

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TAVLAMA SICAKLIĞININ ANODİK OKSİDASYON İLE
BÜYÜTÜLEN TiO₂ NANOTÜPLERİN FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNE ETKİSİ**

Atakan YÜKSEL

Danışman: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2021
Her Hakkı Saklıdır.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TAVLAMA SICAKLIĞININ ANODİK OKSİDASYON İLE BÜYÜTÜLEN TiO₂ NANOTÜPLERİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNE ETKİSİ

Atakan YÜKSEL

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

Yüksek düzenli ve kendi kendine organize olan TiO₂ nanotüpleri; etilen glikol (EG), amonyum florür (NH₄F) (ağırlıkça %0.4) ve deiyonize su (ağırlıkça %5) içeren elektrolit içerisinde anodik oksidasyon yöntemiyle bir titanyum folyo üzerinde büyütüldü. Hazırlanan amorf titanyum dioksit (TiO₂) nanotüpleri, bir saat süreyle çeşitli ortam sıcaklıklarında tavlandı. TiO₂ nanotüplerinin kristal faz karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak gerçekleştirildi. Buna ek olarak, yüksek sıcaklıklı XRD (HT-XRD) ile faz geçişi kontrol edildi. Nanotüp morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak analiz edildi. Tavlama sıcaklığının hazırlanan numunelerin fotoelektrokimyasal performansı üzerindeki etkisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Rodamin B (RhB) boyasının foto-elektrokatalitik bozunması ile değerlendirildi. Sonuçlar, nanotüp morfolojisinin ve foto-elektrokatalitik performansın 700 °C'lik bir tavlama sıcaklığında önemli ölçüde değiştiğini gösterdi. Ayrıca, 900 °C'de anatazdan rutil faza geçiş nedeniyle, nanotübüler morfoloji tamamen deforme olmuş ve foto-elektrokatalitik aktivite gözlenmemiştir. Saf anataz nanotüp dizileri, daha iyi elektron taşınması, daha düşük rekombinasyon hızı, yüksek kristallik ve nanotübüler morfoloji nedeniyle en yüksek fotoelektrokimyasal aktiviteye 500 °C tavlama sıcaklığında sahiptir.

2021, 81 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Foto-elektrokataliz, Fotoelektrokimyasal aktivite, Rodamin B, Tavlama sıcaklığı, TiO₂ nanotüpler

ABSTRACT

MSc Thesis

THE EFFECTS OF ANNEALING TEMPERATURE ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ NANOTUBES GROWN BY ANODIC OXIDATION

Atakan YÜKSEL

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

Highly ordered and self-organized TiO₂ nanotube arrays were grown on titanium foil by an anodic oxidation method in an electrolyte containing ethylene glycol, ammonium fluoride (NH₄F) (0.4% wt), and deionized water (5% wt). As-prepared amorphous titanium dioxide (TiO₂) nanotube arrays were annealed at various ambient temperatures for 1 hour. The crystal phase characterization of TiO₂ nanotube arrays was characterized using X-Ray diffraction (XRD). In addition, phase transition was controlled via high temperature XRD (HT-XRD). The morphology of nanotube arrays was analyzed using a field emission scanning electron microscope (FESEM). The effect of annealing temperature on photoelectrochemical performance of prepared samples was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photo-electrocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) dye. Results indicated that nanotube morphology and photo-electrocatalytic performance was dramatically altered at an annealing temperature of 700 °C. Nanotubular morphology was totally deformed and no photo-electrocatalytic activity was observed due to anatase to rutile phase transition at 900 °C. The pure anatase nanotube arrays have the highest photoelectrochemical activity at 500 °C annealing temperature due to better electron transport, lower recombination rate, good crystallinity, and nanotubular morphology.

2021, 81 Pages

Keywords: Annealing temperature, Photo-electrocatalysis, Photoelectrochemical activity, Rhodamine B, TiO₂ nanotubes

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli tez danışmanım Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince desteklerini benden esirgemeyen, gerekli imkanları sonuna kadar sunan değerli hocam Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarında çalışmaktan keyif aldığım Zeynep DEMİR ve Çiğdem EDEN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Erzincan Binalı Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ilgi ve alakalarından dolayı teşekkür ederim.

Atakan YÜKSEL

Ocak, 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER.....	10
3.1. TiO ₂ 'nin Özellikleri.....	10
3.2. Nanoyapıları Sentezleme Yöntemleri	13
3.2.1. Katı faz sentezler	14
3.2.1.1. Mekanik öğütme.....	15
3.2.1.2. Litografi.....	16
3.2.2. Sıvı faz sentezler.....	18
3.2.2.1. Kopresipitasyon	18
3.2.2.2. Sol-Jel prosesi (Sol-Jel İşleme).....	20
3.2.2.3. Mikroemülsiyonlar	26
3.2.2.4. Hidrotermal/Solvotermal prosesler	26
3.2.2.5. Mikrodalgalı sentezler.....	27
3.2.2.6. Sonokimyasal sentezler	28
3.2.2.7. Biyomimetik sentezler	29
3.2.2.8. Anodizasyon.....	30
3.2.3 Gaz faz sentezler.....	33
3.2.3.1. Katı öncüllerin kullanıldığı yöntemler	34
3.2.3.2. Sıvı veya buhar öncüllerin kullanıldığı yöntemler.....	38
3.2.4. Plazma sentezleri	47
3.3. Kataliz Nedir?.....	48
3.3.1. Fotokataliz	50
3.3.2. Elektrofotokataliz	52

4. MATERİYAL ve YÖNTEM.....	54
4.1. TiO ₂ Nanotüp Dizilerinin Hazırlanışı.....	54
4.2. EIS Ölçümleri ve Foto-elektrokatalitik Testler	56
4.3. Karakterizasyon.....	57
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	59
5.1. TiO ₂ Nanotüp Karakterizasyonu	59
5.2. XRD Bulguları	60
5.3. SEM Bulguları.....	60
5.4. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış TNA elektrotlarının fotoelektrokimyasal özellikleri ve fotoelektrokatalitik performansı	13
6. SONUÇ ve TARTIŞMA	67
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	82
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Nanoyapıları sentezleme yöntemleri.	14
Şekil 3.2. Mekanik öğütmeye ait şematik çizim.....	16
Şekil 3.3. Fotolitografinin şematik bir temsili	17
Şekil 3.4. Korepitasyon örneği.....	20
Şekil 3.5. Tertraetoksisilan kullanılarak gerçekleşen hidrolitik aşama reaksiyonu.	22
Şekil 3.6. Yoğunlaşma reaksiyonu.....	23
Şekil 3.7. $Ag_3(2+) AlTi_4-O_{11} + (0.0 \leq \leq 1.0)$ nanopartiküllerinin örnek hazırlığının akış şeması.....	24
Şekil 3.8. Farklı büyütmelede sentezlenen çinko oksidin FESEM mikroskopi 24	24
Şekil 3.9. Metal veya metal oksit nanopartiküllerin misel ‘nanoodacıklar’da büyümesi.	26
Şekil 3.10. Solvotermal proses örneği.	27
Şekil 3.11. Sonokimyasal sentez örneği	29
Şekil 3.12. Anodizasyon düzeneği.....	30
Şekil 3.13. İGC’ye dair şematik görünüm	35
Şekil 3.14. Lazer ablasyonunun tipik bir şematik diyagramı.....	36
Şekil 3.15. Kıvılcım deşarj jeneratörü.	38
Şekil 3.16. Standart bir kimyasal buhar kondensasyonu prosesi.	39
Şekil 3.17. CVD’de öncül taşıma ve reaksiyon süreçleri.	41
Şekil 3.18. Çeşitli PVD biriktirme süreçleri için konfigürasyonları gösteren şema.	43
Şekil 3.19. Ultrasonik sprey piroliz yönteminin basit bir şeması	46
Şekil 3.20. Lazer piroliz şeması.....	47
Şekil 3.21. Plazma sentezi şeması.....	47
Şekil 3.22. Kataliz.....	50
Şekil 3.23. Fotokatalizin şematik bir diyagramı	52
Şekil 4.1. Titanyum folyoların temizlenmesi aşamasında kullanılan düzenek.....	54
Şekil 4.2. Elektroliz işlemi sırasında kullanılan düzenek	55
Şekil 4.3. Tavlama işleminin gerçekleştirildiği cihaz.....	56
Şekil 4.4. XRD işlemi için kullanılan cihaz.....	57

Şekil 4.5. FESEM cihazı.....	58
Şekil 5.1. TiO ₂ nanotüp dizileri	59
Şekil 5.2. Numunelerin yüksek sıcaklık XRD analizi	61
Şekil 5.3. 100 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler	61
Şekil 5.4. 300 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler	62
Şekil 5.5. 500 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler	62
Şekil 5.6. 700 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler	63
Şekil 5.7. 900 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler	63
Şekil 5.8. Karşılaştırmalı kronoamperogramlar ve çeşitli sıcaklıklarda tavllanmış TNA elektrotlarının B-EIS'si.....	64
Şekil 5.9. TNA elektrodunun döngüsel voltamogramlarının, 100 mV s ⁻¹ tarama hızıyla - 0,5 ila 1,5 V potansiyel aralığında 100-500 oC'de tavlınması.....	65
Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen TNA elektrotlarının PEC aktivitelerinin karşılaştırılması	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

<i>Ag</i>	Gümüş
<i>ATO</i>	Anodik Titanyum Oksit
<i>Au</i>	Altın
<i>°C</i>	Santigrad
<i>Co</i>	Kobalt
<i>cm</i>	Santim
<i>eV</i>	Elektrovolt
<i>Fe₂O₃</i>	Demir Oksit
<i>g</i>	Gram
<i>HCL</i>	Hidroklorik Asit
<i>H₂SO₄</i>	Sülfirik Asit
<i>H₂O</i>	Su
<i>KOH</i>	Potasyum Hidroksit
<i>kbar</i>	Kilobar
<i>kj</i>	Kilojul
<i>L</i>	Litre
<i>LiOH</i>	Lityum Hidroksit
<i>Na₂SO₄</i>	Sodyum Sülfat
<i>NH₃</i>	Amonyak
<i>NH₄F</i>	Amonyum Florür
<i>NH₄OH</i>	Amonyum Hidroksit
<i>NaOH</i>	Sodyum Hidroksit
<i>Ni</i>	Nikel
<i>nm</i>	Nanometre
<i>NP</i>	Nanopartikül
<i>pH</i>	Hidrojenin Gücü
<i>Pd</i>	Paladyum
<i>Pt</i>	Platinyum
<i>SnO₂</i>	Kalay Oksit

TiO_2	Titanyum Dioksit
V	Volt
ZnO	Çinko Oksit
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVC	Kimyasal Buhar Kondensasyonu
BDGP	Boyaya Duyarlı Güneş Pilleri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
EB	Elektron Işını
EG	Etilen Glikol
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu
IGC	İnert Gaz Kondensasyon
LPD	Sıvı Faz Biriktirme
MB	Metilen Mavisi
PLA	Pulslu Lazer Ablasyon
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetoksisilan
TMOS	Tetrametoksisilan
TND	Titanyum Dioksit Nanotüp Dizileri
UV	Ultraviyole
WCA	Su Temas Açısı
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde titanyum metali ve alaşımlarının çeşitli ortamlarda korozyona karşı yüksek dayanıklılığa sahip olmaları, ağırlıklarına oranla mukavemetlerinin yüksek olması ve biyolojik açıdan uyumluluklarının yüksek olması nedeniyle sterilizasyon, havacılık, farmakoloji, biyomalzeme, kataliz, gaz ölçümü, aşılama, biyomedikal, seramikler, girişim kaplamaları, optik cihazlar vb. birçok alanda kullanıldığı görülmektedir (Rezaei ve Mosaddeghi, 2006). Literatür incelendiğinde, titanyum alaşımları arasında özellikle TiO_2 ortaya koyduğu optik, biyolojik ve elektronik özellikleri nedeniyle süregelen araştırmalara konu olduğu dikkat çekmektedir (Ma vd., 2014; Weir vd., 2012; Yin vd., 2013). Söz konusu özelliklere ek olarak TiO_2 nanopartiküllerinin (NP) ultraviyole (UV) ışınlarına maruz bırakıldığında fotokatalitik özellikler sergilediği bilinmektedir (Mattioli vd., 2014). Fotokatalitik özellikleri nedeniyle TiO_2 NP'leri su ve organik maddelerin parçalanması, antibakteriyel yüzeyler ve güneş pilleri benzeri teknolojik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Frank vd., 2004).

Teknolojik alanda kullanımı her geçen gün giderek artan TiO_2 NP'lerinin büyütülmesi yöntemleri arasında sol-jel işleme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıvı faz biriktirme (LPD) ve iyon ışın sentezi bulunmaktadır (Komarov vd., 2005; Tomandl vd., 2000; Yu vd., 2009). Son yıllarda tüm bu yöntemlere ek olarak anodik oksidasyon yöntemi de TiO_2 NP'lerinin büyütülmesi yöntemleri arasında yerini almıştır (Torres vd., 2014).

Lijima tarafından 1991 yılında karbon nanotüpleri sentezlenmiştir. Bu tüpler, kuantum boyutlarında olması nedeniyle önemli avantajlar sağlayabileceği düşünülen bu malzeme kombinasyonu dünya genelinde dikkatleri üzerine toplamıştır (Lijima, 1991). Bu araştırmayı takiben, kimyasal yöntemlerle farklı nanotüplerin elde edilebilmesi amacıyla birçok araştırma gerçekleştirilmiştir (Hoyer, 1996 (a); Kasuga vd., 1998; Krumeich vd., 1999). Nanotüplerin altlık üzerinde düzenli yapıda elde edilmesi yararlılıkları açısından önem arz etmektedir. Bu bağlamda, hassas şekilde kendiliğinden sıralanma işlemleri temelli veya iyon elektron demeti, X-ışını ve elektron demeti benzeri araçların kullanımıyla gerçekleştirilen birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Bu noktada, uygun koşullar altında oldukça düzgün yapıda sistemlerin elde edilebildiği, ucuz ve basit yöntemlerden

biri olan anodizasyon en optimal yöntemlerden biri olarak dikkat çekmektedir (Macak vd., 2007).

Geniş yüzey alanına sahip düzgün TiO_2 nanotüpleri titanyumun anodizasyonu ile yapısal bozulma gerçekleşmeksizin elde edilebilmektedir. Elli yılı aşkın bir süredir, anodizasyon işlemi ile titanyumun ve birçok metalin üzerinde oksit tabakaların oluşturulabileceği bilinmektedir. Uygun anodizasyon koşulları içerisinde, elektolit içerisinde flor iyonları kullanılarak titanyum üzerinde nanotüp yapılar meydana getirilebilmektedir (Grimes ve Mor, 2009). Uzun yük taşıyıcı ömürleri ve yüksek yük transfer hızları sayesinde TiO_2 nanotüpleri fotokataliz uygulamaları, güneş pilleri, hidrojen sersörleri vb. alanlarda performans açısından önemli avantajlar ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, TiO_2 nanotüplerinin özellikleri; por çapları, duvar kalınlığı, tüp uzunluğunu gibi yapısal karakteristiklerine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, anodizasyon potansiyeli, anodizasyon sıcaklığı ve süresi nanotüplerin geometrik özellikleri üzerinde etkili olan diğer parametrelerdir. Çeşitli elektrolitlerde söz konusu anodizasyon parametrelerinin varyasyonları ile benzer özelliklere sahip tüp dizinleri elde edilebilmektedir (Grimes ve Mor, 2009; Prakasam vd., 2007). Zwilling vd. (1999 (a)) arkadaşları gerçekleştirdikleri bir çalışmada flor iyonu içeren elektrolitler kullanarak titanyum anodizasyonu ile TiO_2 yapıları elde etmişlerdir. Nanoporoz yapıda olan bu TiO_2 yapılarının oluşturulmasının ardından Gong vd. (2001) tarafından seyreltik HF elektroliti kullanılarak yoğunluğu daha yüksek olan TiO_2 nanotüp dizileri oluşturulmuştur. Nanotüp sentezinin ilk olarak gerçekleştirildiği bu araştırmalar ile yaklaşık olarak 500 nm uzunluğa sahip nanotüpler elde edilmiştir. Sonraki araştırmalarda elektolit pH değerinin değiştirilebilmesi ile kimyasal çözünmenin azaltılması sonucunda nanotüp uzunlukları 7 mm'ye ulaşmıştır. Nanotüp uzunlukları, dietilen glikol, dimetil sülfoksit ve susuz formamid gibi elektolitlerin kullanımı ile 1000 mm'ye kadar çıkmıştır. Anodik oksidasyon yönteminin sağladığı en önemli avantajlar arasında nanopor yapılarının şekil ve büyüklüklerinin değiştirilmesinin mümkün kılınması yer almaktadır (Gong vd., 2001; Indira vd., 2012).

Günümüzde değişen ihtiyaçlara paralel olarak teknolojik imkanlar sayesinde nanotüplerin çeşitlilikleri ve yararlılıkları oldukça yüksektir. Günümüzde nanotüp (Liu vd., 2008), nanofiber (Liu vd., 2007), nanolevha (Matsumoto vd., 2009), porlu anodize filmler

(Masahashi vd., 2009), nanotel dizileri (Yu vd., 2009), nanotaneli ince filmler (Ryu vd., 2008) vb. birçok TiO_2 temelli fotokatalistler bulunmaktadır.

TiO_2 yapılarının son yıllarda birçok alanda kullanıldığı ve yararlı sonuçlar ortaya koyduğu açıkça görülmektedir. TiO_2 yapılarının elde edilmesinde sıkça kullanılan yöntemlerden biri anodizasyon yöntemidir. Anodizasyon yöntemi ile elde edilen TiO_2 nanotüpleri üretimi ve büyütülmesi diğer yöntemler kullanılarak elde edilenler ile karşılaştırıldığında birtakım avantajlar sergilemektedir. Tüm bu bilgilerin ışığında tavlama sıcaklığının anodik oksidasyon yöntemiyle elde edilen TiO_2 nanotüplerinin fotokatalitik aktivitelerinin üzerindeki etkisinin belirlenmesi gerek söz konusu etkilerinin yararlılığının artırılması veya zararlarının önlenmesi gerekse etki düzeyinin belirlenerek söz konusu alanda literatüre katkıda bulunulması açısından önem arz etmektedir. Bu bağlamda bu çalışmada tavlama sıcaklığının TiO_2 nanotüplerinin fotokatalitik aktivitelerinin performansını artırıcı bir etkisinin olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Çalışmanın altı bölümden oluşması planlanmıştır. Giriş bölümünde çalışmanın önem ve amacına değinilmiştir. Kaynak özetleri kısmında ise çalışmanın konusuyla ilgili literatür çalışmalarından bahsedilmiştir. Kuramsal temeller bölümünde çalışmaya konusuyla ilgili genel bilgilere değinilerek TiO_2 'nin özellikleri, nanoyapıları sentezleme yöntemleri, kataliz ve fotokataliz ile elektrofotokataliz ele alınmaktadır. Materyal ve yöntem bölümünde çalışmada kullanılan materyaller, cihazlar ve yöntemden bahsedilmektedir. Araştırma bulguları kısmında çalışmada elde edilen bulgular özetlenmektedir. Sonuç ve tartışma bölümünde ise çalışmanın sonuçları ve bu sonuçların ne anlama geldiğine kısaca değinilmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Albu vd. (2010) tavlamanın TiO_2 nanotüplerin ayrıntılı morfoloji ve yapısı üzerindeki etkilerini belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada neredeyse tüm elektriksel ve fotoelektrik uygulamalarda orijinal amorf nanotüp katmanlarının anataza dönüştürülmesi için tavlama yapılması gerektiğini ve bunun için yaklaşık 450°C sıcaklık kullanıldığını belirten araştırmacılar; 350°C gibi önemli ölçüde daha düşük bir sıcaklıktaki tavlama ile 450°C yapılan tavlama arasındaki farklı karşılaştırmak için TEM ve XRD kullanmışlardır. Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM) sonuçları her iki tavlama işleminin de nanotüp duvarlarında benzer tane boyutlarına yol açtığını ancak 450°C 'de nanotüp duvarlarında çok sayıda kusur (nanoskopik çatlaklar) oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmada 450°C 'de işlem tüp katmanlarının altında bir rutil (oksit) tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda tavlama sıcaklığının tüplerin genel özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini belirlemişlerdir.

Zhu vd. (2010), Tavlama sıcaklığının TiO_2 nanotüp bazlı boyaya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) şarj toplama ve ışık hasat özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmalarında nanotüp dizilerinin morfolojisini taramalı ve iletimli elektron mikroskopları ve Raman ve X-ışını kırınım spektroskopileri ile karakterize etmişlerdir. 200 ila 600°C arasındaki sıcaklık aralığı üzerinde, nanotüp duvarlarının kristallliği, kristal fazı ve yapısal bütünlüğünün belirgin değişikliklere uğradığını ancak genel film mimarisinin bozulmadan kaldığını belirlemişlerdir. Tavlama sıcaklığının 200 'den 400°C 'ye yükseltilmesinin, biriktirilmiş nanotüp filmini amorf fazdan kısmen kristalli (300°C) ve sonra tamamen kristalli anataza (400°C) dönüştürdüğünü gözlemlemişlerdir. Biriktirilen nanotüpler alttaki Ti substratından ayrıldığında ve daha sonra tavlandığında ise nanotüp duvarlarını içeren anataz kristalitlerinin havada en az 600°C 'ye kadar stabil kalabildiğini belirlemişlerdir. Nanotüpler alt tabakaya bağlı kaldığında, Ti metalinin termal oksidasyonunun nispeten düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 500°C) nanotüp duvarlarında rutil kristalitlerin büyümesini ve yayılmasını başlattığını gözlemlemişlerdir. Nanotüp duvarlarında bulunduktan sonra rutil kristalitlerin, anatazdan rutila dönüşümü daha da katalize ederek duvarların kısmen bozulmasına yol açtığını saptamışlardır. TiO_2 nanotüp duvarlarda bulunan rutil yüzdesinin 500 ile 600°C arasında tavlanan numuneler

için %3'ten %32'ye yükseldiğini belirlemişlerdir. Ayrıca çalışmada boyaya duyarlılaştırılmış nanotip filmlerin yük taşıma ve rekombinasyon özelliklerini, frekans çözümlemeli modüle edilmiş foto akım/fotovoltaik spektroskopileri ile incelemişlerdir. Bunun sonucunda nanotüplerin mikroyapısının değiştirilmesinin, BDGP'lerde elektron taşınması ve rekombinasyon kinetiğinde önemli değişikliklere yol açtığını; sabit bir fotoelektron yoğunluğunda, elektron difüzyon katsayısının ve rekombinasyon akım yoğunluğunun, sıcaklık aralığı üzerinde ters yönde büyüklük sıralarını değiştirdiğini; 400 °C'de tavllanmış nanotüp filmleri içeren BDGP'lerin en hızlı nakil ve en yavaş rekombinasyon kinetiğini sergilediğini belirlemişlerdir. Öte yandan çeşitli yapısal değişikliklerin, BDGP'lerin ışık hasadı, yük enjeksiyonu ve yük toplama özelliklerini etkilediğini ve bunun da foto akım yoğunluğunu, fotovoltaik ve güneş enerjisi dönüşüm verimliliğini değiştirdiğini bulmuşlardır.

Fang vd. (2011), ısıtılmanın TiO_2 nanotüplerin Ti substratı ve bağımsız membran üzerindeki morfolojisi, kristal yapısı ve fotokataliz özelliklerine etkisini belirlemek için yaptıkları çalışmalarında yüksek düzenli TiO_2 nanotüpleri, titanyum elektrotların elektrolitik anodizasyonu ile hazırlamışlardır. Bir Ti substratı üzerindeki TiO_2 nanotüplerin ve kalsinasyon işlemi sırasında bağımsız TiO_2 membranlarının morfolojik gelişimi ve faz dönüşümlerini taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda 600 °C'de boru şeklindeki katman ile Ti substrat arasında kompakt bir katmanın var olduğunu ve nanotüplerin uzunluğunun 750 °C'de önemli ölçüde kısaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca çalışmalarında TiO_2 nanotüplerin farklı sıcaklıklarda tavllanmış bir Ti substratı üzerindeki fotokatalitik aktivitesini UV ışığı ışınlaması altında sulu çözelti içinde metil turuncunun bozunması ile araştırmışlardır. Bunun sonucunda boru şeklindeki tabakadaki anataz kristalleri ve kompakt tabakadaki rutil kristalleri nedeniyle, 450 °C'de saf anataz kristalleri ile tavlanan TiO_2 nanotüplerinin, 600 °C veya 750 °C'de tavlananlardan daha iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Su vd. (2013), titanyumun anodik oksidasyonu ile kristalin TiO_2 oluşumu çalışmalarında EG esaslı elektrolitlerde hazırlanan anodik TiO_2 filmlerin kristal yapıları ve morfolojileri üzerine su içeriği, florür konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve anodizasyon süresinin etkilerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada iyi kristalin TiO_2 (anataz) filmlerinin daha

yüksek uygulanan voltaj, daha uzun anodizasyon süresi, daha yüksek florür konsantrasyonu ve uygun su ilavesi ile büyütülebileceğini göstermişlerdir. Eklenen su miktarlarının, elde edilen anodik TiO_2 filmlerinin kristallliğini ve morfolojisini önemli ölçüde etkileyebildiğini; nispeten az miktarda su eklenen, kompakt bir yapıya sahip kristalin anodik TiO_2 filmlerinin oluşumuna yardımcı olabilirken, çok fazla su ilave edilmesinin, gevşek bir yapıya sahip amorf TiO_2 filmlerinin oluşumuna yol açtığını belirtmişlerdir. Ayrıca gevşek yapının, TiO_2 filmlerinin anodik büyümesi sırasında oluşan baskıyı azaltmaya yardımcı olabileceğini ve nanokristalit oluşumunu geciktirebileceğini öne sürmüşlerdir. En iyi kristalinite ile TiO_2 filmlerinin büyümesi için eklenen optimize edilmiş su miktarının artan NH_4F konsantrasyonu ve uygulanan voltaj ile artacağını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, bu anodizasyon parametrelerinin anodik TiO_2 filmlerinin yapısı ve morfolojisi üzerindeki birleştirme etkisini tam olarak anlamak için daha fazla çalışma yapılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Yang vd. (2014), tavlama sıcaklığının TiO_2 nanotüp dizi filmlerinin ıslanabilirliğine etkisini belirlemek için yüksek sıralı TiO_2 nanotüp dizisini filmler, titanyum folyonun gliserin ve NH_4F 'den oluşan karışık bir elektrolit çözeltisinde anotlatarak hazırlamış ve ardından sırasıyla 200 °C, 400 °C, 600 °C ve 800 °C'de tavlamışlardır. Numuneleri XRD, SEM, su temas açısı (WCA) ve fotoluminesans (PL) ile karakterize etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda düşük sıcaklığın (600 °C'nin altında) yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını, ancak nanotüpün çapının artan sıcaklıkla 40'tan 50 nm'ye çıktığını bulmuşlardır. Ayrıca çalışmada filmlerin ıslatılabilirliğinin, farklı sıcaklıklarda taze tavllanmış tüm numuneler için WCA'ların yaklaşık 0° olduğunu ve tavllanmış numunelerin havada 1 ay süreyle depolandıktan sonra WCA'ların sırasıyla 130°, 133°, 135°, 141° ve 77° 'ye yükseldiğini; özellikle, tavlınmamış ve 400 °C'de tavlınmış numunelerin yüksek ışıkla indüklenmiş hidrofiliklik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Dikici vd. (2015), elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan mikro gözenekli ve nano gözenekli TiO_2 katmanlarının fotokatalitik aktiviteleri üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında farklı voltajlarda elektrokimyasal anodizasyon ile titanyum substratlar üzerinde oluşturulan mikro gözenekli ve nano gözenekli TiO_2 tabakalarının fotokatalitik aktivitesi üzerine karşılaştırmalı çalışmaların sonuçlarını belirlemek için mikro gözenekli ve nano gözenekli TiO_2 tabakası oluşumu için her biri dört numune

içeren iki numune grubu hazırlamışlardır. Mikro gözenekli TiO₂ tabakalarını 1 M sülfirik asit (H₂SO₄) solüsyonunda 10 dakikada hazırlamış ve nanoporozlu TiO₂ tabakalarını 30 dakikada 1 HF solüsyonunda oluşturmuş ve daha sonra ortam havasında 480° C’de tavlamışlardır. Numuneleri, XRD, SEM ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterize etmişlerdir. Örneklerin fotokatalitik aktivitesini, metilen mavisi (MB) çözeltilerinin farklı süreler için UV ışığı altında ayrışma hızını değerlendirerek belirlemişlerdir. UV-Görünür spektrofotometreden elde edilen verileri kullanarak, fotokatalitik ayrışma kinetiğini de belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, 20 V uygulanarak oluşturulan nanogözenekli TiO₂ katmanlarının optimum fotokatalitik performans gösterdiğini, 250 V’ta anodize edilen örneğin kendi örnek grubu içinde en yüksek fotokatalitik aktiviteyi sergilediğini ve neredeyse en yüksek performanslı örneğin fotokatalitik aktivitesini gösterdiğini belirlemişlerdir.

