

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRANSPARAN ALTLIKLAR ÜZERİNE NANOYAPILARIN YÖNLENMİŞ
OLARAK KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

ÇİĞDEM BAKKALOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. FİGEN KAYA**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRANSPARAN ALTLIKLAR ÜZERİNE NANOYAPILARIN YÖNLENMİŞ OLARAK
KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Çiğdem Bakkaloğlu tarafından hazırlanan tez çalışması 13.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

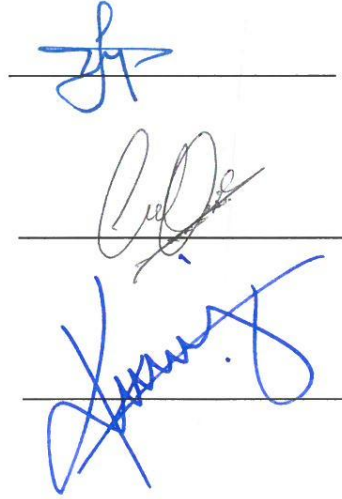
Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yılmaz KAPTAN
Kemerburgaz Üniversitesi



Bu alışma, TÜBİTAK-COST 109R007 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nn 2015-07-02-YL02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bilim adamı olma yolundaki kapıyı aralayarak bu yola ilk adımımı atmamı sağlayan ve bütün çalışmalarımnda değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve ihtiyacım olan her türlü olanağı bana sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Figen KAYA' ya şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında önerileriyle, bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren ve yalnız bırakmayan sayın Prof. Dr. Cengiz KAYA' ya, Arş. Gör. Cansu NOBERİ'ye, analizler için yardımcı olan Dr. Ali Can Zaman'a, hesaplamalar ve analiz için yardımlarından dolayı Yrd. Doç.Dr. Çiğdem ORUÇ'a, Dr.Fatih ONGUL'a, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğr. Üyesi Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve Teknisyen Hüseyin SEZER'e, Anadolu Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Öğr. Üyesi Prof. Dr. Servet TURAN'a, katkılarından dolayı Nano Malzeme Üretim ve Araştırma grubundaki tüm arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim.

İki yıl gibi uzun bir süreyi kapsayan bu çalışmada maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen hep yanımda olan aileme de çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımızın faydalı olması dileğiyle...

Ekim, 2015

Çiğdem BAKKALOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
NANOTEKNOLOJİ	4
2.1 Nanoteknolojinin Gelişimi	5
2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	6
BÖLÜM 3	
GÜNEŞ PİLLERİ	9
3.1 Tek Kristal ve Çok Kristalli Silisyum Güneş Pilleri	9
3.2 İnce Film Güneş Pilleri	10
3.3 III-V Yarı İletkenleri	10
3.4 Boya Duyarlı Güneş Pilleri	10
3.4.1 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin(DSSC) Çalışma Prensibi	12
BÖLÜM 4	
YARI İLETKENLER	14
4.1 Yarı İletkenlerin İnce Filmlerde Kullanımı	17
4.1.1 Yarı İletken İnce Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özellikleri	18
BÖLÜM 5	
TİTANYUM DİOKSİT (TiO ₂)	20

5.1 TiO ₂ 'nin Yapısı	20
5.2 TiO ₂ 'in Fotokatalitik Etkisi	23
5.3 Nano-boyutta TiO ₂ ve Sentez Yöntemleri	24
5.3.1 Sol-Jel yöntemi	26
5.3.2 Hidrotermal Yöntem	28
5.3.3 TiO ₂ Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları	30
5.4 TiO ₂ Kullanım Alanları	33
BÖLÜM 6	
ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME (EKB)	35
6.1 Süspansiyonun Geliştirilmesi	37
6.2 Kaplama Süreci	38
6.3 Kurutma ve Sinterleme	39
BÖLÜM 7	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
7.1 TiO ₂ Nanoparçacık Sentezi	41
7.2 TiO ₂ Nanotüp Sentezi	43
7.3 Kaplama	46
7.3.1 ITO Cam.....	46
7.3.2 Kolloidal Süspansiyon Hazırlama	47
BÖLÜM 8	
ANALİZ VE HESAPLAMALAR	51
8.1 Hesaplamalar	51
8.1.1 Kristal yapı tayini.....	51
8.1.2 Yarı İletken Bant Aralığı.....	54
8.1.3 Geçirgenlik	56
8.1.4 Manyetik alan.....	57
8.2 Analiz Sonuçları	58
8.2.1 TiO ₂ Nanoparçacık Analizi	58
8.2.2 TiO ₂ Nanotüp Analizi	61
8.2.2.1 Hidrotermal Sıcaklık Değişimi	61
8.2.2.2 Kullanılan NaOH Molarite Değişimi.....	63
8.2.2.3 Katı Toz (TiO ₂) Konsantrasyon Değişimi.....	66
8.2.2.4 Nanotüp Sentezinin Optimizasyon Çalışmaları.....	68
8.2.3 Kükürt Doplanmış TiO ₂ Nanotüp Analizi	74
8.2.4 Kaplama Analizleri.....	77
BÖLÜM 9	
SONUÇ	81
BÖLÜM 10	
TARTIŞMALAR	84
BÖLÜM 11	
GELECEK ÇALIŞMALAR.....	86

KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGE LİSTESİ

ml	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Derece Santigrat
μm	Mikrometre
Φ	Zeta Potansiyeli
η	Vizkozite
atm	Atmosfer
V	Volt
CH_3COOH	Asetik asit
CO_2	Karbondiyoksit
d	Atom Düzlemleri Arasındaki Uzaklık
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	İsopropil alkol
K	Kelvin
m	Metre
s	Saniye
θ	X-Işınlarının Atom Düzlemlerine Çarpma Açısı
λ	X-Işınının Dalga boyu
M	Molarite
CdTe	Kadmiyum Tellür
CuInSe_2	Bakır İndiyum Diselenid
CuInGaSe_2	Bakır İndiyum Galyum Diselenid
GaAs	Galyum Arsenid
GaAlAs	Galyum Alüminyum Arsenid
GaInAsP	Galyum İndiyum Arsenid Fosfit
InGaP	İndiyum Galyum Fosfit
InAs	İndiyum Arsenid
InSb	İndiyum Antimonid
InP	İndiyum Fosfit
ZnO	Çinko Oksit
SnO_2	Kalay Oksit
Nb_2O_5	Niobyum Pentoksit
TTIP	Titanyum Tetraizopropoksit
TiCl_4	Titanyum Tetraklorit

NaOH	Sodyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik asid
TiO ₂	Titanyum dioksit
cm ²	Santimetre kare
BaTiO	Baryum Titanyum Oksit
H ₂ O	Dihidrojen Oksit
Si	Silisyum
Ge	Germanyum
DNA	Deoksiribonükleik Asit
CdSe	Kadmiyum Selenid
CdS	Kadmiyum Sülfür
WO ₃	Tungsten Trioksit
Fe ₂ O ₃	Demir oksit

KISALTMA LİSTESİ

Ar-Ge	Araştırma geliştirme
BET	Yüzey Alan Tayini
CB	İletkenlik Bandı
CIS	CuInSe_2
CIGS	CuInGaSe_2
DNA	Deoksiribonükleik asit
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Hücresi
EDS	Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi
Eg	Bant aralığı
EKB	Elektrokinetik Biriktirme (Electrophoretic Deposition-EPD)
HUMO	Valans bandın en üst seviyesi
ITO	İndium kalay oksit
LUMO	İletkenlik Bandı alt enerji seviyesi
P25	Ticari nanoparçacık
pH	Hidrojen Kuvveti (Asit-Baz Derecesi)
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
UV	Ultraviyole Işın
UV-VIS	Ultraviyole ve görünür bölge
VB	Valans Bandı
XRD	X Işınları Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Farklı amaçlar için üretilen fotokatalitik hava temizliyeciler[20]	8
Şekil 3. 1 Organik Boya Duyarlı Nano-kristal Yapılı TiO ₂ Güneş Pilinin Yapısı[9].....	11
Şekil 3. 2 DSSC'nin çalışma prensibi [12]	13
Şekil 4. 1 Yarı iletkenlerde bant yapıları [1].....	15
Şekil 4. 2 Anataz ve Rutil TiO ₂ kristal formlarının bant aralığı [7]	16
Şekil 4. 3 Elektromanyetik spektrumda UV ve görünür bölge aralıkları [8].....	16
Şekil 5. 1 Rutil ve Anataz TiO ₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları [49].....	21
Şekil 5. 2 TiO ₂ fotokatalizör etkisinin şematik gösterimi[53]	23
Şekil 5. 3 Sol-jel yönteminin şematik gösterimi	27
Şekil 5. 4 Hidrotermal yöntemle nanotüplerin sentezi	29
Şekil 5. 5 (a) Tek katlı nano yaprağın salyangoza benzer sarmal bir biçimde kıvrılması, (b) Sıralanmış nano yaprakların soğan şeklinde birleşmesi (c) çok katmanlı nanotüplerin direkt oluşumudur.	31
Şekil 5. 6 130 °C'de hidrotermal işlem sonrası elde edilen TiO ₂ numunelere ait TEM görüntüleri; 12 saat sonra (a), 24 saat sonra (b), 24 saat sonra saf su ile yıkama (c), 24 saat sonra su ve nitrik asitle yıkama (d).....	32
Şekil 5. 7 TiO ₂ nanotüp oluşum mekanizmasında [OH ⁻] iyonunun etkisinin şematik gösterimi	32
Şekil 6. 1 TiO ₂ nanotüp için elektrokinetik biriktirme yönteminin şematik diyagramı....	36
Şekil 7. 1 Sol-jel yöntemiyle TiO ₂ nanoparçacık üretim akım şeması.....	42
Şekil 7. 2 TiO ₂ nanoparçacığın üretim aşaması; a)Saf su ve nitrik asit karışımı, b) TTIP-2 propanol karışımının yavaşça eklenmesi, c) Eklenen karışımının oranının artması, d)Ekleme işlemlerinin sonlandırılması ve son görünümü.....	42

