedilme, fotonik ve optoelektronik cihazların ince film esaslılara göre büyük farklar gösterdiğinin fark edilmesini sağlamıştır [59]. Yüksek esneklik ve çok iyi yorulma dayanımı, nanotelleri çevredeki mekanik enerjileri toplayan nanogeneratörler için önemli bir bileşen yapmıştır [60]-[62]. Buna ek olarak, geniş alan kaplayan ve kontrollü

desenleri olan nanoteller, nanotel esaslı esnek elektronik ve optoelektronik sistemlerde kullanılabilir ve kitlesel üretimleri yapılabilir [63]. Aynı sebeplerden dolayı TiO_2 nanotel yapılar, enerji ve çevresel uygulama alanlarında performans artışına neden olabilir.

Geometriye bağlı olarak, 1D nanoyapılar tipik olarak dört kategoriden oluşur: Nanotel (nanowire - NW), nanoçubuk (nanorod - NR), nanokemer (nanobelt - NB) ve nanotüp [64]. İlk üç kategori dolu yapılar gösterirken nanotüpün içi boştur. Genel olarak, nanoçubuk kısa nanotellere verilen addır ve tipik olarak rijit ve düz görünürler. Nanokemer ise dörtgen bir görünüme sahip özel bir nanotel yapısıdır. Tipik nanokemer yapıları iyi tanımlanmış kenar kristal yüzeylerine sahip tek kristallerdir. Bazı durumlarda, özellikle nanoteller çok uzun olduğunda ve tek kristal olmadıklarında nanotel morfolojisini tanımlamak için nanofiber terimi kullanılmaktadır.

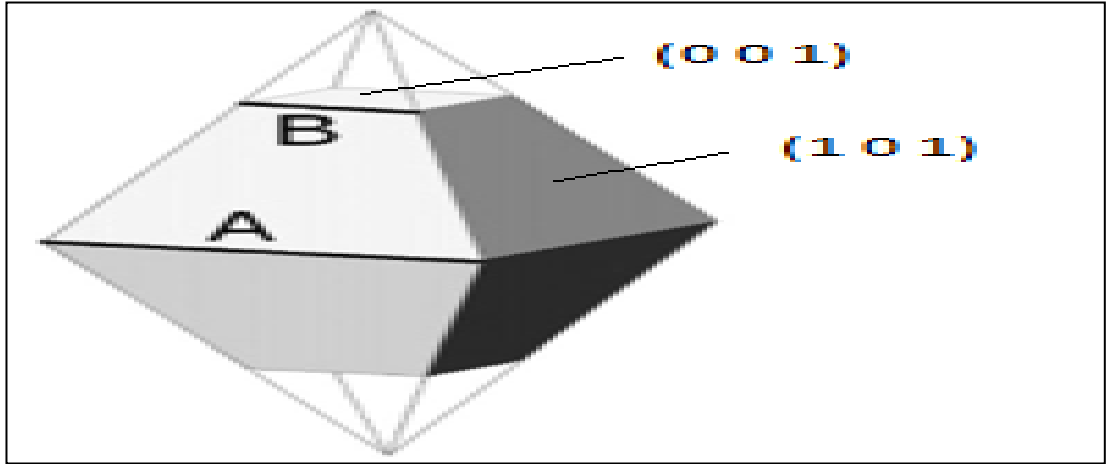
2.2.1. 1D TiO_2 Nanoyapısının Büyüme Mekanizmaları

Nanoteller gibi 1D morfolojilerini elde etmek için, nanokristallerin oluşumu sırasında tek bir hızlı büyüme yönünün elde edilmesi çok önemlidir. Belirli kristaller için, bu gereksinim kristal yapılarının güçlü anizotropi özelliğine bağlı olarak karşılanmıştır. Örneğin, wurtzite ZnO kristalleri doğal olarak [0001] yönüne doğru seçici büyüme gösterirler ve bundan dolayı nanotel kendiliğinden oluşma büyümesi sırasında tercih edilen morfolojilerden biridir. Ancak TiO_2 gibi bazı diğer kristallerde anizotropi çok belirgin değildir ve bu kristallerde 1D morfolojilerini elde etmek için ek kinetikler gerekmektedir. Tipik yaklaşımlar, hızlı çökme arayüzeyi oluşturmak, büyüme hızını dislokasyon yayılma yönleri boyunca hızlandırmak için dislokasyonlar oluşturmak (vida, ikiz, vb.), farklı kristal yüzeyleri arasındaki çöküntü farkını artırmak için yüzey modifikasyonları ve farklı kristal yüzeyleri boyunca oluşum hız farklarını vurgulamak için yapıtaş konsantrasyonlarının artırılması gibi yöntemleri içermektedir. Bu yaklaşımların bazıları 1D TiO_2 nanoyapıların büyütülmesinde başarıyla uygulanmıştır [65]-[69]. Büyüme genelde diğer oksit malzemelerden anlaşılan mekanizmaları (Buhar-Sıvı-Katı mekanizması, Düzenli bağlanma, Yüzey etkin maddeli büyütme, Yüzeyde sınırlı reaksiyon büyütmesi) takip etmektedir. Örneğin, katalizör içeren büyüme genelde buhar-sıvı-katı (vapor-liquid-

solid -VLS-) prosesini takip eder. Yüzey etkin madde kontrollü büyüme çoğunlukla sıvı (sulu ve susuz) sistemlerde uygulanmıştır [70]-[73].

2.2.1.1. Yönlenmiş Bağlanma (Yüzey Aktif Maddesiz)

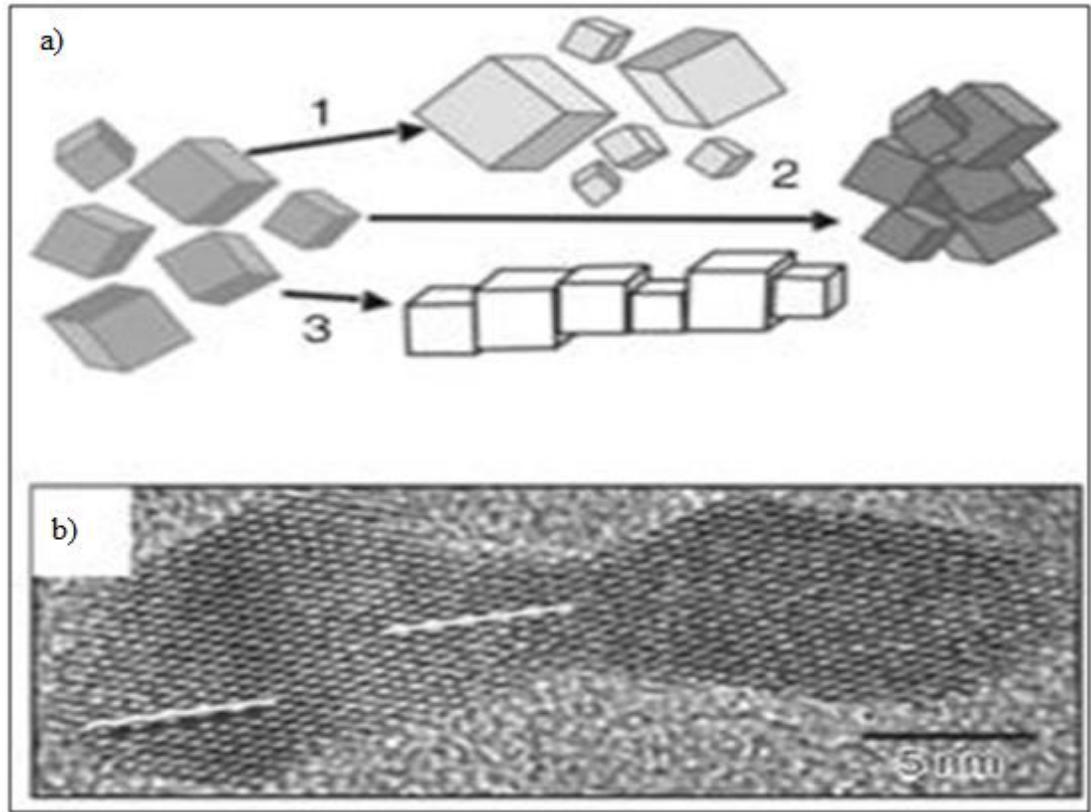
Genel olarak, Ostwald kabalaşması TiO_2 çözeltilerindeki fazla sayıdaki küçük parçacıklardan büyük kristallerin büyümesi için önerilen bir mekanizmadır. Penn ve ark. çözelti içerisinde bazı 1D TiO_2 nanoyapılarının düzeninin yönlenmiş bağlanma mekanizmasını takip ettiğini ortaya çıkarmışlardır [74]. Yönlenmiş bağlanma TiO_2 nanokristallerinin kristalografik düzenlerinin organizasyonu ve bu nanokristallerin tek kristal bir 1D nanoyapısına dönüşmesidir. Bir yönlenmiş bağlanma büyümesindeki itici güç, yüksek yüzey enerjisine sahip belirli kristal yüzeylerinin ortadan kaldırılmasıyla yüzey enerjisinin düşürülmesidir. Barnard ve ark.'ın yoğunluk fonksiyon teorisi (density function theory - DFT) hesaplarıyla yaptıkları tahmine göre, termodinamik olarak dengede olan anataz- TiO_2 kristali (hidrotermal büyütmenin ilk aşamasında çokça gözlenir) Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Burada $\{101\}$ kristal yüzeyleri dominant kenar yüzeyleridir ve üst ve alt yüzeyler sırasıyla (001) ve $(00\bar{1})$ 'dir [75].



Şekil 2.2: (001) ve $(00\bar{1})$ kristal yüzeyleri tarafından tepesi kesilmiş anataz tetragonal $\{101\}$ bipramit. Şekilde verilen A ve B sırasıyla ortadaki ve kesik uçtaki uzunlukları göstermektedir.

Böyle bir yapısal biçim, Penn ve ark.'ın [76] ve Shi ve ark.'ın [77] geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) gözlemleri ile tutarlıdır. DFT hesabına göre, anataz-

TiO₂'nin (001) yüzeyinin yüzey serbest enerjisi 0.51 J/m², (100) yüzeyi için 0.39 J/m², ve (101) yüzeyi için 0.35 J/m²'dir. Penn ve arkadaşları [78], çekirdeklenme aşamasında TiO₂ kristallerinin belirli bir kritik değere ulaştıktan sonra, Ostwald kabalaşma prosesi ile büyümek yerine, difüze olarak (001) yüzeyleri vasıtasıyla birleşerek, Şekil 2.3 a)'da gösterildiği gibi zincire benzer 1D kolye yapısı oluşturdıklarını göstermişlerdir [78]. Negatif eğime sahip kıvrık bölgenin, nanokristallerin bağlanmasıyla oluştuğu çoğunlukla gösterilmiştir (Şekil 2.3 b)) [79].



Şekil 2.3: a) Ostwald kabalaşmasından ve tek yönlü kümelenmeden farklı olan yönlü kümelenmeyi gösteren şematik model (1. Ostwald kabalaşması, 2. Yönsüz kümelenme, 3. Yönlü kümelenme). b) Yönlü bağlanma mekanizması tarafından oluşan bir kristal dimerinin TEM görüntüsü.

Büyüme aşamasında, (001) yüksek yüzey serbest enerjisi kazancına bağlı olarak direkt olarak çözelti içerisindeki moleküler TiO₂ çöküntüsü ile doldurulabilirler. Bundan dolayı, böyle kolye benzeri bir yapı, uzun bir büyüme süresinin ardından gözlemlenmeyebilir. Yönlü bağlanma büyümesini açıklamak ve niceliğini belirlemek için çeşitli modeller sunulmuştur. Penn, prosesin niceliğini ölçmek adına basit bir moleküler dimer düzen modeli tasarlamıştır. Bu modelde

birincil kistaller moleküller gibi düşünülmüş ve sadece dimerlerin oluşumuna izin verilmiştir [80]. Böyle bir durumda bir dimer iki birincil TiO_2 kristalinden oluşan bir yönlenmiş kümeleşmeyi göstermektedir. Aşağıda yönlenmiş bağlanma için bir hız kanunu verilmiştir (Eşitlik 2.10):

$$\frac{d[P-P]}{dt} = k[P]^2 \quad (2.10)$$

Burada k hız sabiti, P birincil bir parçacığı, çizgi(-) iki yönlenmiş birincil parçacık arasındaki bağı ve $P-P$ iki yönlenmiş bağlanmış parçacığı simgeler. $P-P$ dimerizasyonu, her bir parçacığın yönlenmiş rotasyonunu ve orta çözücü maddelerinin giderilmesini gerektirir. Bu modele göre, yönlenmiş bağlanma prosesinin hızı birincil parçacıkların konsantrasyonuna ikinci dereceden bağlantılıdır. Bu durum elektrostatik itici ve van der Waals çekici kuvvetleri ele alındığında Derjaguin–Landau–Verwey– Overbeek (DLVO) teorisi ile nispeten tutarlıdır. Bu modelin bir kusuru, sadece iki birincil parçacıklı yönlenmiş kümelerin varlığını tahmin etmesidir. Bu sorunu çözmek için, Riberio ve ark. [81] zincir benzer TiO_2 mimarisinin büyümesini açıklamak için aşamalı bir polimerizasyon kinetik modeli geliştirmiştir. Bu modelde birincil parçacıklar monomer olarak ve yönlenmiş kümeler multimer olarak kabul edilmişlerdir. Bu modelden, yönlenmiş bağlanma büyüme kinetiğinin direkt olarak çözeltinin viskozitesine ve sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur. Model deneysel gözlemlerle iyi bir uyum göstermiştir.

2.2.2. 1D TiO_2 Nanomalzeme Sentezi ve Uygulamaları

1D TiO_2 nanoyapılarının sentezi için birçok yöntem keşfedilmiştir. Temsili aşağıdan-yukarı yaklaşımlar çözelti ve buhar bazlı büyütme stratejilerinin geniş varyasyonlarını içerir [66], [82], [83]. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar büyük sentez çalışmaları olmasına rağmen, Direkt oksidasyon ve elektrokimyasal dağlama teknikleri gibi 1D TiO_2 büyütmesi için birçok yukarıdan aşağıya prosedür de keşfedilmiştir [84]-[87].