Jarosz vd. (2015), tavlama sıcaklığının EG ve gliserol bazlı elektrolit içinde oluşturulan anodik titanyum oksit (ATO) nanotüp dizilerinde kristal yapı ve fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Çalışmadaki numuneleri havada 400 ila 1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda tavlamışlardır. XRD ölçümleri ile tavlama sıcaklığının artmasıyla anatazdan rutile aşamalı bir faz değişiminin meydana geldiğini kanıtlamışlardır. Anatazdan rutile dönüşüm 500 ile 600 °C arasında gerçekleşmiştir. Çalışmada ATO tabakalarının tavlama sırasında ortaya çıkan anataz ve rutilin ortalama kristalit boyutlarındaki değişiklikler, rutil faz çekirdeklenme mekanizması ile ilişkilendirilmiştir. EG bazlı elektrolitte oluşan numunelerde rutil faza geçişin önemli ölçüde geciktiği ve gömülü florür iyonlarının daha yüksek içeriğinden dolayı daha yüksek tavlama sıcaklıklarında gerçekleştiği de bulunmuştur. ATO katmanlarının fotoelektrokimyasal performansı, UV aydınlatma altında incelenmiştir. Foto akım ve gelen ışık dalga boyu karşılaştırması ve uygulanan potansiyel grafikleri kaydedilmiştir. En yüksek foto akımlar elektrolite bakılmaksızın 400 °C’de tavlanan örneklerde gözlenmiştir. ATO örneklerinde foto akım değerlerindeki düşüşün anataz fazının azalan miktarı ile ilişkili olduğu gösterilmiştir. Gümüş (Ag) NP’leri ile süslenmiş ATO katmanları için gelişmiş foto-akım tepkisi gözlenmiştir. Belirlenen en yüksek foto dönüşüm verimlerinin 350 nm dalga boyu için gözlemlendiği saptanmıştır.

Siampiringue vd. (2016), tavlama işleminin TiO₂ nanotüp katmanlarının davranışı üzerindeki etkisini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında malzemenin oksidasyonu üzerindeki zaman sonuçlarını takip etmek için 700°C'de 12 saat yapısal çalışmalar yapmışlardır. XRD ile, anodizasyonla indüklenen amorf oksit tabakasının, tavlamanın ilk 30 dakikası sırasında anataz ve rutil fazın birden fazla büyümesinden sorumlu olduğu, yığın numune oksidasyonunun ise az miktarda anatazın çekirdeklenmesine yol açtığı belirlenmiştir.

Taib vd. (2016), lityum hidroksit (LiOH) ilave EG elektrolit içinde anodik oksidasyon ile TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşturulması ve termal tavlamanın fotoelektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında anodik TiO₂ nanotüplerin (TNT) imalatında Ti'nin anodik oksidasyonu için florür EG elektrolitinde (LiOH/EG) katkı maddesi olarak LiOH kullanmışlardır. Çalışmada LiOH/EG elektrolit içinde oluşan TNT'lerin, EG elektrolitinde sadece su kullanıldığı zamana göre daha uzun ($6,23 \pm 0,2 \mu\text{m}$) olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca anodize edilmiş TNT'lerin amorf olduğunu görmüşlerdir. Bu nedenle, numunelerin kristalizasyonu için yüksek sıcaklıklarda tercihen anataz oksit ile tavlama yapmışlardır. Tavlama sıcaklıklarının TNT'ler üzerindeki foto-akım ölçümüne etkisini, görünür ışık aydınlatması altında standart bir potasyum hidroksit (KOH) PEC hücresinde araştırmışlardır. Çalışma sonucunda 200 ° C'de tavllanmış anodize Ti'yi, en düşük fotoakıma sahip bulurken; 400 °C'de tavlanan numuneyi, en yüksek fotoakıma sahip bulmuşlardır. Ayrıca çalışmada anodize edilmiş numunenin 200 ° C tavllanmış numuneden biraz daha yüksek fotoakıma sahip olduğunu da belirlemişlerdir.

Van vd. (2018), tavlama sıcaklığının Ag yüklü TiO₂ nanotüplerin kristalin yapısı, morfolojisi ve fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında TNT yapısının yüksek tavlama sıcaklıklarında (>400 °C) kırılmaya başladığını ve 500 °C'de tamamen kırıldığını belirlemişlerdir. Ag/TNT'lerdeki Ag NP'lerin ortalama çapının tavlama sıcaklığı ile doğrusal olarak arttığını belirten araştırmacılar 300 °C'de tavlanan Ag/TNT'lerin, güneş ışığı koşullarında 150 dakika boyunca iyi MB fotodegradasyon yeteneği sağladığını da bulmuşlardır.

Yurddaskal vd. (2018), elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen mikro-nanoporlu TiO₂ filmlerinin kristalizasyon ve fotokatalitik aktivitesi üzerine tavlama sıcaklıklarının

etkisini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Çalışmada mikro-nanogözenekli TiO₂ filmlerini titanyumun (Gr-2) 30 V sabit potansiyelde ağırlıkça % 0,5 HF solüsyonu içeren sulu bir solüsyonda elektrokimyasal anodizasyonu ile elde etmiş ve ardından 500 °C, 600 °C, 700 °C ve kristal yapıları elde etmek için 2 saat boyunca 800 °C tavlamışlardır. Numunelerin kristal fazı ve yüzey morfolojisini, XRD ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Örneklerin fotokatalitik performanslarını farklı periyotlarda UV ışık aydınlatması altında sulu MB çözeltilerinin fotokatalitik bozunması ile değerlendirmişlerdir. Çalışmanın XRD sonuçları, 600 °C'nin üzerindeki tavlama sıcaklıklarında anatazın rutile dönüşmeye başladığını göstermiştir. Ayrıca çalışmada tavlama sıcaklıklarının artması ile mikro nanogözeneklerin çapının azaldığı ve duvar kalınlığının arttığı belirlenmiştir. 800 °C'de ise yapı tamamen kaybolmuştur. Ayrıca çalışmada hem kristal yapıdaki hem de yüzey morfolojisindeki değişikliklerin, nanoyapılı TiO₂ filmlerinin fotoaktivitesi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. TiO₂'nin Özellikleri

Dünyanın dördüncü en bol metali (alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra gelir) ve en bol dokuzuncu element olan (Dünya'nın kabuğunun yaklaşık yüzde 0,63'ünü oluşturan) titanyum, 1791'de İngiltere'de Rahip William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Element birkaç yıl sonra Alman kimyager Heinrich Klaporth tarafından rutil cevherinde yeniden keşfedilmiş ve adını tanrıça Ge'nin mitolojik ilk oğulları olan Titans'tan almıştır. TiO₂, kuru bazda hesaplandığında en az yüzde 99 ve en fazla yüzde 100 O₂ içermektedir. Oksitin teorik bileşimi şu şekildedir: Titanyum yüzde 60, Oksijen yüzde 40. Önemli miktarlarda demir, kolumbion ve tantal içermektedir ve kalay, krom ve vanadyum da rapor edilmiştir (Rakhshandeh, 1993).

Titanyum metali, çeşitli magmatik kayalarda ve çökeltilerde bulunan diğer elementlere bağlı bulunmamaktadır. Rutil, ilmenit, löksoksen, anataz, brookit, perovskit gibi minerallerde bulunmakta ve titanatlarda ve birçok demir cevherinde bulunduğu görülmektedir. Titanyum ayrıca kömür, kül, bitkiler ve hatta insan vücudunda da bulunmaktadır (Carp vd., 2004).

Termodinamik bakış açısından rutil, TiO₂'nin termodinamik uygun faz haline geldiği 60 kbar'a kadar tüm sıcaklık ve basınçlarda en kararlı fazdır. Parçacık boyutu deneyleri, parçacık boyutları yüzey enerjisi etkileri (parçacık boyutuna bağlı olan yüzey serbest enerjisi ve yüzey gerilimi) nedeniyle yeterince düşük değerlere düştüğünde bağl faz kararlılığının tersine dönebileceğini onaylamaktadır. Üç kristal fazın partikül boyutları eşitse, anataz 11 nm'den küçük boyutlarda termodinamik olarak en stabil olanıdır, brookite 11 ila 35 nm arasında en stabildir ve rutil en çok 35 nm'den büyük boyutlarda stabildir. Anataz-rutil faz dönüşümünün entalpisi düşüktür (-1.3 ile -6.0 kJ/mol aralığında) (Daßler vd., 1988). Kinetik olarak anataz stabildir, yani oda sıcaklığında rutile dönüşümü o kadar yavaştır ki dönüşüm pratikte gerçekleşmemektedir. Makroskopik ölçekte, dönüşüm T > 600°C'de toplu TiO₂ için ölçülebilir bir hıza ulaşmaktadır (So vd., 2001).

Saf anataz fazı, saf rutile kıyasla en aktif kristal fazdır. 1991’de Brickley ve diğerleri fotokatalitik aktivitesini açıklamak için Degussa P25 TiO_2 bileşimini tanımlayan bir model önermiştir. Degussa P25’in, bazıları saf anataz, bazıları saf rutil ve bazıları rutil bir tabaka içindeki anataz çekirdeklerinden oluşan üç çeşit partikülden yapıldığı varsayılmaktadır. Bu üçüncü tip parçacık, iki kristalografik faz arasında bir bağlantı noktası sunduğu için yüksek verimlilikten sorumlu olmaktadır. UV ışınlaması altında üretilen elektronlar anataz fazında çekilirken, delikler rutil fazda sürülmektedir. Bu faz teması, yük ayrımını artırabilmekte ve rekombinasyon oranını azaltabilmektedir. Sonuç olarak, elektronlar ve delikler indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları için daha uygundur (Thevenet vd., 2005).

TiO_2 , toz, kristaller veya ince filmler formunda hazırlanabilmektedir. Sol-jel yöntemi, katkı maddelerinin büyük konsantrasyonlarda eklenmesinde saflık, homojenlik, esneklik, stokiyometri kontrolü, bileşim üzerinde işlem kontrolü kolaylığı ve geniş ve karmaşık alanları kaplayabilme gibi diğer imalat tekniklerine göre birçok avantaja sahiptir. Yakın zamanda, sol-jel yöntemi, mezaporöz bir yapı sergileyen çok geniş yüzey alanlı TiO_2 fazlarını hazırlamak için uygulanmıştır. İki tip bilinmektedir: alkoksit olmayan yol ve alkoksit yol. Alkoksit olmayan yol, inorganik anyonun ek olarak uzaklaştırılmasını gerektiren inorganik tuzları (nitratlar, klorürler, asetatlar, karbonatlar vb.) kullanırken (Matijevi vd., 1977), alkoksit yolu (en çok kullanılan) başlangıç malzemesi olarak metal oksitleri kullanmaktadır (Yang vd., 2002; Stir vd., 2003). Bu yöntem, bir TiO_2 sol veya jel oluşumunu içermekte ve ardından titanyum alkoksitlerin hidrolizi ve yoğunlaşması (polimer oluşumu ile) ile çökelme meydana gelmektedir (Livage vd, 1998).

Asit katalizi, hidroliz oranlarını arttırmakta ve nihayetinde, tamamen hidrolize edilmiş öncüllerden kristal tozlar oluşmaktadır. Bir esterleştirme reaksiyonu yoluyla hidrolizi başlatmak için asetik asit kullanılabilir. Amino alkoller kullanılarak titanyum alkoksitten hazırlanan alkollü solların, çözeltiyi stabilize ettiği, yoğunlaşmayı ve titanyanın çökmesini azalttığı veya önlediği de bilinmektedir. Bu reaksiyonları organik kısmı çıkarmak ve anatazı kristalleştirmek için bir termal işlem ($450-600^\circ\text{C}$) takip etmektedir (Li vd., 2004). Kalsinasyon işlemi kaçınılmaz olarak yüzey alanında bir düşüşe (sinterleme ve kristal büyümesi nedeniyle), yüzey hidroksil gruplarının kaybına ve hatta faz dönüşümünü indüklemeye yol açmaktadır. Partiküllerin temizlenmesi

genellikle yüzeyin suyla yıkanmasıyla yapılmakta ve bu, katalizör yüzeyine yeni türler eklemekten çözülebilir safsızlıkları gidermek için etkili yöntemi oluşturmaktadır (Carp vd., 2004).

Özetle TiO_2 , bant aralığı enerjisine eşit veya daha yüksek bir enerji ile ışık varlığında foto katalitik aktivite sergileyen kimyasal olarak inert, yarı iletken bir malzemedir. Bu özellikler TiO_2 'ye geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır. Bu nedenlerden ötürü ve hammaddenin göreceli olarak düşük fiyatı ve işlenmesinin kolaylığı nedeniyle TiO_2 , son yıllarda yaygın bir ilgi görmektedir (Skocaj vd., 2011).

TiO_2 beyaz bir pigmenttir. Parlaklığı ve çok yüksek kırılma indisi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu pigment dünya çapında her yıl yaklaşık dört milyon ton kadar tüketilmektedir (Ortlieb, 2010). Buna ek olarak, TiO_2 dünya çapındaki toplam pigment üretim hacminin %70'ini oluşturmaktadır (Baan vd., 2006) ve tüketici ürünlerinde kullanılan ilk beş nanopartikül (NP) arasında yer almaktadır (Shukla vd., 2011). TiO_2 ;

- boyalarda,
- kaplamalarda,
- plastiklerde,
- kağıtlarda,
- mürekkeplerde,
- ilaçlarda,
- gıda ürünlerinde,
- kozmetiklerde ve
- diş macununda kullanılabilmektedir (Kaida, 2004; Wang vd., 2007)

Yağsız sütü beyazlatmak için bir pigment olarak bile kullanılabilmektedir. TiO_2 NP'ler aynı zamanda güneş kremlerinde de kullanılmaktadır (Wolf vd., 2003). Ek olarak, TiO_2 , özellikle kalça ve diz için, protez implantların eklenmesinde bir bileşen olarak uzun süredir kullanılmaktadır (Jacobs vd., 1991). Bu implantlar bazen implanttaki materyallerin degradasyonu veya implant materyaline kronik inflamatuvar yanıt nedeniyle başarısız olmaktadır (Patri vd., 2009).

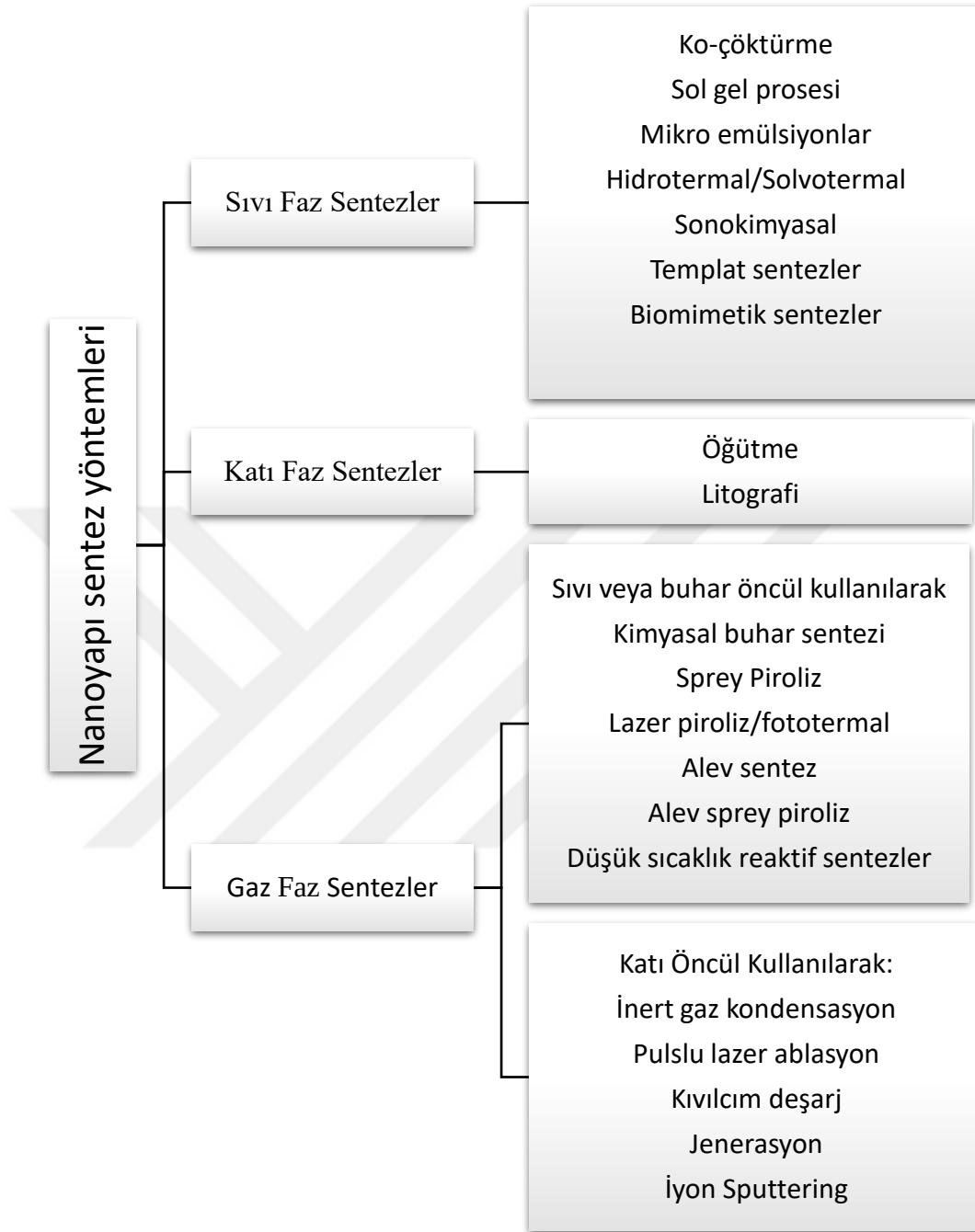
Günümüzde TiO_2 NP'ler bolca üretilmekte ve yüksek stabiliteleri, antikorozyon ve fotokatalitik özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Riu vd., 2006). Bazıları bu artan katalitik aktiviteyi TiO_2 NP'lere yüksek yüzey alanlarına bağlarken, diğerleri bunu TiO_2 NP'lerin rutilden ziyade ağırlıklı olarak anataz olmasına bağlamaktadır (Sayes vd., 2006; Warheit vd., 2007). TiO_2 NP'ler, yarı iletken fotokataliz gibi katalitik reaksiyonlarda, tehlikeli endüstriyel yan ürünlerle kontamine olmuş suyun arıtılmasında (Ni vd., 2007) ve fotoaktif malzeme olarak nanokristalin güneş pillerinde (Yuan vd., 2010) kullanılabilir.

TiO_2 NP'lerin fotokatalitik etkisinin endüstriyel kullanımı, özellikle kendi kendini temizleyen fayanslar, kendi kendini temizleyen pencereler, kendi kendini temizleyen tekstiller ve buğu önleyici araba gibi kendi kendini temizleme ve buğulanma önleyici amaçlar için diğer uygulamalarda görülmektedir (Montazer ve Seifollahzadeh, 2011).

Nanotıp alanında, TiO_2 NP'ler gelişmiş görüntüleme ve nano terapötiklerde yararlı araçlar olarak araştırılmaktadır (Yuan vd., 2010).. Örneğin, TiO_2 NP'ler fotodinamik tedavide kullanım için potansiyel ışığa duyarlılaştırıcılar olarak değerlendirilmektedir (Szaciłowski vd., 2005). Ek olarak, benzersiz fiziksel özellikleri TiO_2 NP'leri çeşitli cilt bakım ürünlerinde kullanım için ideal kılmaktadır. TiO_2 NP'ler içeren nano preparatlar günümüzde akne vulgaris, tekrarlayan kondiloma aküminata, atopik dermatit, hiperpigmente deri lezyonları ve diğer dermatolojik olmayan hastalıklar için yeni tedaviler olarak araştırılmaktadır (Wiesenthal vd., 2011). TiO_2 NP'ler ayrıca UV ışığı ışınlaması altında antibakteriyel özellikler göstermektedir (Yuan vd., 2010; Montazer vd., 2011).

3.2. Nanoyapıları Sentezleme Yöntemleri

Nanoyapıların sentezlenme yöntemleri kendi içerisinde katı faz sentezler, gaz faz sentezler ve sıvı faz sentezler şeklinde üç temel başlığa ayrılmaktadır. Bunlar aşağıda verilen Şekil 3.1'de şematize edilmektedir.



Şekil 3.1. Nanoyapıları sentezleme yöntemleri (Beşergil, 2020).

3.2.1. Katı faz sentezler

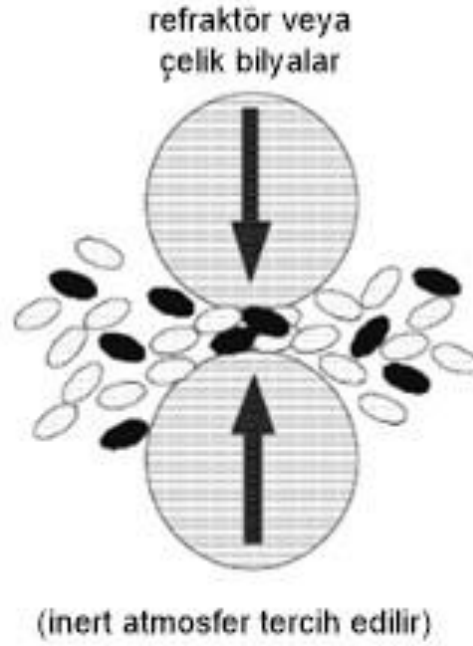
Şekil 3.1’de görüldüğü üzere katı faz nanomateryal sentezleme yöntemleri arasında mekanik öğütme (aşındırma) ve litografi yer almaktadır.

3.2.1.1. Mekanik öğütme

Mekanik öğütme, mekanik aşındırma ve mekanik alaşımlama gibi isimlerle de anılmaktadır. Mekanik öğütme şiddetli plastik deformasyonun bir sonucu olarak iri taneli yapıların yapısal parçalanmasıyla nano yapıli malzemeler üretmektedir. Katı hal sentetik bir yöntem olarak, genellikle, indüklenen mekanik enerjinin toz karışımına olan değerine göre genel olarak "düşük enerji" ve "yüksek enerji" kategorilerine ayrılan bilyalı öğütme ekipmanları kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Natalia vd., 2015; Narendra vd., 2016). Tozların yüksek enerjili bilyeli öğütülmesi ile malzemelerin sentezi ilk olarak John Benjamin (1970) ve onun International Nickel Company'deki meslektaşları tarafından 1960'ların sonlarında yüksek sıcaklıkta yapısal uygulamalar için kompleks oksit dağılımı ile güçlendirilmiş alaşımların üretilmesinin yanı sıra partikül boyutunu ve partiküllerin yeni fazlarda harmanlanmasını azaltmak amacıyla geliştirilmiştir.

Mekanik öğütme, ilk yüklemede ilgili bileşenlerin yüzdelerine karşılık gelene kadar kuru yüksek enerjili bilyalı değirmende toz parçacıklarının tekrar tekrar kaynaklanması, kırılması ve yeniden kaynaklanmasından oluşmaktadır (Masala ve Seshadri, 2004). Bu işlemde, temel veya önceden alaşımlı toz karışımları, aşındırma değirmenleri, titreşimli bilyalı değirmenler ve çalkalayıcı değirmenler gibi yüksek enerjili sıkıştırıcı darbe kuvvetlerine sahip ekipmanlarda koruyucu bir atmosfer altında öğütülmektedir. Nanokristalin malzemeler üzerindeki çalışmaların çoğu, yüksek enerjili küçük çalkalayıcı değirmenlerde gerçekleştirilmektedir. İşlem, element tozlarının harmanlanmış bir karışımı ile başladığında mekanik alaşım, elementler veya intermetalik bileşikler gibi tek bileşenli tozlarla başladığında mekanik öğütme olarak adlandırılmaktadır. Bu işlemler, saf metallerde, metaller arası bileşiklerde ve karışmayan alaşım sistemlerinde nanokristal yapılar üretmede kullanılmaktadır. Yeterli öğütme süresinin ardından nanometre (nm) büyüklüğünde tahılların hemen hemen her malzemede elde edilebileceği bilinmektedir (Gaffet vd., 1996; Wang ve Hong, 2011).

Mekanik öğütmeye ait şematik çizim Şekil 3.2'de görülmektedir.



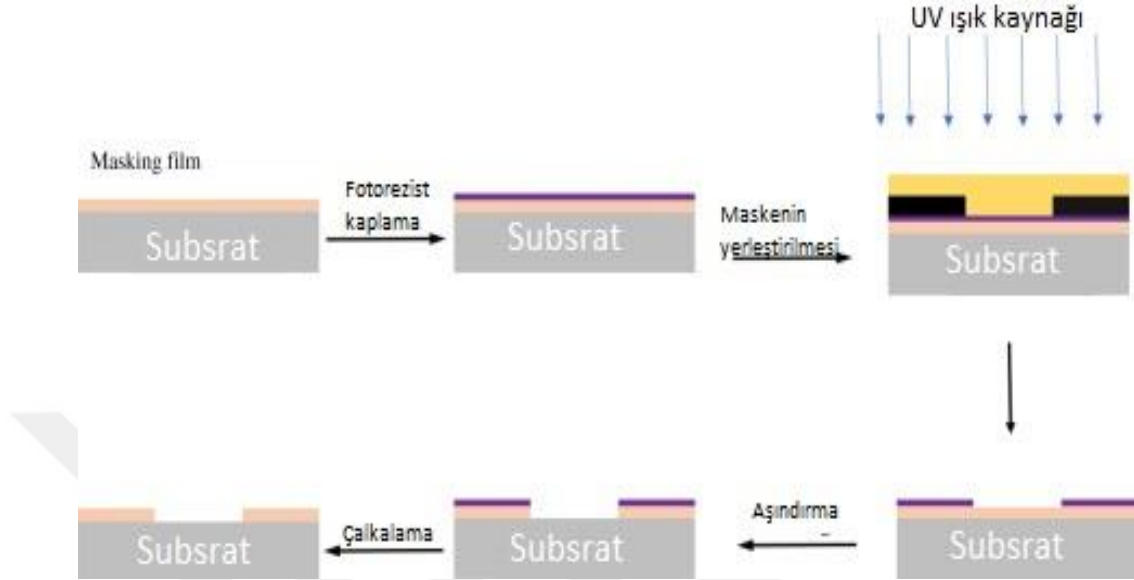
Şekil 3.2. Mekanik öğütmeye ait şematik çizim (Beşergil, 2020)

3.2.1.2. Litografi

Litografi, bir maske üzerindeki geometrik şekillerin pürüzsüz bir yüzeye aktarılmasıdır. Sürecin kendisi mürekkep, metal levha ve kağıt kullanan bir baskı yöntemi haliyle 1796'ya kadar uzanmaktadır. Modern yarı iletken ve nanomateryal ise fotolitografi kullanılmaktadır. Bunların üretiminde, fotolitografi, fotorezist katmanlar kullanarak maskeyi silikon devre levhası üzerinde görüntülemek için optik radyasyon kullanmaktadır (Darling, 2020).

Fotolitografi, bir alt tabakaya bir model aktarmanın optik bir yoludur. Tüm fotolitografi yöntemleri bu prensibi izlemektedir. İlk olarak, fotorezist substrat üzerine yerleştirilmektedir. Daha sonra substrat, model maskesi yerleştirilirken, moleküler yapıyı değiştiren elektromanyetik radyasyona maruz bırakılmakta ve ardından materyalin çözünürlüğünde bir değişiklik yapılmaktadır. Maruz kaldıktan sonra aşındırma yapılmakta ve daha sonra bu substrat, bir geliştirici çözeltisine daldırılmaktadır. Geliştirici çözeltileri tipik olarak sunulmakta ve ışığa maruz kalan fotorezistin alanlarını çözmektedir (Yilbas vd., 2019). Fotolitografinin şematik bir temsili Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Fotolitografi, nanoyapılı malzeme üretimi için pratik bir tekniği

oluşturmaktadır. Paralel bir süreç içerdiği için büyük ölçekli üretim açısından oldukça pratik olmaktadır (Kawata ve Masuhara, 2006).



Şekil 3.3. Fotolitografinin şematik bir temsili

Şekil 3.3’de veriler fotolitografide levhadan malzemeleri çıkarmak için sıvı kimyasal ve aşındırıcılar kullanılmaktadır. Bu işleme ıslak aşındırma adı da verilmektedir. Islak aşındırma, levhadan malzemeleri çıkarmak için sıvı kimyasallar veya dağlayıcılar kullanan bir malzeme kaldırma işlemidir. Spesifik desenler, levha üzerindeki maskelerle tanımlanmaktadır. Maskelerle korunmayan malzemeler sıvı kimyasallarla aşındırılmaktadır. Bu maskeler, litografi kullanılarak önceki bir imalat aşamasında levhalar üzerine bırakılmakta ve desenlenmektedir. Bu yöntem, söz konusu malzemeyi çözecek sıvı çözelti bir kap gerektirmektedir. Malzemeyi seçici olarak aşındırmak için genellikle bir maske istendiğinden komplikasyonlar oluşabilmektedir. Çözülmeyen veya en azından desenlenecek malzemeden çok daha yavaş aşındıran bir maske bulunması gerekmektedir. Ayrıca silikon gibi bazı tek kristal malzemeler, bazı kimyasallarda anizotropik aşındırma sergilemektedir. İzotropik aşındırmanın aksine anizotropik aşındırma, malzemede farklı yönlerde farklı aşındırma oranları anlamına gelmektedir. Islak yöntem, KOH gibi bir kimyasalda silikon levha üretiminde kullanılmaktadır (Schoolcraft ve Garrison, 1991). Oluşan komplikasyon nedeniyle günümüzde kuru aşındırmada yapılabilmektedir. Kuru aşındırma, malzemeyi bir iyon bombardımanına (genellikle florokarbon, O, klor, bor triklorür gibi reaktif gazların bir plazması; bazen azot

ilavesiyle) maruz bırakarak, tipik olarak maskelenmiş bir yarı iletken malzeme modeli olan malzemenin çıkarılması anlamına gelmektedir (Ayuk vd., 2017).