Şekil 7. 3	Elde edilen TiO_2 nanoparçacıkların kalsine sonrası toz görüntüsü.....	43
Şekil 7. 4	Hidrotermal yöntemle TiO_2 nanotüp üretim akım şeması.....	44
Şekil 7. 5	TiO_2 nanotüplerin tiyoüre ile kükürt katkılama şeması.....	45
Şekil 7. 6	ITO kaplı cam [125]	47
Şekil 7. 7	ITO kaplamanın dalgaboyuna göre ışık geçirme ve yansıtma yüzdesi[125].....	47
Şekil 7. 8	Deneyde kullanılan a)ultrasonik karıştırma cihazı, b)titreşimli tabla cihazları	48
Şekil 7. 9	Hazırlanmış kolloidal süspansiyon.....	49
Şekil 7. 10	Kaplamanın şematik görüntüsü.....	49
Şekil 7. 11	Mıknatıslar arası uzaklık (a) 15cm iken,(b) 5cm iken yapılan EKB görüntüsü	50
Şekil 8. 1	X-ışınlarının numune üzerinde kırılarak görüntü oluşturmaları[52].....	52
Şekil 8. 2	X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı(Bragg yasası)[97].....	52
Şekil 8. 3	Yarı iletken malzeme için temel soğurma spektrumu.	54
Şekil 8. 4	TiO_2 nanotüp için geçirgenlik-dalgaboyu grafiği.....	56
Şekil 8. 5	Sol-jel yöntemiyle üretilen TiO_2 nanoparçacığın SEM görüntüsü	58
Şekil 8. 6	Sol-jel yöntemiyle üretilen TiO_2 nanoparçacıkların EDS analiz sonucu	59
Şekil 8. 7	Üretilen TiO_2 nanoparçacıkların XRD görüntüsü	59
Şekil 8. 8	TiO_2 nanoparçacıkların BET yüzey alanı $P/P_0 = 0.06-0.30$ doğrultusunda N_2 soğurma eşsıcaklık eğrisi	60
Şekil 8. 9	TiO_2 nanoparçacığın bant aralık grafiği.....	61
Şekil 8. 10	(a) 130°C , (b) 140°C ve (c) 150°C 'de hidrotermalde 24 saat işlenmiş TiO_2 nanoyapıların SEM analiz görüntüsü	62
Şekil 8. 11	Hidrotermal yöntemle 130°C 'de, 140°C 'de ve 150°C 'de üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları.....	63
Şekil 8. 12	(a-b) 15M NaOH, (c-d) 10M NaOH, (e-f) 7M NaOH çözeltilerinde 130°C 'de hidrotermalde elde edilen TiO_2 numunelerinin SEM analiz görüntüleri	64
Şekil 8. 13	Molaritesi 7M,10M ve 15M olan NaOH çözeltisinde hidrotermal methodla üretilmiş nano yapıların XRD analiz sonucu	65
Şekil 8. 14	(a) 1.6 g, (b) 1.2 g, (c) 2g TiO_2 nanoparçacık kullanılarak üretilen TiO_2 nano yapıların SEM analiz görüntüsü	67
Şekil 8. 15	Hidrotermalde kullanılan TiO_2 nanoparçacıkların miktarlarına göre elde edilen nano yapıların XRD analiz sonuçları.....	68
Şekil 8. 16	(a,b,c) 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların SEM analiz görüntüleri	69
Şekil 8. 17	10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nanotüplerin (a) tabakalı bir yapıya sahip olmasını, (b) çaplarının 10nm olduğunu gösteren TEM analiz görüntüsü	70

Şekil 8. 18 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO ₂ NP eklenerek 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nanotüplerin ve referans alınan JCPDS kartın XRD analiz sonuçları	70
Şekil 8. 19 (a) 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO ₂ NP eklenerek 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların (b)Cui ve arkadaşlarının [127] yaptıkları TiO ₂ nanotüp BET yüzey analiz grafiği	71
Şekil 8. 20 10M NaOH çözeltisine 1.6 TiO ₂ NP eklenerek 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların N ₂ soğurma eş sıcaklık eğrisi	71
Şekil 8. 21 a) 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO ₂ NP eklenerek 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapının analiz yapılan bölgesinin SEM görüntüsü,(b)Bu bölgenin EDS analiz sonucu.....	72
Şekil 8. 22 TiO ₂ nanoparçacıkların ve 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO ₂ NP eklenerek 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların UV-Vis analiz grafiği	73
Şekil 8. 23 Elde edilen TiO ₂ nanotüplerin soğurma katsayılarının foton enerjisiyle değişim grafiği.....	73
Şekil 8. 24 Üretilen kükürt katkılı TiO ₂ nanotozlar	74
Şekil 8. 25 Kükürt doplanmış TiO ₂ nano yapıların (a) x10.000 büyütmede, (b) x30.000 büyütmede, (c) x60.000 büyütmede SEM analiz görüntüleri	75
Şekil 8. 26 Kükürt doplanmış TiO ₂ nano yapıların ve doplanmamış nanotüplerin XRD analiz sonucu	75
Şekil 8. 27 (a) Doplanmamış TiO ₂ nanotüplerin,(b)Kükürt doplanmış TiO ₂ nanoyapıların BET yüzey analiz grafiği.....	76
Şekil 8. 28 Kükürt doplanmış TiO ₂ nano yapının (E _g)bant aralığı grafiği	77
Şekil 8. 29 Manyetik alan kullanılarak 3dk kaplanan ITO cam	78
Şekil 8. 30 (a) 15cm aralıkta kaplanmış ince film,(b) manyetik alansız kaplanmış ince film,(c) 15cm aralıkta kaplanmış yüksek büyümede ince film, ışık mikroskop analiz görüntüleri	78
Şekil 8. 31 (a) Manyetik alan kullanılmadan,manyetik alan kullanılarak:(b)20cm,(c)15cm ve (d) 5 cm uzaklıkta, kaplanan ince filmlerin SEM analiz görüntüsü	79
Şekil 8. 32 Kesitten TiO ₂ ince film SEM analiz görüntüsü.....	80
Şekil 8. 33 ITO cam üzerine kısmi yönlendirilmiş TiO ₂ nanotüplerin EDS analiz sonucu.	80
Şekil 9. 1 Nanotüplerin ITO altlık üzerine yerleşimi.....	83

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5. 1 TiO_2 yarı iletkene ait kristal formlar	21
Çizelge 5. 2 Hidrotermal yöntem parametrelerinin değişimi ve oluşan ürünler	25
Çizelge 5. 3 TiO_2 Nanotüp sentez yöntemlerinin karşılaştırması	29
Çizelge 7. 1 Deneysel olarak değiştirilen parametreler	46
Çizelge 8. 1 UV-Vis E_g hesaplamalarının yapıldığı ilk 10 değer.....	56
Çizelge 8. 2 Kükürt katkılı TiO_2 nano yapının kimyasal analizi	76
Çizelge 9. 1 Deneysel olarak değiştirilen parametreler ve sonuçları	82

TRANSPARAN ALTLIKLAR ÜZERİNE NANOYAPILARIN YÖNLENMİŞ OLARAK KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Çiğdem BAKKALOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Figen KAYA

Son yıllarda ülkelerin enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Güneş enerjisi de bu yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Yapılan araştırmalarda güneş enerjisinin, temiz, yaygın ve yenilenebilir enerji kaynağı arayışındaki mükemmel çözüm olduğu ortaya çıkmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik eldesi fotovoltaik güneş hücreleri yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada da, güneş hücrelerinde fotokatalitik etkiyi artırarak verimin artırılması amaçlanmıştır.

Titanyum dioksit (TiO_2) nanotüpler mükemmel optik geçirgenliği, yüksek kırılma indisi, kimyasal kararlılığı, yüksek spesifik yüzey alanı, iyon değiştirebilme yeteneği ve fotokatalitik özelliğinden dolayı ince film uygulamalarında ideal olduğu için tercih edilmiştir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında ilk olarak sol-jel yöntemiyle titanyum dioksit nanoparçacıklar üretilmiş, daha sonra hidrotermal yöntem yardımıyla çapları yaklaşık olarak 8-10nm arasında değişen TiO_2 nanotüplere dönüştürülmüştür. Üretilen bu nanotüplerden kararlı kolloidal süspansiyonlar hazırlanmıştır. Oluşturulan kararlı solüsyonun, elektrokinetik biriktirme(EKB) yöntemiyle iletken ITO kaplı cam üzerine manyetik alan yardımıyla kaplanması sağlanmıştır. Numunelerin SEM, XRD, EDS, TEM, BET ve UV-Vis analizleri yapılmıştır. ITO üzerine oluşan ince filmin nanotüplerin yönlenmesinden dolayı fiziksel, kimyasal, optiksel özelliklerinde değişme gözlenmiştir.

Güneş hücrelerinde kullanılacak olan elektrodu bu şekilde üreterek kaplamanın pürüzlülüğünün, foton/elektron çevriminin ve yüzey alanının artırılması hedeflenmiştir.

Bu şekilde TiO_2 uyarılma enerji seviyesinin düşürülmesi ve gelen ışığın daha yüksek oranda elektrik akımına çevrilmesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Güneş Pilleri, TiO_2 , Nanoparçacık, Nanotüp, Metal Oksit, Hidrotermal, Sol-jel, Elektrokinetik Biriktirme

DIRECTED NANOSTRUCTURES COATED ONTO TRANSPARENT SUBSTRATES AND DETERMINATION OF ITS PROPERTIES

Çiğdem BAKKALOĞLU

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Figen KAYA

In the recent years, interest in sustainable energy sources is increasing for resolving the energy requirements of the countries. Solar panels are also significant one of this sustainable energy sources. According to researches, It is understood that solar energy is a perfect solution in searching of clean, common and renewable energy. Electricity generation from solar energy occurred with the help of photovoltaic solar cells. In this research, increasing the efficiency of solar cells is aimed by increasing the photocatalytic effect.

Titanium dioxide (TiO_2) nanotubes are preferred for being ideal in thin film applications thanks to excellent optical transmittance, high refractive index, chemical stability, high specific surface area, ability to ion exchange and photocatalytic. In this thesis firstly, titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles were synthesized sol-gel method and then they were converted to titanium dioxide (TiO_2) nanotubes with the 8-10nm diameter with the help of hydrothermal method. Colloidal suspension are prepared with these produced nanotubes. This stable solution is provided to coat on the conductive ITO coated glass with magnetic field. Samples' SEM, XRD, EDS, TEM, BET, and UV-Vis analyses are completed. Changes are observed about physical, chemical, optical properties of thin film on ITO because of the nanotubes' orientation.

With the creating electrodes in this method which will be used in solar panels, the roughness of the coating, the photon / electron conversion and increasing the surface area are aimed. In this method, lowering the stimulation energy level of TiO_2 and the incident light to be converted to a higher rate of electric current are expected.

Keywords: Solar Cell, TiO₂ Nanoparticle, Nanotube, Metal Oxide, Hydrothermal, Sol-Gel, Electrophoretic deposition

GİRİŞ

Bu bölümde deneysel çalışmalara başlamadan önce yapılan ön çalışmalara kısaca yer verilmiş ve tezin amacı belirtilmiştir.

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle ülkelerin enerji ihtiyaçları her yıl daha da artmaktadır. Gelişmiş ülkeler, bu enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü nükleer santrallerle karşılamaya çalışırken, nükleer santrali olmayan ülkeler fosil yakıt tüketimiyle enerjilerini elde etmektedirler[1]. Fosil yakıtların enerji üretim maliyetinin fazlalaşması, kaynakların tükenme riskinin olması ve olumsuz çevresel etkilerinden dolayı yeni enerji kaynakları araştırılmaya başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak tanımlanan güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, biyoenerji, hidrojen, dalga ve rüzgar enerjisi üzerine gelişmiş ülkeler çok ciddi AR-GE çalışmaları yapmaktadır[2]. Gelişmekte olan Türkiye de güneş enerjisi üzerine çalışmalara devam etmektedir. Güneş pillerinin üretiminde ilk olarak silisyum tabanlı güneş pilleri tercih edilmiştir. Daha sonra boya duyarlı organik güneş pili teknolojisi başlamış ve silisyum tabanlı güneş pillerini geride bırakmıştır[3]. Organik tabanlı güneş pilleri, geniş yüzeylere kaplanabilmeleri, düşük üretim maliyeti ve mekanik esnekliğe sahip olmalarının yanında her geçen gün artan verimliliklerinden dolayı bugün dünyada en fazla çalışılan konuların başındadır[4]. Boya duyarlı güneş pilleri(DSSC), iletken iki cam elektrot arasında bulunan organik solvent içerisinde yüksek konsantrasyondaki iyodür/triiodür redoks çiftinden oluşur. İki cam elektrottan biri rutheniyum polipiridil boya emdirilmiş yüksek yüzey alanlı titanyum dioksit(TiO_2) ile kaplanmıştır. Diğer iletken cam elektrot ise platin tabakası ile kaplıdır[5]. Elektrota kaplanan TiO_2 'nin

yüksek yüzey pürüzlülüğü, malzemenin morfolojisine ve kaplama sırasındaki yüzey oluşumuna bağlıdır[8,9]. Yüzey pürüzlülüğünün artırılması, camdan geçen ışığın daha yüksek bir miktarının, boya ile duyarlaştırılmış güneş hücresi içerisindeki titanya nanoparçacıklar üzerine saçılabilceği teorisine dayanmaktadır. Boya duyarlı güneş pilleri şeffaf olmaları, maliyeti ucuz malzemelerden yapılması nedeniyle pencere camı olarak kullanılabilmektedir. Bina yüzeylerine kaplanabilmeleri bu teknolojinin önemini vurgulamaktadır[6,7].