Hidrotermal/solvotermal yöntem seramik endüstrisinde sulu ya da susuz çözeltiler kullanılarak küçük parçacıkların üretimi için çokça kullanılmaktadır [88]. Sentez tipik olarak yüksek sıcaklık ve basınçlarda otoklav içerisinde yapılmaktadır.

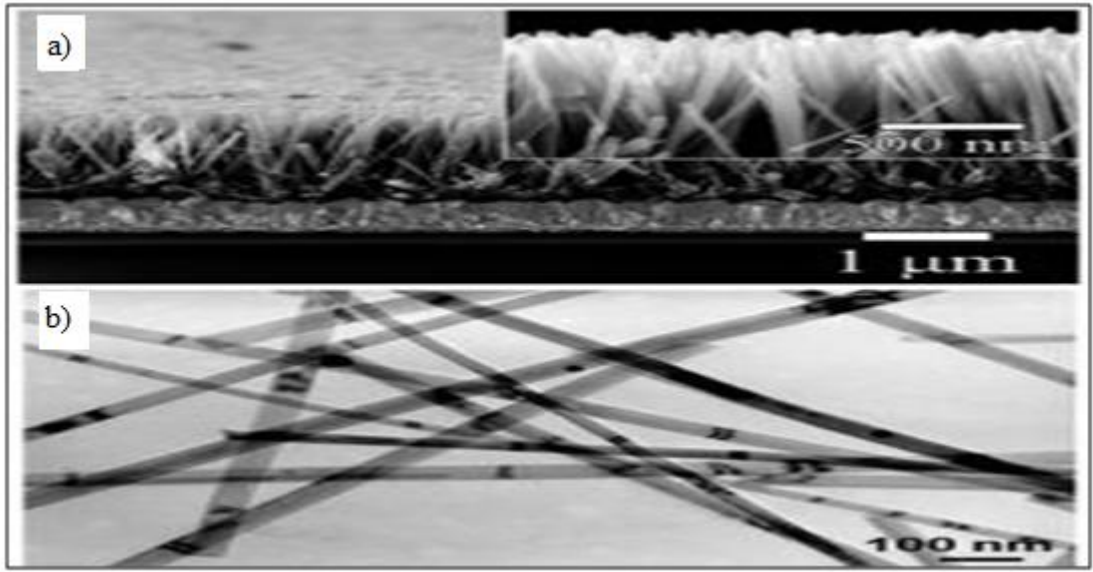
Böyle şartlar altında, çoğu katı giriş malzemesinin çözünabilirliğini önemli derecede artıran ve geniş çaptaki inorganik malzemelerin nanoyapıda çökmelerine imkan sağlayan süperkritik bir sıvı oluşur. Basit kurulumu, ucuz işletme ve istenen büyütme sonuçları dolayısıyla çoğu araştırmacı 1D TiO₂ üretiminde bu yöntemi kullanmıştır.

Yapılan ilk çalışmalar çoğunlukla TiO₂ nanotüp büyütülmesi için yapılmıştır [89]-[91]. Daha sonralarda, bu yaklaşımla nanoteller gibi içi dolu 1D TiO₂ nanoyapılarına adapte edilmişlerdir.

Huang ve ark. [92] TiCl₃/HCl çözeltisi ve etanol kullanarak rutil-TiO₂ nanoçubuk sentezlemek için uygun bir hidrotermal yöntem geliştirmişlerdir. Büyütme 180 °C sıcaklıkta 18 saatte yapılmıştır. HCl ve etanolün konsantrasyonlarının TiO₂ yapısının kontrolü için temel etkenler olduğu bulunmuştur. Yeterli miktarda H⁺ ve etanol nanoparçacıklar yerine TiO₂ nanoçubukların oluşumuna sebep olabilir. Daha yüksek asitlik ve etanol içeriği nanoçubukların mikroçiçeklere dönüşümü ile sonuçlanacaktır. Melcarne ve ark., Ti kaynağı olarak Ti(IV)-isopropoksit kullanarak anataz-TiO₂ nanoçubuk sentezi için susuz bir solvotermal yöntem uygulamışlardır. Burada çözücü benzil alkoldür ve morfoloji kontrolü için ek olarak asetik asit eklenmiştir [93]. Çubuk benzeri anataz-TiO₂ nanoyapıları muhtemelen asetik asitin çöküntü oranlarının sınırlı olduğu belirli kristal yüzeylerine bağlanmasının bir sonucudur. Rutil-TiO₂ nanoçubuklarının büyütme koşullarıyla karşılaştırıldığında anataz fazının oluşumu düşük asidik çevreye ve benzil alkolün daha yüksek kaynama noktasına bağlı düşük basınca atfedilmiştir.

Hidro/solvotermal yaklaşımlar yüksek basınç yüksek sıcaklık şartlarından dolayı TiO₂ büyütülmesi için birçok Ti başlangıç malzemesine adapte edilebilmektedir. Örneğin, aynı yaklaşımla Ti(OC₃H₇)₄, TiCl₄ ve C₆H₂₂N₂O₈Ti farklı araştırma grupları tarafından kullanılmış ve 1D TiO₂ nanoyapıları başarıyla elde edilmiştir [94]-[96]. Ayrıca, Eu(NO₃)₃ Eu-katkılı TiO₂ nanotellerin üretiminde kullanılmıştır [97]. Hidrotermal yaklaşım genelde çözeltiden geniş miktarda 1D TiO₂ nanoyapı elde edilmesini sağlar. Herhangi bir altlık ya da çekirdekleyici katman uygulanmadığında, elde edilmiş TiO₂ nanoteller rastgele ve toz yapıdadırlar. İyi dizilmiş TiO₂ nanoteller hidrotermal sistemde TiO₂ nanoparçacık çekirdeklenmiş altlıklar kullanılarak elde edilebilir [97]-[99]. Çekirdekleyici katman TiO₂ polimerik solün spin kaplama ile kaplandıktan sonra 450 °C sıcaklıkta 1 saat tavlanmasıyla hazırlanabilir. Tipik bir sentezde, HCl çözeltisi içerisindeki titanyum(IV) bütoksit

giriş malzemesi olarak kullanılmıştır. Hidrotermal büyütme 170 °C sıcaklıkta 6 saatte yapılmıştır. Ürünler yıkanmış ve 450 °C'de havada yapılmıştır. Bu proses ile iyi bir boyut eşitliğine sahip iyi dizilmiş tek kristal rutil-TiO₂ nanoçubukların oluşumunu sağlanmıştır (Şekil 2.4 a)) [99]. Basit nanoçubuk yapısına ek olarak, hidro/solvotermal yöntemler ile birçok nanomorfoloji elde edilmesi sağlanabilmektedir. Şekil 2.4 b), başlatıcı olarak etanol içersinde titanyum bütoksit [Ti(OC₄H₉)₄] ve katkılayıcı olarak AgNO₃ kullanılan basit bir solvotermal yöntem ile üretilmiş bambu şekilli Ag-katkılanmış TiO₂ nanoçubukları göstermektedir [97], [100].



Şekil 2.4: Hidro/solvotermal yöntemle sentezlenen 1D TiO₂ nanoyapısı. a) FTO altlıklar üzerindeki TiO₂ nanoçubukların kesit görünümü. b) Bambu şekilli Ag- katkılı TiO₂ nanotellerin TEM görüntüsü.

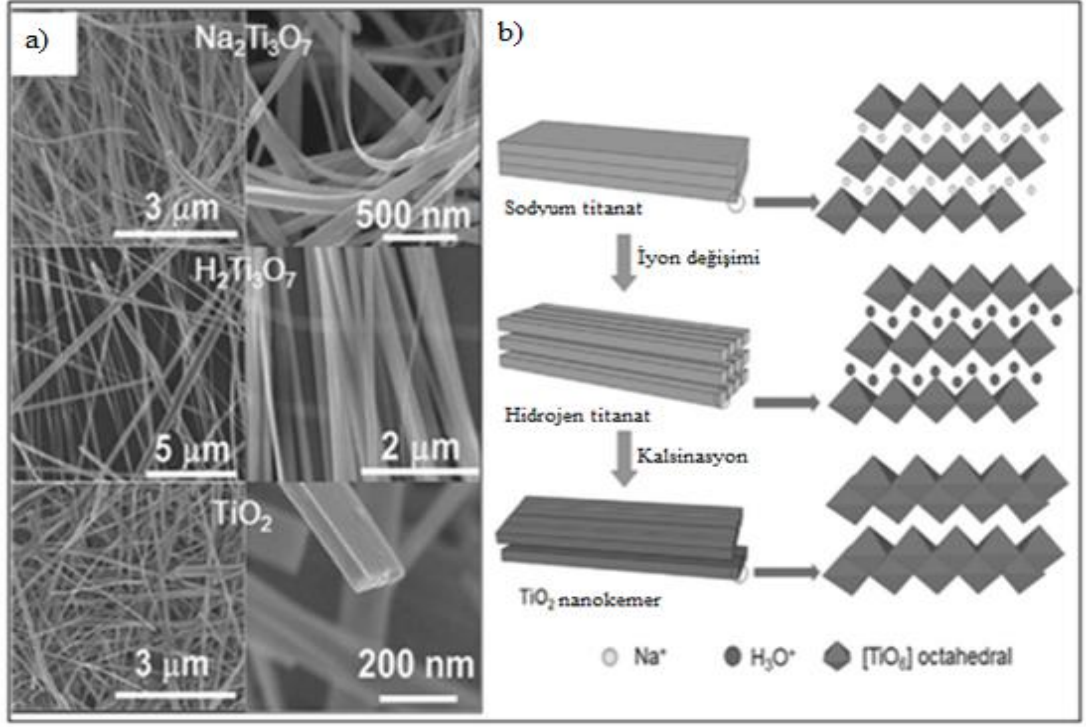
Büyütme sırasında aktif Ti türlerinin durumunu kontrol ettiğinden dolayı, çözücü hidro/solvotermal büyütmede bir diğer önemli etkidir. Daha kontrol edilebilir kristal büyütme ya da düzen elde edebilmek için geleneksel tek çözücülü sistemler yerine çok çözücülü sistemler kullanılmıştır. Kajari ve ark. çok çözücü kullanımının 1D TiO₂ nanoyapılarının morfolojisine etkisini incelemiştir [101]. Anataz-TiO₂ içeren bir büyütme sisteminde 12.77 pH'a sahip bir sodyum hidroksit çözeltisi, üç tip çözücü (su, su + etanol, etanol ve su + etilen glikol) ile kullanılmıştır. Karışımın 150 °C'de 16 saat bekletilmesinin ardından, farklı çözeltilerden sırasıyla TiO₂ nanoçubuklar, aşırı uzun nanoçubuklar ve nanotüpler elde edilmiştir.

hidrotermal proses sırasında, sodyum titanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nanolevhaların TiO_2 'ye dönüşümünden önce önemli bir arafazı olduğu bulunmuştur. Çok çözücülü sistemlerin polaritesi ve koordine olabilme yeteneği; çözünebilirliği, reaktantların ve arafazların reaktivitesini ve bundan dolayı TiO_2 morfolojisini kontrol etmektedir. Örneğin, bazikliği yüksek su-etanol çözücüsü uygulandığında, yüksek konsantrasyona ve $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanolevhalarının hızlı dekompozisyonuna bağlı olarak nanoçubuklar yerine aşırı uzun nanoteller oluşmuştur. Nanotüp morfolojisi, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanolevhalarının Na^+ yoksunluğuna ve etilen glikolün kıskaçlama özelliğine bağlı olarak, birikmesinin ve yalpalanmasının bir sonucu olarak su-etilen glikol çözücüsü içerisinde oluşmuştur [101]. Bu yöntem 1D TiO_2 nanoyapısı üretmek için birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [102]-[106].

TiO_2 nanoçubuk/nanokemer dizilimleri Ti altlığın bazik çözelti içerisinde oksitlenmesinin ardından tavlama ile elde edilebilir [107]. Bu süreçte $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ nanokemerler Ti plakanın NaOH sulu çözeltisiyle reaksiyonundan elde edilen ilk üründür. $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ nanokemerleri yeterince uzadığında, dislokasyonla oluşan gerinim nanokemerleri çok katmanlı bir nanoçubuk yapısına dönüştürür. HCl etkileşimiyle Na^+ iyonlarını H^+ iyonlarıyla değiştirdikten sonra, en son TiO_2 yapısı tavlama ile elde edilmiştir. Şekil 2.5'te bu işlem basamaklarıyla yapıda elde edilen değişimlerin gösterimi verilmiştir. Bu herhangi bir çekirdekleyici katmana, TiO_2 tozuna, kalıba ya da kararlaştırıcılara gerek olmadan 1D büyütmenin ve yönlenmenin elde edilebildiği basit ve büyük ölçekli bir süreçtir. Bu yapı çok işlevli bioiskelelere başarıyla uygulanmıştır [60]. Şekil 2.6'da ise farklı sıcaklıklarda (140 °C, 160 °C, 200 °C) 4 saat boyunca hidrotermal işleme maruz bırakılmış numunelerin SEM görüntüleri TEM görüntüleri ve TiO_2 nanotellerin oluşum modeli verilmiştir [111].