Fotolitografinin kuru modelinde alternatif olarak X-ışını litografisi ve elektron demeti litografisi de kullanılabilir. X-ışını litografisinde difraksiyon etkisi dalga boyu kısa olan X-ışınları sebebiyle oldukça düşüktür. Konvensiyonel lensler ışıkların odaklanması için yeterli olmamakta, sistemde maskeleme için gereken materyaller radyasyon lensleri tarafından aşındırılmaktadır. Elektron demeti litografi metotunda ise elektronlarla bir polimer filme desen yapılmaktadır. Difraksiyon etkileri elektronların dalga boyutu sebebiyle ciddi oranda düşeceği için rezolasyon çok yüksek ve gelişmiş olmaktadır. Ayrıca bu yöntem çok yavaş ve maliyetli olmaktadır. Litografi yöntemleri içerisinde kalıplama, presleme ve baskı yöntemlerinde en fazla kullanılan mekanik süreçler yer almaktadır. Burada elektron ya da foton yerine polimerler kullanılmaktadır (Beşergil, 2020).

3.2.2. Sıvı faz sentezler

“Islak kimya rotası”nın izlendiği sıvı faz sentezlerinde partikül oluşum mekanizması buhar faz sürecindeki ile aynı olmaktadır. Tipik gaz kondensasyonda kristal biçimi ve grain boyutunun kontrolü zor olduğu halde solvotermal ve sol-jel sentezlerde büyümeyi organik bağlayıcılar kullanılarak bu özellikler kontrol altında tutulabilmektedir (Beşergil, 2020).

3.2.2.1. Kopresipitasyon

Kopresipitasyon, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan demir oksit (Fe_2O_3) gibi NP’lerin sentezi için iyi kurulmuş bir yöntemdir. İşlem, çökeltme ajanı, yerel olarak çekirdek oluşturan ilgili iyonları içeren çözeltiye eklendiğinde veya yığın çözelti içinde oluşturulduğunda homojen olarak eklendiğinde heterojen bir şekilde gerçekleşebilmektedir. NP’lerin boyutu ve şekli tuzların doğasına, oranına, ilave sırasına ve hızına, sıcaklığına, pH’ına, iyonik kuvvetine ve homojen veya heterojen bir işlem kullanılıp kullanılmadığına bağlı olarak değişmektedir (Varanda vd., 2019).

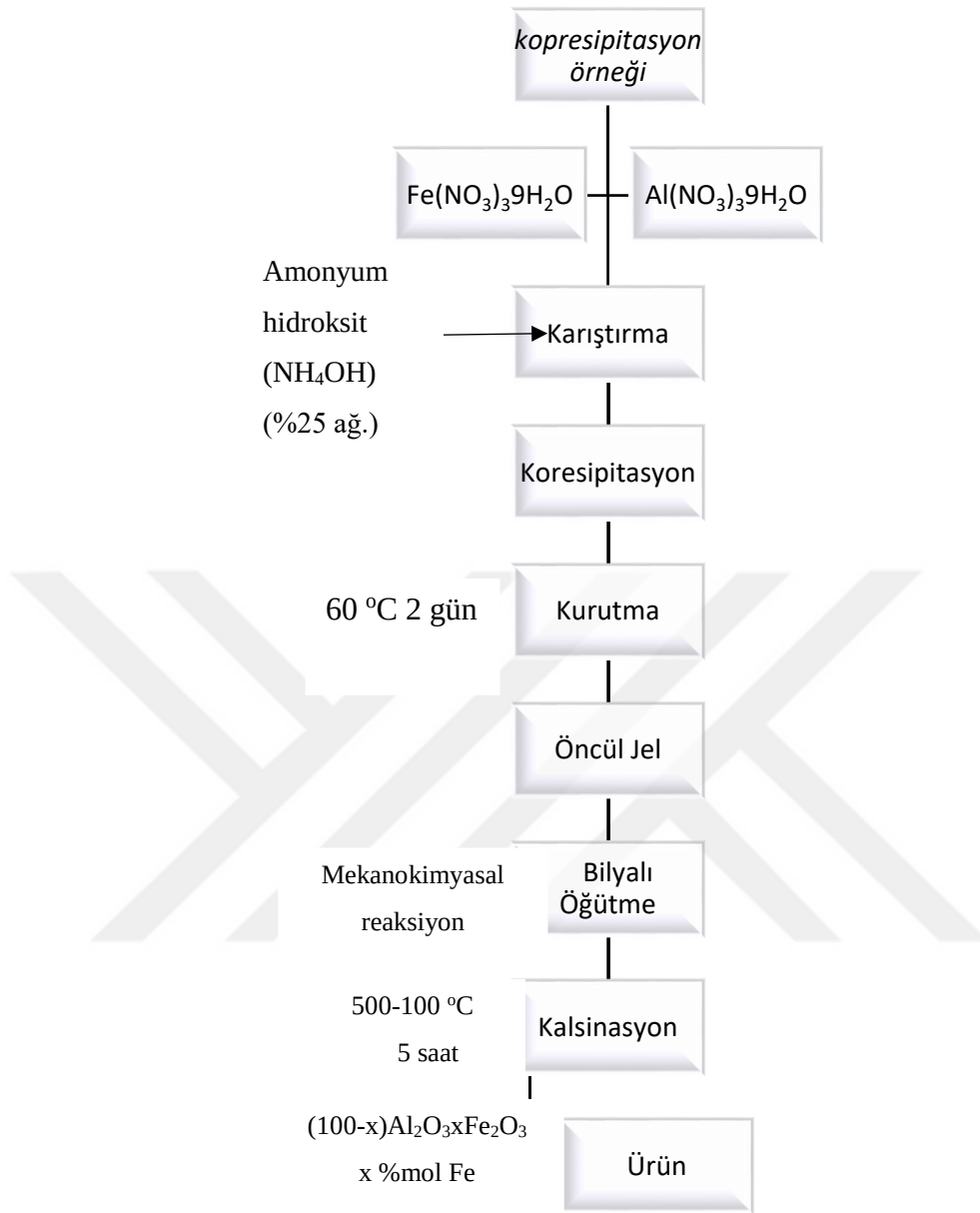
Kopresipitasyon, bir çözücü içindeki bir baz yardımıyla bir tuz öncüsünden hidroksit formunda metalin çökertilmesini içermektedir. Anyonların ve katyonların kontrollü salımı, tek dağılmış NP'lerin sentezlenmesine yardımcı olan çekirdeklenme ve partikül büyüme kinetiğini düzenlemeye yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte, karışık oksit çökeltmesinde kimyasal homojenliğin ve partikül boyutunun kontrolü zordur. Bu nedenle, yüzey aktif cisimlerinin uygulanması, sonokimyasal yöntemler ve yüksek yerçekimli reaktif çökeltme gibi son modifikasyonlar, morfolojik özelliklerin uygun şekilde düzenlenmesine yardımcı olmuştur. Ayrıca, pH, reaktanların ve iyonların konsantrasyonu ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin uygun kontrolü, bunlar çökeltme sürecini belirlediğinden önemlidir (Rane vd., 2018).

Kopresipitasyon, nanomateriyalleri hazırlamak için muhtemelen en basit, en verimli ve en eski yöntemdir. Genel olarak, bu işlem üç aşamada özetlenebilmektedir:

- (1) kimyasal bileşimli sıvı fazda bir çözeltinin hazırlanması;
- (2) NP'lerin kristalliğini, morfolojisini ve yapısını doğrudan etkileyen ısıtma işlemi;
- (3) NP'lerin boyutlarını değiştirebilen bir çökeltme ajanının eklenmesi.

İlk çekirdeklenme, büyüme, kabalaşma, aglomerasyon ve olgunluk (saatler ya da günler sürebilir) dahil olmak üzere çeşitli işlemlerin aynı anda gerçekleşmesine izin verildiğinden, kopresipitasyon süreci karmaşıktır. Bu yöntemde, NP boyutu, morfolojisi ve kompozisyonu üzerindeki kontrol, kinetik büyüme ile sınırlıdır. Boyut ve morfolojinin kontrolüne yardımcı olmak için, kitosan, polietilen glikol, selüloz, polivinilpirolidon veya setiltrimetilamonyum bromür eklenebilmektedir. Kopresipitasyon yöntemi, Fe_2O_3 sentezi için yaygın olarak uygulanmasına rağmen, çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO_2) ve TiO_2 gibi diğer birçok metal oksidin hazırlanmasında da etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu yöntemden çekirdek/kabuk NP'leri üretmek de mümkündür (Neto vd., 2019).

Aşağıda verilen Şekil 3.4'de bu yönteme örnek olarak $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ bileşiklerinin elde edilmesi ve kalsinasyonu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Korepitasyon örneği (Beşergil, 2020)

3.2.2.2. Sol-Jel prosesi (Sol-Jel İşleme)

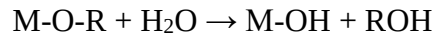
Sol-jel işleme nano boyutlu malzemelerin hazırlanmasında umut verici ve yeni bir yöntemdir. Metal oksitlerin toplu nanomateriyallerinin hazırlanmasında en yaygın kullanılan tekniği oluşturmaktadır (Lu ve Jaganathan, 2002). Sol-jel sentezinin reaksiyon ürünü, koloidal tozlar veya filmler olabilmektedir. Bu yöntemin avantajlarından biri, kimyasal reaksiyon parametrelerini kontrol ederek nihai ürünün mikro yapısını kontrol etme yeteneğidir (Morita vd., 2004). Sürekli sıvı fazda (jel) bir ağ oluşturmak için koloidal süspansiyon (sol) ve jelatin oluşumu yoluyla ağların evrimini

içermektedir. Bu kolloidleri sentezlemenin öncüsü, inorganik tuzlar veya metal alkoksitler ve aloksisilanlar olarak bilinen organik bileşikler olabilmektedir. En yaygın olarak kullanılanlar, silika jelleri oluşturan tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilanlardır (TEOS). Sol jel işlemi, başlangıçta bir veya daha fazla seçilmiş alkoksidin homojen bir çözeltisini içermektedir. Bunlar diğerleri arasında silis, alümina, titanya, zirkonya için organik öncülerdir (Ramesh, 2013). Reaksiyonu başlatmak ve pH'ı kontrol etmek için bir katalizör kullanılmaktadır. Sol-jel işleme dört aşamada gerçekleşmektedir

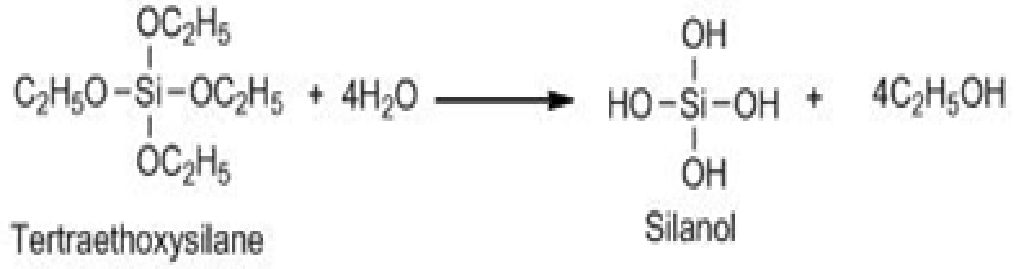
1. Hidroliz (Hydrolysis)
2. Yoğunlaşma (Condensation)
3. Parçacıkların büyümesi (Growth of particles)
4. Aglomerasyon (Agglomeration of particles)

Hidroliz

Hidrolizde, alkoksit grupları (OR) su molekülleri (OH) ile değiştirilmekte ve aşağıdaki denkleme göre metal hidroksit oluşturulmaktadır (Ashraf ve Khan, 2013; Hasnidawani vd., 2016):



Örneğin silika jel oluşumunda, oksijenin silikon atomlarına saldırmasıyla hidroliz meydana gelir. Bu, hidroklorik asit (HCl) ve amonyak (NH₃) gibi bir katalizörün eklenmesiyle hızlandırılabilir. Hidroliz, tüm alkoksi grupları hidroksil grupları ile değiştirilene kadar devam eder. Silanol grubu (Si-OH) içeren müteakip yoğunlaşma siloksan bağları (Si-O-Si), alkol ve su üretir (Hasnidawani vd., 2016)). Hidroliz, suda bulunan oksijenin silikon atomuna saldırmasıyla oluşur. Tetraetoksisilan kullanılarak, hidrolitik aşama aşağıdaki reaksiyon ile tarif edilebilir;

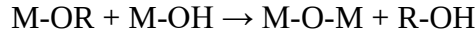
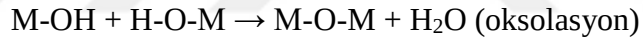


Şekil 3.5. Tertraetoksisilan kullanılarak gerçekleşen hidrolitik aşama reaksiyonu (Ayuk vd., 2017).

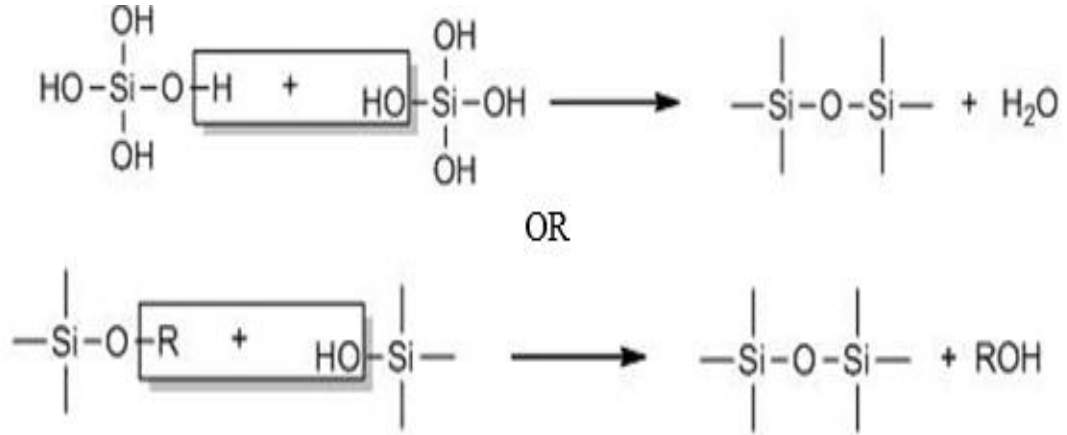
Tertraetoksisilan kullanılarak gerçekleşen hidrolitik aşama reaksiyonu Şekil 3.5’de görülmektedir.

Yoğunlaşma

Yoğunlaşmada iki hidroksile tür, su moleküllerinin salınması (oksolasyon) altında M-O-M bağları oluşturmak için reaksiyona girmektedir. Son olarak hidroksit ve Alkoksit arasındaki reaksiyon, alkol molekülünün salınmasıyla M-O-M bağları üretmektedir. Yoğunlaşma reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir (Ashraf ve Khan, 2013; Hasnidawani vd., 2016);



Sol jel oluşumu için, siloksan bağı oluşturmada polimerizasyon, su üreten veya alkol üreten bir yoğunlaşma reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Yoğunlaşma ürünlerinin nihai sonucu, monomer, dimer, siklik tetramer ve yüksek dereceli halkaların oluşumudur. Hidroliz hızı pH, reaktif konsantrasyonu ve H₂O/Si molar oranından (silika jel olması durumunda) etkilenmektedir. Ayrıca ıslanma ve kuruma da önemlidir. Bu faktörlerin kontrolü ile sol-jelden türetilmiş inorganik ağların yapısını ve özelliklerini değiştirmek mümkündür (Ayuk vd., 2017). Yoğunlaşma aşaması için reaksiyon Şekil 3.6’da görüldüğü gibidir.



Şekil 3.6. Yoğunlaşma reaksiyonu (Ayuk vd., 2017).

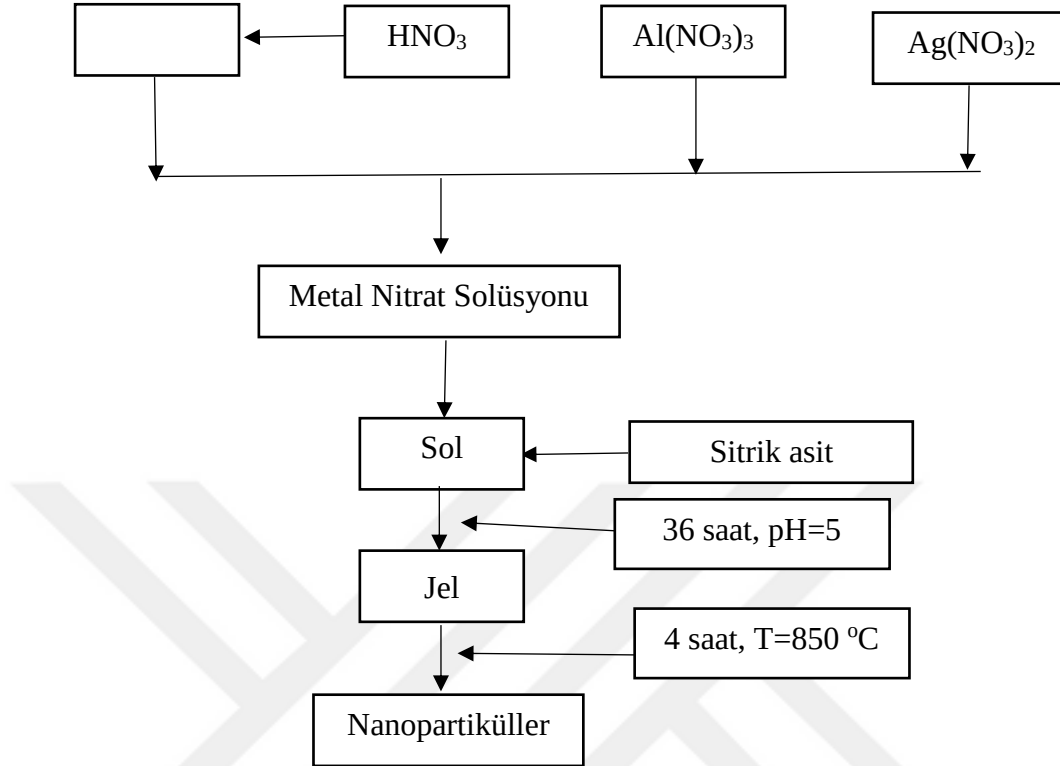
Büyüme ve aglomerasyon

Siloksan bağlarının sayısı arttıkça moleküller çözelti içinde toplanmakta, burada bir ağ oluşturmakta, kuruduktan sonra bir jel oluşmaktadır. Su ve alkol uzaklaştırılmakta ve ağ küçülmektedir. Jel ağının fiziksel özelliği, büyük ölçüde partiküllerin boyutuna ve jelleşmeden önce çapraz bağlanmanın genişliğine bağlıdır (Ayuk vd., 2017).

Ramesh (2013) $\text{Ag}_3^{(2+)} \text{Al Ti}_4\text{O}_{11} + (0.0 \leq 1.0) \text{ NP'lerinin sentezini tanımlamıştır. Bu NP'ler sol-jel teknolojisi ile hazırlanmıştır ve yazarın kullandığı prosedür şu şekilde verilmiştir;$

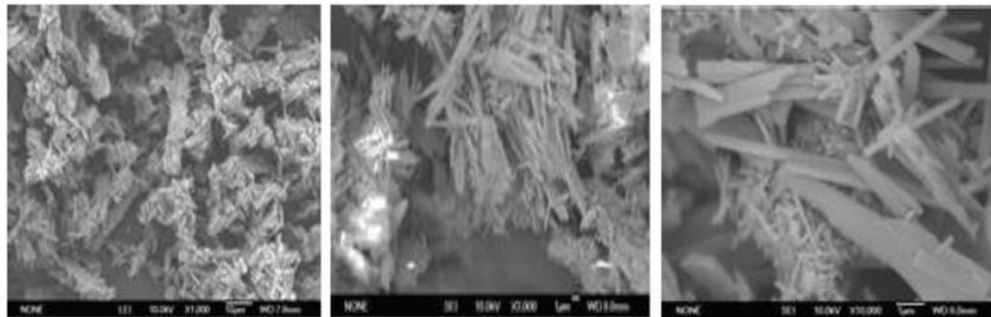
- Hesaplanan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ve TiO_2 miktarları 2mol.L^{-1} nitrik asit içinde yaklaşık 4-5 pH'da 1 saat sürekli karıştırılmış,
- ardından 30mL 1.5mol L^{-1} sitrik asit çözeltisi eklenmiştir.
- Elde edilen çözelti sarımsı bir çözelti haline gelmiş ve karıştırma şeffaf yapışkan bir jel haline gelene kadar 60°C 'de manyetik bir karıştırıcı yardımıyla devam etmiştir.
- Daha sonra jel bir hava fırınında 200°C 'de 1 saat kurutulmuştur.
- bu da muazzam gaz oluşumu nedeniyle hafif ağırlıklı gözenekli materyallerin oluşmasına neden olmuştur.
- İnce homojen yoğun tozu elde etmek için 4 saat 850°C 'de sinterlenmiştir.

Sentez yönteminin resimli bir temsili Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. $\text{Ag}_{3(2+)} \text{AlTi}_4\text{-O}_{11} + (0.0 \leq \leq 1.0)$ NP'lerinin örnek hazırlığının akış şeması

Hasnidawani vd. (2016), ZnO NP'lerini öncül olarak Çinko asetat dehidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve çözücü olarak etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kullanarak sol jel yöntemiyle sentezlemiş, reaksiyon olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve damıtılmış su kullanılmıştır. ZnO NP'leri, XRD, EDX, FESEM ve nano partikül analizörü kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen ZnO NP'lerinin nano boyutları 81,28 nm ile 84,98 nm arasında değişmiştir. Aşağıda farklı büyütmelerde sentezlenen çinko oksidin FE-SEM mikrografisi bulunmaktadır.



Şekil 3.8. Farklı büyütmelerde sentezlenen çinko oksidin FESEM mikrografisi

Farklı büyütmelerde sentezlenen çinko oksidin FESEM mikrogafını Şekil 3.8’de görmektesiniz.

Çinko asetatın etanolik bir çözelti içinde NaOH ile tam hidrolizi, bir ZnO kolloidinin oluşumuyla sonuçlanmıştır (Hasnidawani vd., 2016). Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonu arasındaki dengenin bir sonucu olarak nihai ürün elde edilmiştir. Isıtmadan dolayı çözelti içerisindeki Çinko Asetat, asetat iyonları ve çinko iyonları oluşturarak hidrolize uğramıştır. Oksijen atomlarındaki elektron bolluğu, alkol moleküllerinin hidroksil gruplarını (-OH) çinko iyonlarıyla bağlamıştır. Çözücü olarak NaOH kullanıldığında ZnO nano-toz oluşumu için genel kimyasal reaksiyon aşağıda gösterilmiştir;

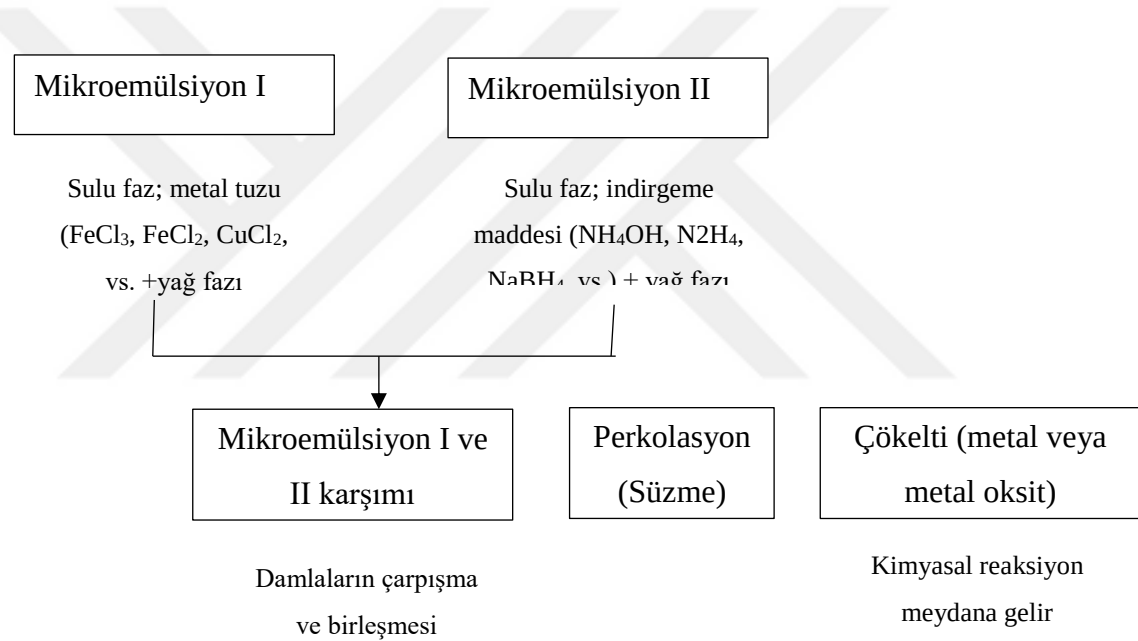


Diğer bir çalışmada, Ahraf ve Khan (2013) Nikel Oksit NP’leri Sol-jel yöntemi ile sentezlemiştir. İlk aşamada Nanosoller, metal tuzu uygun çözücüde çözülerek hazırlanmıştır. Yoğunlaşma üzerine Nanosoller Nanoyapılı Nikel oksit jline dönüştürülmüştür. Bu yazarlar tarafından benimsenen prosedür şu şekilde verilmiştir;

- $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1.5g), oda sıcaklığında 250 ml’lik yuvarlak tabanlı bir şişeye aktarılmış ve şişeye mutlak alkol (70 mi) ilave edilmiştir.
- Şişenin içeriği sürekli karıştırmaya tabi tutulmuştur.
- Daha sonra NaOH (0.5 g), başka bir beherde mutlak alkol (100 mi) içerisinde çözündürülmüş ve bu çözelti, damla damla $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisine ilave edilmiştir.
- Karışım 2 saat karıştırılmış ve açık yeşilimsi renkli bir jel oluşmuştur.
- Jel üç saat bekletilmiş ve sonra süzümüştür.
- Suyu ve son olarak etanol ile yıkanarak açık yeşil renkli bir çökelti elde edilmiştir.
- Çökelti daha sonra 100 °C’de 2 saat fırında kurutularak ince yeşil toz elde edilmiş ve bu 30 dakika 290 °C’de kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrası siyah renkli NiO nano tozu oluşmuştur.

3.2.2.3. Mikroemülsiyonlar

Mikroemülsiyonlar sörfaktanan, su ve yağdan oluşan kararlı ve berrak bir izotropik sıvı karışımıdır. Bu sıvı ile nanomateryal sentezleri yapısal ortamda yapılmaktadır. İndirgeyici madde içeren iki farklı mikroemülsiyonun karıştırılmasıyla metal ya da metal oksit NP eldesi, su nanodamlarında NP elde edilmesi bunun en tipik örnekleridir. Matris formdaki yapılar (camlar, polimerler, jeller, mikroemülsiyonlar/miseller, moleküler elekler, tabakalı katılar, zeolitler) büyüme için gereken nanoodacıkları oluşturmaktadır (Beşergil, 2020). İki mikroemülsiyonun bir araya gelmesi süreci aşağıda Şekil 3.9’da şematize edilmektedir.



Şekil 3.9. Metal veya metal oksit NP’lerin misel ‘nanoodacıklar’da büyümesi

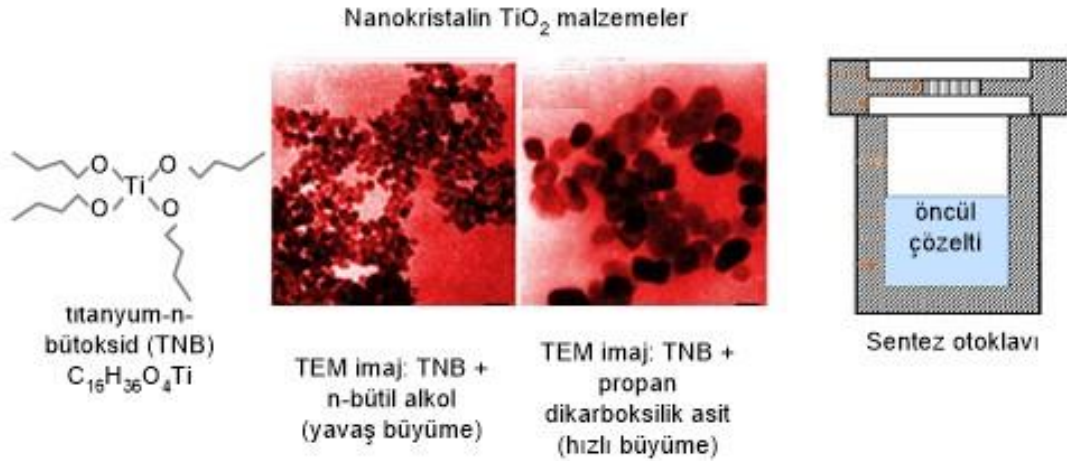
3.2.2.4. Hidrotermal/Solvotermal prosesler

Hidrotermal yöntem, NP’leri sulu ortamda, genellikle nispeten yüksek sıcaklıkta (~200°C) bir otoklav reaktörü ve yüksek basınç kullanarak elde etmek için kullanılmaktadır. Bu olağandışı sulu koşullar, hızlı çekirdek oluşumunu sağlamak için kullanılmakta ve bu da monodispers NP’ler ile sonuçlanmaktadır. Hidrotermal sentez, sıcaklık, basınç, reaktan oranı ve reaktör dolumu gibi deneysel parametreleri ayarlayarak NP’lerin boyut ve şekil kontrolüne izin vermektedir (Salas vd., 2012).