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, TiO_2 nanotüplerin hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmesi ve ITO cam üzerine elektrokinetik biriktirme yöntemi ile kaplanarak optiksel, yapısal özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Toz halinde elde edilen nanotüplerin ve kaplamaların yüzey alanı ve geçirgenliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-Vis ve BET analizi uygulanmıştır. Numunenin kristal faz yapısı için XRD, tane boyutları ve şekillerinin belirlenebilmesi için HR-TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Kaplanan ITO cam ince filmlerinin SEM analizleri görüntülenmiş, EDS analizleri yapılarak bileşimin oranları saptanmıştır. Literatürden de yararlanarak sentezlenen nanotüplerin dönüşüm mekanizmaları anlaşılmaya çalışılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Son zamanlarda güneş pillerinde verimliliği artırmak için farklı çalışmalar yapılmaktadır. Si ve Ge tabanlı güneş pillerinin üretimi zor ve maliyetli olduğundan yapılan araştırmalar alternatif güneş pilleri “Boya Duyarlı Güneş Pilleri” üzerinde yoğunlaşmıştır. Boya duyarlı güneş pilleri yapı olarak iki elektrottan oluşmaktadır. Bu elektrotlardan biri yüksek poroziteli ince film ile kaplanmış olarak kullanılmaktadır. Kaplanan malzemenin yarı iletken, fotokatalitik ve elektronik özelliklerinin iyi olması gerekmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında yarı iletken metal oksit olan ve çok iyi fotokataliz özellik gösteren TiO_2 nanoparçacıkların üretilmesi ve nanotüpe dönüştürülmesi, ITO (indium- tin -oxide) cam üzerine elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplanması ve kaplama sırasında manyetik alan yardımıyla yönlendirilmesi planlanmıştır. Böylelikle elektrotların foton/elektron çevrim verimini artırmak, titanya nanotüplerden oluşan fotosensitif anodun, efektif yüzey alanını artırmak amaçlanmıştır. Bunun yanında

kükürtle katkılandırılmış TiO_2 nanotüpler kullanılarak yasak enerji bant aralığı değeri aşığıya çekilebilmesi sonucunda TiO_2 nanotüplerin uyarılabilmesi için gereken enerji miktarını azaltılarak, boşluk- elektron çifti oluşum verimi artırılmaya çalışılacaktır. TiO_2 nanotüplerin uyarılma enerji seviyesinin düşürölmesi sonucunda gelen ışığın daha yüksek oranda elektrik akımına çevrilmesi beklenmektedir. Elde edilen numuneler SEM, XRD, EDS, TEM, BET, UV-Vis cihazlarında analiz edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu yüksek lisans tez çalışmasında boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak üzere TiO_2 nanotüplerle kaplanmış elektrotlara yer verilmiştir. Elektrotlar için kaplama malzemesinin hangi dalgaboyu aralığında çalıştığı, güneş ışınlarını ne kadar absorbe ettiğı önemli parametrelerdendir. Ayrıca üretilen malzemenin yüzey alanının geniş olması ve elektron hareketliliğini kesintisiz bir şekilde sağlaması güneş pillerinin verimini oldukça artırır. Bu sebeplerden dolayı organik güneş pillerinde kullanılacak olan malzemelerin (elektrotlar gibi) yüzey alanı yüksek, fotokatalitik özelliğı iyi, bant aralığı düşük, elektron hareketi serbest olmalıdır[10]. Dolayısıyla bu çalışmada TiO_2 nanotüplerin ITO cam üzerine yönlendirilerek kaplanması öngörölmüştür.

Bu çalışmada TiO_2 nanotüpler, nanoparçacıklardan daha geniş yüzey alanına sahip oldukları için tercih edilmiştir. Nanotüplerin yönlendirilmesi elektron hareketinin daha serbest ve yüzey pürüzlölüğünün daha yüksek olmasından dolayıdır. Böylelikle güneş ışınlarının, enerjiye dönüşüm oranının arttırılması planlanır.

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ

“Nano” kelimesi, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometre(1 nm) ise, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. Diğer bir deyişle, bir nanometre içine yanyana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Nanobilim ise nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan bu yeni davranışlar kuantum kuramı yardımı ile anlamamızı sağlar. Nanoteknoloji; yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi, ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve bu özellikleri yeni işlevlerde kullanmayı amaçlar. Bu şekilde sentezlenen yapılar çok aktif olabilir ve önemli kimyasal süreçlere aracılık ederler, olağanüstü elektronik veya manyetik özellikler sergilerler. Başka bir deyişle nanoteknoloji nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, montajı, üretimi, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil eder. Nanoteknoloji bilimi ayrıca moleküler boyutta sistemler üreterek daha büyük sistemleri kontrol etmek (Bottom-Up Yaklaşımı) ya da, moleküler boyutta çalışan çok yüksek oranda küçültülmüş makineler oluşturma bilimi (Top-Down Yaklaşımı) olarak ifade edilir[11].

Nanoteknoloji bilimi, fen bilimleri dallarıyla, elektronik, endüstri, mekanik, uzay, bilgisayar, inşaat, malzeme gibi birçok mühendislik dallarını birleştiren, tüm disiplinleri kendi alanlarında moleküler düzeyde düşünmeye, tanıyıp anlamaya, tasarlamaya ve bunları ürüne dönüştürmeye yönlendiren disiplinler arası bir bilim dalıdır.

Nanoteknoloji, bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim duymaktadır[12].

Nanoteknolojinin hedefi işbirliği gerektiren, birçok araştırmayı içine alan geniş bir kapsama alanı oluşturmaktadır. Nanoteknolojinin malzeme üretiminden başlayarak, elektronik, manyetik, optik, mekanik ve biyomedikal amaçlı işlemler gibi birçok disiplini de kapsayan geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Günümüzde mühendislikte kullanılan malzemelerin birçok özelliği mikrometre boyuttaki iç yapılarından (tane, kristal) kaynaklanmaktadır. Nano-boyuttaki malzemeler ise üstün özelliklerini, mikrometreden 10 ile birkaç yüz kat daha küçük boyuttaki yapılara borçludurlar. Son zamanlarda bu alanda yapılan çalışmalar, nano-boyutlu malzeme, aygıt ve sistemlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır[13]. Nanoteknoloji çok yaygın kullanılmasına rağmen bazı dezavantajları vardır[15]. Bunlar;atomik boyutta yapışma, sürtünme ve aşınma, termal titreşimler, cihazın rijitliği, kontrol mekanizmaları ve kuantum etkisidir.

2.1 Nanoteknolojinin Gelişimi

Nanoteknolojinin ilk olarak ortaya atılması 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın Kaliforniya'da malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırılabilir. Richard Feynman, "There is Plenty of Room at the Bottom" adlı konuşmasında her şeyi küçük bir ölçekte yönlendirme ve denetleme düşüncesini dile getirmiştir. Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nanometre büyüklüğünün ölçülebileceğini ve bunun yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. "2000'li yıllarda insanlar geriye dönüp baktıklarında neden 1960'lara kadar bu konu ile ilgili ciddi çalışmaların başlamadığını merak edecekler" diyen Feynman'ın başlattığı akım, günümüze kadar inanılmaz bir hız ve bilgi birikimi ile gelmiştir[16].

Nanoteknolojinin başlangıcı olarak kabul edilen bu konuşmada nano-boyutlarda uğraşların olabilmesi için, öncelikle nano ölçekte ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Feynman'ın ön gördüğü düşünceler ışığında 1980'li yılların başında nano yapıların bazı fiziksel büyüklüklerini ölçmek ve nano ölçekte üretim yapmak amacıyla bazı optik

cihazlar ve buna uygun yöntemler üzerinde çalışmalara başlanmıştır. Yapılan çalışmaların neticesinde önemli gelişme karbon nanotüplerin bulunması olmuştur [14].

Tokyo Üniversitesinde 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan nanoteknoloji, mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan bir teknoloji olarak değerlendirilmiştir. 1980' lerde geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile nano-boyutta ölçüm ve modelleme yapılması mümkün hale gelmiştir. 90'lı yıllarda, atomik kuvvet mikroskobunun geliştirilmesi, 1991'de Sumio Iijima tarafından karbon nanotüplerin bulunması ve kuantum mekaniğinin klasik ve modern sınırları arasındaki farkı anlamadaki gelişmeler nanoteknolojinin gelişimi için ciddi kazanımlar meydana getirmiştir [15]. Nanobilimin ve nanoteknolojinin gelişmesinde en önemli etmen; nano ölçekte ölçme ve inceleme yapabilen mikroskoplar ve bu boyutlarda işlemler yapabilmek için oluşturulan yöntemlerdir. Bu yöntemler saçılma yöntemleri, mikroskoplar ise taramalı elektron mikroskobu(SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı tünelleme mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve yakın alan taramalı optik mikroskobudur[16].

2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Sağlıktan kıyafete, ulaşım araçlarından uzay ve havacılık sektörüne günlük hayatta kullandığımız bütün eşyalarda, hayatımıza pratiklik kazandıran her şeyde malzeme biliminin ve nanoteknolojinin büyük bir önemi vardır. Uygulama alanları kısaca şu şekilde gösterilebilir:

- Malzeme ve İmalat; nano-boyuttaki malzemelerin daha hafif, daha sağlam programlanabilir malzemeler olması, daha az malzeme kullanımı, üretim proseslerinde daha az enerji gereksinimi, artık malzeme üretmemesi gibi avantajlar nano malzeme imalatında önemli hususlardır. Üretilen malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan itibaren inşa edilmesi, konvansiyonel metodlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Nano-boyuttaki bu malzemeler, daha düşük kusur düzeyleri ve eşsiz dayanıklılık güçleri ile hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirecektir. Alışılmamış ve benzersiz

özellikleri ile nanotüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine imkan sağlayacaktır [17].

- Havacılık ve Uzay Çalışmaları; havacılık ve uzay araçlarının imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı, maliyetlerin yüksekliğinde çok önemli bir yer tutar. Nanoteknoloji bu noktada malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması ile maliyetlerin düşürülmesini sağlayabilir. Bunun dışında çekme direnci çelikten kat kat yüksek nanotüpler sayesinde dünya yüzeyinden atmosfere kadar yükselebilecek yapılar inşa edilmesi potansiyel uygulama alanları içerisinde yer alabilir. Bu şekilde uzay araştırma maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getiren fırlatma maliyetleri düşürülebilir. Nanoteknoloji ürünü malzemeler ve aygıtların kullanılması havacılık ve uzay araştırmalarındaki zorluklara da çözüm getirecektir. Muhtemel uygulamalar; az enerji gerektiren yüksek verimli bilgisayarların yapımında, makro ölçekteki uzay araçlarında kullanılabilecek nano ölçekte aletlerde, nano yapıları algılayıcılar ve nanoelektronik ile desteklenen uçuş sistemlerinde ve ısıya dayanıklı nano yapıları kaplama malzemelerinde kullanılır[18].