Benzer bir sentez Wei ve ark. tarafından da yapılmıştır [108]. Yapılan çalışmada katmanlı $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 0,05-0,1 M HCl çözeltisi içerisine konulup 140 - 170 °C sıcaklıklarda bir otoklavda 3-7 gün bekletilmiştir. Ürün H_2O ile yıkanıp son olarak kurutulduktan sonra TiO_2 nanoteller elde edilmiştir. Katmanlı $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'den TiO_2 nanotel eldesinde üç adım mevcuttur: (i) katmanlı $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'nin katmanının kalkması; (ii) nanolevha oluşumu; ve (iii) nanotel oluşumu. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'de, $[\text{TiO}_6]$ oktahedral katmanları Na^+ katyonlarıyla $[\text{TiO}_6]$ oktahedral katmanları ve $[\text{TiO}_6]$ birimi arasındaki güçlü statik etkileşim ile durmaktadır. Daha geniş H_3O^+ katyonları $[\text{TiO}_6]$ levhalarının ara katman alanlarındaki Na^+ katyonlarının yerini aldığı anda, katmanlar arasındaki uzaklık arttığından dolayı statik etkileşim zayıflar. Sonuç olarak,

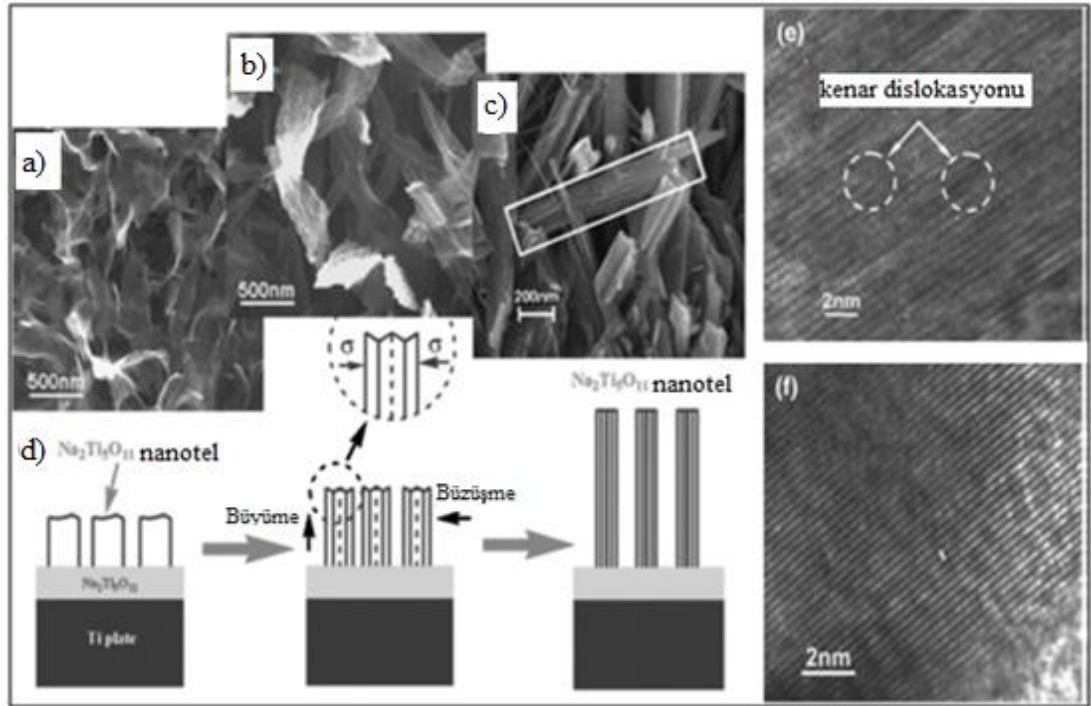
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ katmanlı bileşiğinin yavaş yavaş katmanları ayrılır. Na^+ , seyrek HCl çözeltisindeki H^+ ile yer değiştiğinde birçok $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ levha şekilli ürünü oluşur. Nanolevhada ters simetri olmadığından dolayı, bir iç gerilim mevcuttur. Nanolevhalar bu güçlü gerilimi salmak ve toplam enerjiyi düşürmek için nanotellere dönüşürler.



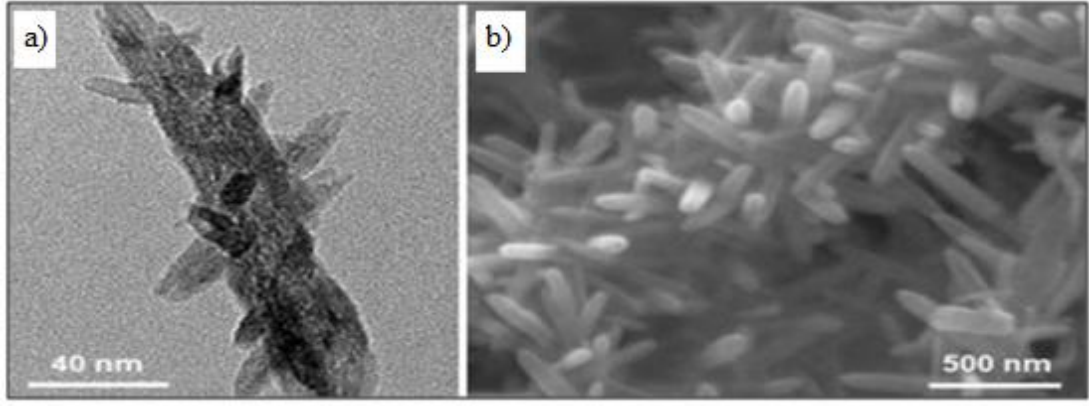
Şekil 2.5: a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ve TiO_2 nanokemerlerin SEM görüntüleri. b) TiO_2 nanokemerlerin oluşum mekanizmasının gösterimi. $[\text{TiO}_6]$ oktahedrali bir Ti atomu ve altı O atomundan oluşur, Ti atomu merkezdeyken altı O atomu oktahedralin köşelerindedir.

Dallanmış tipte mono- ve iki faz anataz/rutil TiO_2 1D nanoyapılar da ayrıca hidrotermal proseslerle üretilmiştir. Oh ve ark. ve Wang ve ark. böyle yapıları, önceden sentezlenmiş TiO_2 nanotelleri ikincil TiO_2 dal büyümesi için kullanarak sunmuşlardır [112], [113]. Başlangıç malzemesi olarak TTIP (Titanyum(IV) isopropoksit) kullanılan tipik bir hidrotermal prosesiyle Oh ve ark. TiO_2 nanoçubuk dallarını direkt olarak rutil nanotel yüzeyleri üzerinde büyütürken, homojen bir dallı yapı elde etmişlerdir (Şekil 2.7 a)). Böyle homojen dallı yapıları oluşturmanın anahtarı çekirdeklenmeyi nanotel yüzeylerinde başlatmaktır. Bu da nanotel çekirdeklerinin ilk sürekli büyümesine göre daha yüksek itici güç gerektirmektedir. Yabancı moleküllerin ilk nanotel çekirdekleri ile etkileşiminden sürekli kafes

büyümesi için gerekli enerjinin artması ve bundan dolayı ikincil çekirdeklenmenin enerji bakımından imkanını artması buna sebep olabilir. TEM karakterizasyonu hem çekirdek nanotellerin hem de dal nanoçubukların [001] yönünde büyüdüğünü göstermiştir. Tipik dal çapı ve uzunluğu sırasıyla 20 ve 150 nm'dir [112]. Anataz- TiO_2 nanotelleri rutil- TiO_2 nanoçubuk dallarını desteklemek için de kullanılmıştır, burada başlangıç malzemesi olarak TiCl_4 arayüzey yardımcı su-diklorometan ortamında hidrotermal prosese tabi tutulmuştur [113]. Şekil 2.7 b), Wang ve ark. tarafından sentezlenmiş rutil-anataz heterojen dallanmış TiO_2 nanotel yapılarını göstermektedir. Su-diklorometan sisteminde, su TiCl_4 başlangıç malzemesiyle tepkimeye girer ve hem TiO_2 nanotel yüzeyinde hem de su-diklorometan arayüzeyinde TiO_2 çekirdeklenmesini başlatır. Sıcaklık arttıkça, su-diklorometan arayüzeyinde diklorometanda su asıltıları oluşmuştur ve asıltılar TiCl_4 hidrolizi vasıtasıyla içeride TiO_2 nanoparçacık oluşturarak denge durumuna gelmiştir [114].



Şekil 2.6: a) 140 °C'de 4 saatte hidrotermal reaksiyon ile sentezlenen $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_7$ nanotellerin SEM görüntüsü. b) 160 °C'de 4 saatte sentezlenen nanotellerin SEM görüntüsü c) 200 °C'de 4 saatte sentezlenen nanotellerin SEM görüntüsü. d) $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_7$ nanotel oluşum prosesini gösteren model. e) 160 °C'de 4 saatte sentezlenen nanotellerin yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü, nanotellerde birçok kenar dislokasyonunun varlığı görülmektedir. f) 160 °C'de 4 saatte sentezlendikten sonra 450 °C'de ısıtılma işlemi gören nanotellerin HRTEM görüntüsü.

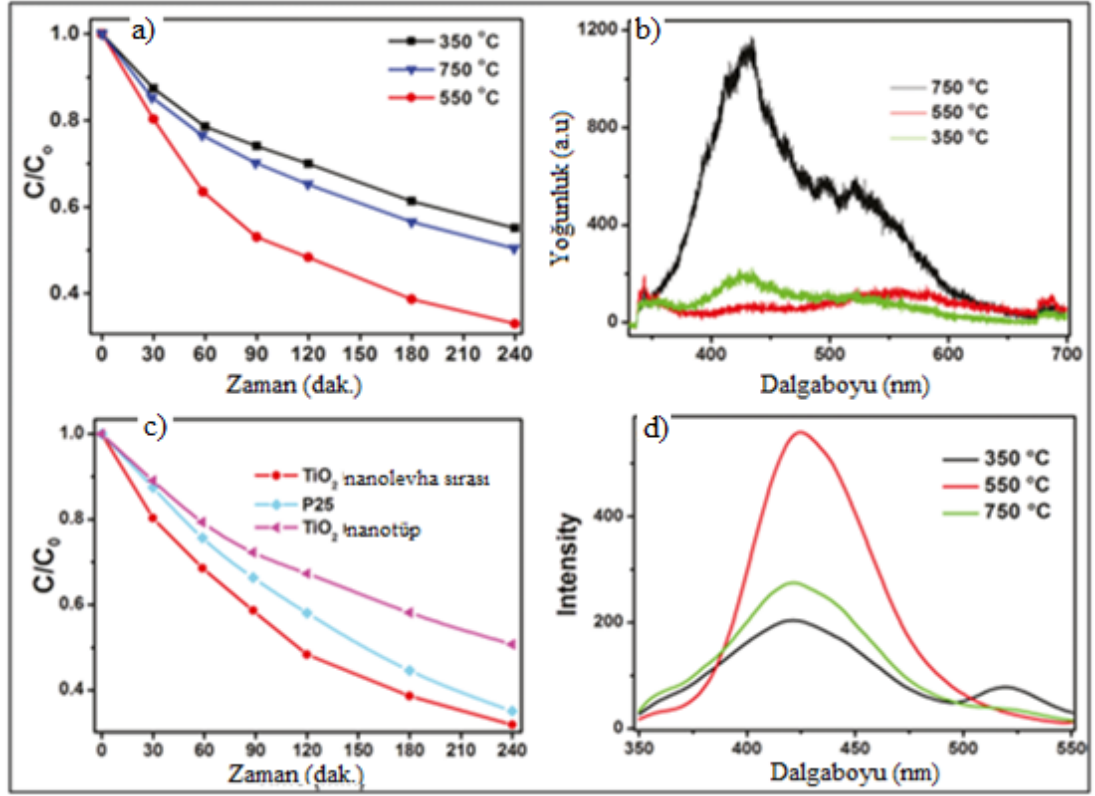


Şekil 2.7: Dallanmış TiO_2 'nin morfolojileri. a) Rutil nanotellerin üzerindeki rutil dalların TEM görüntüsü. b) Anataz nanoteller üzerinde büyütülen rutil nanotellerin SEM görüntüsü.

Genel olarak, bulk TiO_2 geniş band aralıklı bir n-tipi yarı iletkenidir. Bulk yapılar göre daha geniş yüzey alanları, daha fazla tepkime alanı, daha yüksek tükenim bölgesi hacmi ve muhtemel kuantum kısıtlama etkileri sunduklarından dolayı nanoparçacıklar ve nanoteller özel olarak önemlidirler. Bu özellikler enerji, algılama ve katalizle alakalı uygulamalardaki performanslarda belirleyicidir. Elektronların rastgele dolaştığı ve sıkça saçılma yerleriyle yüksek ihtimalle yük rekombinasyonunun ile sonuçlanan etkileşime girdiği nanoparçacık filmlerden farklı olarak, nanotel yapıları yük difüzyon uzunluklarının yük rekombinasyonlarını azalttığı yük taşınımının rahatlaştığı kapatılmış iletken kanallar olarak iş görebilir. Bundan dolayı 1D TiO_2 nanoyapıları fotovoltaiik, fotokataliz, enerji depolama sistemleri, elektrokromik aygıtlar ve sensör aygıtları gibi yeni gelişen uygulamalarda yüksek verimli, yüksek yük taşınımı ve yüksek toplama kabiliyetli yapılardır [115], [116].

TiO_2 mükemmel kararlılığı, uygun elektronik özelliği ve çevre dostu olmasıyla sıkça kullanılan bir fotokatalik malzemedir [117]-[119]. Genel olarak, bir fotokataliz prosesinde, enerji band aralığından daha yüksek enerjili fotonları absorbe etmesiyle TiO_2 içerisinde elektron-boşluk çiftleri oluşur. Sonrasında fotonla oluşturulmuş yükler TiO_2 yüzeylerine yapışmış kimyasallarla reaksiyona girerler [120]-[122]. Prensipde fotokatalitik verim ışık absorpsiyonu, yük taşınımı, yüzey reaksiyon yerlerinin sayısı ve redoks reaksiyon hızıyla kontrol edilir. Işık absorpsiyon dalgaboyu menzili TiO_2 'nin elektronik band yapısının değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Yük taşınımı özelliği ve redoks reaksiyon hızı TiO_2 kafesine katkı elementleri eklenmesiyle değiştirilebilir. 12 tane reaksiyon yeri direkt olarak aktif yüzey alanı ile

bağlantılıdır. Yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmasının yanında eşsiz ve kontrol edilebilir elektronik özellikleriyle 1D morfolojili TiO_2 nanoteller ileri fotokataliz uygulamalarında kayda değer araştırmalara konu olmuştur. Şekil 2.8'de Wang ve ark. tarafından üretilen TiO_2 nanolevhaların Rodamin B bozunumundaki performansı verilmiştir [123].



Şekil 2.8: a) Rodamin B'nin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş TiO_2 nanolevhalarla bozunması. b) Farklı numunelerin PL spektrumları. c) PL yoğunluğunun 5×10^{-4} M tereftalik asit içerisinde 45 dakika UV ışınması altında kaldıktan sonraki farklı numunelere bağlılığı. d) 550 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 nanotel, P25 ve TNT'nin Rodamin B'yi bozma eğrileri.