Hidrotermal veya solvotermal sentez yolu, sentez işlemi sırasında kullanılan çözücüye bağlı olarak adlandırılmaktadır. Hidrotermal işlemde genellikle çözücü olarak su alınmakta, solvotermal işlemde ise su dışındaki çözücüler, genellikle organik çözücüler kullanılmaktadır (Saxena vd., 2019).

Hidrotermal yöntem, genellikle 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sulu çözeltiye akan fiziksel ve kimyasal işlemlerin olduğu kapalı bir sistem kullanılarak nanomalzemelerin sentezini içermektedir. Bu yöntemin temel avantajı, iyi kalitede nanoyapılar hazırlama yeteneği ve erime noktası yakınında kararsız olan malzeme kristallerini sentezleme becerisidir. Hidrotermal sentez otoklavlarda gerçekleştirilmektedir. Bu sızdırmaz silindirler, nanomalzemelerin sentezi için bir ortam koşulu sağlamak için uzun süre yüksek basınç ve sıcaklığa dayanabilmektedir. Hidrotermal sentez, reaktanlar arasında iyonların difüzyonundan katı hal reaksiyon mekanizmasından farklı olan bir sıvı çekirdeklenme modelini takip etmektedir (Singh vd., 2017).

Solvotermal prosese örnek olarak solvent olarak propandikarboksilik asit ve n-bütül akolun kullanıldığı ve öncül olarak titanyum-n-bütoksid kullanılan TiO₂ nanokristal eldesi verilebilmektedir (Bkz. Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Solvotermal proses örneği (Beşergil, 2020).

3.2.2.5. Mikrodalgalı sentezler

Dielektrik malzemelerin, sıvıların veya katıların mikrodalgalarla etkileşimi, genellikle dielektrik ısıtma olarak bilinen şeyi doğurmuştur. Bu tür malzemelerde bulunan elektrik

çift kutupları, uygulanan elektrik alanına tepki vermektedir. Sıvılarda, sürekli yeniden yönlendirme moleküller arasındaki sürtünmeye yol açmakta ve bu da daha sonra ısı enerjisi üretmektedir (Blosi vd., 2011). Mikrodalga ışınlaması inorganik NP'lerin sentezinde kullanılmakta ve malzeme bilimindeki uygulamasında hızlı büyüme göstermeye devam etmektedir. Mikrodalgalar, frekansları 300 MHz ila 300 GHz aralığında olan bir elektromanyetik enerji biçimidir, ancak yaygın olarak kullanılan frekans 2.456 GHz'dir (Zhu vd., 2004).

Çözeltide metalik nanoyapıların sentezinde mikrodalga ile hızlı ısıtma yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde üretilen nanoyapılar olarak Pd, Pt, Au ve Ag elementleri ön plana çıkmaktadır. Yalnızla küresel NP'ler değil, tüp, tel, çubuk, tabaka, poligonal levha gibi malzemelerde mikrodalga yöntemiyle hızlı bir şekilde dakikalar içinde hazırlanabilmektedir (Beşergil, 2020).

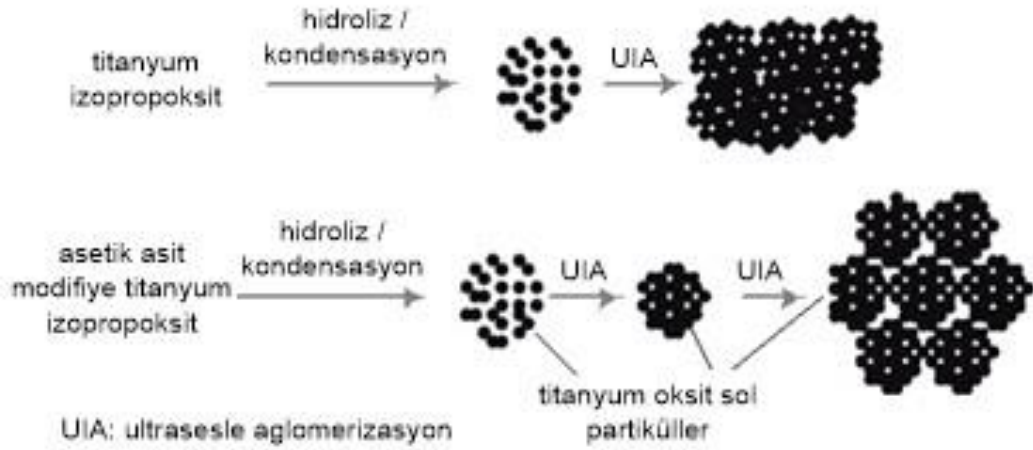
Zhu vd. (2004), mikrodalga ışıması altında etil glikolde öncül olarak bakır sülfat ve indirgeyici ajan olarak sodyum hipofosfit kullanılarak bakır NP'lerin üretimi için hızlı bir yöntem bildirmişlerdir. Ayrıca indirgeyici madde konsantrasyonu ve mikrodalga ışınlama süresi gibi parametreler üzerinde de çalışılmaktadır. Bu yöntemle hazırlanan bakır NP'lerin boyutu yaklaşık 10 nm olarak bulunmuştur (Dai vd., 2003). Diğer bir çalışmada Singh ve Nakate (2013), mikrodalga yöntemi kullanılarak SnO₂ NP'lerinin sentezini bildirmişlerdir. Benimsenen prosedür şu şekilde açıklanmıştır; 0.03 M SnCl₂.2HO₂ çözümü hazırlanmış ve üzerine 0.05 M sitrik asit damlatılarak karıştırılmıştır. Bu çözelti hacminin 1/4'ü olana kadar fırında 80°C'de ısıtılmıştır. Daha sonra öncü, çökelti oluşturmak için 10 dakika boyunca 700 watt'ta mikrodalga ısıtması için tutulmuştur. Elde edilen çökelti süzölmüş ve iyonu giderilmiş suyla 2-3 kez yıkanmıştır ve daha sonra bir fırında 100 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş toz ezilmiş ve 1 saat 500 °C'de tavlansak SnO₂ NP'leri elde edilmiştir.

3.2.2.6. Sonokimyasal sentezler

Günümüzde, ultrason ışınlaması kimyada önemli bir araç haline gelmiştir. Son derece yüksek yerel sıcaklıklar ve basınçlar ve olağanüstü bir ısıtma ve soğutma hızı ile yüksek enerjili kimya üretmek için alışılmadık bir mekanizma sağlamaktadır (Suslick vd., 1996).

Sonokimya, esas olarak sıvılarda kabarcıkların oluşması, büyümesi ve patlayarak çökmesini içeren akustik kavitasyonlardan kaynaklanmaktadır. Çözeltiler güçlü ultrason ışınlamasına maruz bırakıldığında, kabarcıklar çözelti içindeki akustik alanlar tarafından aniden çökertilmektedir. Kabarcıkların merkezlerinde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç alanları üretilmektedir. Kabarcıkların patlayarak çökmesi, çöken kabarcıkların gaz fazında adyabatik sıkıştırma veya şok dalgası oluşumu yoluyla lokalize bir sıcak nokta oluşturmaktadır (Suslick vd., 1996). Bu sıcak noktalarda oluşan koşullar, ~ 5000 K geçici sıcaklık, > 1800 atm basınç ve 1010 M/s'yi aşan soğutma hızları ile deneysel olarak belirlenmiştir. Bu aşırı koşullar birçok kimyasal reaksiyonun meydana gelmesini sağlamaktadır. Ürünler bazen nano amorf parçacıklar ve bazen de nanokristalin olmaktadır (Haas ve Gedanken, 2006; Umer vd., 2012).

Sonokimyasal sentezlerin tehlikeli olduğunu öne süren bir grup vardır. Ancak bu yöntem tehlikeli olmamakla birlikte; yüksek reaksiyon hızı ile oldukça küçük metal partikül eldesine olanak tanımaktadır. Sonikasyonla mezopöroz TiO_2 oluşuma bu yöntemle örnek verilebilmektedir (Bkz. Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Sonokimyasal sentez örneği (Beşergil, 2020)

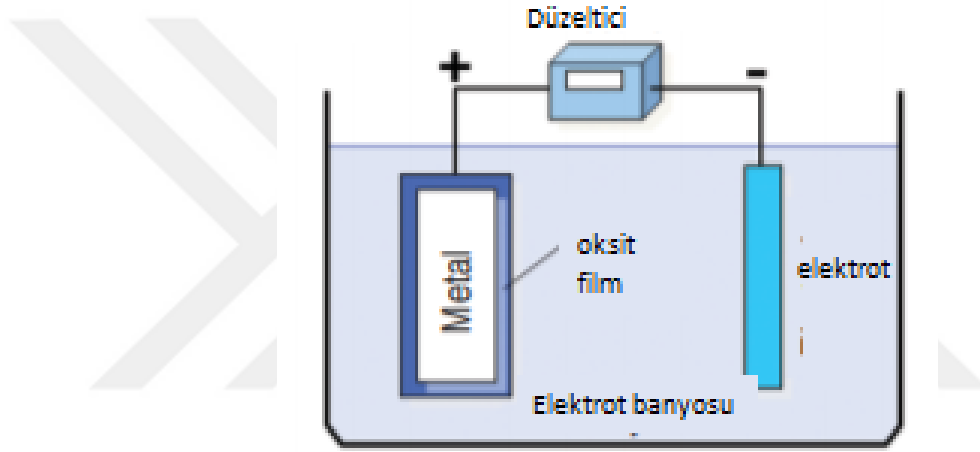
3.2.2.7. Biyomimetik sentezler

Fiziksel ve kimyasal süreçler maliyetli olduğundan NP'lerin biyosentezine olan ihtiyaç artmıştır. Bu yüzden, nanoparçacık sentezi için daha ucuz yollar arayışında, bilim adamları mikroorganizmaları ve ardından sentez için bitki özlerini kullanmışlardır. Nature, nanomalzemelerin biyosentezine dayanan nispeten yeni ve büyük ölçüde

keşfedilmemiş araştırma alanının geliştirilmesine katkıda bulunan nano ve mikro uzunlukta ölçekli inorganik materyallerin sentezi için çeşitli süreçler tasarlamıştır (Mohanpuria vd., 2008).

3.2.2.8. Anodizasyon

Anodizasyon, metallerin (Al, Ti, Hf, W, Nb, Sn, Zr, vb.) veya yarı iletkenlerin (ör. Si, InP, GaAs) yüzeyindeki doğal oksit tabakasının kalınlığını artırmak için kullanılan elektrokimyasal bir oksidasyon işlemidir (Lee, 2010). (Bkz. Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Anodizasyon düzeneği (Lee, 2010)

Anodizasyon işlemi, metalik bir yüzey üzerinde koruyucu ve dekoratif bir oksit film oluşturan klasik bir metalurjik yöntemdir. Anodizasyon, klasik elektro işlemeye göre geliştirilmiş bir süreçtir. Bu işlem genellikle atmosfere maruz kalan herhangi bir metal yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığını ve yoğunluğunu arttırmaktadır. Anodizasyona uğrayan metal veya alaşım, anot görevi görmekte ve bir güç kaynağının pozitif bir terminaline bağlanarak bir elektrolit banyosuna yerleştirilmektedir. Hidrojen ve oksijenin salındığı katot genellikle platin folyo, grafit veya karbon gibi inert bir malzemedir. Anot ve katot, uygun elektroliti içeren banyoya konduktan sonra, anot ve katot arasındaki ve elektrolit çözeltisindeki reaksiyonlar, anot oksidatif bozunma, metal partiküllerin göçü, iyonun sıfır değerlik durumuna indirgenmesi, çekirdeklenme ve büyüme yoluyla partikül oluşumu, kapama maddeleri ile büyümenin durdurulması ve

partikül çökmesi gibi işlemlerle substrat yüzeyinde oksit filmi oluşturmak için meydana gelmektedir. Anodizasyon, metal Pd, Ni, Co, demir, titanyum, Ag ve Au kullanarak çeşitli boyutlardaki (yaklaşık 1 5 nm'den başlayarak) metal NP'leri sentezlemek için kullanılmaktadır. Nanometre pürüzlülüğü, morfolojisi ve yüzey kimyası gibi ortaya çıkan oksit film özellikleri, uygulanan potansiyel, akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi, pH ve sıcaklık gibi farklı işlem parametrelerine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir (Mor vd., 2009).

Anodizasyon, özellikle TiO₂ oksit tabakaları oluşturmak için en popüler tekniktir ve son 10 yılda çok fazla araştırma ve geliştirme yapılmıştır. Bu alanla ilgili ilk çalışma 1999'da Ti-6V4V alaşımlarının anodizasyonu olarak yapılmıştır (Zwilling vd., 1999 (b)). Gong vd. (2001), hidroflorik asit (HF) çözeltisi kullanarak, titanyum nanotüplerin üretimine izin veren CP-Ti anodizasyonunu geliştirmiştir; bu daha sonra nanotüplerin ilk nesil anodizasyon teknikleri olarak anılmışlardır (Gong vd., 2001). Anodizasyon için yaygın olarak listelenen elektrolitler, HF, fosforik asit, sülfürik asit ve asetik asit gibi asit elektrolitleridir (Makarov, 2013; Mor vd., 2009).

Nanotüp sentezinin ilk nesli, HF, sülfürik asit-HF ve HNO₃-HF gibi asit elektrolitlerinin kullanılmasıyla karakterize edilmiştir. Deneyler başlangıçta sabit voltajlı bir elektrokimyasal hücre, katot olarak bir platin folyo ve oda sıcaklığında mekanik karıştırılmalı bir elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu nanotüplerin kristalizasyonu ve yapısal dönüşümü üzerine yapılan çalışmalar, spesifik ısıl işlemlerin uygulanmasının, hidrojen gazı materyallerine son derece hassas ve mükemmel fotokatalitik aktiviteye sahip malzemeler ürettiğini göstermiştir (Cai vd., 2005; Gong vd., 2001). Cai vd. (2005), tamponlu çözeltilerin kullanımıyla karakterize edilen yönlendirilmiş nanotüplerin ikinci nesil üretim tekniklerini kullanarak, pH değişimli KF ve NaF kullanarak TiO₂ nanotüpleri üreten ilk araştırmacıları oluşturmaktadır. Bu çözümler, birinci nesil malzemelere kıyasla daha uzun nanotüp uzunlukları sağlamıştır.

Mor vd. (2006) ilk kez NH₄F, C₆H₆CH₃)₃ ve formamide dayalı olarak florür iyonları oluşturmak için HF, NaF ve KF ile kombinasyon halinde CP-Ti'nin anodizasyonunu bildirerek nanotüplerin anodizasyonu için üçüncü nesli ön plana çıkarmıştır. Bu, nanotüplerin büyümesini optimize etmek için su içeriğinin hacminin 5'inin altına düşürülmesini gerektirmektedir. Bu çözeltilerin oksijen içeriği düşük olduğu için,

yönlendirilmiş oksit TiO_2 oluşumu zayıftır. Bu bileşiklerin suda çözünmesi, anotlama için gerekli oksijen kaynağını oluşturmakta; bu nedenle, bu teknik yalnızca su toplam hacmin %5'inden fazla değilse etkili olmaktadır. Bu elektrolitlerin yüksek iletkenliği, nanotüplere iç bozulma olmadan ince ve uzun yapılar vermektedir (Hoyer, 1996 (b); Jiang vd., 2012). Richter vd. (2007), anodizasyonda F'siz elektrolitlerin kullanımını rapor ederek dördüncü neslin başlangıcını işaret etmişlerdir. Bu nesil, florür iyonlarının elektrolitte klorür (Cl) iyonları ile ikame edilmesiyle karakterize edilmektedir, çünkü Cl iyonları, anodizasyon sırasında F bazlı iyonlara benzer şekilde performans gösterebilmektedir. F iyonlarının yokluğu, önceki nesilden farklı morfolojik ve kimyasal yapılara sahip yeni bir CP-Ti nanotüp tipi ile sonuçlanmaktadır. Nanotüp oluşturma süreci çok hızlıdır ve tüpler daha önce literatürde bildirilenlerden önemli ölçüde daha ince ve daha uzun olmaktadır (Richter vd., 2007).

Ti, anodizasyon işlemi nedeniyle önemli biyoaktif gelişmeler görmüş, yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Ti ve alaşımları, yüksek mukavemetleri, biyouyumlulukları ve yüksek düzeyde hemo-uyumlulukları nedeniyle implant olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Hemo uyumluluk, Ti bazlı materyallerin çoğu ortamda yüzeyinde yoğun ve stabil bir oksit tabakası oluşturma kabiliyetiyle sağlanmakta, bu da materyali biyouyumlu etkileşim için daha uygun hale getirmektedir. Amorf oksit katmanı, ara katmanda TiO , Ti_2O_3 ve dış katmanda TiO_2 'den oluşmaktadır (Mor vd., 2009). Anodize edilmemiş titanya tabakası biyoinerttir ve uzun süreler boyunca kemikle kolayca bağ oluşturmaz ve sürdüremez; bu nedenle bu implantlar gevşeme eğilimindedir ve uzun süreler boyunca kullanılması tavsiye edilmez. Ti alaşımlarının daha iyi ve daha hızlı osteo-indüksiyon veya kemiğe bağlanma elde etmeleri için yüzey işlemlerine ihtiyaç vardır. Optimum yüzey işlemi, Ti implantlarının yüzeyinde pürüzlülük, ıslanabilirlik ve elektrostatik yükler gibi temel özelliklere sahip stabil bir pasif katman oluşturacaktır (Minagar vd., 2012). Sıralı bir oksit katmanı, elektrolit tipi, uygulanan akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit sıcaklığı, çalkalama hızı ve katod-anot yüzey alanı oranları kontrol edilerek uyarlanabilir özelliktedir (Sul vd., 2001).

Ti alaşım elementleri arasında molibden, vanadyum, niyobyum ve tantal gibi b-stabilizatörleri; demir, tungsten, krom, silikon, Co ve manganez gibi ötektoid elementler; ve son olarak zirkonyum ve kalay gibi nötr elementler yer almaktadır. Organlar ve doğal

dokular, hücrelerin nanoyapılı hücre dışı matrisler oluşturmak için doğrudan etkileşime girebilecekleri nano ölçekli boyutlara sahiptir. Biyomateryaller doğrudan biyolojik dokularla etkileşime girdiğinde, nanoyapılı yüzey özellikleri, hücre büyümesini ve dolayısıyla doku rejenerasyonunu uyararak yararlı biyolojik etkileşimlerde önemli bir gelişme sağlamaktadır (Zhang ve Webster, 2009). Ti-15Nb-4Ta-4Zr (TNZT) alaşımı bir beta alaşımıdır ve ortopedik ve endo-protezler için iyi bir seçim olarak kabul edilmektedir. Geleneksel Ti-6Al-4V ile karşılaştırıldığında, TNZT'nin yeni kemik oluşumu ve kemik mineral yoğunluğu ve mekanik özellikler açısından üstün performansa sahip olduğu bulunmuştur (Minagar vd., 2012). Kontrol edilebilir metal oksit nanotüpler, titanyum, titanyum alaşımlı metaller (niyobyum, tantal ve zirkonyum) ve Ti-Nb-Ta-Zr alaşımları ve ikili Ti-Nb, Ti-Ta ve Ti-Zr alaşımları gibi biyouyumlu titanyum alaşımlarının anodizasyonu ile üretilmektedir. Titanyum üzerindeki nanotüpler, titanyumun mekanik özelliklerini iyileştirmekte ve yüksek yüzey alanları ve hücrelerin nanotüplerle bağlantı kurma kabiliyetleri nedeniyle kemiğe bağlanmayı desteklemektedir (Minagar vd., 2012). TiO₂ nanotüp katmanının biriktirilmesi, Ti'ye dayalı biyomalzemelerin geliştirilmesine doğru başarılı bir yol gibi görünmektedir. Oksit tabakası yüksek bir yüzey-hacim oranı sergilemekte ve araştırmacılar bir implantın yüzey özellikleri, morfoloji ve hücre iskelet organizasyonu arasında güçlü bir korelasyon göstermektedir (Oh vd., 2006).

Ti'ye ek olarak, anodizasyon işleminde ilgi duyulan diğer metaller arasında Al, Nb, tantal ve zirkonyum gibi valf metalleri bulunmaktadır. Bu valf metalleri üzerinde nano-gözenekli bir oksit tabakasının oluşabileceği ve yüzeylerinde yoğun, kararlı, sıkıca yapışan ve elektriksel olarak yalıtkan bir oksit tabakası oluşturabileceği gösterilmiştir (Minagar vd., 2012).

3.2.3 Gaz faz sentezler

Nanoyapıların sentezlenmesinde kullanılan gaz faz sentezler süper satürasyona ulaşmada kullanılan enerji ve öncül fazına göre iki başlık altında toplanabilmektedir. Bunlar katı öncüllerin kullanıldığı yöntemler ve sıvı ya da buhar öncüllerin kullandığı yöntemler şeklindedir (Beşergil, 2020).

3.2.3.1. Katı öncüllerin kullanıldığı yöntemler

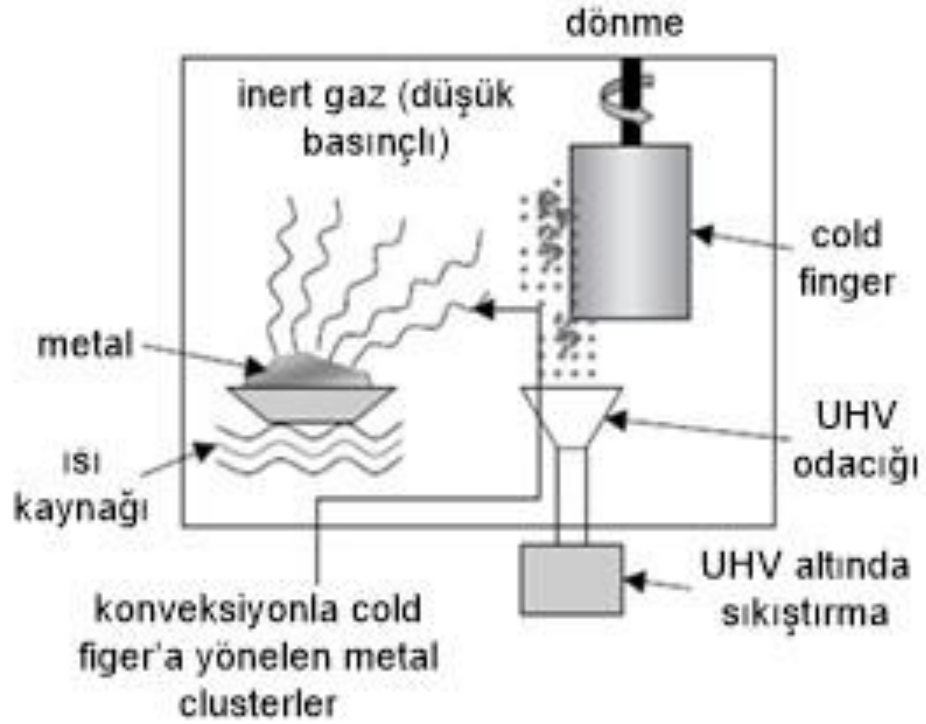
Bu yöntemlerde homojen nükleasyon için gereken aşırı doygunluk materyalin gaz içerisinde buharlaştırılması ve daha sonra gazın soğutulmasıyla meydana gelmektedir (Beşergil, 2020). Bu yöntemlerin başlıcaları aşağıda başlıklar halinde ele alınmaktadır.

İnert gaz kondensasyon (IGC)

NP'lerin bir metalik kaynağın inert bir gazda buharlaştırılmasıyla oluşturulduğu inert gaz buharlaştırma-yoğunlaştırma (IGC) tekniği, 1930'lardan beri çok ince metal partiküllerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lue, 2007). Bu teknik, küçük miktarlarda nano yapılı saf metalleri sentezlemek için kullanılmaktadır. Bu ısıtma kaynaklarından herhangi biri kullanılarak metalin buharlaştırılmasını, dirençli ısıtma, radyofrekanslı ısıtma, püskürtme, elektron ışınıyla (EB) ısıtma, lazer/plazma ısıtma veya iyon püskürtme işlemlerini, yaklaşık 10⁻⁷'lik çok yüksek bir vakuma boşaltılmış bir bölme içinde içermekte ve daha sonra helyum gibi düşük basınçlı bir inert gazla doldurulmaktadır (Lue, 2007). Buharlaştan atomlar, hazne içindeki gaz atomlarıyla çarpışmakta, kinetik enerjilerini kaybetmekte ve küçük, ayrı ayrı gevşek toz kristalleri şeklinde yoğunlaşmaktadır. İnert gazın buharlaşma kaynağı tarafından ısıtılması nedeniyle oluşan ve sıvı nitrojen dolu toplama cihazı tarafından soğutulan konveksiyon akımları, yoğunlaştırılmış ince tozları toplayabilecekleri yerden toplayıcı cihaza taşımaktadır (Rajput, 2015).

Elde edilen tozun kristal boyutu, inert gaz basıncına, buharlaşma oranına ve gaz bileşimine bağlıdır. Tipik olarak birkaç nm'dir ve boyut dağılımı dardır. Ancak, odadaki gaz basıncını veya buharlaşma oranını düşürerek ve ağır asal gazlar (Xe gibi) yerine hafif inert gazlar (He gibi) kullanarak son derece ince partiküller üretilebilmektedir (Hasany vd., 2012). Mn, Au Pd ve CoO, Y₂O₃ NP'lerini üretmek için inert gaz yoğunlaştırma yöntemi kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla ilgili raporlar literatürde bulunmaktadır (Tissue ve Yuan, 2003; Rajput, 2015).

İGC'ye dair şematik görünüm aşağıda verilen Şekil 3.13'deki gibidir.

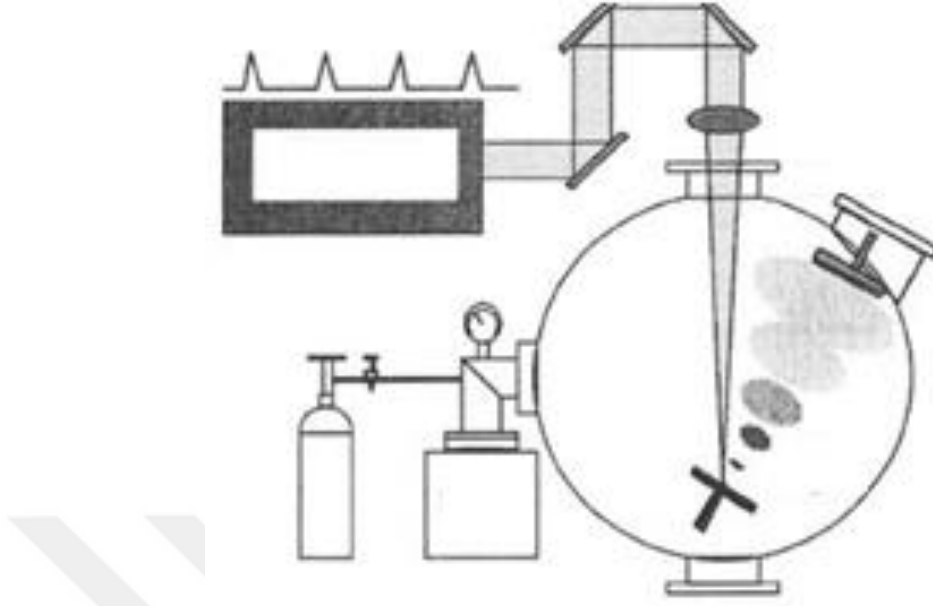


Şekil 3.13. İGC'ye dair şematik görünüm (Beşergil, 2020)

Pulsu lazer ablasyon (PLA)

Lazer ablasyon, malzemenin bir yüzeyden lazer ışınımı kullanılarak çıkarılması anlamına gelmektedir. Lazer ablasyon cihazı, darbeli bir lazer ve bir ablasyon odası olmak üzere iki temel parçadan oluşmaktadır (Cao, 2020). Lazer ışınının yüksek gücü, hedef yüzeyinde büyük ışık emilimine neden olmakta ve bu da emici malzemenin sıcaklığının hızla artmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak, hedef yüzeyindeki malzeme lazer bulutuna buharlaşmaktadır (Patra vd., 2010). Bazı durumlarda, buharlaşan materyaller herhangi bir kimyasal reaksiyon olmaksızın küme ve partikül halinde yoğunlaşmaktadır. Diğer bazı durumlarda, buharlaşan malzeme yeni malzemeler oluşturmak için katılan reaktanlarla reaksiyona girmektedir. Yoğunlaştırılmış partiküller ya bir substrat üzerinde biriktirilecek ya da bir cam elyaf ağdan oluşan bir filtre sistemi aracılığıyla toplanacaktır. Daha sonra toplanan NP'ler, damla kaplama veya serigrafî işlemi yoluyla bir substrat üzerine kaplanabilmektedir (Liu ve Shang, 2010; Patra vd., 2010)

Lazer ablasyonunun tipik bir şematik diyagramını Şekil 3.14'te görmekteyiz.