- Nanoelektronik ve Bilgisayar Teknolojisi; nano-boyutta üretilen elektronik devre elemanlarının bilgisayar mimari tasarımında yeni gelişmeler göstermesi beklenmektedir. Elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesi ile şuan kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri bir kaç kat artacaktır. Nanoteknoloji alanlarından biri olarak önerilen kuantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları olan pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek olası olacaktır. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için geliştirilen sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanlarında ciddi ilerlemeler kaydedilecektir. Bu alandaki gelişmeler bilişim teknolojilerinin gelişmesini de sağlamış olacaktır. Nanoteller kullanılarak nano ölçekte “ve” “veya” gibi mantık devreleri için tasarım örnekleri yapılmıştır [18].

- Çevre ve Enerji; enerjinin verimli kullanılmasında, depolanmasında ve üretilmesinde nanoteknolojinin önemli etkileri vardır. Enerjinin üretilmesinde nanoteknoloji, boya duyarlı güneş pillerinde nano malzeme kaplanmış elektrotlar olarak kullanılmaktadır[21]. Çevresel olaraksa yaşamsal bir ihtiyaç haline gelecek olan temiz su ve hava elde edilmesinde de nano filtreler kullanılabilmektedir. Ayrıca nano

malzemelerin ve nano kompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini geliştirme potansiyeli bulunmaktadır. Nano kompozitlerin yaygın olarak kullanılması ile daha yüksek verimliliğe sahip motorların ve dolayısı ile daha temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin kurulması olası olacaktır[16].



Şekil 2. 1 Farklı amaçlar için üretilen fotokatalitik hava temizleyiciler[20]

- Biyoteknoloji ve Tarım; nano malzemeler biyolojik yapıtaşlarının, suni malzemelerin ve aygıtların içine yerleştirilmesi ile biyolojik işlev ve istenen başka özelliklere sahip malzemeler üretilebilmektedir. Ayrıca nanoteknolojinin tarımda da kullanım alanları vardır. Bitkileri böceklerle karşı korumak için moleküler seviyede kimyasalların geliştirilmesi, hayvanlar ve bitkilerin genleri için ilaçların, DNA testleri için nano ölçekte kontrol yöntemlerinin geliştirilmesi mümkün olabilmektedir[15].

- Savunma Sanayi; nanoteknolojinin savunma sanayisinde önemli bir yeri vardır. Özellikle askeri uygulamalar konusunda birçok alanda potansiyel vaatmektedir. Nanoelektronik yardımı ile haberleşme ve karmaşık eğitim sistemleri yapılabilir. Günümüzde robot sistemlerinin etkin kullanılması ile daha az insan gücü kullanımı sağlanabilmektedir. Üretilen nano ve mikro mekanik aygıtların birleştirilmesi ile nükleer savunma sistemleri kontrol edilebilmektedir. Nanoteknolojik tekstil malzemeleri ile akıllı giyecekler yapılabilir. Bunlar; geliştirilmiş elektronik savaş kapasitesi, daha iyi silah sistemleri, geliştirilmiş kamuflaj ve akıllı sistemler gibi bir çok AR-GE çalışmasının gerçekleştirildiği alanlardır[19].

BÖLÜM 3

GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri fotovoltaik etkinin ortaya çıkmasından sonra geliştirilmiştir. İlk defa fotovoltaik olay 1839'da Becquerél, elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiş ve bunu rapor etmiştir[22]. Fotovoltaik olay 1877'de Adams ve Day tarafından daha detaylı tanımlanmıştır. Adams ve Day, selenyum elektrodu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj gözlemlemişlerdir[23]. İlk fotovoltaik piller, metal ve yarı iletken ara yüzeyinden meydana gelmekteydi. Fakat bunların verimleri çok düşüktü. Daha sonra bu fotovoltaik piller geliştirilerek metal ve yarı iletken ara yüzeylerinin daha iyi verim verdiği gözlemlendi. İlk olarak 1941'de Ohl tarafından p-n eklemine sahip silika kullanılan piller rapor edildi [24]. 1954'te Chapin tarafından bugünkü silisyum güneş pillerinin öncüsü pil üretildi [25]. Bu pilden %6 verim elde edilmiş ve o dönemde oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Güneş pilleri o dönemde, hemen uzay araçlarında kullanım alanı bulmuştur. Uzay çalışmalarında kullanımı güneş pili teknolojisinin çok hızlı gelişmesini sağlamıştır. 1960'ların başlarında verimleri %15'i bulmuştur.

3.1 Tek Kristal ve Çok Kristalli Silisyum Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pili teknolojisi, kristal silisyum güneş pilleri için kullanılmaktadır. Si yarı iletken endüstrisi tarafından büyük miktarlarda üretilmektedir. Kristal Si güneş pili üretimi ileri düzeyde yarı iletken teknolojisinin ürünüdür. Bu güneş pillerinin verimi %14 ile %16 arasında olup, pahalı bir teknolojidir. Si güneş pili üretiminin maliyeti, modül üretiminin %50'sine eşdeğerdir[26]. Si yüksek saflıkta eldesi Si güneş pili

teknolojisi için önemli bir sorundur. Üretim maliyetlerinin azaltılması sadece üretim hacmini arttırmakla mümkün olacaktır.

3.2 İnce Film Güneş Pilleri

İkinci nesil güneş pilleri olarak, amorf silisyum (a-Si), Kadmiyum Tellür (CdTe), Bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) ve ince film kristal silisyum gibi ince film güneş pilleri ifade edilmektedir. Güneş pillerinde ince film üretimine başlanmasındaki en büyük sebep, daha düşük üretim maliyetleriydi. Silisyum panelleri 100 cm² alana sahip bağımsız güneş gözelerinden meydana gelirken, ince film güneş pilleri ise çok daha geniş alanlarda üretilebilmekte, bu da büyük ölçekli üretimler için maliyeti düşüren bir faktördür. Bunun yanında direk bant aralıklı yarı iletken malzemelerde olduğu gibi, ince film yarı iletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptirler[27]. Dolayısıyla 1µm kalınlığında bir yarı iletken filmi yeterli olmaktadır. Silisyum güneş pillerinde ise bunun 100– 1000 katı daha kalın bir filme ihtiyaç vardır. Bu açıdan, pahalı yarı iletken malzeme kullanımı azaltılmış olmaktadır.

3.3 III-V Yarı İletkenleri

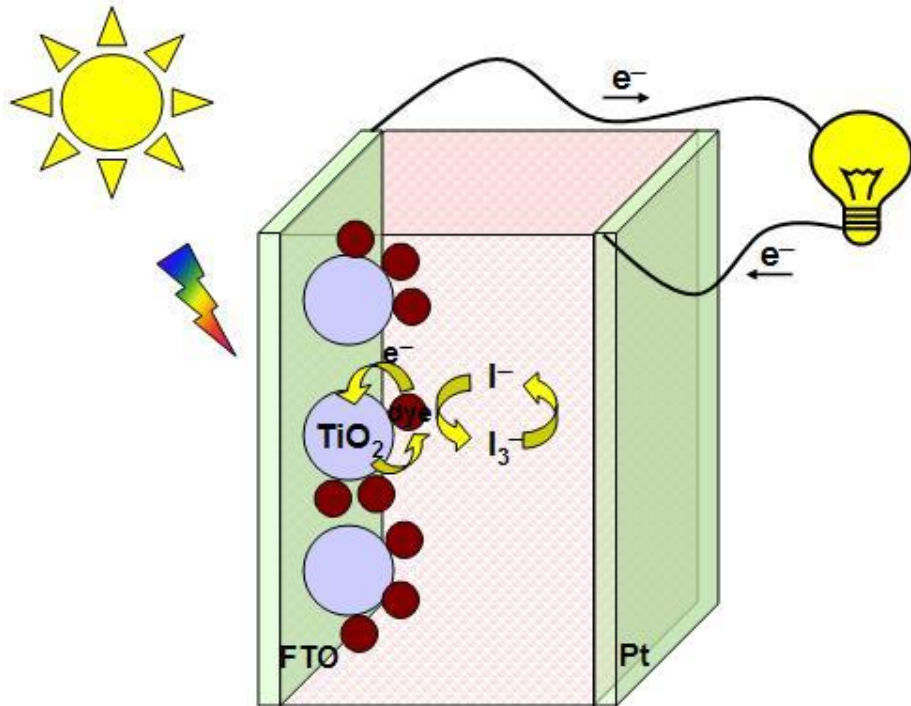
Optimuma yakın bant aralığına sahip GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb ve InP gibi yarı iletkenler güneş pilleri için ilginç malzemelerdir. Güneş pillerinin verimi %30 olmasına rağmen bu yarı iletken malzemeler aşırı derecede pahalıdır ve performansın maliyetten daha önemli olduğu uzay çalışmaları gibi çok özel amaçlarla kullanılmaktadır[27].

3.4 Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Silisyum güneş pilleri, geri yük transferini önlemek amacıyla çok saf malzemeden üretilmeleri gerekmektedir. Bu yüzden maliyetler oldukça yükselmektedir. Yüksek maliyetinden dolayı bu tür güneş pilleri geniş uygulama alanı bulamamaktadır. Bu nedenle acil olarak daha ucuz malzemelerden ve kolay yolla üretilebilecek fotovoltaik sistemlere ve malzemelere ihtiyaç vardır. Becquerel'in 1839'da fotovoltaik etkiyi keşfettiği deneyde kullandığı sistem aslında en eski fotovoltaik güneş pildir. Bu pillerde fotoaktif tabaka olarak yarı iletken-elektrolit eklemi kullanılmaktadır. 1960'ların sonlarında yarı iletken-elektrolit eklemler için uygun bant aralığına sahip yarı

iletkenlerin kararlı olmadığı ve korozyona uğradığı yayınlanmıştır. Bundan dolayı bu tür güneş pilleri ile ilgili çalışmalar geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler ile sınırlı kalmıştır. 1991 yılında İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsünden Prof.Dr. Michael Grätzel, nano-kristal yapıları TiO_2 filmini rutenyum bipiridil kompleksi boyalar ile duyarlaştırarak oluşturduğu fotoelektrokimyasal pil sistemi ile %10 verim elde etmiştir [28].

Boya duyarlı güneş pilleri, iletken cam yüzeyine kaplanmış nano-kristal yapının (genelde TiO_2) organik boya ile duyarlaştırılması ile oluşturulan yarı iletken film (çalışma elektrodu), platin kaplı iletken cam (sayıcı elektrot) ve çalışma elektrotu ile sayıcı elektrotu birbirine bağlayan ve TiO_2 tabakasının gözeneklerini dolduran boşluk iletken malzemeden meydana gelmektedir. Sıvı elektrolitli pillerde, boşluk iletken malzeme, organik çözgen içerisinde (genelde nitriller) iyodür / triiyodür ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$) redoks çiftinden meydana gelmektedir. Uçuculuğu yüksek çözgenli elektrolitlerde iyi bir yalıtım gerekmektedir. Şekil 3.1’de organik boya duyarlı güneş pilinin çalışma şeması verilmiştir. TiO_2 ’e alternatif olarak, ZnO ve SnO_2 yarı iletkenleri de sıklıkla kullanılmaktadır. Hangi yarı iletkenin kullanılacağı kullanılan boya ile de doğrudan ilişkilidir. Ancak, verim açısından şu ana kadar en iyi sonucu TiO_2 vermiştir[30,31].