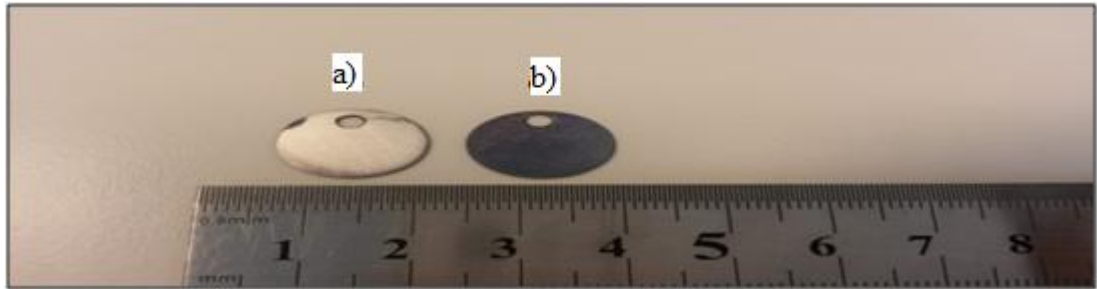
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Enstürmanlar

Yüzeylerinde anataz fazı oluşturmak üzere, $\phi=14,90$ mm çapında ve 0,9 mm kalınlığında daire şeklinde %99,6 saflıkta titanyum diskler (Goodfellow, Grade 1) altlık olarak kullanılmıştır. Etanol (Merck), hidrojen peroksit (H_2O_2) (Sigma Aldrich, %37), hidroklorik asit (HCl) (Merck, %25) Sodyum Hidroksit (NaOH) peletleri (Merck) ve amonyak (NH_3) (Merck, %25) kullanılmıştır. Ayrıca hidrotermal işlemler Parr Quickstart 4842 basınç reaktörü ile yapılmıştır. Yapılan işlem ile tek bir diskin yüzey alanı $174,28 \text{ mm}^2$ olarak bulunmuştur. Yüzeydeki faz değişimlerini gözlemlemek amacıyla, titanyum disklerin kaplama öncesinde ve sonrasında X-ışını kırınımı analizleri (Bruker Advance D8) yapılmıştır. Analiz tüm numuneler için CuK α ışınımı altında 10° ile 90° arasında dakikada 2° hızla yapılmıştır. Ayrıca yüzeyde büyütlen anataz-TiO $_2$ nano yapılarının morfolojilerinin gözlenmesi için disk yüzeyleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM, Philips XL 30 SFEG) ile incelenmiştir.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

Titanyum metal diskler kimyasal ön işleme tabi tutulmadan önce metalografik olarak yüzeyleri hazırlanmıştır. Diskler sırasıyla 400, 800 ve 1200 numaralı SiC zımparalar ile mekanik olarak zımparalanmışlardır (Şekil 3.1 a)). Zımpara işleminden sonra diskler etanol ve ardından saf suyla temizlendikten sonra 30 dakika boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3.1: Titanyum disklerin kaplama öncesi a) ve sonrası b) görünümü.

Üzerlerinde anataz kristalleri büyütülmesi amacıyla kullanılacak titanyum diskler her bir grupta beş tane olacak şekilde iki numune grubuna ayrılmışlardır. Her iki numune grubuna da uygulanan işlemler Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te ve altındaki paragraflarda açıklanmışlardır.

Temizlenmiş titanyum disklerden beş tanesi seçilmiş ve her biri 10 ml hacimli 9 M H_2O_2 ve 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 80 °C'de bir kimyasal ön işleme maruz bırakılmıştır (Şekil 3.2).

Ön işlemin ardından diskler saf su ile yıkanmışlardır. Yıkamanın ardından her bir disk, 10 M NH_3 sulu çözeltisi ile birlikte 300 ml hacme sahip teflon kaplara konulmuştur. Teflon kap, hidrotermal işlemin yapılması amacıyla paslanmaz çelikten yapılmış otoklavın içine konulmuştur.

Kapları yerleştirilen ve tüm çıkış vanaları kapatılan basınç reaktörü her bir numune için 200 °C sıcaklıkta 24 saat çalıştırılmıştır. Yapılan hidrotermal işlem sırasında elde edilen basınç değeri 35 bar olarak ölçülmüştür. Basınç reaktörünün soğuması ardından alınan numuneler saf suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır.



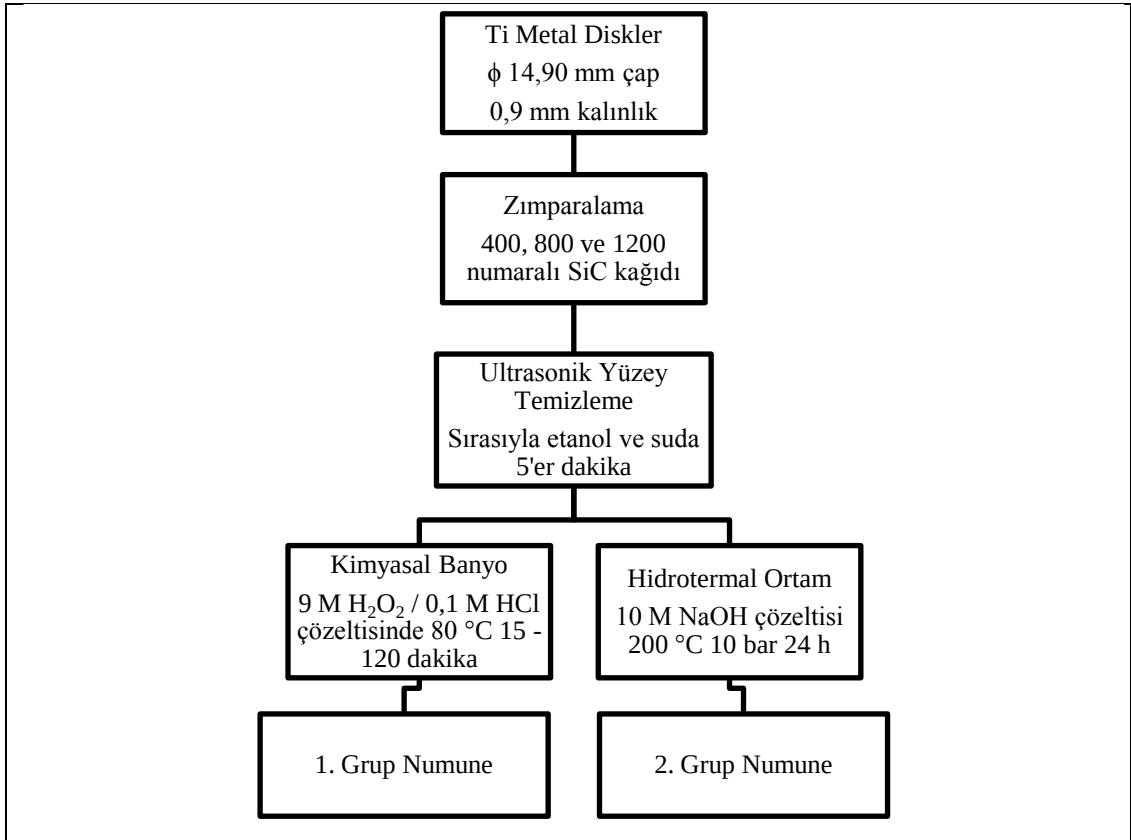
Şekil 3.2: Ti disk ile tepkimeye giren H_2O_2 / HCl çözeltisinin görüntüsü.

Diğer numune grubunda ise, temizlenmiş diğer beş titanyum diskten her biri ön işlem görmeleri amacıyla 10 M NaOH sulu çözeltisi ile birlikte 300 ml hacme sahip teflon kaplara konulmuştur. Teflon kap, hidrotermal işlemin yapılması amacıyla paslanmaz çelikten yapılmış otoklavın içine konulmuştur.

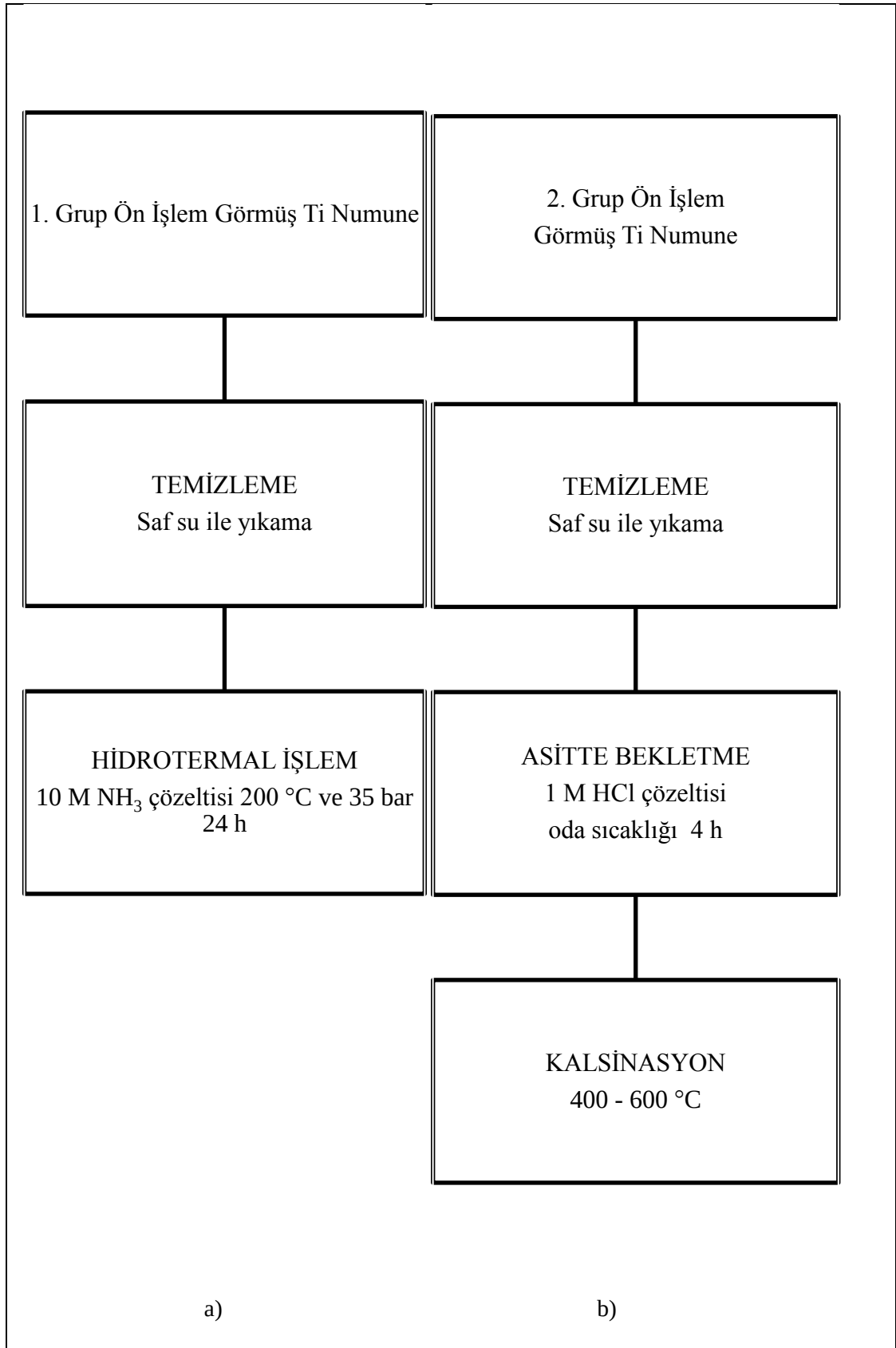
Kapları yerleştirilen ve tüm çıkış vanaları kapatılan basınç reaktörü her bir numune için 200 °C sıcaklıkta 24 saat çalıştırılmıştır. Yapılan hidrotermal işlem sırasında elde edilen basınç değeri 10 bar olarak ölçülmüştür. Basınç reaktörünün soğuması ardından alınan numuneler saf suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır.

Hidrotermal ortamda ön işlem görmüş diskler, hepsi ayrı olacak şekilde 1 M HCl sulu çözeltisinde 4 saat bekletilmişlerdir. Bu işlemten sonra tüm numuneler saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır.

Hidrotermal ön işlem görmüş ve ardından HCl çözeltisinde bekletilen diskler 450 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca kalsine edilmişlerdir. Fırından alınan numuneler saf suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır.



Şekil 3.3: Kimyasal banyoda ve hidrotermal ortamda Ti metal numunelere uygulanan ön işlemler.

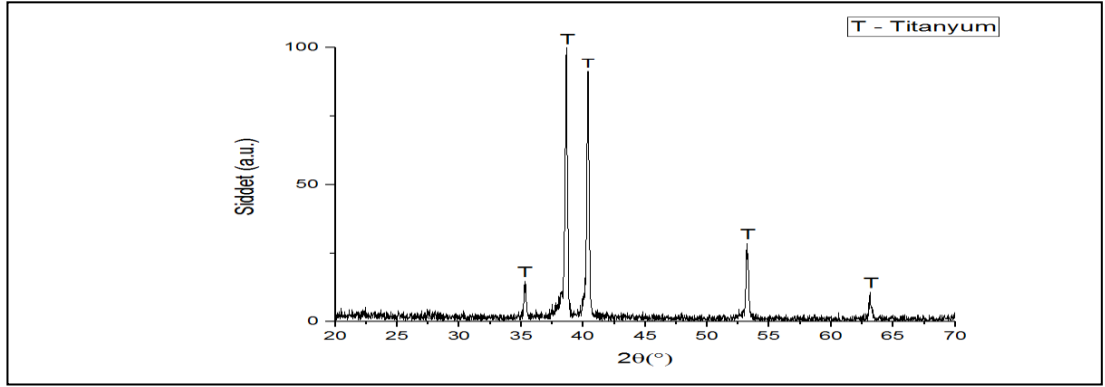


Şekil 3.4: Ön işlem görmüş Ti disk numunelerin yüzeyinde anataz oluşturma: a) Hidrotermal ve b) Asit banyosu ortamında.