Şekil 3.14. Lazer ablasyonunun tipik bir şematik diyagramı

Darbeli lazer sentezi, birçok NP'nin yüksek basınç veya yüksek sıcaklık gibi özel dış koşullar kullanılmadan sentezinde güçlü, esnek ve çok yönlü bir tekniktir. CVD gibi diğer tekniklerle entegre edilebilmesi açısından esnektir (Bondi vd., 2006). Ek olarak, farklı deneysel kurulumlar yoluyla çeşitli nanoyapıları sentezlemek ve aynı nano yapıları farklı yaklaşımlarla imal etmek için kullanılabilir, bu da onu çok yönlü bir teknik haline getirmektedir. PLA,

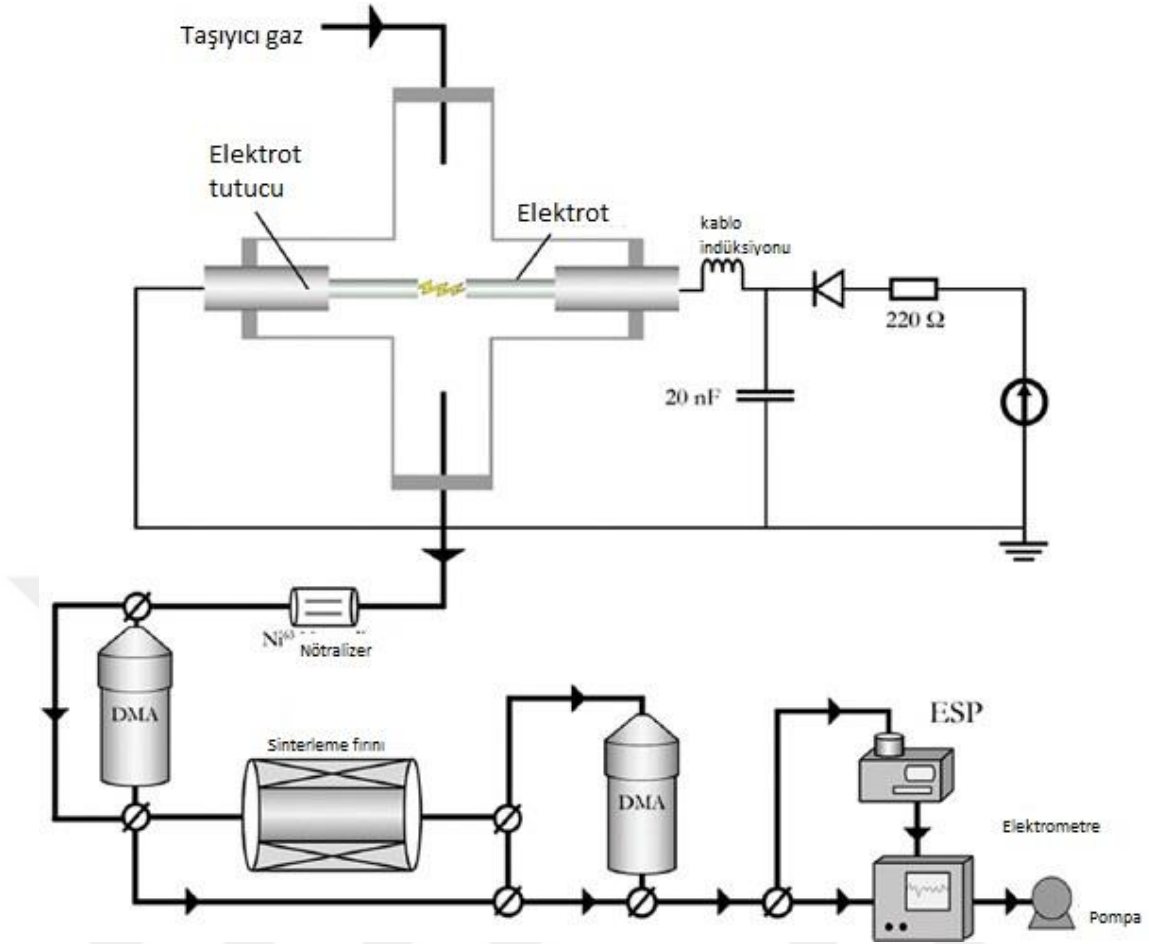
- nanotüpler (Chen vd., 2005),
- nanoteller (Fukata vd., 2005),
- nano şeritler (Kumar vd., 2011),
- kuantum noktaları (Anikin vd., 2014; Russo vd., 2014) ve hatta
- materyalin nano pulları gibi nanomateriyallerin yukarıdan aşağıya sentezinde kullanılmaktadır

Bu teknik, birçok araştırmacı tarafından, hem inorganik hem de karbon bazlı, değişken partikül boyutlarına sahip ve yüksek verimde materyallerin yanı sıra alüminyum NP'lerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Semaltianos vd., 2008; Wesolowski vd., 2013). PLA ilk olarak Patil vd. (1987)'de, suya yerleştirilen saf demir hedefin PLA'sı tarafından yarı kararlı fazlara sahip Fe_2O_3 'ler oluşturulmasında kullanılmıştır.

Kıvılcım deşarj jenerasyon

Kıvılcım deşarj jenerasyon yöntemiyle NP üretimi, metal NP'lerin büyük ölçekli üretimi için en umut verici yöntemlerden biridir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, çevre dostudur, makul maliyetlidir ve özel özelliklere sahip yüksek kaliteli NP'ler sunar. Ek olarak, süreç, insan sağlığına potansiyel olarak zararlı olabilecek kasıtsız NP emisyonlarını önleyen tamamen kapalı bir üretim sisteminde gerçekleşir. Metal, metal oksitler, alaşımlar ve yarı iletkenler gibi çok çeşitli malzemelerin NP'leri üretilebilir. Bu NP'ler, nanotoksikoloji çalışmalarından, hidrojen depolama yoluyla, elektronik ve optoelektronik uygulamalar için yarı iletken yapıların üretimine kadar çeşitli farklı uygulamalarda kullanılmıştır (Messing, 2015).

Yöntemde kıvılcım deşarj jeneratörü kullanılmaktadır. Kıvılcım deşarj jeneratörü, küçük bir boşlukla ayrılan iki karşıt elektrotu barındıran bir bölmeden oluşmaktadır (Bkz. Şekil 3.15). NP'ler, kıvılcım yoluyla elektrotlardan buharlaşan malzeme, bir taşıyıcı gaz vasıtasıyla ısıtılmış boşluk bölgesinden uzağa taşındığında oluşmaktadır. Elektrotlar arasında tekrarlanan kıvılcım deşarjları oluşturmak için, elektrot boşluğuna paralel olarak bağlanan yüksek voltajlı bir DC güç kaynağı tarafından tahrik edilen bir kapasitör bankasından oluşan kendinden darbeleri bir devre kullanılmaktadır. Bu, temel bir direnç, kapasitans ve endüktans devresi olarak modellenenbilmektedir. Kıvılcım oluşmakta, kondansatör taşıyıcı gazın kırılma voltajına ulaşmakta ve elektrot boşluğu boyunca boşalmaktadır. Kıvılcım boşalmasının enerjisi yaklaşık olarak kapasitans ve boşalma voltajının karesi ile orantılıdır, kıvılcım tekrarlama frekansı ise şarj akımıyla orantılıdır. Her kıvılcım, taşıyıcı gazdan atomların ve iyonların hakim olduğu elektrotlar arasında bir plazma kanalının oluşumunu içermektedir. Tek kıvılcım, devrede toplam direnç, kapasitans ve endüktans tarafından belirlenen ve elektrot malzemesinin elektriksel özelliklerinden etkilenen bir sönümlenme ve süreye sahip salınımlı bir olaydır. Plazmanın yüksek sıcaklığı nedeniyle, elektrot yüzeyleri yerel "sıcak noktalarda" ısıtılmakta ve bir buhar kabarcığı oluşmaktadır. Ek olarak, hem anot, hem katot hem de taşıyıcı gazdan gelen iyonlar elektrotları bombardıman ederek elektrot malzemesinin daha da çıkarılmasına yol açmaktadır. Buhar tüyü adyabatik genişleme ve taşıyıcı gaz ile karıştırılarak soğutulduğunda çekirdekleşme gerçekleşecek ve atomik kümeler oluşacaktır (Wagner vd., 2016).



Şekil 3.15. Kıvılcım deşarj jeneratörü (Messing, 2015).

3.2.3.2. Sıvı veya buhar öncüllerin kullanıldığı yöntemler

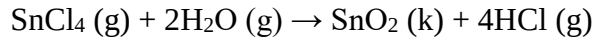
Bu yöntemlerde homojen nükleasyon için gereken aşırı doyumluk kimyasal reaksiyon ile meydana gelmektedir. Burada kimyasal öncül karıştırılarak ya da ısıtılarak aşırı doyumluk elde edilmektedir (Beşergil, 2020). Bu yöntemlerin başlıcaları aşağıda başlıklar halinde ele alınmaktadır.

Kimyasal buhar kondensasyonu (CVC)

CVC’de, buhar fazı bileşenleri, CVD meydana gelen duvarda bir filmin birikmesinden ziyade, buhar fazındaki parçacıkların çekirdeklenmesini destekleyen koşullar altında bir sıcak duvar reaktörüne getirilmektedir. Prekürsörler, ortam koşullarında katı, sıvı veya gaz olabilmekte, ancak reaktöre buhar olarak verilmektedir (gerekirse bir kabarcık veya

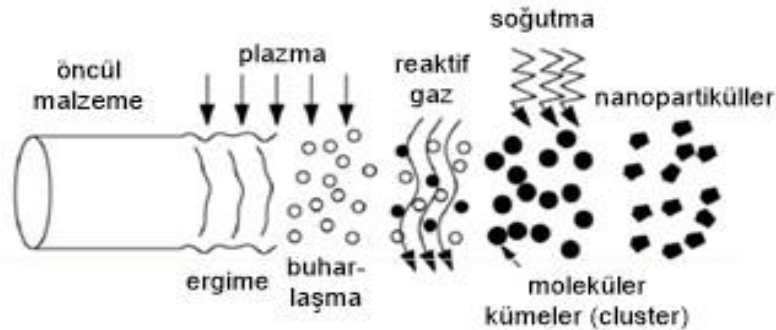
süblimasyon kaynağından) (Cao, 2020). CVC süreci 1994 yılında Almanya’da geliştirilmiştir (Rajput, 2015).

Bir gaz reaktan karışımı bir reaksiyon odasına verildiğinde, gaz molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar, dirençli ısıtma, lazer ve plazma gibi bir enerji girdisi ile indüklenmektedir. Klorürler, genellikle düşük buharlaşma sıcaklıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle oksit oluşumu için popüler reaktanlardır. Tipik bir reaksiyon aşağıda gösterilmektedir (Cao, 2020):



Kimyasal buhar sentezinin bir diğer önemli özelliği, çoklu öncülerin kullanılmasıyla katkılı veya çok bileşenli NP’lerin oluşumuna izin vermesidir. Schmechel vd. (1679), organometalik itriyum ve öropiyum öncülerinden nanokristalin öropiyum katkılı itriya ($\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$) hazırlamışlardır. Senter vd. (2001), öncül olarak disilan ve bir organometalik erbiyum bileşiği kullanarak erbiyumu silikon NP’lere dahil etmiştir. Brehm vd. (2006) şeffaf iletken oksitler, katalizörler ve gaz sensörleri gibi uygulamalar için kimyasal buhar sentezi ile katkılı ZnO NP’lerini sentezlemişlerdir.

CVC bir sonraki başlıkta ele alınacak olan CVD’ye göre oldukça avantajlı, bir çok çeşit NP elde edilmesine izin veren ve esnek bir sentez yöntemidir. Öncül malzeme çevresel şartlarda gaz, sıvı veya katı olabilmektedir. Ancak reaktöre verilme aşamasında gaz olması gerekmektedir (Beşergil, 2020). Standart bir kimyasal buhar kondensasyon prosesi aşağıda verilen Şekil 3.16’da şematize edilmektedir.



Şekil 3.16. Standart bir CVC prosesi (Beşergil, 2020).

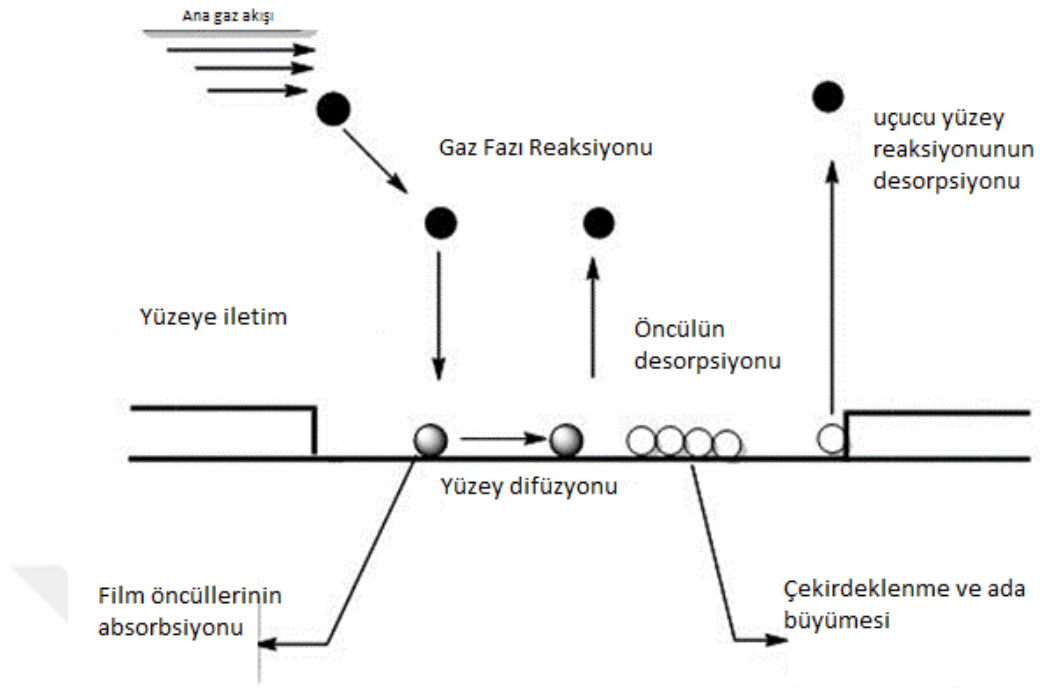
Kimyasal buhar biriktirme

CVD, ince bir katı filmin, buhar veya gaz fazından kimyasal bir reaksiyon yoluyla ısıtılmış bir yüzey üzerinde biriktirildiği bir işlemdir. Farklı CVD türleri vardır ve bunlar termal CVD, plazma CVD D, lazer CVD, foto-lazer CVD, metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) vb. içermektedir. Termal CVD’de reaksiyon, 900 °C’nin üzerindeki yüksek bir sıcaklıkta aktive edilmektedir. Tipik bir aparat, bir gaz besleme sistemi, bir biriktirme odası ve bir egzoz sisteminden oluşmaktadır. Plazma CVD’de reaksiyon, plazma tarafından 300 ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda aktive edilmektedir. Lazer CVD’de, piroliz (yüksek sıcaklıkların neden olduğu ayrışma) lazer termal enerjisi emici bir substratı ısıttığında meydana gelmektedir. Foto-lazer CVD’de kimyasal reaksiyon, reaktan moleküllerindeki kimyasal bağı kırmak için yeterli foton enerjisine sahip ultraviyole radyasyon tarafından indüklenmektedir.. Bu süreçte reaksiyon foton ile aktive edilmekte ve birikme oda sıcaklığında gerçekleşmektedir (Rajput, 2015).

CVD süreçleri son derece karmaşıktır ve bir dizi gaz fazı ve yüzey reaksiyonu içermektedir (Winterer vd., 2003). Genel bir CVD reaksiyonundaki temel fizikokimyasal adımlar 6 adımdan oluşmaktadır (Jones ve Hitchman, 2009):

1. Öncü maddelerin yığın gaz akışı bölgesinde reaktöre buharlaştırılması ve taşınması;
2. Reaktif ara ürünler ve gazlı yan ürünler üretmek için reaksiyon bölgesindeki öncüllerin gaz fazı reaksiyonları;
3. Reaktiflerin substrat yüzeyine toplu taşınması;
4. Reaktiflerin substrat yüzeyine adsorpsiyonu;
5. Büyüme bölgelerine yüzey difüzyonu, çekirdeklenme ve film oluşumuna yol açan yüzey kimyasal reaksiyonları;
6. Ayrışmanın kalan fragmanlarının reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılması ve kitlesel olarak taşınması.

Bu adımlar aşağıda verilen Şekil 3.17’de şematik olarak özetlenmektedir:



Şekil 3.17. CVD’de öncül taşıma ve reaksiyon süreçleri (Ayuk vd., 2017).

Kong vd. (1998), desteklenen Fe_2O_3 katalizörleri üzerinde 1000°C ’de CVD ile yüksek kaliteli tek duvarlı karbon nanotüplerin sentezini bildirmiştir. Bu tip katalizör desteğinin, ayrı ayrı demetlenmiş tek duvarlı karbon nanotüplerin oluşumunu kontrol ettiği bulunmuştur. Yazarlar, kristalin alümina NP’ler üzerinde desteklenen katalizörlerin bol miktarda bireysel tek duvarlı karbon nanotüpler ve küçük demetler ürettiğini, amorf silis partikülleri tarafından desteklenenlerin ise sadece tek duvarlı karbon nanotüp demetleri ürettiğini vurgulamışlardır. Tek duvarlı karbon nanotüplerin amaçlarına ilişkin çalışmaları, büyüme mekanizmalarının anlaşılmasına yol açmıştır. Ayrıca, metan CVD’nin desteklenen NiO, CoO ve NiO/CoO katalizörlerinde kullanımını araştırmışlardır. Araştırmalar, NiO/alümina ve NiO/silika katalizörlerinden hiçbirinin tek duvarlı karbon nanotüpleri üretmediğini, CoO ve NiO/CoO katalizörlerinin ise alümina veya silika desteklerden yalnızca birinde tek duvarlı karbon nanotüp ürettiğini bildirmişlerdir.

Moravec vd. (2011), 500°C ’ye kadar orta sıcaklıklarda harici olarak ısıtılmış tüp akış reaktöründe Ni asetilasetonatın metal organik kimyasal buhar birikimini kullanarak Ni/NiO NP’lerinin sentezini bildirmişlerdir. Yazarlar reaktör sıcaklığı, öncü

konsantrasyonu ve reaktör boyunca akış hızının etkilerini değerlendirerek partikül üretimi ve özelliklerini incelemişlerdir.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

PVD, malzemelerin katı veya sıvı bir kaynaktan buharlaştırıldığı, düşük basınçta vakum veya gaz (veya plazma) yoluyla alt tabakaya buhar olarak taşındığı ve yoğunlaşma yoluyla alt tabaka üzerine biriktirildiği atomistik bir biriktirme işlemidir. PVD, birkaç nanometre ile binlerce nanometre arasında kalınlığa sahip filmleri biriktirmek için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, PVD aynı zamanda birden çok katman oluşturabilmekte, kalın bileşikler oluşturabilmekte ve reaktif biriktirme işlemlerini kullanarak film elementleri, alaşımlar ve bileşikler biriktirebilmektedir. Reaktif biriktirme işlemlerinde, bileşikler, çökeltile malzemelerin nitrojen (titanyum nitrür kaplamak için) veya karbon (karbür titanyum oluşturmak için) gibi gazlı atmosferle reaksiyona sokulmasıyla oluşturulmaktadır. PVD işlemi, buharlaştırma, püskürtme, vakumlu ark biriktirme, iyon kaplama ve iyon implantasyonu ve biriktirmeden oluşmaktadır (Liu vd., 2010).

PVD tekniği ile ince filmlerin imal edilmesi, birbirine bağlı birkaç aşama içermektedir (Liu vd., 2004):

- (1) substratın seçilmesi;
- (2) ritik özelliklerin tanımlanması ve substrat ile ilgili olanların belirlenmesi;
- (3) uygun bir yüzey hazırlama işleminin geliştirilmesi;
- (4) yapışkanlık sağlamak için film malzemesi ve film yapısının seçilmesi;
- (5) üretim sürecinin, tekrarlanabilir kaplama özellikleri ve uzun vadeli stabilite sağlama amacı ile tasarlanması;
- (6) uygun süreçler ve parametrelerle üretim ve imalat ekipmanının geliştirilmesi
- (7) uygun karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi.

PVD'nin temel uygulamalarından biri, mevcut iç içe kalıp kalıplarını değiştirmektir. Alüminyum kalıplar için yaygın olarak kullanılan iki kaplama titanyum nitrür ve krom nitrürdür. Bu nitrürlerle kaplama, kalıp yüzeyindeki sertliği artırarak düşük gözeneklilik ve yüksek termal ve kimyasal stabilite sağlamaktadır. PVD, cerrahi aletleri kaplamak için de kullanılabilir. Kaplamanın yüksek sertliği ve çok düşük sürtünme katsayısı,

değiştirerek biyomalzemelerin ve düzensiz şekilli implantların yüzeylerini değiştirmedeki çok yönlülüğü nedeniyle potansiyel göstermiştir (Baba vd., 2012) .

İyon kaplama, enerjik bir partikül bombardımanının substrat yüzeyini değiştirdiği ve film oluşumunu etkilediği bir PVD tekniğidir. Çökeltme malzemeleri buharlaşma, püskürtme, ark erozyonu veya kimyasal öncüllerin ayrışması ile buharlaştırılmaktadır. Enerjik parçacıklar genellikle bir inert veya reaktif gazın iyonları veya bazı durumlarda yoğunlaşan film materyallerinin iyonlarıdır. İyonik plazma biriktirme, nanoyapılı filmleri metaller ve polimerler dahil çeşitli malzemeler üzerine biriktirmek için etkili bir yöntemdir; bir katot arkı, metalleri ve metal oksitleri içeren biriktirilmiş malzemeyi substrat üzerine biriktirmek için plazmaya dönüştürmektedir. Çalışmalar, silikonlu titanyumun iyonik plazma biriktirme işlemi kaplamasının, fibroblast yapışmasını ve büyümesini azaltırken oste-oblast fonksiyonunu iyileştirdiğini göstermiştir. Bu, iyon implantasyonu, iyon kaplama, iyon ışını karıştırma gibi kuru yüzey modifikasyon işlemlerinin ve diğer iyonla ilgili modifikasyonların, yüzey enerjisi ve yüzey elektrik yükü gibi yüzeyin fizyokimyasal doğasını kontrol etmede ve geliştirmede yararlı olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2010).

Diğer birçok metalik modifikasyon tekniğinde olduğu gibi, EB buharlaştırma veya EB PVD orijinal olarak yarı iletken endüstrisinde geliştirilmiştir. EB-PVD işleminde, külçe şeklindeki hedef malzeme, külçeden eriyen ve buharlaşan atomlar ile yüksek güçlü elektron ışınları ile bombardımana tutulmaktadır. Gaz halindeki atomlar daha sonra katı maddeler halinde çökelir ve ilgili substrat dahil olmak üzere vakum odasındaki her şeyi kaplamaktadır. EB buharlaşmasının birçok avantajı vardır. EB-PVD, 1e100 nm/dakika kadar düşük çok çeşitli biriktirme hızları ile elde edilebilmektedir. EB-PVD, ince filmler veya kalın kaplamalar oluşturabilmekte ve homojen bir şekilde birikintiler oluşturabilmektedir. EB-PVD işleminin ana dezavantajı, yüksek ekipman maliyeti ve daha karmaşık veya üç boyutlu kaplama geometrileri üretememesidir. Ayrıca, elektron tabancasında filament bozunması genellikle "homojen olmayan" güç yoğunlukları ve buharlaşma hızları ile sonuçlanmaktadır (Verissimo vd., 2015).

Sprey piroliz

Sprey piroliz yöntemi, metalik tuzların bir çözeltisi veya bir koloidal çözelti olabilen çeşitli öncü çözeltilerden bir aerosol oluşturmaya dayanmaktadır. Oluşan çözelti damlacıkları (aerosol) daha sonra belirli bir sıcaklıkta bir fırında çok hızlı bir şekilde ısıtılır ve böylece birkaç aşamadan geçmektedir (Mooney ve Randding, 1982; Gurav vd., 1993):

- (1) çözücünün damlacıkların yüzeyinden buharlaştırılması,
- (2) çökelmiş çözünen madde içeren damlacıkların kurutulması,
- (3) çökeltinin yüksek sıcaklıklarda tavlama (termoliz),
- (4) tanımlanan faz bileşimine sahip mikro gözenekli partiküllerin oluşumu,
- (5) katı partiküllerin oluşumu ve
- (6) katı partiküllerin sinterlenmesi

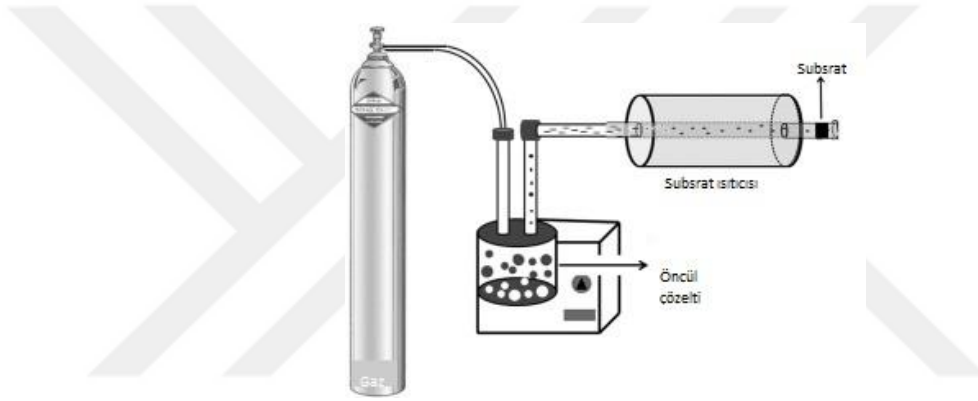
Termolizden sonra elde edilen partiküller çok reaktif olduğundan, iç sinterlemeye ihtiyaç vardır. Sprey piroliz prosedüründe, tek tip ve ince reaktan damlacıklarının hazırlanması ve bunların kontrollü termal ayrışması zorlu işlemlerdir.

Diğer sentetik tekniklerle karşılaştırıldığında, bir sprej piroliz yaklaşımı birkaç farklı avantaja sahiptir. Öncelikle, basit ekipmanı ve deneysel düzenlemesi nedeniyle, sprej piroliz tekniği uygun maliyetli bir yöntemdir ve benzer şekilde, yüksek kaliteli reaktiflerin ve bileşimlerin kullanımını gerektirmez. Ayrıca, hazırlayıcı koşullar, katkı maddelerinin yapısı, akış hızı ve öncü çözeltideki reaktanların konsantrasyonu değiştirilerek parçacıkların morfolojisi ve boyutu verimli bir şekilde kontrol edilebilir. Ayrıca, morfoloji üzerinde kontrol sağlamanın ve küresel partiküllerle ince tozlar elde etmenin ve damlaların boyutunun belirlediği istenen çapın elde edilmesinin mümkün olduğu sürekli süreçler vardır. Bununla birlikte, diğer tüm yöntemlerde olduğu gibi, bir sprej piroliz tekniğinin bazı dezavantajları vardır (Messing vd., 1993):

- (1) ölçek büyütmek kolay değildir (verim çok düşüktür),

- (2) hava atmosferinde işlendiğinde sülfidlerin oksitlenmesi mümkündür;
- (3) büyüme sıcaklığının belirlenmesinde güçlükler vardır.

Sprey piroliz tekniği düşük maliyetlidir ve gözenekli filmlerin ve yüksek yoğunluklu paketlemeye ve yüksek partikül homojenliğine sahip filmlerin elde edildiği baskın yöntemlerden biridir (Perednis ve Gaudler, 2005). Aynı zamanda, küçük partikül boyutu ($<1 \mu\text{m}$), dar boyut dağılımı ($1-2 \mu\text{m}$), yüksek saflık, yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanına sahip ultra ince tozlar elde etmek için önemli bir yöntemdir (Gavrilovic vd., 2018). Tipik sprej piroliz aparatı, bir atomizör, öncül çözelti, substrat ısıtıcısı ve sıcaklık kontrolörü içermektedir (Bkz. Şekil 3.19).