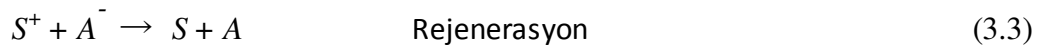
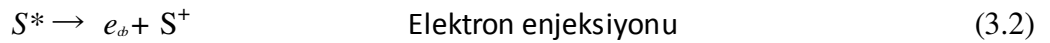
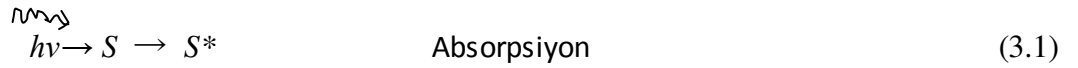


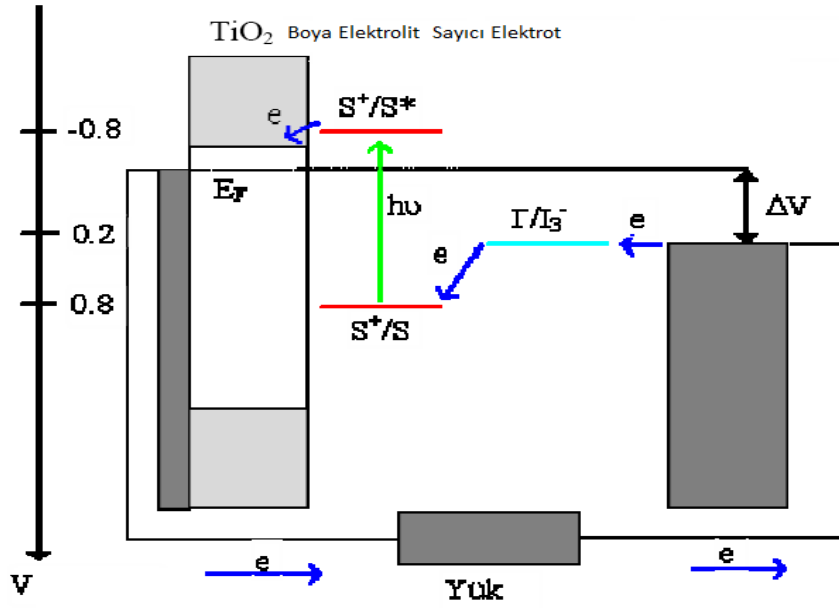
Şekil 3. 1 Organik Boya Duyarlı Nano-kristal Yapılı TiO_2 Güneş Pilinin Yapısı[29]

3.4.1 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin(DSSC) Çalışma Prensibi

Şekil 3.2’de organik boya duyarlı güneş pili içerisinde meydana gelen elektron transfer sürecini göstermektedir. Boya duyarlı güneş pilini meydana getiren malzemelerin indirgenme (LUMO) ve yükseltgenme (HOMO) enerji seviyeleri, elektron göçünün istenilen yönde ve istemli olarak gerçekleşmesine uygun olacak şekilde seçilmektedir.

Organik boya duyarlı güneş pilinin çalışmaya başlaması, ışığın nano-boyutta titanyum dioksit üzerine adsorblanmış olan boya molekülleri tarafından soğurulması ile olmaktadır. Boya, ışığı soğurunca uyarılmış hale geçmektedir. Uyarılmış olan boya molekülü bir elektronunu titanyum dioksidin iletkenlik bandına (CB) geçirmektedir. Bu enjekte edilen elektronlar, TiO_2 filmindeki nano-boyutta yapılı ağ boyunca ilerleyerek saydam elektroda ulaşmakta, buradan da dış devreye geçmektedirler. Bir elektronunu TiO_2 ’in iletkenlik bandına aktarmasıyla oluşan boya katyonları redoks çifti içeren elektrolit tarafından nötral hale indirgenmektedir. Yükseltgenen elektrolitte dış devre üzerinden platinlenmiş elektroda gelen elektron tarafından indirgenmektedir. Bu şekilde organik boya duyarlı güneş pilinin çalışması sırasında net yük her zaman sıfırdır ve kimyasal olarak bir değişme meydana gelmemektedir. Meydana gelen bu redoks reaksiyonlarını aşağıdaki gibi eşitlikler ile gösterebiliriz.





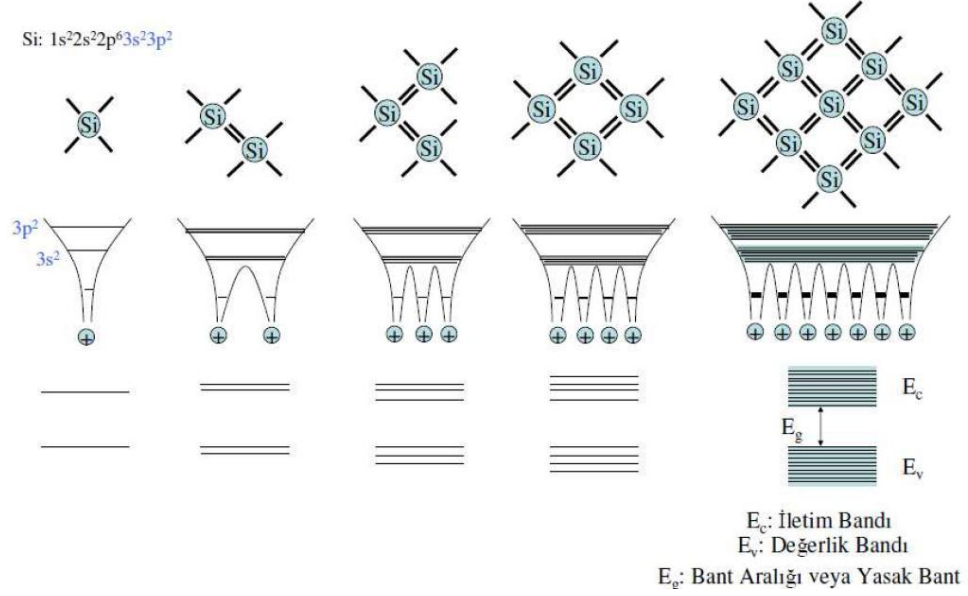
Şekil 3. 2 DSSC'nin çalışma prensibi [32]

Organik boya duyarlı güneş pilinden elde edilebilecek maksimum foto-voltaj, TiO_2 'in ışınım altındaki fermi düzeyi ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki Gibbs Serbest Enerji farkı ile belirlenmektedir[33].

YARI İLETKENLER

Yarı iletken malzemeler elektrik iletimi bakımından iletkenlerle yalıtkanlar arasında kalan malzemelerdir. Normal şartlar altında yalıtkan olan bu malzemeler ısı, ışık, manyetik etki, veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında, değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Dışarıdan uygulanan bu etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında tekrar yalıtkan hale gelirler. Yarı iletkenlerin bu özelliği elektronik alanda yoğun olarak kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca bu malzemeleri diğerlerinden ayıran en önemli özellik, elektron ve boşluk(hole) gibi serbest taşıyıcılarının çok rahat bir şekilde hareket edebileceği geniş bantlara ve farklı yasak enerji aralıklarına (E_g) sahip olmalarıdır. Yarı iletken malzemeler değerlik ve iletim bandından oluşmak üzere sürekli bant yapılarına sahiptirler. Yarı iletken malzemelerdeki bu sürekli bant yapılarının oluşması kısaca şu şekilde açıklanmıştır. Herhangi bir atoma baktığımız zaman bir çekirdek ve etrafındaki yörüngelerde elektronlar bulunmaktadır. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi bir Si atomunun yanına başka bir Si geldiğinde 3s ve 3p yörünge enerjileri ikiye bölünür ve diğer alt yörüngelerin (2s ve 2p) tersine bu yörüngeler her iki atoma aittir. Si atomlarının sayısı artınca 3s ve 3p yörünge enerjileri atom sayısı kadar bölünmeye uğrar ve bu yörünge enerjileri bütün atomlara aittir. Bir araya gelen atom sayısı arttıkça s ve p yörüngeleri Avagadro sayısı kadar yarılmalara uğrar ve artık kesikli enerji seviyelerinden oluşan sürekli bir enerji aralığı (bant) oluşur. Bu s ve p bölgeleri yarılmasıyla oluşan enerji bantları arasında kalan bölge yasak enerji aralığıdır. Değerlik bandı mutlak sıcaklığında tamamen doludur ve iletkenlik bandı ile arasındaki enerji farkı maksimum 4 eV kadardır[34]. Bu nedenle oda sıcaklığında bu malzemeler yalıtkan haldedir. Yarı iletkenler ışık, ısıtma veya

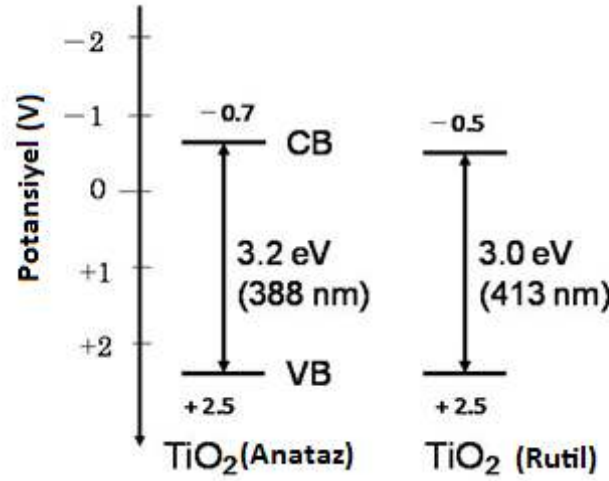
elektrik akımına maruz bırakılarak, değerlik bandındaki elektronlar kolaylıkla iletim bandını uyarabilirler.



Şekil 4. 1 Yarı iletkenlerde bant yapıları [34]

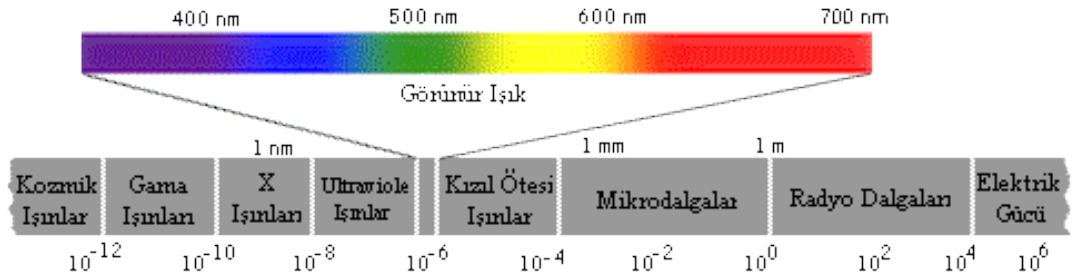
Yarı iletkenler kendi aralarında yasak enerji bant aralıkları ve değerlik bantlarıyla karakterize edilirler.

Oksit yarı iletkenler, bant aralığı uyarılması durumunda fotokorozyona karşı sahip oldukları kararlılık sebebi ile elektrokimyada tercih edilmektedirler[35]. Organik boya esaslı güneş pillerinde, görünür bölgede saydamlık sağlamak için geniş bant aralıklı ($E_g \approx 3\text{eV}$) oksit yarı iletkenler kullanımı gereklidir. TiO_2 dışında organik boya esaslı nano-kristal güneş pillerinde kullanılan bazı yarı iletkenler, ZnO , SnO_2 , CdS , CdSe , WO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 'dir[36]. Ancak TiO_2 bu alanda kullanılan en gözde yarı iletken olmaya devam etmektedir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi TiO_2 'in kristal formlarından olan Anataz fazın bant aralığı 3.2 eV iken Rutil formunun 3.0 eV'dur[35]. Anataz fazın bant aralığı ışık spektroskopisinde dalgaboyu 380nm civarındadır (Şekil 4.3). Bu aralık görünür bölge de ışığın absorblanmasını düşürür.