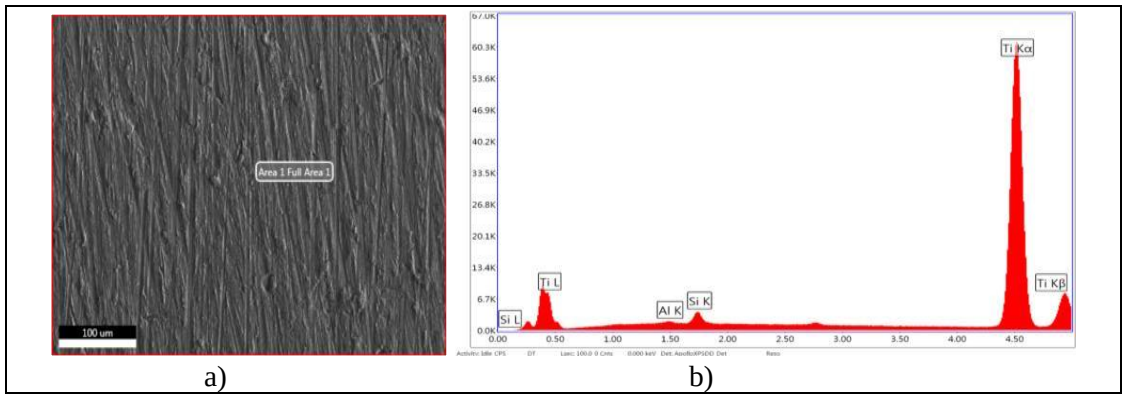
4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. Titanyum Diskler

Kaplama sonrasındaki faz analizleri ile karşılaştırma yapmak amacıyla başlangıçta kullanılan saf titanyum diskler X-ışını kırınımı analizine tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.1'de başlangıçta kullanılan saf titanyum disklerin XRD analizi verilmiştir. Kullanılan titanyum metal disklerin sıkı paket hegzagonal kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1: Başlangıçta kullanılan saf titanyum disklerin XRD analizi.



Şekil 4.2: a) Başlangıçta kullanılan saf titanyum diskin EDX analizinin yapıldığı alanının SEM görüntüsü, b) Başlangıçta kullanılan saf titanyum diskin EDX analiz sonucu.

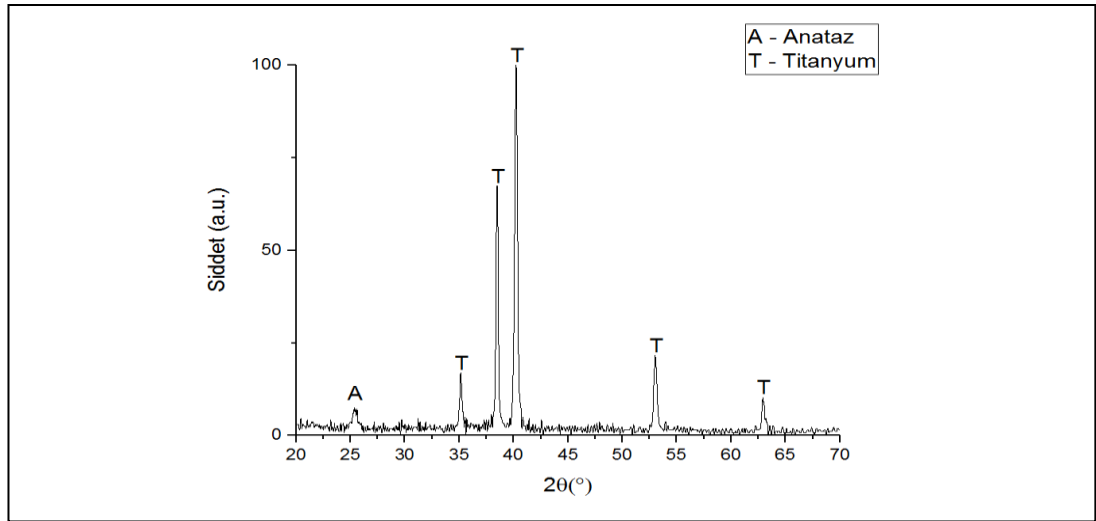
Şekil 4.2 a)'da başlangıçta kullanılan saf titanyum diskin EDX analizinin yapıldığı alanının SEM görüntüsü verilmiştir. Buradan kullanılan titanyum disk yüzeyinin kaplama öncesi görüntüsü gözlemlenebilir, bu görüntü deneyler sonucundaki

mikroyapılarla karşılaştırılabilir. Şekil 4.2 b)'de başlangıçta kullanılan saf titanyum diskin EDX analiz sonucu verilmiştir. Elde edilen sonuçta başlangıç malzemesinin ticari saflıkta(grade 1) titanyum olduğu görülmektedir. Buradan titanyum içerisinde deneyleri etkileyecek safsızlıkların olmadığı yorumu yapılabilmektedir.

4.2. Kaplanmış Titanyum Disklerin Analizleri

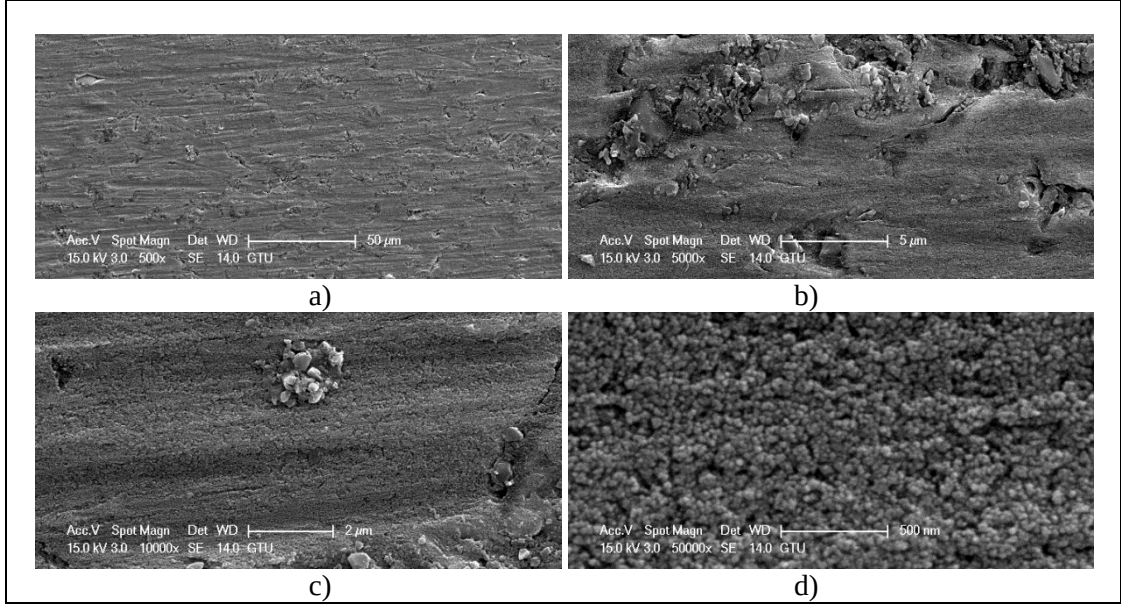
4.2.1. 1. Grup Numunelerine Yapılan İşlemlerin Analizleri

Saf titanyum disklerin anataz kaplamasının etkisini gözlemlemek için hem, 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin hem de 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH_3 ile hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin X-ışını kırınım analizi yapılmıştır.

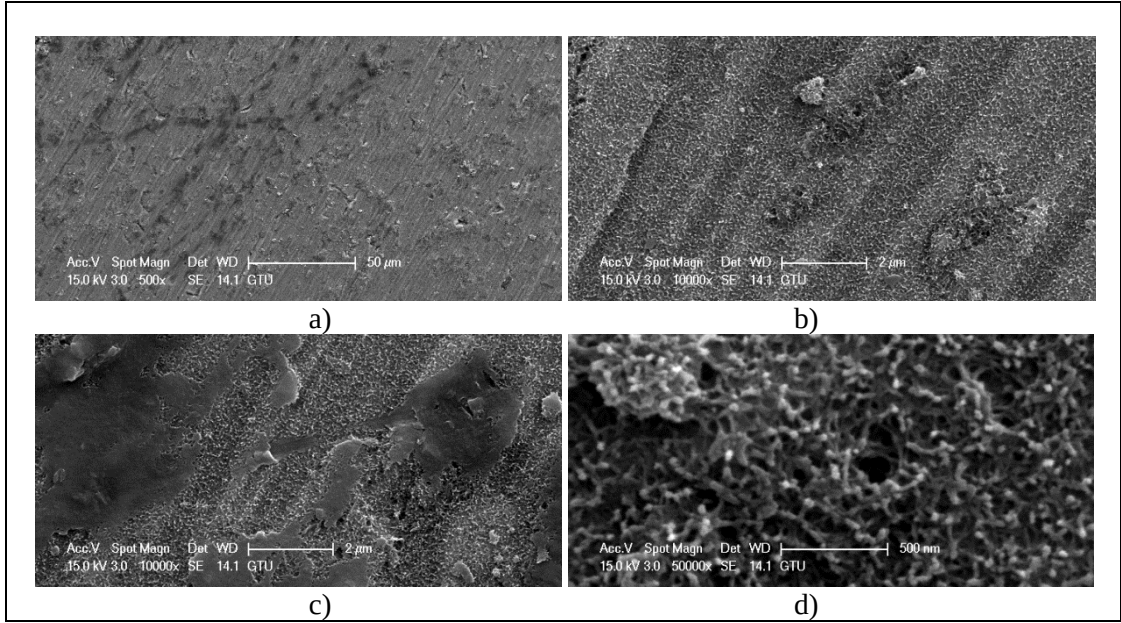


Şekil 4.3: 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin XRD analizi.

Şekil 4.3'te 10 ml 9 M H_2O_2 / HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan 1. Grup titanyum disk numunelere ait X-ışını kırınım analizi verilmiştir. Şekilde titanyum üzerindeki anataz kaplamanın pikine bakıldığında, anataz tabakasının düşük kristalliğini görülebilmektedir.



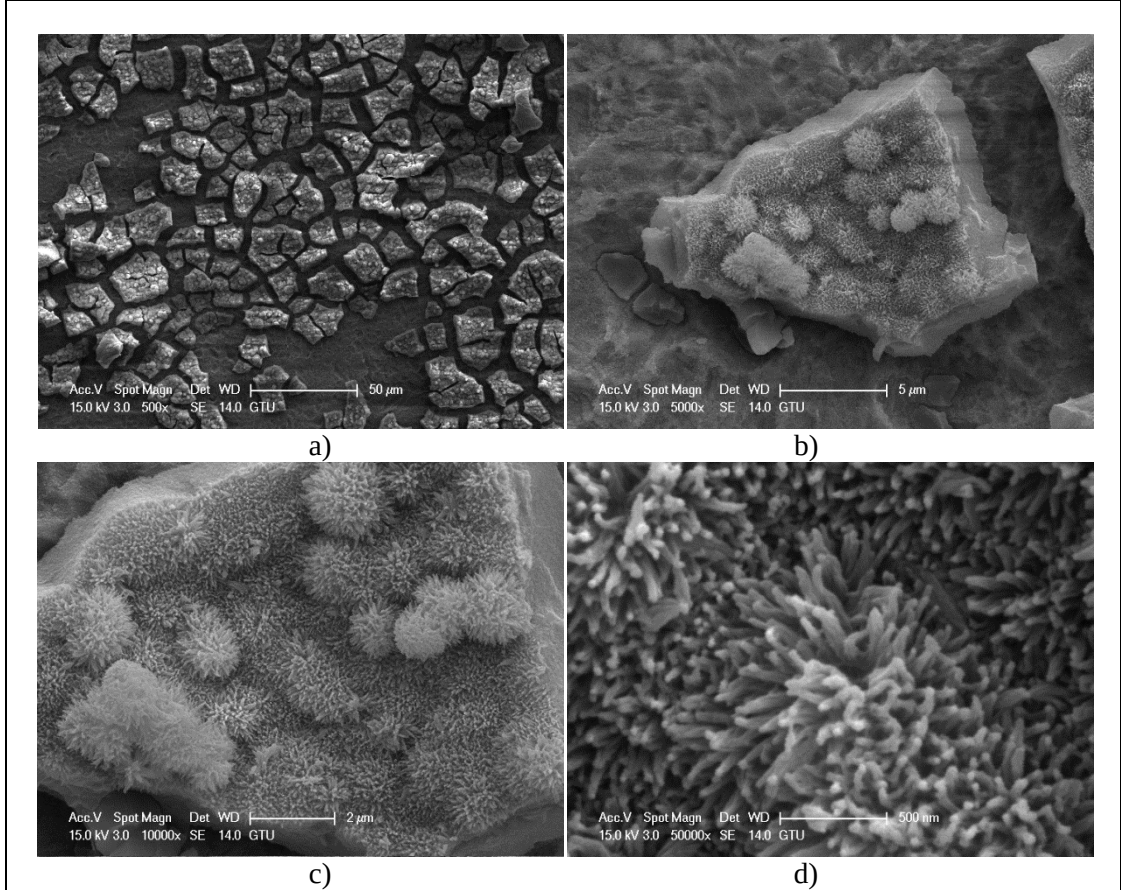
Şekil 4.4: 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 15 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü. a) 500x büyütme, b) 5000x büyütme, c) 10000x büyütme, d) 50000x büyütme.



Şekil 4.5: 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 30 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü. a) 500x büyütme, b) 10000x büyütme, c) 10000x büyütme, d) 50000x büyütme.