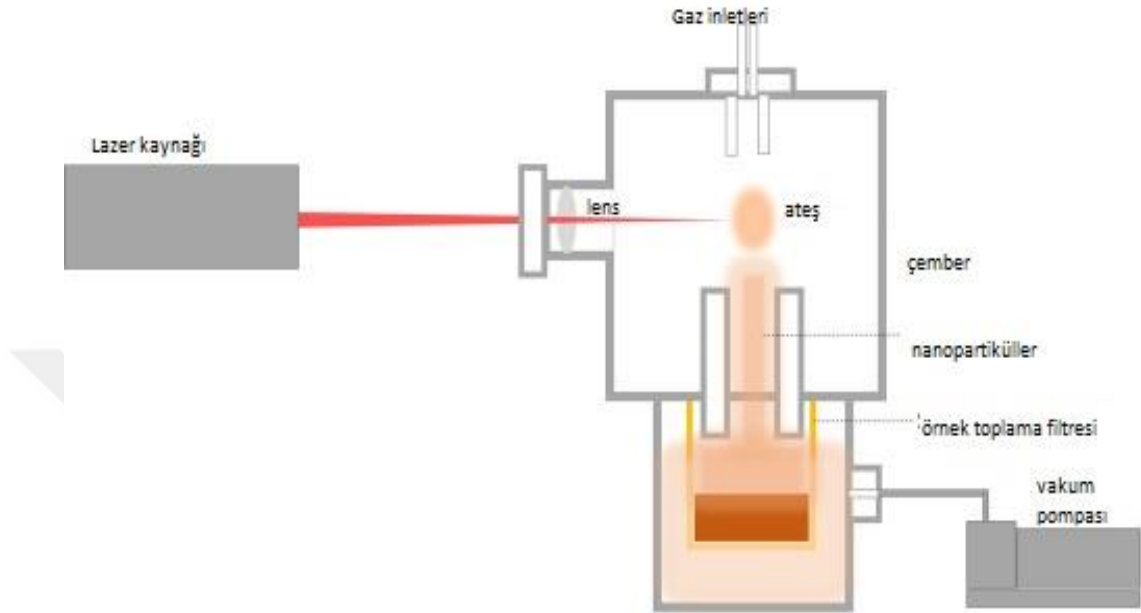


Şekil 3.19. Ultrasonik sprej piroliz yönteminin basit bir şeması (Gavrilovic vd., 2018)

Lazer piroliz

Lazer piroliz, nano ölçekli malzemelerin sentezi için geliştirilen başka bir stratejidir. Özellikle karbür materyallerin (örn. SiC, TiC, ZrC) ve seramik NP'lerin (örn. TiO₂, SiO₂) sentezinde kullanılmaktadır. Tipik bir lazer piroliz işleminde, gaz fazlı öncüller, gaz fazlı öncüllerin lazer ışınıyla bulunduğu bir taşıyıcı gaz (örneğin argon) tarafından bir bölmeye sokulmaktadır. Yüksek güçlü lazer ışını (örneğin 2400 W), NP'lerin çekirdeklenmesini ve büyümesini tetikleyen yüksek lokalize sıcaklıklar üretmektedir. NP'ler daha sonra bir filtre ile donatılmış bir yakalayıcı tarafından toplanmaktadır. Lazer pirolizi, sıvı reaktanlara izin verilmediği anlamına gelmeyen gaz fazlı bir süreç olarak karakterize edilmektedir. Sıvı reaktanların gerekli olduğu durumlarda, bu reaktanlar buharlaştırılabilir veya mikro ölçekli damlacıklara dönüştürülebilmektedir (örneğin, bir ultra sonikasyon işlemi yoluyla), böylece reaksiyon odasına verilebilmektedir. Bu

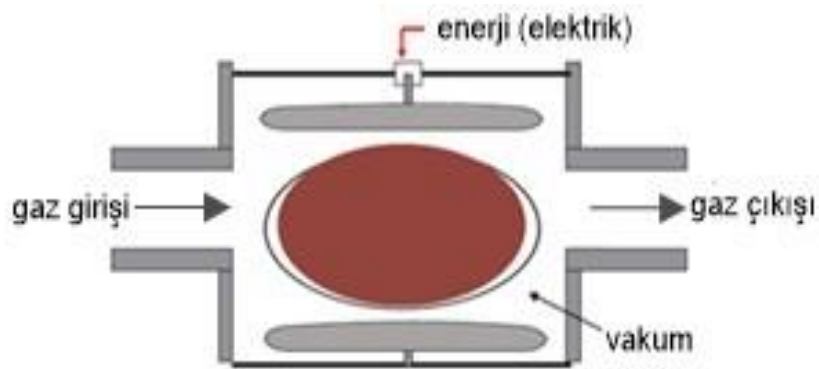
teknik esas olarak yüksek güçlü lazerlerin indüklediği termal enerjiyi uyguladığından, lazerler (örneğin CO₂) sürekli modlarda çalışmaktadırlar (Wang ve Gao, 2019) (Bkz. Şekil 3.20).



Şekil 3.20. Lazer piroliz şeması (Wang ve Gao, 2019)

3.2.4. Plazma sentezleri

Katı, sıvı ve gaz sistemlerin yanı sıra maddenin dördüncü hali olan ve eşit sayıda negatif ve pozitif yük içeren iyonize gaz olan plazma sentezleri de bulunmaktadır.



Şekil 3.21. Plazma sentezi şeması (Beşergil, 2020).

Plazma sentezi şemasını Şekil 3.21’de görmektesiniz.

Plazma sentez yöntemleri kendi içerisinde ikiye ayrılmaktadır (Beşergil, 2020):

- (1) Mikrodalga plazma sentezi: Bu süreçte buharlaştırılmış bir öncül başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal olarak oldukça reaktif olan mikrodalga plazmada kimyasal tepkimeler kolaylıkla gerçekleşmektedir.
- (2) Termal plazma sentezi: Termal plazmaların en karakteristik özelliği termodinamik eşitliğidir. İyonlar, elektronlar ve diğer nötral elemanlarının enerjileri (sıcaklıkları) aynıdır. Temel plazma sentezinde partikül çekirdeklenmesi ve aşırı doygunluğu sağlayacak tepkilemeleri indüklemek için termal plazma içerisinde öncüller enjekte edilmektedir. Plazma bu durumda bozulmakta ve atomlarına ayrılmaktadır. Ayrılan atomlar tepkimeye girmekte ve yoğunlaşması için soğutulmaktadır. Bir nozulda genişletme ya da soğuk bir gaz soğutmak için kullanılmaktadır. Bu sentezde genellikle nanofaz sert kaplamalar için TiC ve SiC NP'ler imal edilmektedir.

3.3. Kataliz Nedir?

Kataliz, en düşük aktivasyon enerjisi ile kimyasal reaksiyona yeni bir yol sağlayan bir süreçtir. Bu yolda tüketilmeden anahtar rolü oynayan maddeye katalizör denir. Kataliz, doğal kaynakların verimli kullanımından sonraki işlemlerin karmaşıklıklarının azaltılmasına kadar birçok endüstrinin başarılı gelişimini yönlendirmektedir (Dev vd., 2018).

Katalizörler, dahil oldukları reaksiyon fazıyla ilişkilerine bağlı olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Homojen bir katalizör, katalize ettiği reaksiyonun bileşenleriyle aynı fazdadır; heterojen bir katalizör, etki ettiği reaksiyonun bileşenlerinden farklı bir fazdadır (Housecroft ve Sharpe, 2005).

Bir katalizör çözünmez bir katı, yani heterojen bir katalizör ise, santrifüjleme veya filtreleme ile kolayca ayrılabilir. Bunun tersine, eğer reaksiyon ortamında çözünmüş homojen bir katalizör ise, bu daha çok sorun çıkarır ve homojen katalizörlerin yüksek aktiviteler ve seçicilikler gibi başlıca avantajlarını dengeler. Homojen katalizin ciddi bir dezavantajı, (pahalı) katalizörün reaksiyon ürünlerinden zahmetli bir şekilde ayrılması ve katalizörün bir aktif formda kantitatif geri kazanımıdır. Reaksiyon ürünlerinin

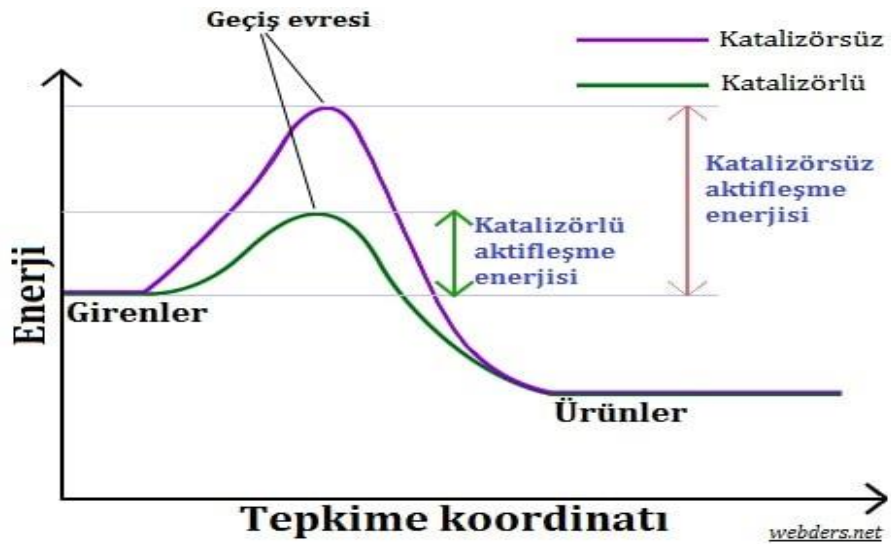
katalizörden damıtılmasıyla ayrılması, genellikle katalizör fazında kalan ve sonunda onu deaktive eden ağır uçlara yol açar. İlaç üretiminde katalizörün kantitatif olarak ayrılması, ürünün kontaminasyonunu önlemek için önemlidir. Sonuç olarak, homojen katalizörleri organik veya inorganik desteklere bağlanarak heterojenleştirmek için birçok girişimde bulunulmuştur. Bununla birlikte, bu yaklaşımlar, metalin süzülmesi, zayıf katalizör üretkenlikleri, yeniden üretilemez faaliyetler ve seçicilikler ve desteğin bozulması gibi bir dizi nedenden dolayı ticari olarak uygulanabilir süreçlerle sonuçlanmamıştır (Sheldon, 2005). Genel olarak heterojen ve homojen katalizörlerin özellikleri şu şekildedir:

- Homojen katalizörler
 - Reaksiyon ortamı ile aynı faz
 - Pahalı ve geri dönüşümü zor
 - Genellikle çok yüksek oranlar
 - Difüzyon kontrollü değil
 - Genellikle zehirlere karşı dayanıklı
 - Yüksek seçicilik
 - Kısa servis ömrü
 - Genellikle hafif koşullar altında gerçekleşme
- Heterojen katalizörler
 - Genellikle farklı katı faz
 - Kolayca yenilenir ve geri dönüştürülür
 - Oranlar genellikle homojen kadar hızlı değil
 - Difüzyon sınırlı olabilir
 - Zehirlere karşı oldukça hassas
 - Daha düşük seçicilik
 - Uzun hizmet ömrü

Kataliz, nanoteknolojinin ana uygulama alanlarından biridir. Araştırma hedefleri, ilgili katalitik reaksiyonlar için seçicilik, kararlılık ve kolay geri kazanım sunan verimli katalizörler elde etmeyi içermektedir. Bu bağlamda, nanoyapılar, kimyasal

reaksiyonlarda katalizör grupları için ya katalizör ya da destek olarak kullanılacak umut vaat eden malzemelerdir. Katalitik süreçler, büyük oranda atomları yüzeyde olan ve artan bir yüzey enerjisi sunan nanomalzemelerde farklılaşan elektronik yapıya ve yüzey atomik düzenlemesine veya koordinasyonuna duyarlıdır. Ayrıca, bu malzemelerin sentezlenmesi ve işlevselleştirilmesi için halihazırda oluşturulmuş çeşitli teknikler, iyi tanımlanmış işlevselliklere sahip yapıların geliştirilmesine izin vermektedir (Petry vd., 2019).

Katalizörler, süreçte tüketilmeden bir kimyasal reaksiyonun reaksiyon hızını artıran maddelerdir. Bu nedenle bir katalizör, katalize ettiği reaksiyonun genel stokiyometrisinde görünmez, ancak katalize edilmiş reaksiyon mekanizmasındaki temel reaksiyonlardan en az birinde görülmesi gerekmektedir. Katalize yolun daha düşük bir E_a değeri vardır, ancak reaksiyondan kaynaklanan enerjideki net değişim (reaktanların enerjisi ile ürünlerin enerjisi arasındaki fark) bir katalizörün varlığından etkilenmez (Bkz. Şekil 3.22). Bununla birlikte, düşük E_a 'sı nedeniyle, katalize edilmiş bir reaksiyonun reaksiyon hızı, aynı sıcaklıkta katalize edilmemiş reaksiyonun reaksiyon hızından daha hızlıdır. Bir katalizör enerji bariyerinin yüksekliğini azalttığı için, varlığı hem ileri hem de ters reaksiyonların reaksiyon oranlarını aynı miktarda arttırmaktadır.



Şekil 3.22. Kataliz

3.3.1. Fotokataliz

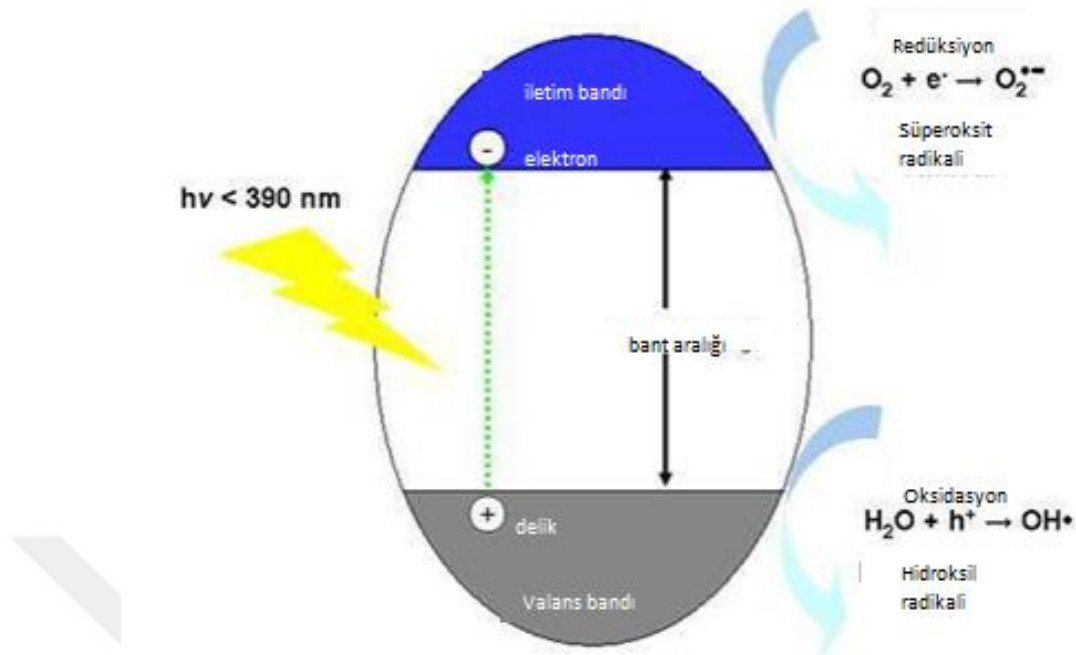
Fotokataliz “UV ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile zararlı maddelerin bulundukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbondioksit,

mineral tuzlar) dönüşmesi” şeklinde tanımlanmaktadır. Ayrıca fotokataliz bir katalist ile fotoreaksiyonun hızlandırılmasıdır (Köseoğlu, 2011).

Fujishima ve Honda (1972), suyun TiO_2 elektrotlarında fotokatalitik bölünmesini keşfetmiştir (Fujisima ve Honda, 1972). Bu olay fotokatalizde yeni bir dönemin başlangıcı olmuştur. O zamandan beri, TiO_2 'nin fotokatalitik verimliliğini artırmaya yönelik araştırma çabaları, kimyagerler, fizikçiler ve kimya mühendisleri tarafından yapılan kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır (Ollis ve Al-Ekabi, 1993).

Fotokataliz, genellikle bir malzeme, genellikle bir yarı iletken, reaktif oksitleyici türler üretmek için yeterli enerjiye sahip ışıkla (veya belirli bir dalga boyunda) etkileştiğinde bir reaksiyonun hızlanmasının meydana geldiği bir kirleticinin fotokatalitik dönüşümü sürecini tanımlamak için kullanılmaktadır. Fotokatalitik reaksiyon sırasında, reaktif oksitleyici türlerin başarılı bir şekilde üretilmesi için aynı anda en az iki olayın meydana gelmesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Tipik olarak birincisi, ayrılarak adsorbe edilmiş H_2O 'nin fotojenere edilmiş delikler tarafından oksidasyonunu içermekte, ikincisi, bir elektron alıcısının foto uyarılmış elektronlar tarafından indirgenmesini içermektedir; bu reaksiyonlar sırasıyla bir hidroksil ve süperoksit radikal anyonunun üretimine yol açmaktadır (Mills ve Hunte, 1997).

Bir katalizör reaksiyon sırasında ya tüketilmekte ya da reaksiyon hızını değiştirmemektedir. Fotokataliz, "katalizörün varlığıyla hızlanma" olarak tanımlanmaktadır. Başka bir deyişle, aynı katalizör süreci güneş ışığı ve yarı iletkenin varlığıyla meydana gelmektedir. Katalitik ve fotokatalitik sistemler arasındaki fark, aktive edilmiş bölgelerdir. Fotokatalizde, yarı iletkenin bant aralığından daha büyük bir enerji ışığı, değerlik bandından iletim bandına bir elektronu uyarmaktadır (Bkz. Şekil 3.22). Anataz TiO_2 durumunda, bant aralığı 3.2 elektrovolttur (eV), bu nedenle UV ışığı ($\lambda \leq 387$ nm) gereklidir. Bir fotonun absorpsiyonu, değerlik bandında pozitif bir delik oluşturan bir elektronu iletim bandına (e-CB) uyarmaktadır (Pelaez vd., 2012).



Şekil 3.23. Fotokatalizin şematik bir diyagramı (Pelaez vd., 2012)

Fotokatalizin şematik bir diyagramını Şekil 3.23’de görmekteyiz.

Fotosentez ve fotokatalizör için ışık kaynağı gerekmektedir. Işık, dalganın özelliğini göstermektedir. Kısaca ışık bir dalga boyuna ve frekansa sahiptir. $\Lambda = c/\nu$ ve $E = h.\nu$ formülleri enerjiyi tahmin etmemize yardımcı olmaktadır. Bu formülasyonda h, Planck sabitidir (6.63×10^{-34} J.s) ve c, ışığın hızıdır (3×10^8 m/s), ν , frekans (1/s) ve λ , dalga boyudur (nm). Frekans artırılırsa, dalga boyu azalacak ve enerji artacaktır. Farklı dalga boylarının farklı enerji seviyeleri vardır. Bu nedenle fotokatalitik aktivite ışının enerjisinden ($h.\nu$) doğrudan etkilenmekte ve verim artmaktadır (Nimetoğlu, 2011).

3.3.2. Elektrofotokataliz

Redoks reaksiyonlarını gerçekleştirmek için ışık enerjisinden yararlanmak, fotoredoks katalizi olarak adlandırılan çok aktif bir alandır. En yaygın şekliyle, redoks reaksiyonlarının moleküler fotokatalizi, bir fotokatalizörün (PC) uyarıldığı ve sacrificial bir elektron alıcısı (SA) veya sacrificial elektron vericisi tarafından oksidatif veya indirgeyici söndürme yoluyla bir elektron transfer reaksiyonunu tetiklediği bir süreçtir. Bu işlem, fotokatalizörün uyarılmış durumunun temel halinden daha güçlü bir oksidan ve daha güçlü bir indirgeyici olduğu gerçeğinden yararlanmaktadır. Bu şekilde oluşturulan

fotokatalizörün ($PC^{\bullet -}$ veya $PC^{\bullet +}$) anyon veya katyon radikali daha sonra PC'yi yeniden oluşturmak için bir substrat (Sox veya Sred) tarafından oksitlenmekte veya indirgenmektedir. Bir moleküler katalizör, fotoin kaynaklı oksidan ($PC^{\bullet +}$) veya foto indüklenmiş indirgeyiciden ($PC^{\bullet -}$) elektron almak ve substratı (Sox veya Sred) etkinleştirmek için ek olarak kullanılabilir. Benzer şekilde, bir moleküler katalizör PC'den SA veya SD'ye elektron transferine aracılık edebilmektedir. Sacrificial alıcı veya verici, BDGP'lerde olduğu gibi bir yarı iletken elektrot (iletim bandına elektron enjeksiyonu veya değerlik bandındaki deliklerin enjeksiyonu) ile de değiştirilebilmektedir. Hem ışık absorpsiyonu hem de yük ayrımı, ışık absorpsiyonu üzerine bir delik ve bir elektronun üretildiği yarı iletken bir elektrot kullanılarak tek bir adımda doğrudan birleştirilebilmektedir. Daha sonra delik (fotoanot) veya elektron (foto katot) alt tabaka ile yarı iletkenin yüzeyinde reaksiyona girmektedir Böyle bir arayüzey fotoelektrokimya (iPEC) süreci "elektrofotokataliz" olarak adlandırılmaktadır (Constentin vd., 2020).

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1. TiO₂ Nanotüp Dizilerinin Hazırlanışı

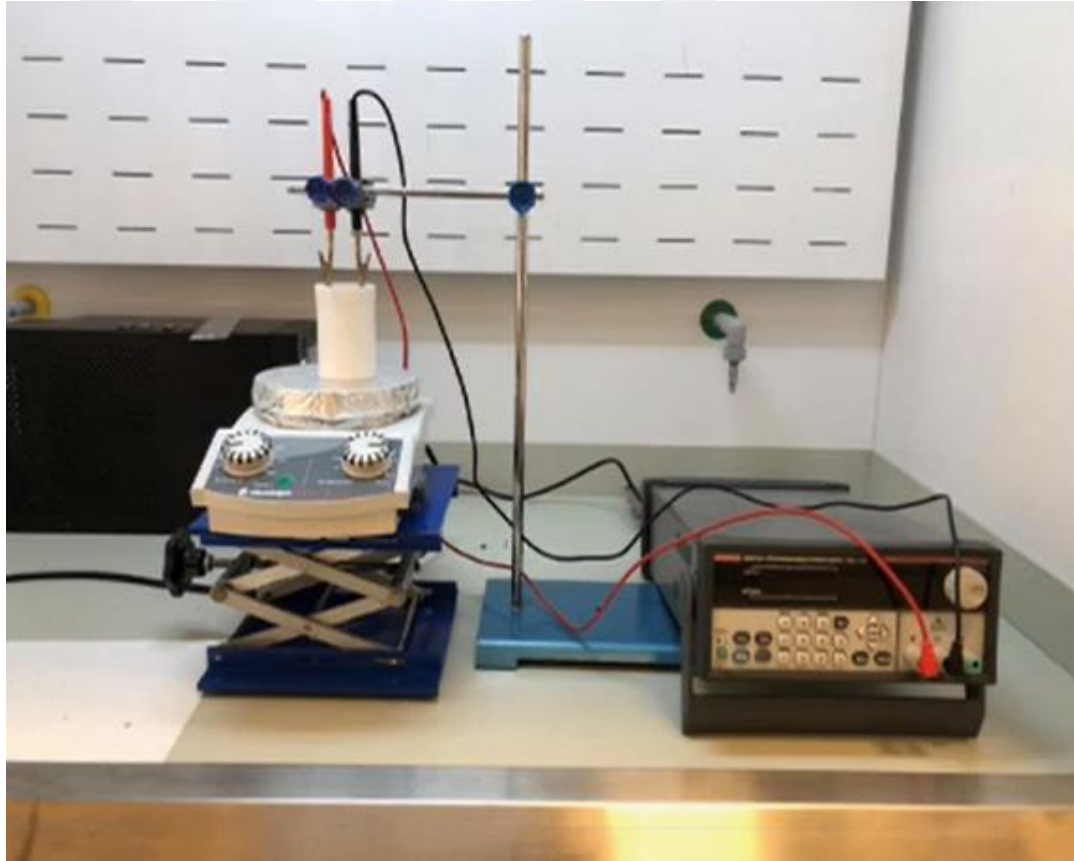
Önceki çalışmamızda da görüldüğü üzere, anodik oksidasyon yöntemi, titanyum folyo üzerinde kendi kendine organize olan ve yüksek sıralı TiO₂ nanotüp dizilerini büyütmede başarıyla kullanılmaktadır (Çırak vd., 2020). Çalışmada kullanılacak olan titanyum folyolar 0,5 x 4 cm boyutlarında kesilmiştir. Anodik oksidasyon işlemine geçilmeden önce ultrasonik banyoda 30'ar dakika süreyle sırasıyla aseton, 2- propanol ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Titanyum folyolar üzerinde nano boyutlarda tüp büyütüleceği için yüzeyde kalacak kalıntılar tüp oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle, temizlik işlemi yüksek hassasiyet ve titizlik gösterilerek gerçekleştirilmiştir.

Titanyum folyoların temizlenmesi aşamasında kullanılan düzeneği Şekil 4.1'de görmekteyiz.



Şekil 4.1. Titanyum folyoların temizlenmesi aşamasında kullanılan düzeneği

Anodik oksidasyonun en önemli aşamalarından biri elektrolittir. Çalışmada kullanılan elektrolit 0.4 gr (%0.4 wt) NH_4F (%98 saflık, Sigma Aldrich), 5 ml (%5 wt) deiyonize su ve 85 ml (%94,6 wt) EG (%99,8 saflık, Sigma Aldrich) içermektedir. NH_4F titanyum iyonlarının çözülmesi aşamasında kullanılmaktadır. Su elektroliz işlemi, EG ise tamamen iyonların hareket edebileceği viskoz bir ortamın sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. İki elektrotlu elektrokimyasal yöntemde karşıt elektrot olarak mesh formunda platinyum (Pt) elektrot (%99,9 saflık, Sigma Aldrich) tercih edilmektedir. Çalışmadaki tüm materyaller 30 V altında, 3 saat süreyle oda sıcaklığında elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elektroliz işlemi sırasında kullanılan düzeneği Şekil 4.2’de görmekteyiz. Nanotüplerin büyütülmesinin ardından istenmeyen kimyasalların uzaklaştırılması amacıyla materyaller ultrasonik banyo içerisinde 2 dakika boyunca metanol ile temizlenmiştir. Temizlenme işlemini takiben azot gazı ile kurutma yapılmıştır.



Şekil 4.2. Elektroliz işlemi sırasında kullanılan düzeneç



Şekil 4.3. Tavlama işleminin gerçekleştirildiği cihaz

Son aşamada ise nanotüp dizilerinin kristal faz geçişi için 100 °C'den 900 °C'ye kadar çeşitli ortam sıcaklıklarında 1 saat süreyle tavlama işlemi gerçekleştirildi.

Tavlama işleminin gerçekleştirildiği cihaz Şekil 4.3'de görmektesiniz.

Tavlama işleminden sonra hazırlanan numunelerin rengi 900 °C'de tavlanan numune dışında hemen hemen aynı kalmış, 900 °C'de tavlanan numunenin rengi ise rutil faz ve değişen tübüler morfolojisi nedeniyle tavlamadan sonra griden beyaza dönmüştür.

4.2. EIS Ölçümleri ve Foto-elektrokatalitik Testler

Tavlama sıcaklığının titanyum dioksit nanotüp dizilerinin (TND) fotoelektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini analiz etmek için elektrokimyasal empedans ölçümleri yapıldı. Elektrokimyasal empedans spektrumları, 10-2 ile 105 Hz frekans aralığında UVA radyasyonu altında ve mV AC gerilim altında potansiyostat/galvanostat cihazı (Gamry Interface 1000E) kullanılarak toplandı. Bunu takiben, 0.1 M Na₂SO₄ elektrolit ile doldurulmuş üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede sırasıyla TND'ler, Pt tel ve Ag/AgCl elektrotları çalışma, sayaç ve referans elektrot olarak kullanıldı. Amorf ve

tavlanmış TND'lerin çeşitli sıcaklıklardaki foto-elektrokatalitik (PEC) performansı, RhB boyasının bozulmasıyla araştırıldı. EIS ölçümlerindeki üç elektrotlu sistem PEC testlerinde de kullanıldı. Elektrotlar, 50 ml sulu RhB çözeltisi (6 mg/L) ile doldurulmuş bir cam kaba daldırıldı. PEC testleri sırasında, bir UV ışık kaynağı (100W, 365 nm) TND elektrotlarından 10 cm uzağa yerleştirildi ve 0.2 V ön gerilim uygulandı. TND elektrotlarının PEC aktiviteleri, önceden belirlenmiş zaman aralıkları için UV-Vis spektrofotometre (PG Instruments, T80 +) aracılığıyla RhB'nin 554 nm dalgaboyu absorpsiyon değeri ile test edildi.

4.3. Karakterizasyon

Tavlanmış TND'lerin kristal yapıları, Cu Ka radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak X-ışını difraktometresi (Malvern Pananalytical Ltd., Empyrean) (XRD) ile analiz edildi. XRD yöntemi, kristal fazın belirlenmesi için kullanılan en etkili yöntemdir. Bu çalışmada, literatürde sıklıkla kullanılan yöntemlerin aksine hazırlanan TND'nin faz geçişleri, yüksek sıcaklık donanımlı (Anton Paar GmbH, HTK-1200N) XRD kullanılarak gözlemlendi.



Şekil 4.4. XRD işlemi için kullanılan cihaz

XRD işlemi için kullanılan cihazı Şekil 4.4’de görmektesiniz. TND’lerin morfolojisi, FESEM (FEI, Quanta 450) kullanılarak karakterize edildi. FESEM cihazı Şekil 4.5’de görmektesiniz.