Şekil 4. 2 Anataz ve Rutil TiO_2 kristal formlarının bant aralığı [40]

Anataz formundaki TiO_2 bant aralığı çok düşük olmadığından dolayı UV bölgede absorblama yapmaktadır. Bu da güneş pillerinin verimini düşürmektedir. Bant aralığını düşürerek güneş pillerinin görünür bölgede çalışması sağlanır. Bant aralığını azaltmak için TiO_2 nanotüplere doplama(katkılandırma) yapılır. Doplama çalışmaları metal iyonlarla (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) ve metal olmayan iyonlarla(N, S, C, B, P, I, F) yapılmaktadır[37-39].



Şekil 4. 3 Elektromanyetik spektrumda UV ve görünür bölge aralıkları [41]

Yarı iletkenler, başka bir faz ile temas ettiği zaman(doplandığı zaman), yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve/veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuç olarak, bantlar yukarı yüzeye doğru (n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) yüzeye yaklaşabilmektedirler. Mesela TiO_2 yüzeyinde doğal olarak, oksijen atomlarının

uzaklaşması ile oluşan oksijen boşlukları nedeni ile beş koordinasyona sahip Ti_3^+ bölgeleri oluşur. Bu bölgeler güçlü elektron tuzakları görevi görerek, yarı iletkenin yüzey bölgelerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Bu etkiyi dengeleyebilmek için yarı iletken içerisinde pozitif yüklü tabakalar oluşturularak, elektriksel potansiyelinde kaymanın, dolayısıyla bağlayıcı bağların yukarı kaymasının gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bu olayın sonucunda, e_{IB} ile h_{DB}^+ 'nin bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Metal veya metal olmayan iyon ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında e_{IB} ile h_{DB}^+ 'nin yeniden birleşmesini azaltan, arayüz yük transferinin yani, elektron tutulma hızının artırılmasını sağlar. Diğer bir deyişle bu, yarı iletkenin kristal örgüsü içerisindeki kusurlu bölümlerin azaltılmasına yardımcı olan bir yöntemdir. Sonuç olarak, elektron tutulmasının giderek arttığı bu bölgeler de, ilave edilen iyonun da etkisi ile elektronların iletkenlik bandında kalma süreleri uzar ve fotokatalitik aktiviteleri artar. Uygun derişimlerde iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından bir tanesi, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır.

4.1 Yarı İletkenlerin İnce Filmlerde Kullanımı

Farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin, bir taban üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulması ince film olarak tanımlanır ve kalınlıkları tipik olarak 10 μm civarında olan yarı iletken malzemelerdir[42].

Endüstri için yeni malzemelerin sentezi ve kaplamanın önemi, ince film işleme teknolojisinde büyük ve önemli bir artışa neden olmuştur. Son yıllarda bu gelişmeler, mikro elektronik, optik ve nanoteknolojideki bilimsel ve teknolojik patlamalarla büyük bir alanda ilerlemektedir. Kalınlığı 1 ile 10 μm arasında değişen kalınlıklardaki filmler için yapı ve işlem teknolojisi çok sayıdaki üretim alanı için önemlidir. İnce filmin üretim alanları, ısıya dayanıklı malzeme kaplama işlemleri ve korumalı giysiler, malzemelerin ömür süresinin artırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması,

güneş pilleri, optik ve elektronik devreler, bilgisayarlardaki hafıza bölümleri gibi alanlardır[43].

Günümüzde nanometre boyutunda, özellikle ince film formatında, yarı iletken yapıda malzeme üretimi kayda değer bir ilgi alanına sahiptir. Süper kapasitörler, güneş pilleri, fotovoltaiik araçlar ve elektrokromik pencerelerde kullanılan materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabilirliği, yarı iletken ince film ve nanoteknolojisi içeren çalışmalara olan ilgiyi artıran nedenlerden biridir. İnce film üretiminde kullanılan nano-kristal yarı iletken malzemeler, bu malzemelerle yapılan araçların karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân verir.

Yarı iletkenin nano-kristal büyüklüğü, yarı iletkenin bant yapısını etkilediği için yarı iletkeni oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması, bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olur[44]. Nanometre boyutundaki yarı iletken malzemelerin özelliklerinden biride, yarı iletkenin sahip olduğu değerlik bandının(Eg) değerinin artarken, yarı iletkenin nano-kristal yapı çapının azalmasıdır[45].

4.1.1 Yarı İletken İnce Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özellikleri

Yarı iletken malzemelerin elektriksel iletim özellikleri, kimyasal özelliklerindeki küçük değişimlere ve kristal (kristalografik) kusurlarına karşı oldukça hassastırlar. Farklı malzemelerde kullanılan yarı iletken ince filmler, büyük oranda ortak elektriksel özelliklere (örneğin; öz direnç, hareketlilik, ömür süresi vs.) sahip olup, genelde kimyasal ve yapısal olarak kusursuzdurlar.

Metal oksit nano yapıyla kaplanmış ince filmler, bulk metal oksit yapılarla karşılaştırıldığında elektrik taşıyıcıları alışılmadık transfer özellikleri sergilerler. Bu iletkenlik değişimiyle nano-boyuttaki metal oksit kaplamalar ilgi odağı haline gelmiş ve güneş pillerinde kullanılmaya başlanmıştır. TiO_2 nanotüpün katı (bulk) TiO_2 ile kıyaslandığında öz direncin çok daha küçük bir değere sahip olması beklenir. TiO_2 nanotüp kaplamalarda iletkenliği artıran faktörler[46];

- Oldukça ince nanotüp duvar kalınlığı
- Yüksek kıvrımlı nanotüp şekli (Son derece kavisli)
- Tüpler ve elektrotlar arasında çok küçük temas yüzeyidir.

Yarı iletken malzemelerin optiksel özellikleri fotokatalitik özelliği etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bir yarı iletken malzeme üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir[47]. Optiksel özelliklerin değişimi bu optiksel olaylardan kaynaklanmaktadır. Yarı iletken bir numuneden yayınlanan bir karakteristik ışının dalga boyu bu malzemeye özgü bir özellik olduğu gibi, soğurma sınırının dalga boyu da soğurucu numunenin bir karakteristiğidir. Yarı iletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik soğurma yöntemi kullanılır. Yarı iletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür[48]. TiO_2 'in sahip olduğu bant aralığı elektromanyetik spektrumda UV bölgesine denk gelmektedir. Güneş ışınlarının %5'i UV ışınları, %45 ise görünür bölge ışınlarını içermektedir. TiO_2 nanoparçacık veya nanotüp yapılarında daha fazla foton absorbe etmesi için yani görünür bölgede fotokatalitik etki göstermesi için bant aralığının küçültülmesi gerekir. Bu olay üretilen nano malzemenin boyutlarının değiştirilmesiyle veya malzemenin doplanmasıyla gerçekleştirilebilir.

TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂)

TiO₂ kristal yapısı, özellikleri ve kullanıldığı alanlar, nanoparçacık ve nanotüp üretim yöntemlerinden ve oluşum mekanizmalarından bu bölümde bahsedilmektedir.

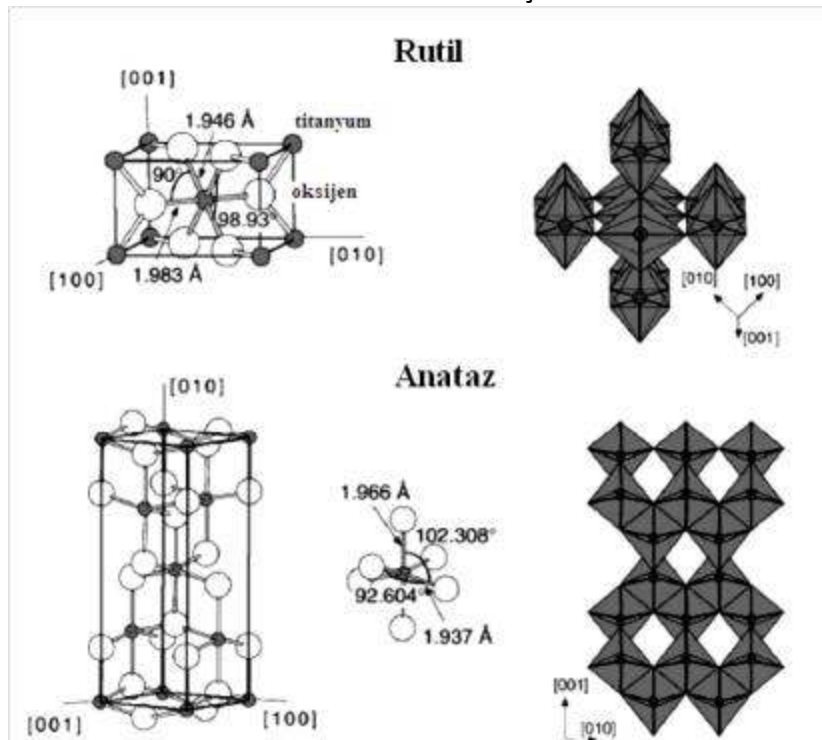
5.1 TiO₂'nin Yapısı

Titanyum dioksit kristalleri doğada amorf, brukit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır(Şekil 5.1). Brukit fazı çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO₂ kristali XRD piki vermediği gibi, fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur. TiO₂ rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisi arasında anataz fazdaki TiO₂'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir. Rutil ve anatazın yapısı TiO₆ oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Bu iki kristal yapı her bir oktahedronun deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılırlar. Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1 sırayla, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını göstermektedir.

Çizelge 5. 1 TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formlar [49]

Kristal Yapı	Kafes Yapısı	Kafes Parametreleri(Å)			
		a	b	c	a/c
Rutil	Tetragonal	4.584	4.584	2.953	0.644
Anataz	Tetragonal	3.733	3.733	9.37	2.510
Brukit	Rombohedral	5.436	9.166	5.135	0.944
Yoğunluk (kg/m ³)					
Rutil		4240			
Anataz		3830			
Brukit		4170			

Şekil 5.1’de, kristaldeki her bir Ti₄⁺ iyonunun altı O₂⁻ iyonu tarafından çevrelendiği görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anatazdaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir simetride önemli oranda bozulmuştur.



Şekil 5. 1 Rutil ve Anataz TiO₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları [49]

Anataz formundaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3.79 Å ve 3.04 Å) rutil formundakinden (3.57 Å ve 2.96 Å) daha büyükken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise (1.934 Å ve 1.980 Å) rutil ile kıyaslandığında (1.949 Å ve 1.980 Å) daha kısadır. Kafes yapısındaki bu fark TiO_2 'nin iki formu arasında farklı elektronik bant yapısına ve kütle yoğunluklarına sebep olmaktadır. İşte anataz TiO_2 'nin rutil TiO_2 'den daha aktif olmasının nedenlerinden biri budur.

Rutil TiO_2 'nin yüksek sıcaklıkta anataz TiO_2 'den daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu nedenle de TiO_2 'nin bu formu pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Anataz TiO_2 düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklıkta rutil formuna dönüşmektedir. Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, rutil kristal kafes birimleri anataz fazından daha kısadır fakat daha geniştir. Bu yüzden spesifik çekimi anataz fazından daha büyüktür. Rutilin sertliği de yine bu kristal örgüsüyle açıklanabilir.

Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi (E_g), materyalin elektrik iletkenliğini sağlayan minimum ışık enerjisi olduğu veya başka bir deyişle ışınlanan veya uyarılan yarı iletken partikül kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h_{DB}^+) oluşturmak için, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Anataz TiO_2 için $E_g=3.2$ eV ve rutil TiO_2 için ise $E_g=3.0$ eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışık için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalgaboyuna karşılık gelmektedir. Değerlik bant enerjileri her iki faz için de aynı olup, anataz kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0.2 eV kadar daha büyüktür. Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz- TiO_2 ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Bu da, anataz TiO_2 'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 'den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır. Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formunda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o

5.2 TiO₂'in Fotokatalitik Etkisi

23

5.3 Nano-boyutta TiO₂ ve Sentez Yöntemleri

Boya duyarlı güneş pillerinde elektrot olarak TiO₂ nanoparçacık ve nanotüp kaplamalar tercih edilir. Bunun sebebi nano-boyutta üretilen TiO₂, katı(bulk) TiO₂'ye göre fotokatalizör olarak daha etkili olduğu yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır[51]. Nano-boyutta TiO₂; nanoparçacık, nanotüp, nanotel ve nanoşerit olmak üzere çeşitli şekillerde üretilebilir.

Üretilen TiO₂ nano malzemenin morfolojisi, üretim sırasındaki reaksiyonlara bağlıdır. TiO₂ nanoparçacık üretiminde sol-jel ve hidrotermal yöntemler kullanılırken, nanotüp, nanotel ve nanoşerit üretiminde hidrotermal yöntem, elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemi ve substrat yardımıyla sentez yöntemi kullanılır[51,52,121].

Elektrotların kaplanmasında kullanılan titanyum dioksit nanoparçacıklar ticari olarak P25 olarak bulunabilir veya laboratuvar ortamında da sentezlenebilir. TiO₂ nanoparçacık üretiminde sol-jel ve hidrotermal yöntem kullanılır. Yen ve grubu yaptığı çalışmalarda hidrotermal yöntem kullanarak 13-18nm çapında titanyum dioksit nanoparçacık üretirken, Hosseinnia ve grubu sol-jel yöntemiyle yaklaşık olarak 10-20 nm çapında anataz fazında TiO₂ nanoparçacık üretmişlerdir[84,85]. Nanoparçacık üretiminde en yaygın başlangıç malzemesi TTIP (titanium tetra-isopropoxide) kullanılmaktadır. Bunun yanında Wu ve çalışma grubu titanyum kaynağı olarak titanyum tetra klorat (TiCl₄) kullanmış amorf TiO₂ nanoparçacık üretmişlerdir[86].

TiO₂ nanotüp üretiminde birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bunlar sol-jel yöntemi, elektrokimyasal anodik oksidasyon, hidrotermal metod ve şablon metodudur[87-96]. Bu yöntemlerde başlangıç malzemesi olarak titanyum dioksit nanoparçığa ihtiyaç duyulur. Nanotüp üretimi için kullanılan yöntemlerin başında ve ticari olarak da tavsiye edilen hidrotermal yöntem gelmektedir. Ticari ve seri üretimde anodizasyon yöntemiyle de üretilebilir. Fakat, verimi düşük olduğundan dolayı pratik değildir. Nanotüp üretimi hidrotermal yöntemle ilk olarak Kasuga ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir[96]. Kasuga TiO₂ nanoparçacık içeren 10M NaOH çözeltisinde 110°C'de hidrotermal işleme tâbi tutarak 8nm çapında nanotüpler elde etmeyi başarmıştır. Hidrotermal işlem sırasında nanotüp üretimini etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar hidrotermal işlemin sıcaklığı ve süresi, kalsine sıcaklığı, NaOH molaritesi ve TiO₂ nanoparçacık konsantrasyonudur. Nanotüp parametrelerinin

değiştirilmesiyle nanotel ve nanoşerit oluşumu nanotüpe dönüşüm aşamaları ve yüzdesi gibi sonuçlar elde etmek mümkündür. Bu çalışmada Çizelge 5.2’de çeşitli araştırma gruplarının hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüp üretmek için değiştirdikleri parametreler ve sonuçları derlenerek tablo haline getirilmiştir.

Çizelge 5. 2 Hidrotermal yöntem parametrelerinin değişimi ve oluşan ürünler

Molarite(mol/L)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Oluşan ürün	Dış Çap	Kaynak
5M	150°C	12	Çiçeksi yapı	-	[98]
8M	130°C	12	Nanotüp oluşmaya başlar	8nm	[99]
		20	Nanotüp	10nm	[104]
		24	Nanotüp	10nm	[99]
	160°C	50	Nanotüp	9nm	[103]
		120	Nanotel oluşmaya başlar	9nm	[103]
		240	Nanotel	90nm	[103]
	180°C	3	Nanotabaka	-	[102]
		12	Nanotüp	10nm	[102]
		40	Nanotel oluşmaya başlar	-	[102]
		80	Nanotel	100nm	[102]
	240°C	2	Nanotüp	8nm	[103]
		3	Nanotel	50nm	[103]
10M	110°C	20	Nanotüp	8nm	[96],[98]
		90	Nanotüp	10-12nm	[108]
	120°C	30	Nanotüp	9nm	[101]
		48	Nanotüp	12nm	[100]
		144	Nanoşerit	50nm	[105]
	130°C	10	Toz halinde	-	[86]
		20	Nanotüp oluşmaya başlar	-	[86]
		30-40	Nanotüp	5-10nm	[102],[109]
	150°C	12	Nanotüp	10-15nm	[107]
	180°C	10	Nanotüp	10nm	[86],[105]
		30	Nanotüp	10nm	[105]
		48	Nanoşerit	50-500nm	[105]
		72	Nanoşeritler birleşir	-	[105]
	200°C	24	Nanoşeritler	30-200nm	[106]
20M	150°C	0.5-240	Amorf Nanotüp	-	[102]

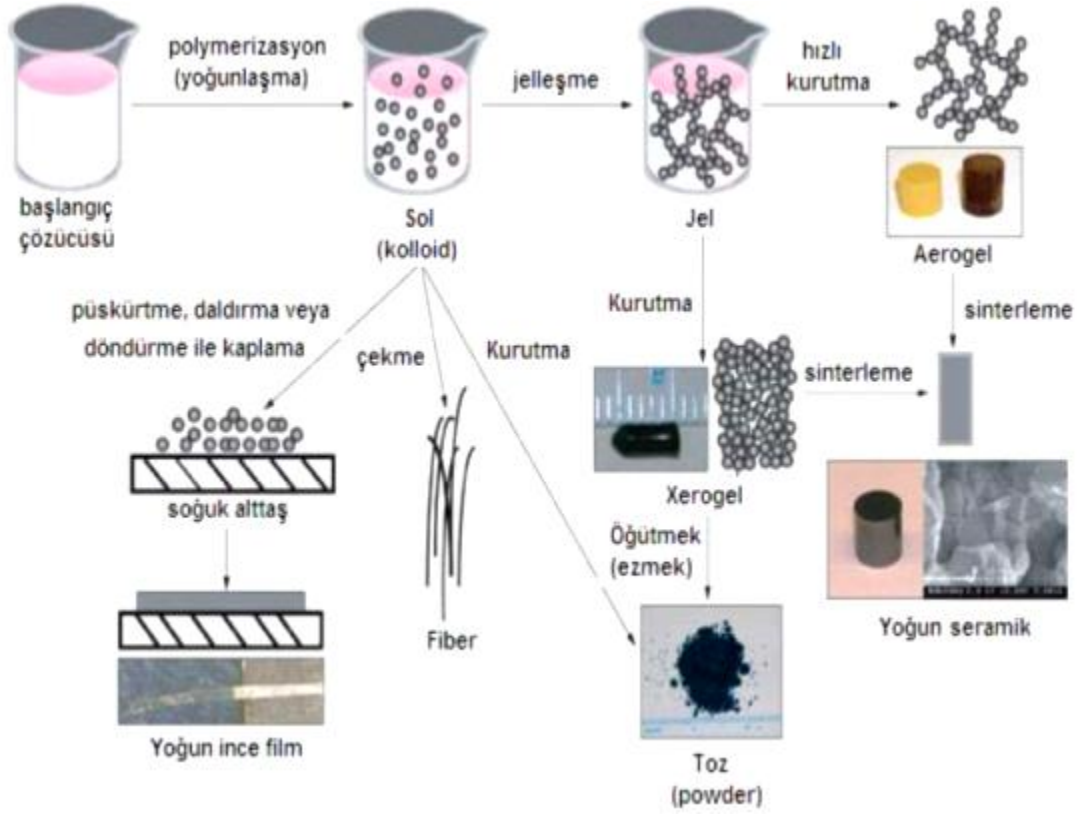
Hidrotermal yöntem ile nanotüp üretiminde, hidrotermal işlem sonrası yıkama sırasında numunenin tam dönüşüm göstermesi ve Na⁺ iyonundan uzaklaştırılması için çeşitli konsantrasyonlarda HCl kullanılır[110]. Ayrıca asitle yıkanan numunelerin rutil fazdan uzaklaşarak anataz fazına döndüğünü Kasugakanıtlamıştır[110]. Nanotüpün

oluşumuna etkiyen bir diğer parametre ise kalsine sıcaklığıdır. Gray ve grubu farklı kalsine sıcaklıklarının, nanotüp oluşumuna etkisini incelemiş ve nanotüp için optimum kalsine sıcaklığının 200-400°C aralığında olduğunu ve bu sıcaklığın 500-600°C arasında olduğunda numunenin nanorod şeklini aldığını göstermiştir[78].

5.3.1 Sol-Jel yöntemi

Bu yöntem özellikle TiO_2 yarı iletkeninin sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Sol-jel tekniği koloidal çözeltilerin jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Sol-jel yöntemi esas olarak inorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır ve oda sıcaklığında gerçekleştirilir[54]. Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşikler belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilir. Oluşturulan bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon oluşmakta ve gitgide büyüyen bir ağ sisteminin içerisindeki bütün solüsyon, birleşerek komple bir yapı (jel) meydana getirmektedir. Kolloid yapı olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere jel denir ve jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır. Sol ise, sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur.

Sol-jel yönteminde hidroliz ve kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonları olmak üzere iki ana aşama vardır. Reaksiyon hızları; asit ve baz katalizör tipleri, solvent tipi, su miktarı ve reaksiyon sıcaklığı gibi çeşitli deney parametreleri kontrol edilerek izlenebilir. Daha önce yapılan çalışmalar sol-jel yöntemi için su ve katalizörün, iki önemli etken olduğunu göstermiştir. Su ve katalizör yalnızca reaksiyon oranını değil aynı zamanda son ürün özelliklerini de kontrol etmektedir. Genel olarak sol-jel metotları şimdiye kadar tek tip katalizör (HCl veya NH_4OH) ile çalışılmıştır.



Şekil 5. 3 Sol-jel yönteminin şematik gösterimi[55]

Şekil 5.3'te sol-jel sentez yönteminin mekanizması ve farklı uygulama alanları için örnekler mevcuttur[55]. Sol-jel yönteminin diğer yöntemler gibi çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır[83].

Sol-jel yönteminin bazı avantajları;

- Yüksek sıcaklıklara çıkılmaz ve vakuma ihtiyaç duyulmaz.
- Kullanılan alet ve makine çok basittir.
- Hazırlandığı ortamla etkileşimde bulunmaz ve hava kirliliğine neden olmaz.
- Yüksek saflıkta ürünler elde edilir.
- Kaplanan numunenin her yerinde kaplama maddesinin kalınlığı aynıdır ve homojendir.
- Kaplanan ince filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir.
- Üretim süresi kolayca kontrol edilebilir.
- Her çeşit geometrik malzemelere uygulanabilir.
- %90'a kadar gözenekli yapı oluşabilir.
- Fazla enerji gerekmez, tasarruf sağlar.