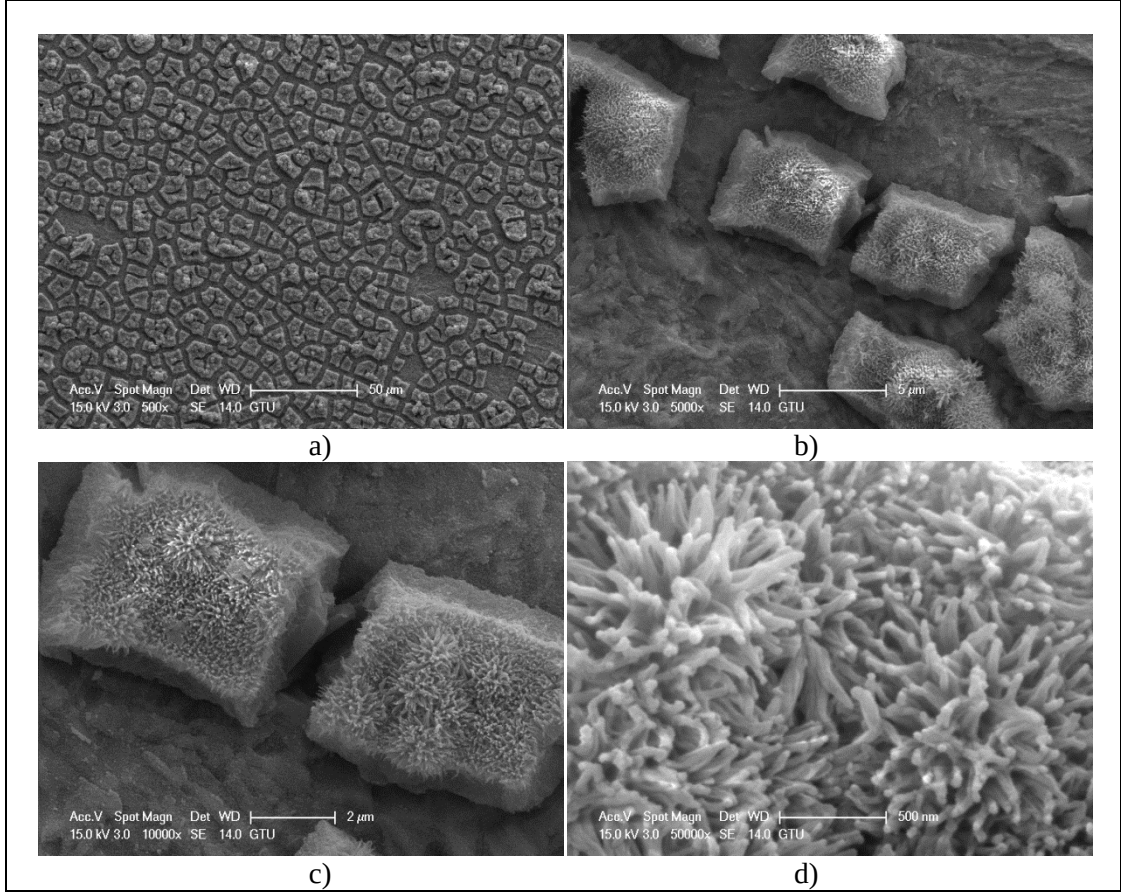
Şekil 4.4'te 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 15 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde büyütme az olan görüntülerde yüzey yapısının Şekil 4.2'deki yüzeye benzediği görülmektedir. Ancak büyütme arttığında yüzeydeki TiO_2 taneleri görülebilmektedir.

Şekil 4.5'te 10 ml 9 M H₂O₂ / 0,1 M HCl ortamında 30 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde küçük büyütmelelerde bile TiO₂ taneleri görülebilmektedir. Yüzeyde oluşan kaplamada herhangi bir çatlak veya ayrılma gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.6: 10 ml 9 M H₂O₂ / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü. a) 500x büyütme, b) 5000x büyütme, c) 10000x büyütme, d) 50000x büyütme.

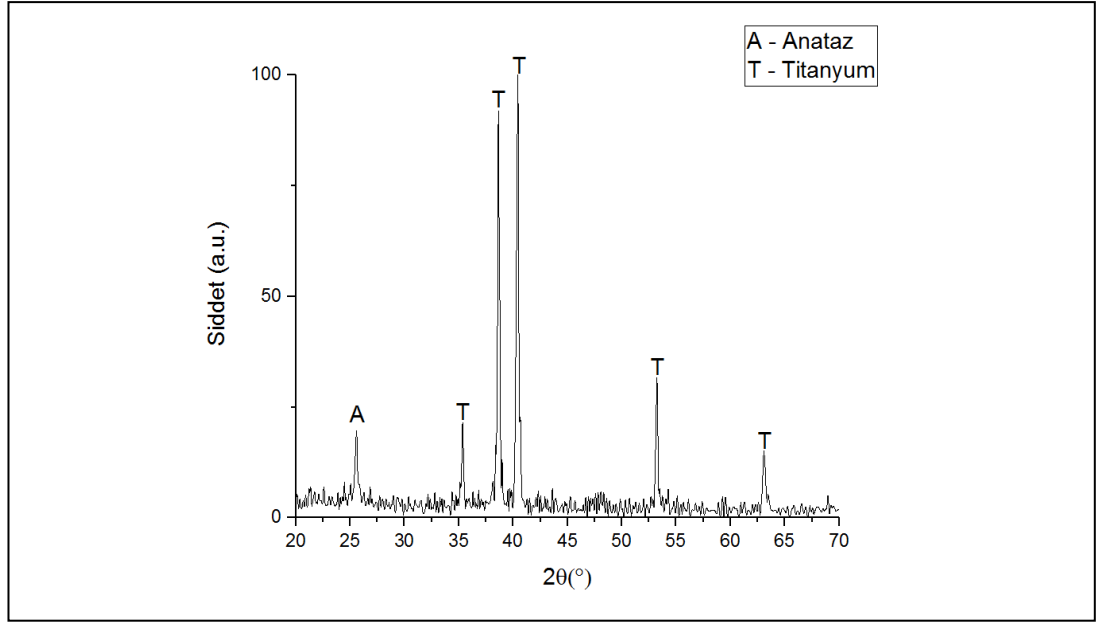
Şekil 4.6'da 10 ml 9 M H₂O₂ / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde TiO₂ tanelerinin büyüme desenleri görülebilmektedir. Görüntülere bakıldığında kimyasal ön işlem süresi arttıkça TiO₂ kaplama kalınlığının arttığı ve kaplamada çatlak ve ayrılmaların oluşmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 4.7: 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 120 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü. a) 500x büyütme, b) 5000x büyütme, c) 10000x büyütme, d) 50000x büyütme.

Şekil 4.7'de 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 120 dakika ön işleme maruz bırakılan titanyum diskin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde Şekil 4.7'deki çatlakların artık ayrılma noktasına geldikleri görülmektedir ve oluşan tabaka kalınlığı daha fazla görülmektedir. Bunun dışında görüntüler Şekil 4.6'daki görüntülere benzerdir.

Titanyum disklere yapılan kimyasal ön işlemden sonraki yüzey görüntülerinden yola çıkılarak, TiO_2 katmanının kalınlığının ve bütünlüğünün işlem süresine doğrudan bağlı olduğu söylenebilir. Katman kalınlığının artması malzeme çokluğu anlamına gelse de yüzeydeki katmanda çatlak ve ayrıkların bulunması kaplama bütünlüğü açısından iyi değildir ve kaplamanın dökülme riskini artırmaktadır.

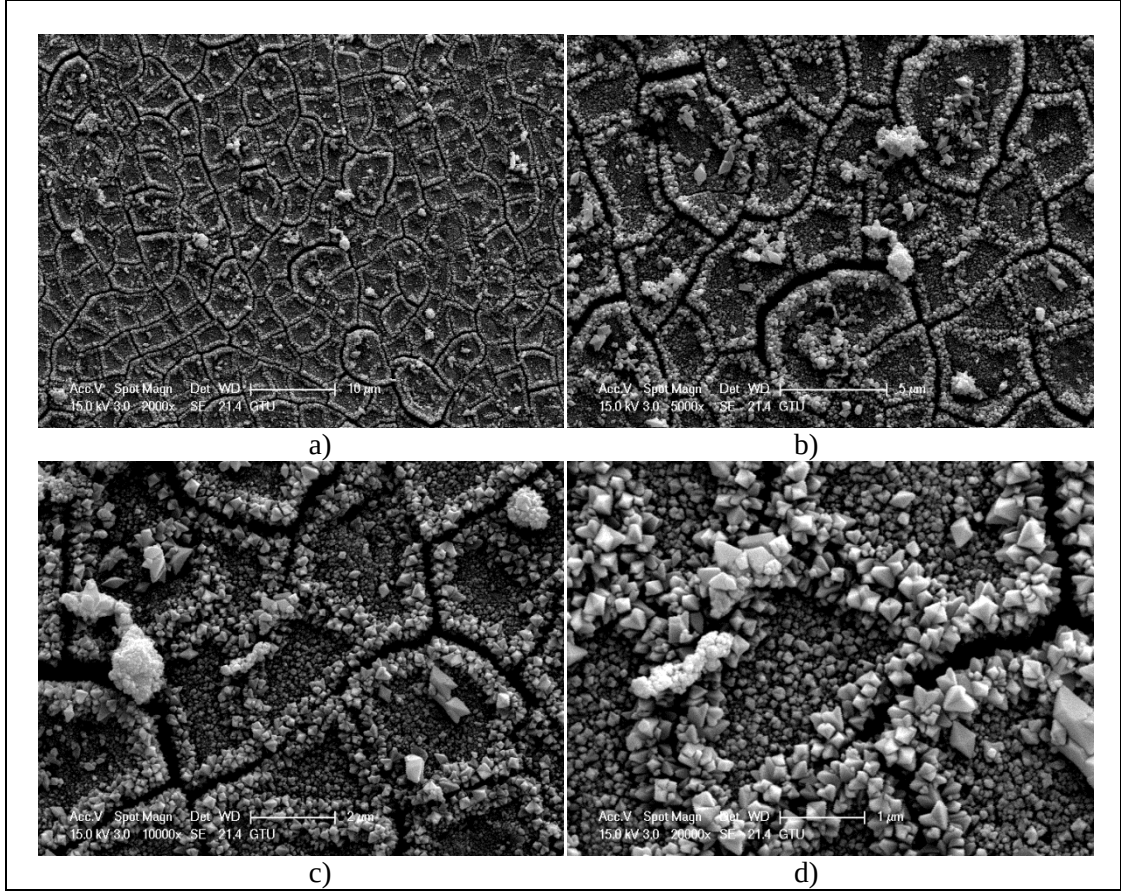


Şekil 4.8: 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH_3 ile hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin XRD analizi.

Şekil 4.8'de 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH_3 ile hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin X-ışınları kırınım analizi gösterilmiştir. Buradaki hidrotermal işlem titanyum üzerindeki düşük kristalli jel anataz TiO_2 tabakasının kristallliğini artırmak için yapılmıştır ve Şekil 4.8'deki anataz pikinin darlığına bakarak bu işlem sonucunda kristal anataz TiO_2 tabakasının oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.8 karşılaştırıldığında hidrotermal işlem sonrasında titanyum disk üzerindeki anataz TiO_2 kaplamasının kristallliğinin arttığı görülmektedir. Bu durum önceden bahsedildiği gibi NH_3 içerisinde hidrotermal işlemin TiO_2 'nin kristallliğini artırdığını göstermektedir.

Şekil 4.9'da 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH_3 içerisinde 200 °C'de 24 saat hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde dörtgen şekilli anataz- TiO_2 taneleri açıkça göze çarpmaktadır ve TiO_2 katmanının kristallliğinin arttığı açıkça görülmektedir. Görüntülerde nispeten daha büyük tanelerin daha çok katmandaki çatlak sınırlarında bulunduğu görülmektedir.

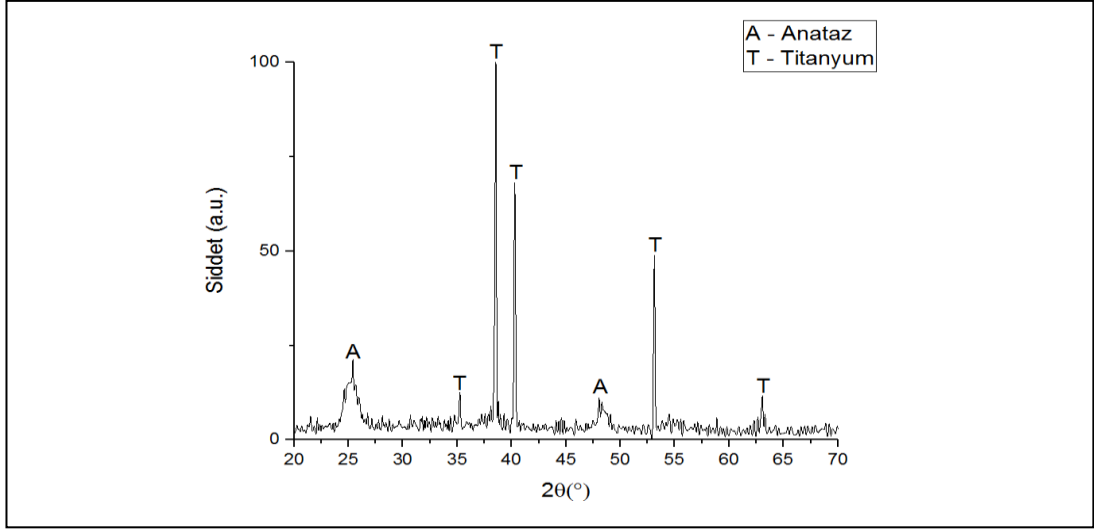


Şekil 4.9: 10 ml 9 M H_2O_2 / 0,1 M HCl ortamında 60 dakika ön işleme maruz bırakıldıktan sonra 1 M NH_3 içerisinde 200 °C'de 24 saat hidrotermal işlem görmüş titanyum diskin SEM görüntüsü. a) 2000x büyütme, b) 5000x büyütme, c) 10000x büyütme, d) 20000x büyütme.

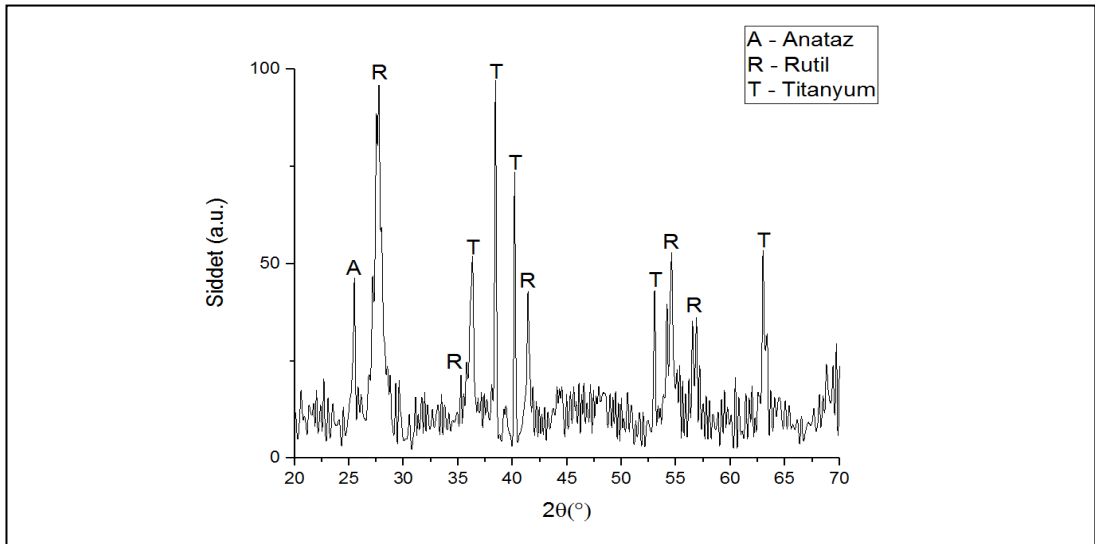
1. gruptaki numunelerin her aşamadaki analizleri incelendiğinde, titanyum disklere yapılan kimyasal ön işlemle titanyum yüzeyinde kristallliği düşük anataz- TiO_2 katmanı oluştuğu; kimyasal ön işlem süresinin artmasıyla bu katmanın kalınlaştığı, katmandaki çatlak ve aralıkların arttığı; NH_3 içerisindeki hidrotermal ile titanyum disk üzerindeki katmanın kristallliğinin arttığı ve tanelerin dörtgen şeklinde oluştukları görülmektedir.