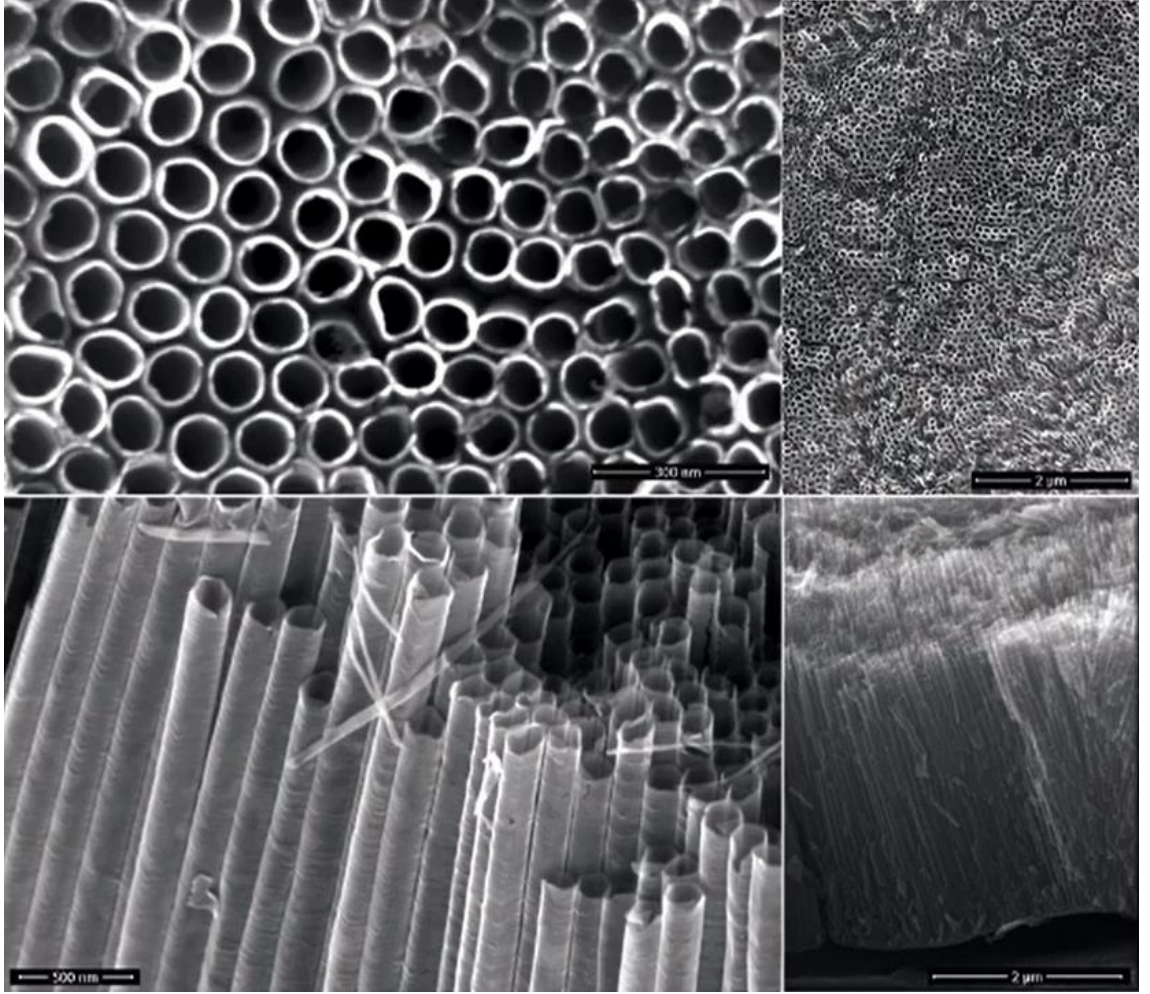


Şekil 4.5. FESEM cihazı

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. TiO₂ Nanotüp Karakterizasyonu

Bu çalışmada, kendi kendine organize olan ve yüksek dizilimli TND'ler Ti folyolar üzerinde anodizasyon ile sentezlendi. Aşağıdaki şekilde anodik oksidasyon yöntemiyle büyütülen nanotüpler görülmektedir.



Şekil 5.1. TiO₂ nanotüp dizileri

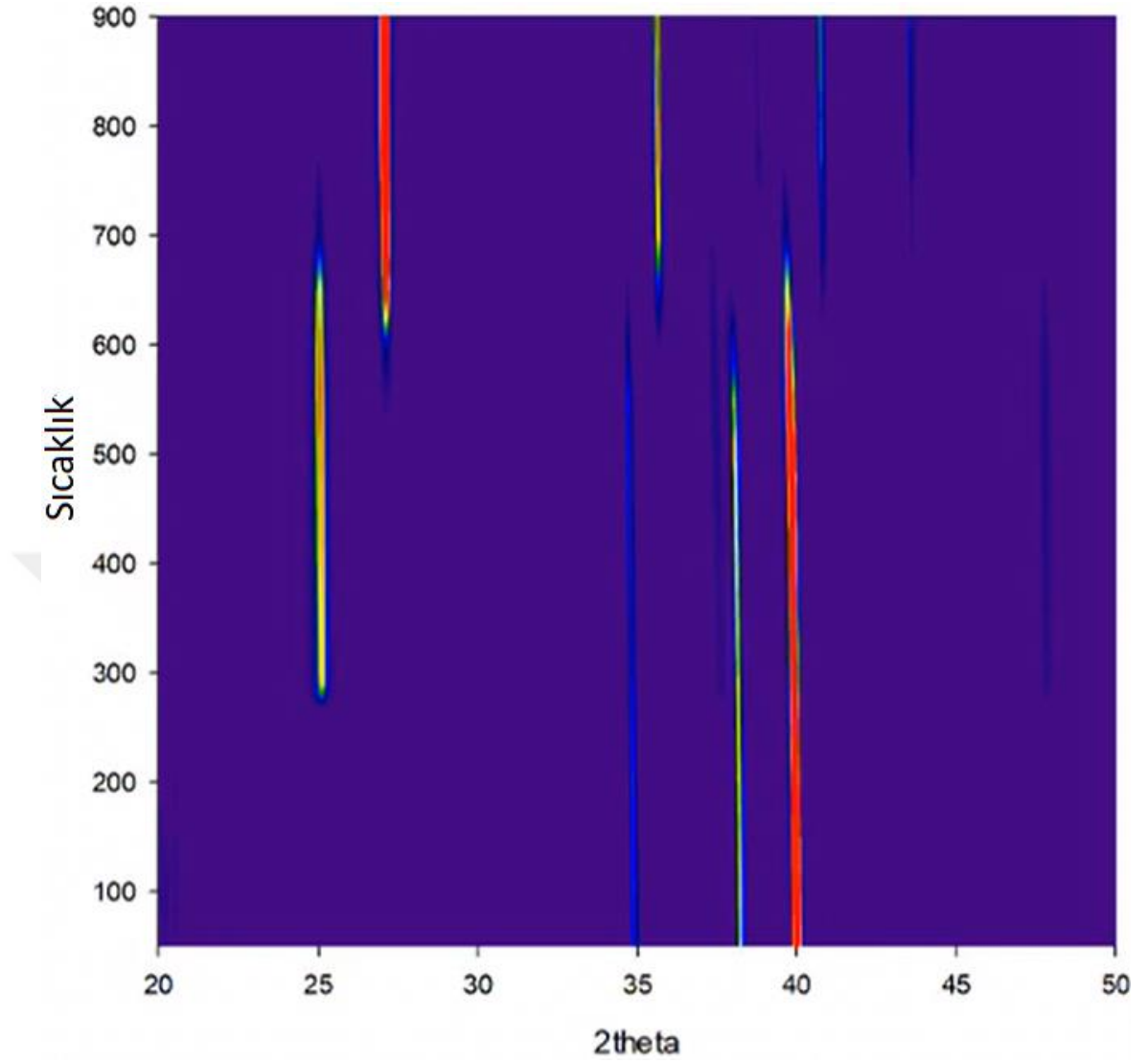
Söz konusu anodizasyon şartlarında nanotüplerin çapları 80-90 nm aralığında, boyları ~2.5 µm, et kalınlıkları ise ~ 7 nm'dir. Şekil 5.1'de kesitten ve üst yüzeyden nanotüpler belirgin bir şekilde görülmektedir.

5.2. XRD Bulguları

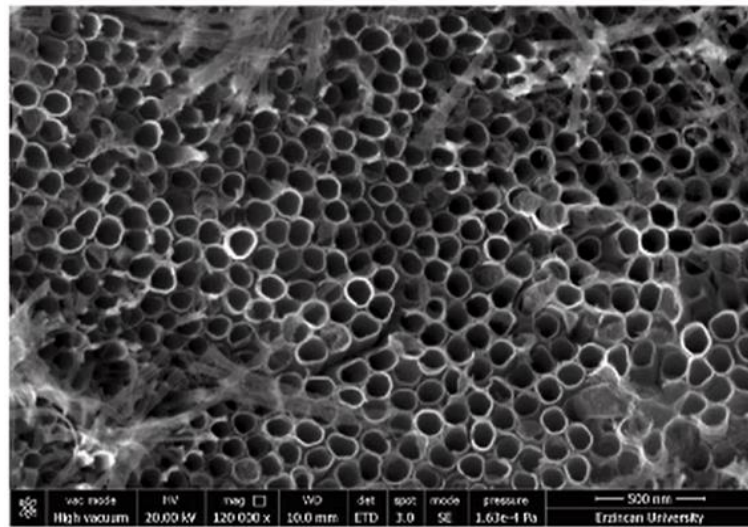
Sonrasında, amorf TND'lerin kristal fazına dönüşmeleri için ortam havası içerisinde 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C ve 900 °C 'de 1 saat boyunca tavlandı. Elde edilen bulgular, faz kristal yapısı ve kalitesinin tavlama sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Hazırlanan TND numunesinin XRD desenlerinde, TiO₂'nin başka bir fazını işaret eden için farklı kırınımalar görülmemektedir. Bununla birlikte, 100 °C ve 300 °C tavlama sıcaklıklarında, 25.3° ve 48.2°deki geniş kırınım tepeleri sırasıyla (101) ve (200) karakteristik anataz düzlemlerine karşılık gelmektedir. Amorf anataz faz geçişi 500 °C'de tamamlanmakta, 25.3°, 37.9°, 48.2°, 54.1°, 55.2° ve 63.5°deki kırınım tepeleri sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) anataz faz düzlemlerine atanmaktadır (JCPDS No. 21-1272). Ayrıca, 500 °C için 27.5°de düşük yoğunluklu (110) bir rutil tepe görülmüştür (JPDS No. 87-920). Bu karakteristik rutil tepe, 500 °C ile 900 °C arasında XRD desenlerinde baskın hale gelmiştir. Ayrıca, hazırlanan TND'lerin amorfтан rutile faz geçişleri yüksek sıcaklık donanımlı XRD kullanımıyla kesin olarak gözlemlenmiştir. Şekil 5.2'de TND'nin oda sıcaklığından 900 °C sıcaklığa kadar toplanan HT-XRD desenleri görülmektedir. Kırınımaların yoğunlukları renkler kullanılarak kodlanmıştır. Şekil 5.2'de de görüldüğü üzere, 300 °C'nin altında Ti substratından kırınımalar dışında herhangi anataz veya rutil fazı kırınımları görülmemektedir. 100 °C'den sonra 25.3°deki anataz (101) kırınımı oluşmaya başladı ve bu durum 500 °C'ye kadar devam etmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte, anatazın pik yoğunlukları azalmış ve eş zamanlı olarak 600 °C'den sonra rutil kırınımlar ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, 900 °C 'de anatazdan rutile faz dönüşümü tamamlanmıştır.

5.3. SEM Bulguları

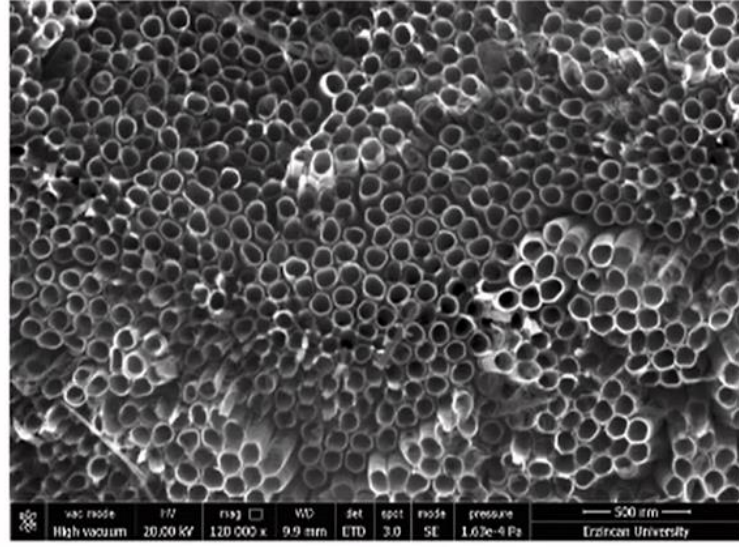
Tavlama sıcaklığının TND morfolojisi üzerindeki etkisi FESEM ile araştırılmıştır. Şekil 5.3., 5.4., 5.5. ve 5.6''da, amorf ve tavllanmış TND'lerin farklı sıcaklıklardaki SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 5.3., 5.4. ve 5.5'te yüksek düzenli ve tübüler şekilli morfoloji açıkça görülmektedir. Şekil 5.3., 5.4. ve 5.5'te sırasıyla 100 °C, 300 °C ve 500 °C'ta tavllanmış nanotüplerin üst yüzey morfolojisi gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta tavlanan nanotüplerin üst yüzey morfolojileri tavlamanmış amorf nanotüplerle benzerdir.



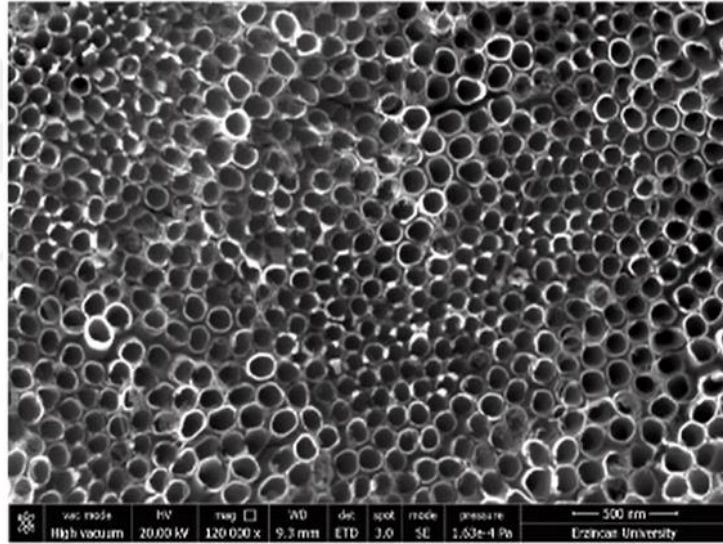
Şekil 5.2. Numunelerin yüksek sıcaklık XRD analizi



Şekil 5.3. 100 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler

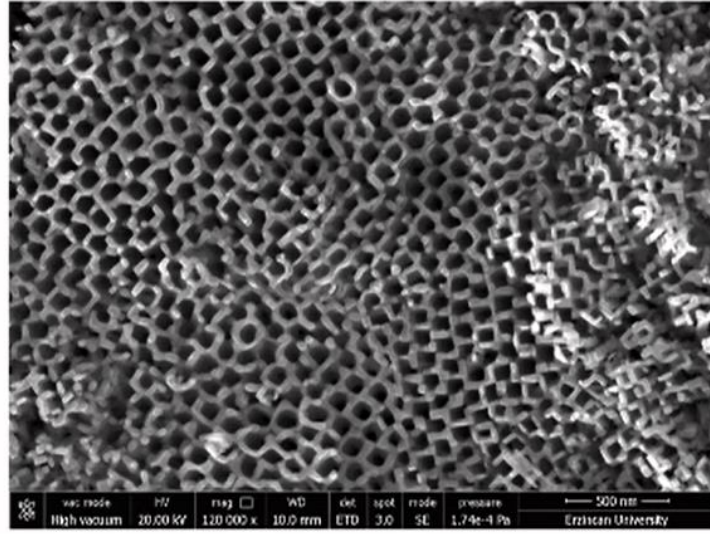


Şekil 5.4. 300 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler



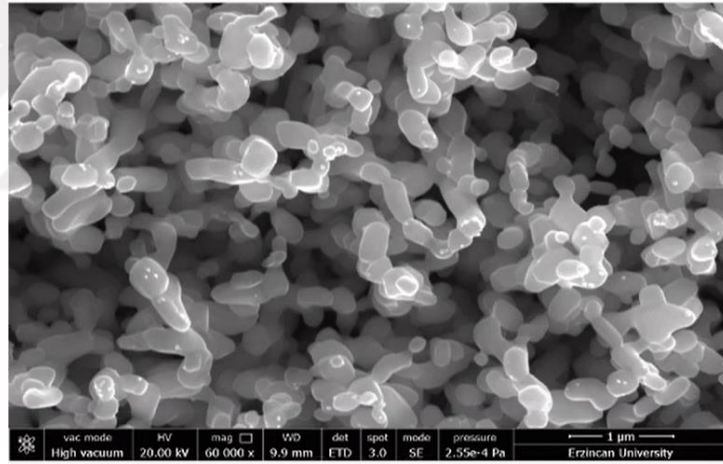
Şekil 5.5. 500 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler

Şekil 5.6’da 700 °C’ta tavlanan nanotüplerin üst yüzey morfolojileri görülmektedir. Görüldüğü üzere 700 °C’ta tavlanan nanotüplerde üst yüzey morfolojisinin bozulmaya başladığı, köşeli kare bir yapı aldığı açıkça anlaşılmaktadır. Bu sıcaklık, nanotüp morfolojisini bozmuş, elde edilen yarı iletken malzemenin yüzey alanını değiştirmiştir. Nanotüpler rutil faz yüzey nükleasyonu nedeniyle tüp şeklinin dikdörtgen prizma benzeri bir yapıya dönüşmüştür (Bkz. Şekil 5.3). Bu durum, 700 °C’den düşük sıcaklıkların nanotüp morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı anlamına gelmektedir.



Şekil 5.6. 700 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler

Şekil 5.7’de 900 °C’ta tavllanmış nanotüpler görülmektedir.



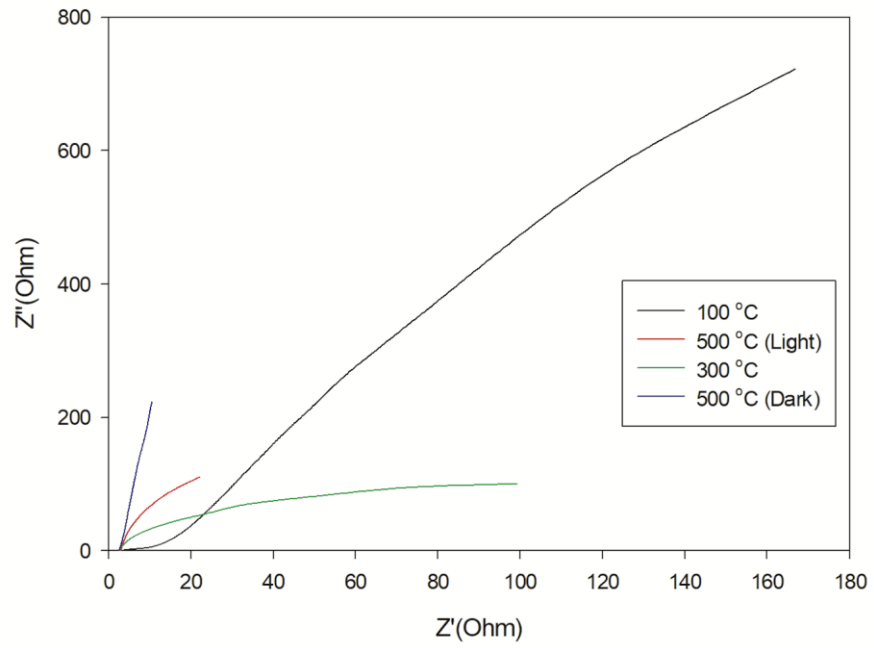
Şekil 5.7. 900 °C tavlama sıcaklığında elde edilen nanotüpler

TiO₂ nanotüp morfolojisinin 900 °C’ta tamamen ortadan kaybolduğu belirlenmiştir. TiO₂ nanotüpler 1 µm’nin üzerinde parçacıklara dönüşmüştür. Bu sıcaklıkta nanotüp formu kaybolmuş, yüzey alanı amorf tavlınmamış nanotüplere kıyasla küçülmüştür.

5.4. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış TNA elektrotlarının fotoelektrokimyasal özellikleri ve fotoelektrokatalitik performansı

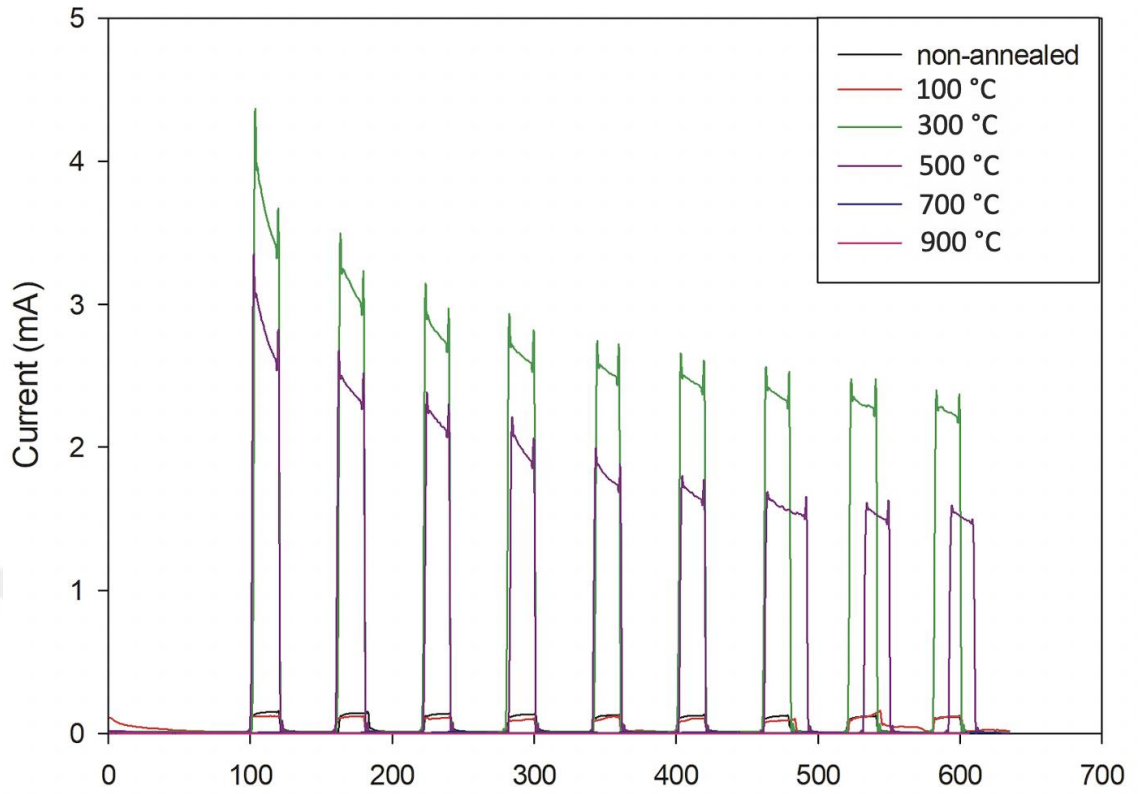
İlk çalışmalar ışık aydınlatmalı olsun veya olmasın elektrokimyasal sürecin karakterizasyonuna adandı. Dolayısıyla, 0.1 M Na₂SO₄ elektrolit içeren çözeltide 100 mV

s⁻¹ tarama hızıyla -0.5 ila 1.5 V potansiyel aralığında döngüsel voltamogramlar kaydedildi. X elektrodunun UV ışığı veya karanlık koşullar altında CV cevabı Şekil 5.8'de gösterilmektedir. -0,1 V değerindeki küçük tepe, Ti^{3+/4+} oksidasyonuna, -0,3V değerindeki küçük tepe ise Ti^{4+/3+} indirgenmesine bağlanabilir. Su oksidasyon piki potansiyel çalışma aralığında gözlemlenmedi, bu nedenle bu aralıkta elektrotların fotoelektrokimyasal performansı gözlemlenebilir. İleri çalışmalar için çalışma potansiyeli olarak 0,5 V seçilmiştir. 900 °C hariç tüm tavlama sıcaklıkları için UV ışık aydınlatması sonucu artan akımlar gözlemlendi.



Şekil 5.8. Karşılaştırmalı kronoamperomogramlar ve çeşitli sıcaklıklarda tavllanmış TNA elektrotlarının B-EIS'si

Elektrotların foto akımları, 0.5 V çalışma potansiyeline sahip kronoamperometri tekniği kullanılarak incelenmiş ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Karanlık koşullar altında tüm elektrotlar için hemen hemen benzer akım özellikleri gözlemlendi. 900 °C'de tavlanan elektrot haricinde akımlar ışık aydınlatması ile arttırıldı. En yüksek foto-akım artışı X elektrotları kullanılarak elde edildi. Bu durum, muhtemelen foto üretim ile elde edilmiş delik-elektron çiftlerinin elektrik alanı tarafından etkili bir şekilde ayrılmasından kaynaklandı.

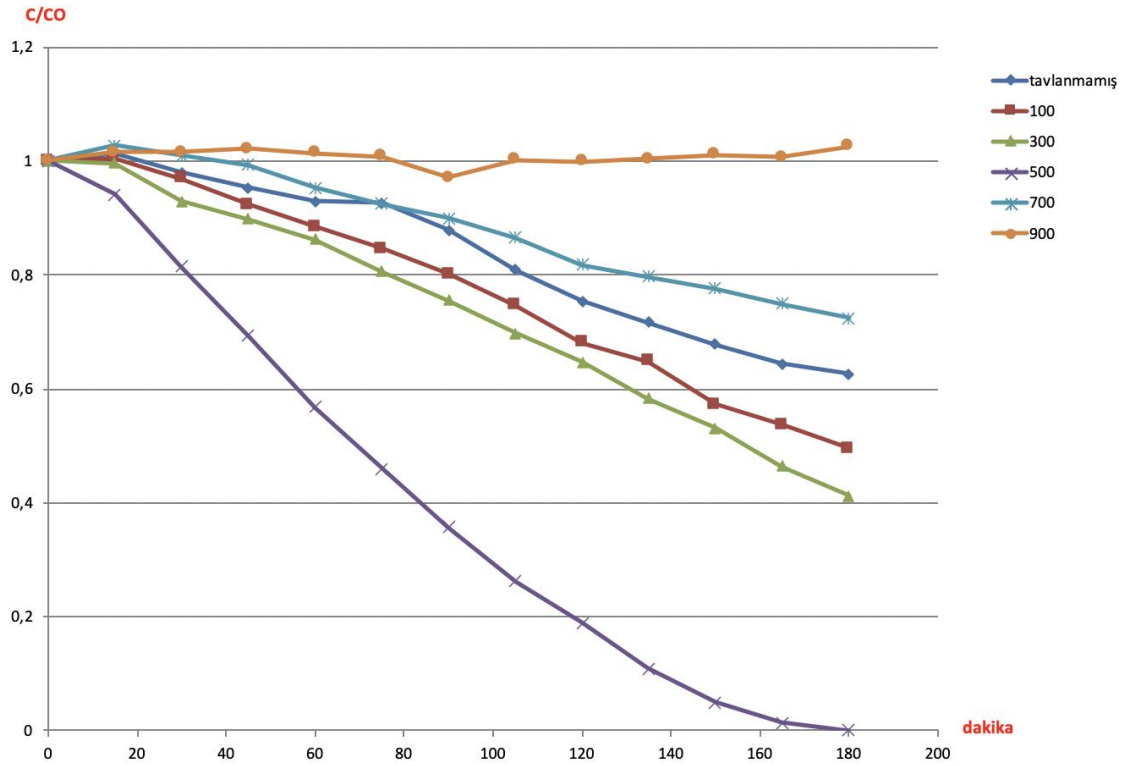


Şekil 5.9. Çeşitli sıcaklıklarda tavllanmış TNA elektrotlarının karşılaştırmalı kronoamperomogramları

Ayrıca, 0.5 V'luk bir uygulamalı potansiyele sahip UV ışık aydınlatması altında yarı iletken-elektrolit arayüzünde yük aktarımı ve rekombinasyon süreçlerini araştırmak için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan TNA elektrotları için yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri Nyquist grafiklerinin yarım daire çaplarından hesaplandı. Farklı elektrotların karşılaştırmalı Nyquist grafikleri Şekil 5.9'da verilmiştir. En yüksek R_{ct} , düşük PEC aktivitesi nedeniyle 900 °C'de gözlenirken, en düşük R_{ct} değeri 500 °C'de gözlemlendi ve bu sonuçlar foto-akım deneylerinde elde edilen bulgularla tutarlıydı. XRD sonuçlarından anlaşılabileceği üzere TiO_2 esas olarak anataz formundadır ve bu form, dış devrede elektron transferine katılmak için UV ışığı aydınlatması altında büyük miktarda elektron üretebilir. Bu EIS davranışı, TNA elektrotlarının elektronik yapısının tavlama sıcaklığından kesinlikle etkilendiğini gösterdi.

TNA elektrotlarının PEC performansı, RhB'nin bozulmasıyla test edildi çünkü RhB boyası, bozunma çalışmaları sırasında UV-Vis spektroskopisi ile hızlı bir şekilde

izlenebilir. 900 °C'de tavlanan TNA için PEC degradasyonu gözlenmedi. 100, 300, 500, 700 ve 900 °C'de tavlanan TNA elektrotların renk açma yüzdeleri 120 dakikada sırasıyla %64, %62, %19, %81 ve %100 olarak bulundu. Şekil 5.10'dan da görüleceği gibi, en yüksek PEC aktivitesi TNA elektrodu için gözlemlendi ve bu sonuçlar EIS ve PC çalışmaları ile iyi bir uyum içindeydi. PEC aktivitesindeki artış, elektron-delik çiftlerinin rekombinasyon sürecinin önlenmesine atfedilebilir.



Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen TNA elektrotlarının PEC aktivitelerinin karşılaştırılması.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Anodik oksidasyon, tübüler şeklindeki TiO_2 dizilerini büyütmek için çok etkili ve kolay bir yöntemdir. Çırak vd. (2017) TiO_2 nanotüp dizilerinin ayrıntılı büyüme mekanizmasını açıklamıştır. Hazırlanan anodik TND'nin titanyum üzerinde amorf ve kristal faz olarak büyütülmesinin TiO_2 elektrodunun elektronik ve fotoelektrokimyasal uygulamalardaki performansını önemli ölçüde etkilediği iyi bilinmektedir (Yu vd., 2005; Roy vd., 2010). Bu çalışmada, tavlama sıcaklığının kristal faz ve yüzey morfolojisi için çok önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Görüldüğü üzere 100 °C, 300 °C ve 500 °C'ta tavlanan nanotüplerin üst yüzey morfolojisi, tavlamanmış amorf nanotüplerin üst yüzey morfolojisine benzemektedir. Ancak, bu benzerlik 700 °C'de tavlanan nanotüplerde kısmen, 900 °C'de tavlanan nanotüplerde ise tamamen ortadan kalkmıştır. Nanotüpleri yüksek düzenli ve tübüler morfoloji 900 °C'de, tamamen bozulmuş ve rutil fazın toplu nükleasyonu nedeniyle üniform bir rutil TiO_2 tabakasına dönüşmüştür (Yu ve Wang, 2010). Bu durum yarı iletken malzemelerde performans kaybı ile sonuçlanabilmektedir. Amorf-anataz ve anataz-rutil faz dönüşümleri sırasıyla 500 °C ve 900 °C sıcaklıkta gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Albu, S. P., Tsuchiya, H., Fujimoto, S. and Schmuki, P. (2010) “TiO₂ nanotubes–Annealing effects on detailed morphology and structure”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(27), 4351-4356.
- Anikin, K. V., Melnik, N. N., Simakin, A. V., Shafeev, G. A., Voronov, V. V. and Vitukhnovsky, A. G. (2002) “Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids”, *Chemical physics letters*, 366(3-4), 357-360.
- Ashraf, U. and Khan, B. (2013) “Synthesis and Characterization of NiO Nanopowder by Sol-Gel Method”, *International Journal of Science and Research*, 4(5), 2405-2408.
- Ayuk, E. L., Ugwu, M. O. and Aronimo, S. B. (2017) “A review on synthetic methods of nanostructured materials”, *Chemistry Research Journal*, 2(5), 97-123.
- Baan, R., Straif, K., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F. and Coglianò, V. (2006) “Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc”, *Lancet Oncology*, 7, 295–296
- Baba, K., Hatada, R., Flege, S., Ensinger, W., Shibata, Y., Nakashima, J. and Morimura, T. (2013) “Preparation and antibacterial properties of Ag-containing diamond-like carbon films prepared by a combination of magnetron sputtering and plasma source ion implantation” *Vacuum*, 89, 179-184.
- Beşergil, B. (2020) “Nanoyapı Sentez Metotları”, Erişim Adresi: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9_76.html Erişim Tarihi: 05.12.2020.
- Blosi, M., Albonetti, S., Dondi, M., Martelli, C. and Baldi, G. (2011) “Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles”, *Journal of Nanoparticle Research*, 13(1), 127-138.
- Bondi, S. N., Lackey, W. J., Johnson, R. W., Wang, X. and Wang, Z. L. (2006) “Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization”, *Carbon*, 44(8), 1393-1403.
- Brehm, J. U., Winterer, M. and Hahn, H. (2006) “Synthesis and local structure of doped nanocrystalline zinc oxides”, *Journal of applied physics*, 100(6), 311-315.
- Cai, Q., Paulose, M., Grimes, C. A. and Varghese, O. K. (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.
- Cao, W. (2020) “Synthesis of Nanomaterials by Laser Ablation. Skyspring Nanomaterials”, Inc. Erişim Adresi: <http://www.ssnano.com> Erişim Tarihi: 05.12.2020

- Carp, O., Huisman, C. L. and Reller, A. (2004) "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Chen, C., Chen, W. and Zhang, Y. (2005) "Synthesis of carbon nano-tubes by pulsed laser ablation at normal pressure in metal nano-sol", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 28(2), 121-127.
- Costentin, C., Fortage, J. and Collomb, M. N. (2020) "Electrophotocatalysis: Cyclic Voltammetry as an Analytical Tool", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(15), 6097-6104.
- Çırak, B. B., Karadeniz, S.M., Kılınç, T., Çağlar, B., Ekinçi, A.E., Yelgin, H., Kürekçi, M. and Çırak, Ç. (2017) "Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different voltages", *Vacuum*, 144, 183–189.
- Çırak, B.B., Eden Ç., Erdoğan, Y., Demir, Z., Özdokur, K.V., Çağlar, B., Karadeniz, S.M., Kılınç, T., Ekinçi, A.E. and Çırak, Ç. (2020) "The enhanced light harvesting performance of dye-sensitized solar cells based on ZnO nanorod-TiO₂ nanotube hybrid photoanodes", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 203, 163963
- Dai, Z. R., Pan, Z. W. and Wang, Z. L. (2003) "Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation", *Advanced Functional Materials*, 13(1), 9-24.
- Darling, R. B. (2020) "Photolithography" Erişim Adresi: <http://users.wfu.edu//ucerkb/Nan242/L15-Photolithography.pdf> Erişim Tarihi: 05.12.2020.
- Daßler, A., Feltz, A., Jung, J., Ludwig, W. and Kaisersberger, E. (1988) "Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis", *Journal of thermal analysis*, 33(3), 803-809.
- Dev, A., Srivastava, A. K. and Karmakar, S. (2018) "New Generation Hybrid Nanobiocatalysts: The Catalysis Redefined", In Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, *Elsevier*, 217-231.
- Dikici, T., Yildirim, S., Yurddaskal, M., Erol, M., Yigit, R., Toparli, M. ve Celik, E. (2015) "A comparative study on the photocatalytic activities of microporous and nanoporous TiO₂ layers prepared by electrochemical anodization", *Surface and Coatings Technology*, 263, 1-7.
- Fang, D., Luo, Z., Huang, K. and Lagoudas, D. C. (2011) "Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane", *Applied Surface Science*, 257(15), 6451-6461.

- Frank, A. J., Kopidakis, N. and Van de Lagemaat, J. (2004) "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties", ***Coordination Chemistry Reviews***, 248(13-14), 1165-1179.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972) "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", ***Nature***, 37, 238-239.
- Fukata, N., Oshima, T., Tsurui, T., Ito, S. and Murakami, K. (2005) "Synthesis of silicon nanowires using laser ablation method and their manipulation by electron beam", ***Science and Technology of Advanced Materials***, 6(6), 628-632.
- Gaffet, E., Tachikart, M., El Kedim, O. and Rahouadj, R. (1996) "Nanostructural materials formation by mechanical alloying: morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations", ***Materials Characterization***, 36(4-5), 185-190.
- Gavrilović, T. V., Jovanović, D. J. and Dramićanin, M. D. (2018) "Synthesis of multifunctional inorganic materials: from micrometer to nanometer dimensions", In *Nanomaterials for Green Energy*, ***Elsevier***, 55-81.
- Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z. and Dickey, E. C. (2001) "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", ***Journal of Materials Research***, 16(12), 3331-3334.
- Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R., Chen, Z. and Dickey, E. C. (2001) "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", ***Journal of Materials Research***, 16(12), 3331-3334.
- Grimes, C. A. and Mor, G. K. (2009) "TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications", ***Springer Science & Business Media***.
- Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y. (1993) "Aerosol processing of materials", ***Aerosol science and technology***, 19(4), 411-452.
- Haas, I. and Gedanken, A. (2006) "Sono-electrochemistry of Cu in the presence of CTAB: obtaining CuBr instead of Copper", ***Chemistry of Materials***, 15(5), 1184-1189.
- Hasany, S. F., Ahmed, I., Rajan, J. and Rehman, A. (2012) "Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles", ***Nanosci. Nanotechnol.***, 2(6), 148-158.
- Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S. and Ali, E. S. (2016) "Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method", ***Procedia Chemistry***, 19, 211-216.
- Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G. (2005) "Inorganic Chemistry", ***Pearson Education Limited***, England:
- Hoyer, P. (1996) (a) "Formation of a titanium dioxide nanotube array", ***Langmuir***, 12(6), 1411-1413.

- Hoyer, P. (1996) (b) “Semiconductor nanotube formation by a two-step template process”, *Advanced Materials*, 8(10), 857-859.
- Iijima, S. (1991) “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354(6348), 56-57.
- Indira, K., Ningshen, S., Mudali, U. K. and Rajendran, N. (2012) “Effect of anodization parameters on the structural morphology of titanium in fluoride containing electrolytes”, *Materials Characterization*, 71, 58-65.
- Jacobs, J. J., Skipor, A. K., Black, J., Urban, R. M. and Galante, J. O. (1991) “Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy”, *The Journal of bone and joint surgery*, 73(10), 1475-1486.
- Jarosz, M., Syrek, K., Kapusta-Kołodziej, J., Mech, J., Małek, K., Hnida, K., and Sulka, G. D. (2015) “Heat treatment effect on crystalline structure and photoelectrochemical properties of anodic TiO₂ nanotube arrays formed in ethylene glycol and glycerol based electrolytes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(42), 24182-24191.
- Jiang, F., Zheng, S., An, L. and Chen, H. (2012) “Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes”, *Applied surface science*, 258(18), 7188-7194.
- Jones, A. C. and Hitchman, M. L. (2009) “Overview of chemical vapour deposition”, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, 1, 1-36.
- Kaida, T. (2004) “Optical characteristics of titanium oxide interference film and the film laminated with oxides and their applications for cosmetics”, *J. Cosmet. Sci.*, 55, 219-220.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Niihara, K. (1998) “Formation of titanium oxide nanotube”, *Langmuir*, 14(12), 3160-3163
- Kawata, S. and Masuhara, H. (2006) “Nanoplasmonics: From Fundamentals to Applications: Proceedings of the 2nd International Nanophotonics Symposium”, *Elsevier*, Osaka, Japan.
- Komarov, F., Vlasukova, L., Milchanin, O., Gaiduk, P., Yuvchenko, V. and Grechnyi, S. (2005) “Ion-beam formation of nanopores and nanoclusters in SiO₂”, *Vacuum*, 78(2-4), 361-366.
- Kong, J., Cassell, A. M. and Dai, H. (1998) “Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, 292(4-6), 567-574.
- Köseoğlu, B. (2011) “Methylene blue degradation in water using sol-gel made TiO₂ supported oxide photocatalysts”, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, İzmir.

- Krumeich, F., Muhr, H.-J., Niederberger, M., Bieri, F., Schnyder, B. and Nesper, R. (1999) "Morphology and topochemical reactions of novel vanadium oxide nanotubes", *Journal of the American Chemical Society*, 121(36), 8324-8331.
- Kumar, P., Panchakarla, L. S. and Rao, C. N. R. (2011) "Laser-induced unzipping of carbon nanotubes to yield graphene nanoribbons", *Nanoscale*, 3(5), 2127-2129.
- Lee, W. (2010) "The anodization of aluminum for nanotechnology applications", *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 62(6), 57-63.
- Li, Y., White, T. J. and Lim, S. H. (2004) "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles", *Journal of solid state chemistry*, 177(4-5), 1372-1381.
- Liu, M., Ji, Z. and Shang, L. (2010) "Top-down fabrication of nanostructures" *Nanotechnology*, 8, 1-5.
- Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C. (2004) "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(3-4), 49-121.
- Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C. (2010) "Surface nano-functionalization of biomaterials", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(3-6), 275-302.
- Liu, Z., Sun, D. D., Guo, P. and Leckie, J. O. (2007) "An efficient bicomponent TiO₂/SnO₂ nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by-side dual spinneret method", *Nano letters*, 7(4), 1081-1085.
- Liu, Z., Zhang, X., Nishimoto, S., Jin, M., Tryk, D. A., Murakami, T. and Fujishima, A. (2008) "Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(1), 253-259.
- Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C. (1988) "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Progress in solid state chemistry*, 18(4), 259-341.
- Lu, C. H. and Jagannathan, R. (2002) "Cerium-ion-doped yttrium aluminum garnet nanophosphors prepared through sol-gel pyrolysis for luminescent lighting", *Applied physics letters*, 80(19), 3608-3610.
- Lue, J. T. (2007) "Physical properties of nanomaterials", *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 10(1), 1-46.
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H. and Li, C. (2014) "Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations", *Chemical reviews*, 114(19), 9987-10043.

- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P. (2007) "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2), 3-18.
- Makarov, G. N. (2013) "Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography", *Physics-Uspekhi*, 56(7), 643.
- Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S. and Ohtsu, N. (2009) "Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte", *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1-2), 255-261.
- Masala, O. and Seshadri, R. (2004) "Synthesis routes for large volumes of nanoparticles", *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, 41-81.
- Matijević, E., Budnik, M. and Meites, L. (1977) "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 61(2), 302-311.
- Matsumoto, Y., Koinuma, M., Iwanaga, Y., Sato, T. and Ida, S. (2009) "N doping of oxide nanosheets", *Journal of the American Chemical Society*, 131(19), 6644-6645.
- Mattioli, G., Amore Bonapasta, A., Bovi, D. and Giannozzi, P. (2014) "Photocatalytic and photovoltaic properties of TiO₂ nanoparticles investigated by ab initio simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51), 29928-29942.
- Mattox, D. M. (2010) "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing", *Elsevier*, Burlington.
- Messing, G. L., Zhang, S. C. and Jayanthi, G. V. (1993) "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis", *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11), 2707-2726.
- Messing, M. E. (2015) "The advantages of spark discharge generation for manufacturing of nanoparticles with tailored properties", *Journal of Green Engineering*, 5(3), 83-96.
- Mills, A. and Hunte, S.L. (1997) "An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A", *Chemistry*, 108, 1– 35.
- Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E. and Wen, C. (2012) "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces", *Acta biomaterialia*, 8(8), 2875-2888.
- Mohanpuria, P., Rana, N. K. and Yadav, S. K. (2008) "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications", *Journal of nanoparticle research*, 10(3), 507-517.

- Montazer, M. and Seifollahzadeh, S. (2011) “Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment”, *Photochemistry and photobiology*, 87(4), 877-883.
- Montazer, M., Behzadnia, A., Pakdel, E., Rahimi, M. K. and Moghadam, M. B. (2011) “Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 103(3), 207-214.
- Mooney, J. B. and Radding, S. B. (1982) “Spray pyrolysis processing”, *AnRMS*, 12, 81-101.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. and Grimes, C. A. (2006) “A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075.
- Moravec, P., Keskinen, H., Jyrki, M. M., Bakardjieva, S. and Levdansky, V. V. (2011) “NiO x nanoparticle synthesis by chemical vapor deposition from nickel acetylacetonate”, *Materials Sciences and Applications*, 2(04), 258.
- Morita, M., Rau, D., Kajiyama, S., Sakurai, T., Baba, M. and Iwamura, M. (2004) “Luminescence properties of nano-phosphors: metal-ion doped sol-gel silica glasses”, *Materials Science-Poland*, 22(1), 5-15.
- Neto, V. D. O. S., Freire, T. M., Saraiva, G. D., Muniz, C. R., Cunha, M. S., Fachine, P. B. A. and Do Nascimento, R. F. (2019) “Water Treatment Devices Based on Zero-Valent Metal and Metal Oxide Nanomaterials”, *Elsevier*, 187-225.
- Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y. and Sumathy, K. (2007) “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.
- Nimetoğlu, Z. (2011) “Yeni nesil fotokatalitik filmlerin üretilmesi ve atıksulardaki organik kirleticilerin temizlenmesinde kullanılması”, Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi*, İzmir.
- Oh, S., Daraio, C., Chen, L. H., Pisanic, T. R., Finones, R. R. and Jin, S. (2006) “Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 78(1), 97-103.
- Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (1993) “Photocatalytic purification and treatment of water and air”, *Elsevier*.
- Ortlieb, M. (2010) “White giant or white dwarf?: particle size distribution measurements of TiO₂”, *GIT laboratory journal Europe*, 14(9-10), 42-43.
- Patil, P. P., Phase, D. M., Kulkarni, S. A., Ghaisas, S. V., Kulkarni, S. K., Kanetkar, S. M. and Bhide, V. G. (1987) “Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-

- solid interface: Aqueous oxidation of iron”, *Physical review letters*, 58(3), 238-239.
- Patra, A., Métivier, R., Piard, J. and Nakatani, K. (2010) “SHG-active molecular nanorods with intermediate photochromic properties compared to solution and bulk solid states”, *Chemical communications*, 46(34), 6385-6387.
- Patri, A., Umbreit, T., Zheng, J., Nagashima, K., Goering, P., Francke-Carroll, S. And McNeil, S. (2009) “Energy dispersive X-ray analysis of titanium dioxide nanoparticle distribution after intravenous and subcutaneous injection in mice”, *Journal of Applied Toxicology: An International Journal*, 29(8), 662-672.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G. and Entezari, M. H. (2012) “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Perednis, D. and Gauckler, L. J. (2005) “Thin film deposition using spray pyrolysis”, *Journal of electroceramics*, 14(2), 103-111.
- Petry, R., Oliveira, N. C., Alves, A. C., Souza Filho, A. G., Martinez, D. S. T., Hwang, G. and Paula, A. J. (2019) “Nanomaterials Properties of Environmental Interest and How to Assess Them”, *In Nanomaterials Applications for Environmental Matrices Elsevier*, 45-105.
- Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A. (2007) “A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7235-7241.
- Rajput, N. (2015) “Methods of preparation of nanoparticles-a review”, *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7(6), 1806.
- Rakhshandeh, P. D. (1993) “Heterogeneous Photocatalytic Activity of Transition-Metal Cation Impregnated TiO₂”, Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi University*, İstanbul.
- Ramesh, S. (2013) “Sol-Gel Synthesis and Characterization of Nanoparticles”, *Journal of Nanoscience*, 19, 1-10.
- Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K. and Thomas, S. (2018) “Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites”, *In Synthesis of inorganic nanomaterials, Woodhead Publishing*, 121-139.
- Rezaei, B. and Mosaddeghi, H. (2006) “Applications of titanium dioxide nanocoating”, *Nano-Technology in Environments Conference*.
- Richter, C., Wu, Z., Panaitescu, E., Willey, R. J. and Menon, L. (2007) “Ultra-High-Aspect-Ratio Titania Nanotubes”, *Advanced Materials*, 19(7), 946-948.

- Riu, J., Maroto, A. and Rius, F. X. (2006) "Nanosensors in environmental analysis", *Talanta*, 69(2), 288-301.
- Roy, P., Kim, D., Lee, K., Spiecker, E. and Schmuki, P. (2010) "TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells", *Nanoscale*, 2, 45–59.
- Russo, P., Hu, A., Compagnini, G., Duley, W. W. and Zhou, N. Y. (2014) "Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots", *Nanoscale*, 6(4), 2381-2389.
- Ryu, J., Park, D.-S., Hahn, B.-D., Choi, J.-J., Yoon, W.-H., Kim, K.-Y. and Yun, H.-S. (2008) "Photocatalytic TiO₂ thin films by aerosol-deposition: From micron-sized particles to nano-grained thin film at room temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1-2), 1-7.
- Salas, G., Costo, R. and del Puerto Morales, M. (2012) "Synthesis of inorganic nanoparticles", In *Frontiers of Nanoscience*, *Elsevier*, 35-79.
- Saxena, V., Shukla, I. and Pandey, L. M. (2019) "Hydroxyapatite: an inorganic ceramic for biomedical applications", *Materials for Biomedical Engineering*, *Elsevier* 205-249.
- Sayes, C. M., Wahi, R., Kurian, P. A., Liu, Y., West, J. L., Ausman, K. D. and Colvin, V. L. (2006) "Correlating nanoscale titania structure with toxicity: a cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells", *Toxicological sciences*, 92(1), 174-185.
- Schmechel, R., Kennedy, M., Von Seggern, H., Winkler, H., Kolbe, M., Fischer, R. A. And Hahn, H. (2001) "Luminescence properties of nanocrystalline Y₂O₃: Eu³⁺ in different host materials", *Journal of Applied Physics*, 89(3), 1679-1686.
- Schoolcraft, T. A. and Garrison, B. J. (1991) "Initial Stages of Etching of the Silicon Si(110) Surfaces by 3.0-eV Normal Incident Fluorine Atoms: A Molecular Dynamics Study", *Journal of the American Chemical Society*, 113 (22), 8221.
- Semaltianos, N. G., Logothetidis, S., Perrie, W., Romani, S., Potter, R. J., Sharp, M. and Watkins, K. G. (2008) "CdSe nanoparticles synthesized by laser ablation", *Europhysics Letters*, 84(4), 47001.
- Senter, R. A., Chen, Y., Coffey, J. L. and Tessler, L. R. (2001) "Synthesis of silicon nanocrystals with erbium-rich surface layers", *Nano Letters*, 1(7), 383-386.
- Sheldon, R. A. (2005) "Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art", *Green Chemistry*, 7(5), 267-278.
- Shukla, R. K., Sharma, V., Pandey, A. K., Singh, S., Sultana, S. and Dhawan, A. (2011) "ROS-mediated genotoxicity induced by titanium dioxide nanoparticles in human epidermal cells", *Toxicology in vitro*, 25(1), 231-241.

- Siampiringue, M., Massard, C., Caudron, E., Sibaud, Y., Sarakha, M. and Awitor, K. O. (2016) "Impact of Annealing Treatment on the Behaviour of Titanium Dioxide Nanotube Layers", *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 7, 142-153.
- Singh, A. K. and Nakate, U. T. (2013) "Microwave synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO₂ nanoparticles", *Advances in Nanoparticles*, 2, 65-70.
- Singh, S., Kaur, V. and Kumar, N. (2017) "Core-shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches", In Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications, *Elsevier*, 35-50.
- Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J. and Novak, S. (2011) "Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?", *Radiology and oncology*, 45(4), 227-247.
- So, W. W., Park, S. B., Kim, K. J., Shin, C. H. and Moon, S. J. (2001) "The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method", *Journal of Materials Science*, 36(17), 4299-4305.
- Stir, M., Traykova, T., Nicula, R., Burkel, E., Baehtz, C., Knapp, M. and Lathe, C. (2003) "In situ high-pressure and high-temperature diffraction experiments on pure and Ag-doped TiO₂ nanopowders", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199, 59-63.
- Su, Z., Zhang, L., Jiang, F. and Hong, M. (2013) "Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium", *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 294-301.
- Sul, Y. T., Johansson, C. B., Jeong, Y. and Albrektsson, T. (2001) "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes", *Medical engineering & physics*, 23(5), 329-346.
- Suslick, K. S., Hyeon, T. and Fang, M. (1996) "Sonochemical Preparation of Nanostructured Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles", Erişim Adresi: www.worldscientific.com, Erişim Tarihi: 30/09/16.
- Szaciłowski, K., Macyk, W., Drzewiecka-Matuszek, A., Brindell, M. and Stochel, G. (2005) "Bioinorganic photochemistry: frontiers and mechanisms", *Chemical reviews*, 105(6), 2647-2694.
- Taib, M. A. A., Tan, W. K., Okuno, T., Kawamura, G., Jaafar, M., Razak, K. A. and Lockman, Z. (2016) "Formation of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation in LiOH added ethylene glycol electrolyte and the effect of thermal annealing on the photoelectrochemical properties", In AIP Conference Proceedings, *AIP Publishing LLC*, 1733, 020025.

- Thevenet, F., Guaitella, O., Herrmann, J. M., Rousseau, A. and Guillard, C. (2005) "Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(1-2), 58-68.
- Tissue, B. M. and Yuan, H. B. (2003) "Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed Eu^{3+} : Y_2O_3 nanophosphors", *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1-2), 12-18.
- Tomandl, G., Mangler, M., Pippel, E. and Woltersdorf, J. (2000) "Evidence of nanopores in sol-gel based TiO_2 and TiN ultrafiltration membranes", *Materials chemistry and physics*, 63(2), 139-144.
- Torres, I. Z., Bueno, J. P. and Vong, Y. M. (2014) "Process of growth TiO_2 nanotubes by anodization in an organic media. Microscopy: advances in scientific research and education", *Formatex*.
- Umer, A., Naveed, S., Ramzan, N., Rafique, M. S. and Imran, M. (2012) "A green method for the synthesis of copper nanoparticles using L-ascorbic acid", *Matéria (Rio de Janeiro)*, 19(3), 197-203.
- Van, V. P., Trang, D. D. P., Dai Phat, B. and Thi, C. M. (2018) "Understanding the effect of annealing temperature on crystalline structure, morphology, and photocatalytic activity of silver-loaded TiO_2 nanotubes", *Superlattices and Microstructures*, 117, 305-316.
- Varanda, L. C., de Souza, C. G. S., Perecin, C. J., De Moraes, D. A., De Queiróz, D. F., Neves, H. R. and Da Silva, T. L. (2019) "Inorganic and organic-inorganic composite nanoparticles with potential biomedical applications: synthesis challenges for enhanced performance", In *Materials for Biomedical Engineering*, Elsevier, 47-99.
- Verissimo, N. C., Chung, S. and Webster, T. J. (2015) "New nanoscale surface modifications of metallic biomaterials", In *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Woodhead Publishing, 249-273.
- Wagner, M., Kohut, A., Geretovszky, Z., Seipenbusch, M. and Galbács, G. (2016) "Observation of fine-ordered patterns on electrode surfaces subjected to extensive erosion in a spark discharge", *Journal of Aerosol Science*, 93, 16-20.
- Wang, J. J., Sanderson, B. J. and Wang, H. (2007) "Cyto-and genotoxicity of ultrafine TiO_2 particles in cultured human lymphoblastoid cells", *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 628(2), 99-106.
- Wang, L. S. and Hong, R. Y. (2011) "Synthesis, surface modification and characterization of nanoparticles", *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, 19, 289-323.

- Wang, S. and Gao, L. (2019) "Laser-driven nanomaterials and laser-enabled nanofabrication for industrial applications", In *Industrial Applications of Nanomaterials*, **Elsevier**, 181-203.
- Warheit, D. B., Webb, T. R., Reed, K. L., Frerichs, S. and Sayes, C. M. (2007) "Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: differential responses related to surface properties", **Toxicology**, 230(1), 90-104.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K. and Von Goetz, N. (2012) "Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products", **Environmental science & technology**, 46(4), 2242-2250.
- Wesolowski, M. J., Kuzmin, S., Wales, B., Sanderson, J. H. and Duley, W. W. (2013) "Self-assembly of thin carbon micro-shells through pulsed laser irradiation of a ferrocene/benzene solution", **Journal of Materials Science**, 48(18), 6212-6217.
- Wiesenthal, A., Hunter, L., Wang, S., Wickliffe, J. and Wilkerson, M. (2011) "Nanoparticles: small and mighty", **International journal of dermatology**, 50(3), 247-254.
- Winterer, M., Hahn, H. and Metallkd, Z. (2003) "Chemical vapor synthesis of nanocrystalline powders", **Nanoceramics by Chemical Vapor Synthesis**, 94, 1084-1090.
- Wolf, R., Matz, H., Orion, E. and Lipozencic, J. (2003) "Sunscreens—the ultimate cosmetic", **Acta Dermatovenerol Croat**, 11(3), 158-162.
- Xu, T. and Pruitt, L. (1999) "Diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications: an evaluation of tribological performance", **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 10(2), 83-90.
- Yang, L., Zhang, M., Shi, S., Lv, J., Song, X., He, G. and Sun, Z. (2014) "Effect of annealing temperature on wettability of TiO₂ nanotube array films", **Nanoscale research letters**, 9(1), 621.
- Yang, P., Lu, C., Hua, N. and Du, Y. (2002) "Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis", **Materials Letters**, 57(4), 794-801.
- Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A. and Ali, H. (2019) "Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility", **Elsevier**.
- Yin, Z. F., Wu, L., Yang, H. G. and Su, Y. H. (2013) "Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide", **Physical chemistry chemical physics**, 15(14), 4844-4858.
- Yu, H., Chen, S., Quan, X., Zhao, H. and Zhang, Y. (2009) "Silicon nanowire/TiO₂ heterojunction arrays for effective photoelectrocatalysis under simulated solar light irradiation", **Applied Catalysis B: Environmental**, 90(1-2), 242-248.

- Yu, J. and Wang, B. (2010) “Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays”, *Appl. Catal. B Environ*, 94, 295–302.
- Yu, J., Xiong, J., Cheng, B. and Liu, S. (2005) “Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity”, *Appl. Catal. B Environ*, 60(3), 211-221.
- Yuan, Y., Ding, J., Xu, J., Deng, J. and Guo, J. (2010) “TiO₂ nanoparticles co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application”, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(8), 4868-4874.
- Yurddaskal, M., Dikici, T. and Durmuş, H. (2018) “Effect Of Annealing Temperatures On The Crystallization And Photocatalytic Activity Of Micro-Nanoporous TiO₂ Films Produced By Electrochemical Anodization”, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(1), 85-92.
- Zhang, L. and Webster, T. J. (2009) “Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration”, *Nano today*, 4(1), 66-80.
- Zhu, H. T., Zhang, C. Y. and Yin, Y. S. (2004) “Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation”, *Journal of Crystal Growth*, 270(3-4), 722-728.
- Zhu, K., Neale, N. R., Halverson, A. F., Kim, J. Y. and Frank, A. J. (2010) “Effects of annealing temperature on the charge-collection and light-harvesting properties of TiO₂ nanotube-based dye-sensitized solar cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32), 13433-13441.
- Zwilling, V., Aucouturier, M. and Darque-Ceretti, E. (1999) (a) “Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach”, *Electrochimica Acta*, 45(6), 921-929.
- Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.-Y. and Aucouturier, M. (1999) (b) “Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy”, *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629-637.

EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Yüksel, A. and Ekinici, A. E. (2020) “The Effect of Annealing Temperature On Surface Morphology And Crystal Structure of TiO₂ Nanotubes”, Kongre, V. *Internatioal Scientific And Vocational Studies Congress – Science And Health*, 6-7.