4.2.2. 2. Grup Numunelerine Yapılan İşlemlerin Analizleri

Saf titanyum disklerin nanokemer anataz kaplamasının etkisini gözlemlemek için 10 M NaOH içerisinde 200 °C 24 saat boyunca hidrotermal işlem gördükten sonra 1 M HCl içerisinde 4 saat bekletilmenin ardından 450 °C sıcaklıkta tavlanan titanyum disklerin X-ışını kırınım analizi yapılmıştır.

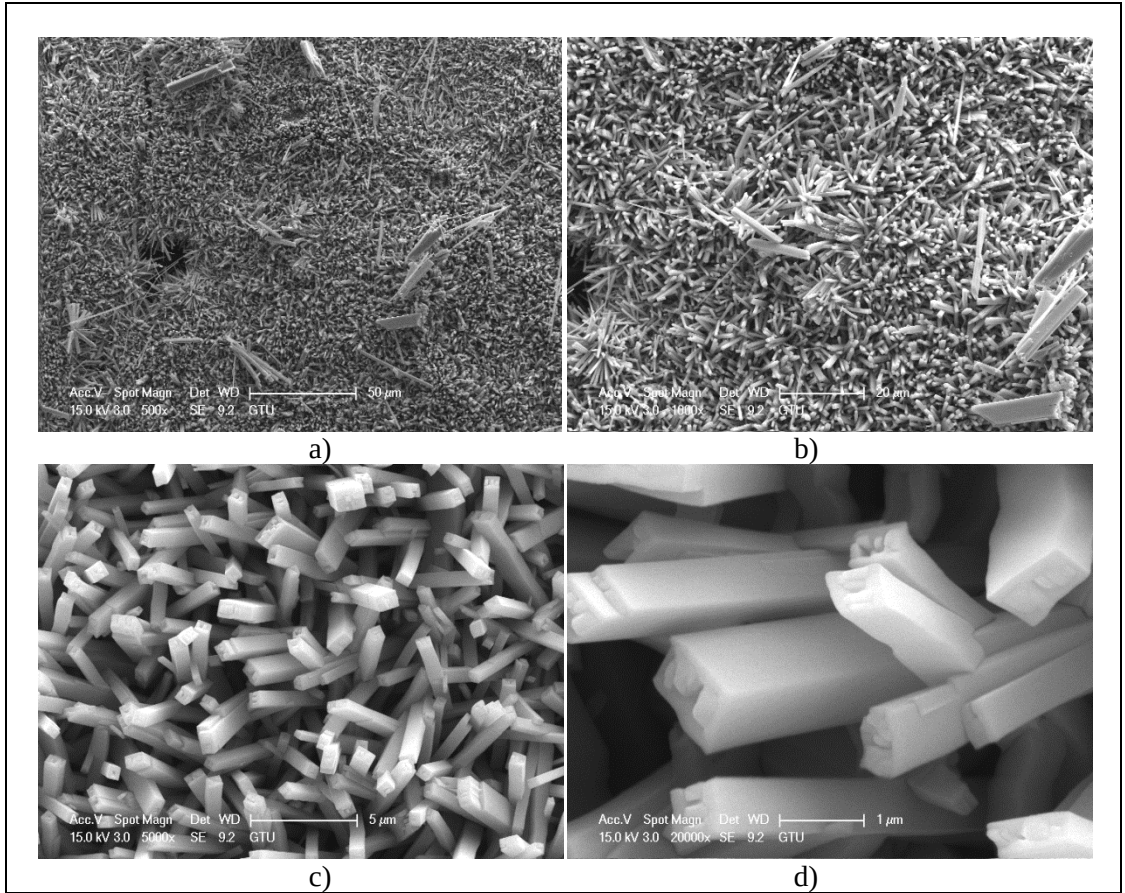


Şekil 4.10: 10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'de tavlanan titanyum diskin XRD analizi.



Şekil 4.11: 10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'ye yavaş çıkılarak 400 °C'de tavlanan titanyum diskin XRD analizi.

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de 10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'de tavlanan titanyum diskin X-ışını kırınım analizi verilmiştir. Şekil 4.10'da titanyumun pikleriyle birlikte anataz-TiO₂'nin piki de görülmektedir. Şekil 4.11'de ise TiO₂'nin hem anataz hem de rutil fazlarının titanyum disk üzerinde elde edildiği görülmektedir. Bu iki şekil yapılan deneysel işlemin sonucunda kristal anataz TiO₂ elde edilebildiğini göstermiştir. Şekillerin aralarındaki farklara bakılarak kalsinasyon rejimlerinin değiştirilmesiyle yapının rutile dönüşebileceği görülebilmektedir.



Şekil 4.12: 10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'de tavlanan titanyum diskin SEM görüntüsü. a) 500x büyütme, b) 1000x büyütme, c) 5000x büyütme, d) 20000x büyütme.

Şekil 4.12'de 10 M NaOH ile 200 °C'de 24 saat hidrotermal ön işleme maruz bırakılıp, 4 saat boyunca 1 M HCl ortamında tutulduktan sonra 400 °C'de tavlanan titanyum diskin SEM görüntüsü verilmiştir. Literatürden edinilen bilgiye göre titanyum yüzeyinde sodyum titanat oluşmasından itibaren olan süreçte yüzeydeki bileşik morfolojisi her zaman nanokemer olduğundan sadece anataz-TiO₂ nanokemerlerinin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülere bakıldığında tüm yüzeyi kaplamış anataz-TiO₂ nanokemerleri görülebilmektedir. Çoğu tane aynı boyutta olmasına rağmen arada boyutu fazla olan taneler gözlemlenmiştir.

5. DEĞERLENDİRME VE TAVSİYELER

Yapılan çalışmada titanyum diskler üzerinde hidrotermal yöntem kullanılarak dörtden ve nanokemer anataz TiO_2 kristalleri herhangi bir TiO_2 eklentisi olmadan büyütülmüştür. Yapılan işlemlerin her aşamasında numuneler XRD ve SEM analizlerine alınmış, istenen faz ve mikroyapıların elde edildiği teyit edilmiştir. Büyütülen kristaller disk yüzeyini kaplamış ve küçük tane boyutu ile yüksek yüzey alanı elde edilmiştir.

Çalışmada geleceğe yönelik gelişmeler için şu önerilerde bulunmaktadır:

- Yüzey alanının artırmak için altlık malzeme olarak titanyum plaka/disk yerine aralıklı titanyum örgüler kullanma yolu araştırılmalıdır.
- Üretilen numuneler fotokataliz deneylerinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Yamaguchi M., Kuriki S., Song P.K., Shigesato Y., (2003), "Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 442 (2), 227–231.
- [2] Zeman P., Takabayashi S., (2002), "Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate", *Surface Coating Technology*, 153 (1), 93–99.
- [3] Nolan N.T., Seery M.K., Pillai S.C., (2009), "Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol–Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (36), 16151–16157.
- [4] Hu Y., Tsai H.-L., Huangk C.-L., (2003), "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles", *European Ceramic Society*, 23 (5), 691–696.
- [5] Nicholls D., 1974, "Complexes and First-Row Transition Elements", MacMillan Education.
- [6] Shao Y., Tang D., Sun J., Lee Y., Xiong W., (2004), "Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO₂ prepared by a sol-gel technique", *China Particuology*, 2 (3), 119–123.
- [7] Carp O., Huisman C.L., Reller A., (2004), "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2), 33–177.
- [8] Chen X., Mao S.S., (2007), "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107 (7), 2891–2959.
- [9] Gong X-Q., Selloni A., (2007), "First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO₂ surfaces", *Physical Review B: Condensed Matter*, 76 (23), 235307.
- [10] Wisitsoraat A., Tuantranont A., Comini E., Sberveglieri G., Wlodarski W., (2009), "Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO₂ thin films", *Thin Solid Films*, 517 (8), 2775–2780.
- [11] Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A.J., (2000), "Electronic and optical properties of anatase TiO₂", *Physical Review B: Condensed Matter*, 61 (4), 7459–7465.
- [12] Amtout A., Leonelli R., (1995), "Optical properties of rutile near its fundamental band gap", *Physical Review B: Condensed Matter*, 51 (11), 6842–6851.

- [13] Koelsch M., Cassaignon S., Thanh Minh C.T., Guillemoles J.-F., Jolivet J.-P., (2004), "Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium", *Thin Solid Films*, 451 (1), 86–92.
- [14] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69–96.
- [15] Fox M.A., Dulay M.T., (1993), "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews*, 93 (1), 341–357.
- [16] Wang Y., Huang Y., Ho W., Zhang L., Zou Z., Lee S., (2009), "Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1), 77–87.
- [17] Su C., Tseng C.-M., Chen L.-F., You B.-H., Hsu B.-C., Chen S.-S., (2006), "Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Thin Solid Films*, 498 (2), 259–265.
- [18] Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238 (1), 37–38.
- [19] Zhao J., Wu T., Wu K., Oikawa K., Hidaka H., Serpone N., (1998), "Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles", *Environmental Science and Technology*, 32 (16), 2394–2400.
- [20] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., (1997), "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, 388 (1), 431–432.
- [21] O'Regan B., Gratzel M., (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353 (1), 737–739.
- [22] Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D., (2012), "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (1), 331– 349
- [23] Mills A., Le Hunte S., (1997), "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 108 (1), 1–35.
- [24] Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T., (2007), "Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (14), 5259–5275.

- [25] Cozzoli P.D., Comparelli R., Fanizza E., Curri M.L., Agostiano A., (2003), "Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions", *Materials Science and Engineering C*, 23 (6), 707–713.
- [26] Hoffman A., Carraway E.R., Hoffman M., (1994), "Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids", *Environmental Science and Technology*, 28 (5), 776–785.
- [27] Emilio C.A., Litter M.I., Kunst M., Bouchard M., Colbeau-Justin C., (2006), "Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics", *Langmuir*, 22 (8), 3606–3613.
- [28] Harada, H., Ueda, T., (1984), "Photocatalytic activity of ultra-fine rutile in methanol-water solution and dependence of activity on particle size", *Chemical Physics Letters*, 106 (3), 229-231.
- [29] Bickley R. I., Gonzalez-Carreno T., Lees J. S., Palmisano L., Tilley R. J. D., (1991), "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1), 178-190.
- [30] Childs L. P.; Ollis D., (1980), "Is photocatalysis catalytic?" *Journal of Catalysis*, 66 (2), 383-390.
- [31] Maruska P., Gosh A. K., (1978), "Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes", *Solar Energy*, 20 (6), 443-458.
- [32] Web 1, (2017) https://www.ceresana.com/upload/Marktstudien/brochueren/Ceresana_Brchr_Market-Study_TitaniumDioxide_2.pdf (Eriřim Tarihi: 21/05/2017).
- [33] Winkler J., (2003), "Titanium Dioxide", ISBN 3-87870-148-9, Hannover: Vincentz Network.
- [34] Web 2, (2017) https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44171045APP_011990_1-NexION-350D-TiO2-NPs-in-Sunscreen.pdf (Eriřim Tarihi: 23/05/2017).
- [35] Web 3, (2017) https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/es_US/tech_info/literature/lastics/PL_B_Polymers_Light_Science.pdf. (Eriřim Tarihi: 22/05/2017).
- [36] Harito C., Bavykin D. V., Light M. E., Walsh F. C., (2017), "Titanate nanotubes and nanosheets as a mechanical reinforcement of water-soluble polyamic acid: Experimental and theoretical studies", *Composites Part B: Engineering*, 124 (1), 54-63.
- [37] Harito C., Porras R., Bavykin D. V., Walsh F. C., (2017), "Electrospinning of in situ and ex situ synthesized polyimide composites reinforced by titanate nanotubes", *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (13), 44641.

- [38] Sauve G., Cass M. E., Coia G., Doig S. J., Lauermann I., Pomykal K. E., Lewis N. S., (2000), "Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes", *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (29), 6821-6836
- [39] Web 4, (2016), <http://www.fkf.mpg.de/2698712/MixedConductors>. (Eriřim Tarihi: 16/09/2016).
- [40] Earle Marshall D., (1942), "The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide", *Physical Reviews Journal*, 61 (1), 56.
- [41] Web 5, (2017), https://www.rp-photonics.com/bragg_mirrors.html. (Eriřim Tarihi: 1/05/2017).
- [42] Lide D. R., (2005), "CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.)", CRC Press, ISBN: 0-8493-0486-5.
- [43] Lindström H., Södergren S., Solbrand A., Rensmo H., Hjelm J., Hagfeldt A., Lindquist S.-E., (1997), "Li⁺ Ion Insertion in TiO₂ (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films" *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (39), 7717-7722.
- [44] Du X., Wang Q., Feng T., Chen X., Li L., Li L., Meng X., Xiong L., Sun X., (2016), "One-step Preparation of Nanoarchitected TiO₂ on Porous Al as Integrated Anode for High-performance Lithium-ion Batteries", *Scientific Reports*, 6 (1), 2045-2322.
- [45] Su D., Dou S., Wang G., (2015), "Anatase TiO₂: Better Anode Material Than Amorphous and Rutile Phases of TiO₂ for Na-Ion Batteries", *Chemistry of Materials*, 27 (17), 6022–6029.
- [46] Chen X. B., Liu L., Yu P. Y., Mao S. S., (2011), "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals", *Science*, 331 (6018), 746-750.
- [47] Bavykin D. V., Friedrich J. M., Walsh F. C., "Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications", *Advanced Materials* 2006, 18 (21), 2807-2824.
- [48] Hagfeldt A., Graetzel M., (1995), "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems", *Chemical Reviews*, 95 (1), 49-68.
- [49] Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A., (2005), "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chemical Reviews*, 105 (4), 1025-1102.
- [50] Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G., (2000), "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies", *Annual Review of Material Science*, 2000, 30 (1), 545-610.

- [51] Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J., (2004), "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", *Chemical Reviews*, 104 (9), 3893-3946.
- [52] Linsebigler A. L., Lu G. Q., Yates J. T., (1995), "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758.
- [53] Chen X., Mao S. S., (2006), "Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (4), 906-925.
- [54] Roduner E., (2006), "Size matters: why nanomaterials are different", *Chemical Society Reviews*, 35 (7), 583-92.
- [55] Yang H. G., Sun C. H., Qiao S. Z., Zou J., Liu G., Smith S. C., Cheng H. M., Lu G. Q., (2008), "Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets", *Nature*, 453 (1), 638-641.
- [56] Chan C. K., Peng H. L., Liu G., McIlwrath K., Zhang X. F., Huggins R. A., Cui Y., (2008), "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, 3 (1), 31-35.
- [57] Law M., Greene L. E., Johnson J. C., Saykally R., Yang P. D., (2005), "Nanowire dye-sensitized solar cells", *Nature Materials*, 4 (1), 455-459.
- [58] Boettcher S. W., Spurgeon J. M., Putnam M. C., Warren E. L., Turner-Evans D. B., Kelzenberg M. D., Maiolo J. R., Atwater, H. A., Lewis, N. S., (2010), "Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes", *Science*, 327 (5962), 185-187.
- [59] Yan R. X., Gargas D., Yang P. D., (2009), "Nanowire photonics", *Nature Photonics*, 3 (1), 569-576.
- [60] Dong W., Zhang T., Epstein J., Cooney L., Wang H., Li Y., Jiang Y. B., Cogbill A., Varadan V., Tian Z. R., (2007), "Multifunctional Nanowire Bioscaffolds on Titanium", *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4454-4459.
- [61] Huang C. T., Song J. H., Lee W. F., Ding Y., Gao Z. Y., Hao Y., Chen L. J., Wang Z. L., (2010), "GaN Nanowire Arrays for High-Output Nanogenerators", *Journal of American Chemical Society*, 132 (13), 4766-4771.
- [62] Wang Z. L., (2010), "Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics", *Nano Today*, 5 (6), 540-552.
- [63] Ding Y., Wang X. D., Wang Z. L., (2004), "Phase controlled synthesis of ZnS nanobelts: zinc blende vs wurtzite", *Chemical Physics Letters*, 398 (1), 32-36.
- [64] Wang X. D., Song J. H., Wang Z. L., (2007), "Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices", *Journal of Materials Chemistry*, 17 (8), 711-720.

- [65] Ha J. Y., Sosnowchik B. D., Lin L. W., Kang D. H., Davydov A. V., (2011), "Patterned Growth of TiO₂ Nanowires on Titanium Substrates", *Applied Physics Express*, 4 (6), 065002.
- [66] Lee J. C., Park K. S., Kim T. G., Choi H. J., Sung Y. M., (2006), "Controlled growth of high-quality TiO₂ nanowires on sapphire and silica", *Nanotechnology*, 17 (17), 4317.
- [67] Xiang B., Zhang Y., Wang Z., Luo X. H., Zhu, Y. W., Zhang, H. Z., Yu, D. P., (2005), "Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38 (8), 1152.
- [68] Pradhan S. K., Reucroft P. J., Yang F., Dozier A., (2003), "Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, 256 (1), 83-88.
- [69] Wu J.-M., Shih H. C., Wu W.-T., (2006), "Formation and photoluminescence of single-crystalline rutile TiO₂ nanowires synthesized by thermal evaporation", *Nanotechnology*, 17 (1), 105.
- [70] Jun Y.-w.; Choi J.-s., Cheon J., (2006), "Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes", *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (21), 3414-3439.
- [71] Jun Y.-w., Lee J.-H., Choi J.-s., Cheon J., (2005), "Symmetry-Controlled Colloidal Nanocrystals: Nonhydrolytic Chemical Synthesis and Shape Determining Parameters", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (31), 14795-14806.
- [72] Niederberger M., (2007), "Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles", *Accounts of Chemical Research*, 40 (9), 793-800.
- [73] Cozzoli P. D., Pellegrino T., Manna, L., (2006), "Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures", *Chemical Society Reviews*, 35 (11), 1195-1208.
- [74] Penn R. L., Banfield J. F., (1998), "Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases; insights from nanocrystalline TiO₂", *American Mineralogist*, 83 (9), 1077-1082.
- [75] Barnard A. S., Zapol, P., Curtiss L. A., (2005), "Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO₂ Nanocrystals in Water", *Journal of Chemical Theory Computation*, 1 (1), 107-116.
- [76] Oskam G., Nellore A., Penn R. L., Searson P. C., (2003), "The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio", *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (8), 1734-1738.

- [77] Shi J., Wang X., (2012), "Hierarchical TiO₂–Si nanowire architecture with photoelectrochemical activity under visible light illumination", *Energy & Environmental Science*, 5 (7), 7918-7922.
- [78] Penn R. L., Banfield J. F., (1999), "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (10), 1549-1557.
- [79] Penn R. L., (2004), "Kinetics of Oriented Aggregation", *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (34), 12707-12712.
- [80] Ribeiro C., Lee E. J. H., Longo E., Leite, E. R., (2005), "A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism", *ChemPhysChem*, 6 (4), 690-696.
- [81] Burrows N. D., Yuwono V. M., Penn, R. L., (2010), "Quantifying the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation", *MRS Bulletin*, 35 (1), 133-137.
- [82] Ma R., Fukuda K., Sasaki T., Osada M., Bando Y., (2005), "Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (13), 6210-6214.
- [83] Amin S. S., Nicholls A. W., Xu, T. T., (2007), "A facile approach to synthesize single-crystalline rutile TiO₂ one-dimensional nanostructures", *Nanotechnology*, 18 (44), 445609.
- [84] Mukherjee K., Teng T. H., Jose R., Ramakrishna S., (2009), "Electron transport in electrospun TiO₂ nanofiber dye-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters*, 95 (1), 012101.
- [85] Fujihara K., Kumar A., Jose R., Ramakrishna S., Uchida S., (2007), "Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell", *Nanotechnology*, 18 (36), 365709.
- [86] Kisumi T., Tsujiko A., Murakoshi K., Nakato Y., (2003), "Crystal-face and illumination intensity dependences of the quantum efficiency of photoelectrochemical etching, in relation to those of water photooxidation, at n-TiO₂ (rutile) semiconductor electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 545 (1), 99-107.
- [87] Albu S. P., Ghicov A., Macak J. M., Hahn R., Schmuki P., (2007), "Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications", *Nano Letters*, 7 (5), 1286-1289.
- [88] Chen X., Mao, S. S., (2007), "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107 (7), 2891-2959.

- [89] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., (1998), "Formation of Titanium Oxide Nanotube", *Langmuir*, 14 (12), 3160-3163.
- [90] Yao B. D., Chan Y. F., Zhang X. Y., Zhang W. F., Yang Z. Y., Wang N., (2003), "Formation mechanism of TiO₂ nanotubes", *Applied Physics Letters*, 82 (2), 281.
- [91] Tian Z. R., Voigt J. A., Liu J., McKenzie B., Xu H., (2003), "Large Oriented Arrays and Continuous Films of TiO₂-Based Nanotubes", *Journal of American Chemical Society*, 125 (41), 12384-12385.
- [92] Ye Z. Z., Huang J. Y., Xu W. Z., Zhou J., Wang Z. L., (2007), "Catalyst-free MOCVD growth of aligned ZnO nanotip arrays on silicon substrate with controlled tip shape", *Solid State Communications*, 141 (8), 464-466.
- [93] Melcarne G., De Marco L., Carlino E., Martina F., Manca M., Cingolani R., Gigli G., Ciccarella G., (2010), "Surfactant-free synthesis of pure anatase TiO₂ nanorods suitable for dye-sensitized solar cells", *Journal of Material Chemistry*, 20 (34), 7248-7254.
- [94] Christy P. D., Melikechi N., Nirmala Jothi N. S., Baby Suganthi A. R., Sagayaraj P., (2010), "Synthesis of TiO₂ nanorods by oriented attachment using EDTA modifier: a novel approach towards 1D nanostructure development", *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (8), 2875-2882.
- [95] Tahir M. N., Theato P., Oberle P., Melnyk G., Faiss S., Kolb U., Janshoff A., Stepputat M., Tremel W., (2006), "Facile Synthesis and Characterization of Functionalized, Monocrystalline Rutile TiO₂ Nanorods", *Langmuir*, 22 (12), 5209-5212.
- [96] Kandiel T. A., Feldhoff A., Robben L., Dillert R., Bahnemann D. W., (2010), "Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts", *Chemistry of Materials*, 22 (6), 2050-2060.
- [97] Chi B., Victorio E. S., Jin T., (2006), "Synthesis of Eu-doped photoluminescent titania nanotubes via a two-step hydrothermal treatment", *Nanotechnology*, 17 (9), 2234.
- [98] Liu B., Aydil E. S., (2009), "Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of American Chemical Society*, 131 (11), 3985-3990.
- [99] Cho I. S., Chen Z., Forman A. J., Kim D. R., Rao P. M., Jaramillo T. F., Zheng, X., (2011), "Branched TiO₂ Nanorods for Photoelectrochemical Hydrogen Production", *Nano Letters*, 11 (11), 4978-4984.
- [100] Wen B., Liu C., Liu Y., (2005), "Bamboo-Shaped Ag-Doped TiO₂ Nanowires with Heterojunctions", *Inorganic Chemistry*, 44 (19), 6503-6505.

- [101] Das K., Panda S. K., Chaudhuri S., (2008), "Solvent-controlled synthesis of TiO₂ 1D nanostructures: Growth mechanism and characterization", *Journal of Crystal Growth*, 310 (16), 3792-3799.
- [102] Mu Q., Li Y., Wang H., Zhang Q., (2012), "Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antireflection coatings", *Journal of Colloid Interface Science*, 365 (1), 308-313.
- [103] Finkelstein-Shapiro D., Tsai C. Y. H., Li S., Gray, K. A., (2012), "Synthesis of high-energy anatase nanorods via an intermediate nanotube morphology", *Chemical Physics Letters*, 546 (1), 106-108.
- [104] Shen X. J., Zhang J. L., Tian B. Z., (2012), "Facile tailoring of titanate nanostructures at low alkaline concentration by a solvothermal route", *Journal of Materials Science*, 47 (8), 3855-3866.
- [105] Wu Y., Long M., Cai W., Dai S., Chen C., Wu D., Bai J., (2009), "Preparation of photocatalytic anatase nanowire films by in situ oxidation of titanium plate", *Nanotechnology*, 20 (18), 185703.
- [106] Liu D., Liu T., Lv C., Zeng W., (2011), "Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of different titanate nanostructures", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (2), 576-581.
- [107] Wang W., Lin H., Li J., Wang N., (2008), "Formation of Titania Nanoarrays by Hydrothermal Reaction and Their Application in Photovoltaic Cells", *Journal of American Ceramic Society*, 91 (2), 628-631.
- [108] Wei M., Konishi Y., Zhou H., Sugihara H., Arakawa H., (2004), "A simple method to synthesize nanowires titanium dioxide from layered titanate particles", *Chemical Physics Letters*, 400 (3), 231-234.
- [109] Wang Y., Du G., Liu H., Liu D., Qin S., Wang N., Hu C., Tao X., Jiao J., Wang J., Wang Z.L., (2008), "Nanostructured Sheets of Ti-O Nanobelts for Gas Sensing and Antibacterial Applications", *Advanced Functional Materials*, 18 (7), 1131-1137.
- [110] Zhao Z., Tian J., Sang Y., Cabot A., Liu H., (2015), "Structure, Synthesis, and Applications of TiO₂ Nanobelts", *Advanced Materials*, 27 (16), 2557-2582.
- [111] Wang W., Lin H., Li J., Wang N., (2008), "Formation of Titania Nanoarrays by Hydrothermal Reaction and Their Application in Photovoltaic Cells", *Communications of the American Ceramic Society*, 91 (2), 628-631.
- [112] Oh J.-K., Lee J.-K., Kim H.-S., Han S.-B., Park K.-W., (2010), "TiO₂ Branched Nanostructure Electrodes Synthesized by Seeding Method for Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry of Materials*, 22 (3), 1114-1118.

- [113] Wang C., Zhang X., Shao C., Zhang Y., Yang J., Sun P., Liu X., Liu H., Liu Y., Xie T., Wang D., (2011), "Rutile TiO₂ nanowires on anatase TiO₂ nanofibers: a branched heterostructured photocatalysts via interface-assisted fabrication approach", *Journal of Colloid Interface Science*, 363 (1), 157-164.
- [114] Lin Y., Skaff H., Emrick T., Dinsmore A. D., Russell T. P., (2003), "Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces", *Science*, 299 (5604), 226-229.
- [115] Gratzel M., (2001), "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414 (1), 338-344.
- [116] Hochbaum A. I., Yang P., (2010), "Semiconductor Nanowires for Energy Conversion", *Chemistry Reviews*, 110 (1), 527-546.
- [117] Zhang X., Zhang T., Ng J., Sun D. D., (2009), "High-Performance Multifunctional TiO₂ Nanowire Ultrafiltration Membrane with a Hierarchical Layer Structure for Water Treatment", *Advanced Functional Materials*, 19 (23), 3731-3736.
- [118] Zhang X., Du A. J., Lee P., Sun D. D., Leckie J. O., (2008), "TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water", *Journal of Membrane Science*, 313 (1), 44-51.
- [119] Yun H. J., Lee H., Joo J. B., Kim W., Yi J., (2009), "Influence of Aspect Ratio of TiO₂ Nanorods on the Photocatalytic Decomposition of Formic Acid", *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (8), 3050-3055.
- [120] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- [121] Mills A., Le Hunte S., (1997), "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 108 (1), 1-35.
- [122] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., (2000), "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 1 (1), 1-21.
- [123] Wang C., Zhang X., Zhang Y., Jia Y., Yang J., Sun P., Liu Y., (2011), "Hydrothermal Growth of Layered Titanate Nanosheet Arrays on Titanium Foil and Their Topotactic Transformation to Heterostructured TiO₂ Photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (45), 22276–22285

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Yenal Yalçınkaya 1993 yılında Malatya'da doğdu. 2011 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2015 yılında tamamladı ve aynı yıl içerisinde Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.