Sol-jel yönteminin uygulamada ki dezavantajları ise;

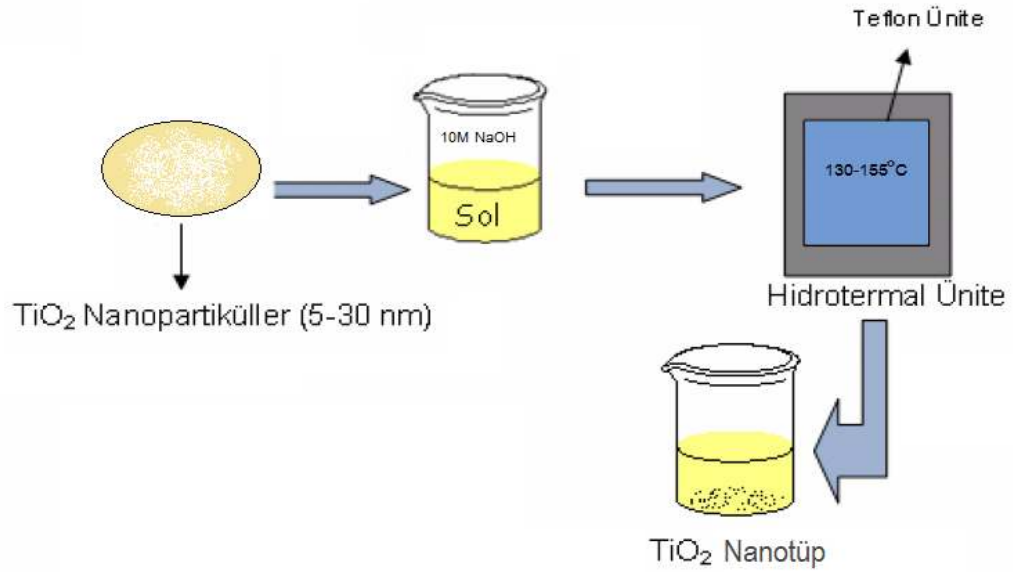
- Üretimde kullanılan bazı maddeler insan sağlığı için zararlı olabilir.
- Katmanlı üretilen filmlerin hazırlanması uzun zaman alır.
- Üretimde kullanılan malzeme maliyetleri yüksektir.
- Üretilen filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Kaplanan filmlerde hidroksil birikir.
- Üretim işlemleri sırasında solüsyon kaybı fazladır.
- Oluşturulan çözeltinin ömrü kısadır.

5.3.2 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal işlem herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyonun çözücü ortamında 1atm basınçtan daha yüksek basınçta ve kısmen daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi işlemidir. Bu yöntemle sentezlenen tozlar, aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Hidrotermal yöntemle üretilen taneciklerin yapıları kontrol edilebilmektedir ve oldukça küçük tanecik dağılımına sahip oldukları için de istenen amaca uygun ince filmler için gereken özelliğe sahiptir[56-59]. Hidrotermal yöntemle üretim diğer nano-kristal üretim tekniklerine kıyasla birçok avantaja sahiptir.

Hidrotermal yöntemin avantajları[60];

- Maliyeti düşük, enerji tüketimi az, kolay, çevreci bir yöntemdir.
- Oluşan ürün tamamen saf olarak elde edilmektedir.
- Üretim deney düzeneği karmaşık değildir.
- Hidrotermal yöntem yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezini mümkün kılmaktadır.
- Üretilen tozlar homojen olarak çöktürülebilir.
- Sıcaklık, basınç, pH gibi parametreler değiştirilerek istenilen boyutta ve morfolojide nano-kristaller üretmek mümkündür.



Şekil 5. 4 Hidrotermal yöntemle nanotüplerin sentezi[62]

Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezin yapılabilmesi için yüksek maliyetli olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Nano-boyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmektedir ve bu herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir.

Çizelge 5. 3 TiO₂ Nanotüp sentez yöntemlerinin karşılaştırılması [61]

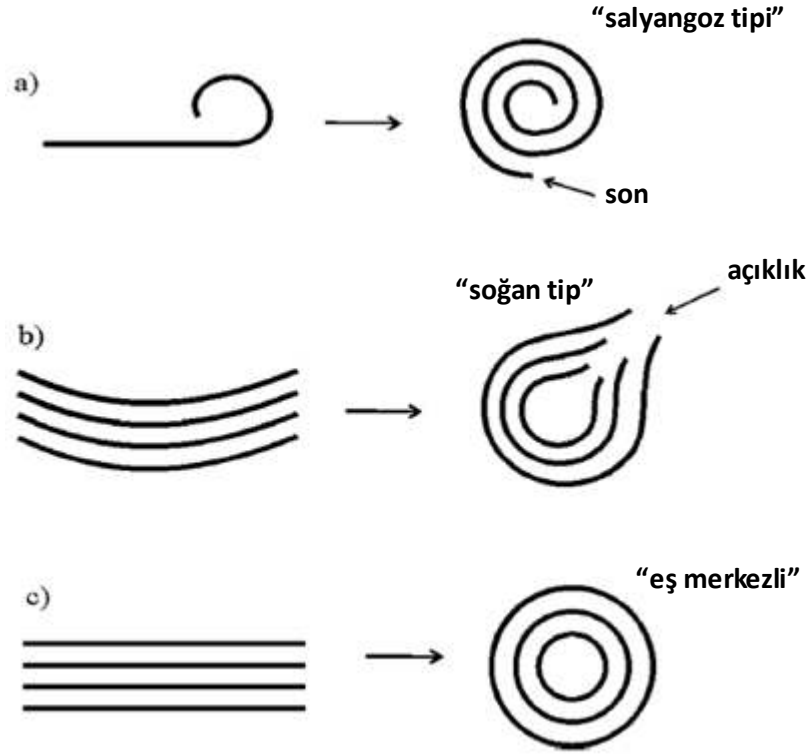
Sentez Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları	Oluşan Tüp Özelliği
Substrat yardımıyla sentez	(1)Kullanılan substrat sayesinde nanotüp yapısı kısmen kontrol edilebilir.	(1) Kamaşık bir sentez yöntemidir. (2) Üretim sırasında tüp morfolojisi zarar görebilir.	Yönlenmiş (toz halde)
Elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemi	(1)Pratik uygulamalar için daha uygulanabilir bir yöntemdir. (2) Yüksek en boy oranı ile yönlendirilmiştir. (3) Geniş ve kapsamlı uygulamalar için uygundur.	(1) HF kullanımı nedeniyle hızlı formasyon kinetiklerine maruz kalmaktadır. (2) Üretim miktarı sınırlıdır. (3) Üretim ekipmanı fiyatları yüksektir.	Yönlenmiş (ince film)
Hidrotermal Yöntem	(1)Nanotüp morfolojisini elde etmek kolaydır. (2) Nanotüplerin özelliklerini geliştirmek için pek çok modifikasyon kullanılabilir. (3) Geniş ve kapsamlı uygulamalar için uygundur.	(1) Uzun reaksiyon süreleri gerekir. (2) Yüksek konsantrasyonlu NaOH kullanılmalıdır. (3) Üniorm bir boyut elde etmek zordur.	Gelişigüzel yönlenmiş (toz halde)

Nanotüp üretiminde hidrotermal yöntem en sık kullanılan yöntemlerdendir. Nanotüp üretiminde kullanılan hidrotermal sentez yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması Çizelge 5.3'te verilmiştir.

5.3.3 TiO₂ Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları

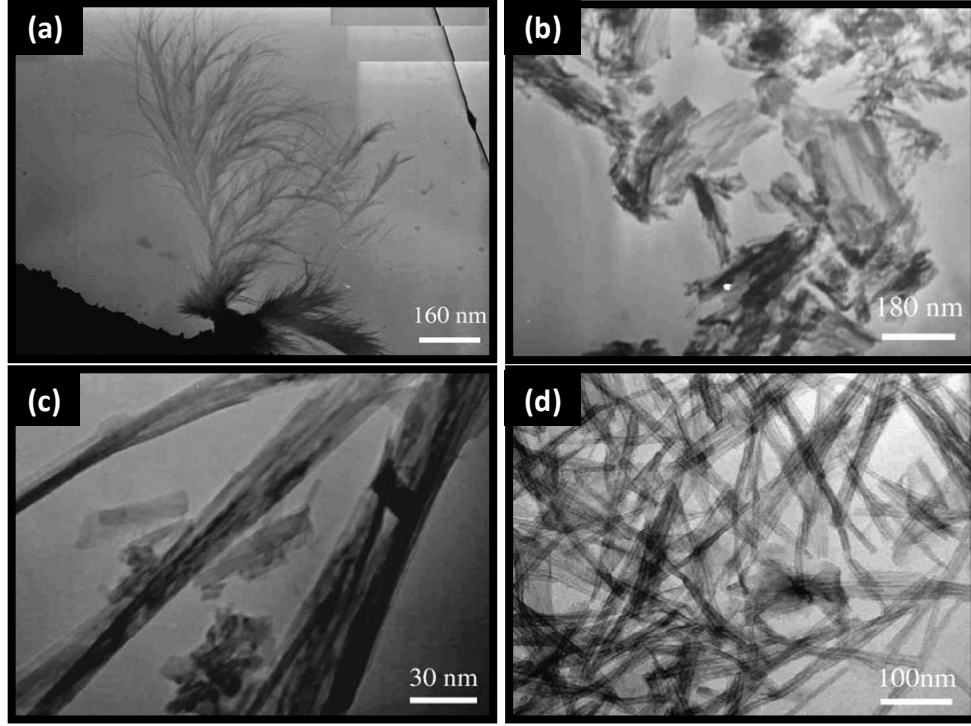
Nanotüplerin üretim mekanizmaları iki farklı başlık altında toplanabilir. Bunlar; Ti altlık üzerine geliştirilen sistem ve direkt kimyasal ve fiziksel yolla üretilen yöntemlerdir. Üretilen nanotüplerin üretim yöntemine göre oluşum mekanizmaları farklıdır, ama tüm nanotüp ürünler genellikle yaprakların kıvrılması mekanizmasına dayanır[74]. Nanotüplerin oluşum mekanizması; yaprakların yuvarlanmasıyla yukarıya kıvrılmış şekilde eksenel büyüme, kalıplarda gözeneklerin kaplanması veya nanotellerin iç kısmının boşaltılması şeklindedir[75]. TiO₂ nanotüpler gibi metal oksit nanotüpler hidrotermal yöntemlerle sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanotüplerin oluşum şekline yönelik çeşitli araştırmalar ve çalışmalar yapılmıştır.

Son yıllarda TiO₂'nin nanotüp formuna dönüşme mekanizmasının alkali ortamda tek tabakalı TiO₂ nano yaprakların bükülmesiyle veya kıvrılmasıyla oluştuğuna inanılır[76]. Benzer mekanizma çok duvarlı karbon nanotüplerin oluşumunda ve bütün tabakaların iç içe birleşmesiyle oluştuğu öngörülür. Çok duvarlı nanotüp oluşumu için mekanizma Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.5'te son mekanizma(c) pek mümkün değildir. Yaprakların kıvrılma mekanizması daha olasıdır. Şekil 5.5'te ilk mekanizma için nano yaprakların kıvrılması eksenel olarak iki taraftan bakıldığında duvar tabakalarının sayısındaki eşitsizliğin ve yaklaşık 0.78 nm ara boşluğun (bir anataz kafes parametresinin neredeyse iki katına yakın), tek katlı yaprağın kıvrılması için destek olduğu düşünülmektedir. Bu özellik birleşmiş nano yaprakların sarmalanması ile de açıklanabilir. Üstelik tek katmanlı nano yaprakların spiral sarmalanmasının, eksenel olarak tek bir tüpe bakıldığında, en fazla bir katman değerinde farklılık gösteren duvar kalınlığını oluşturması beklenmektedir[76].



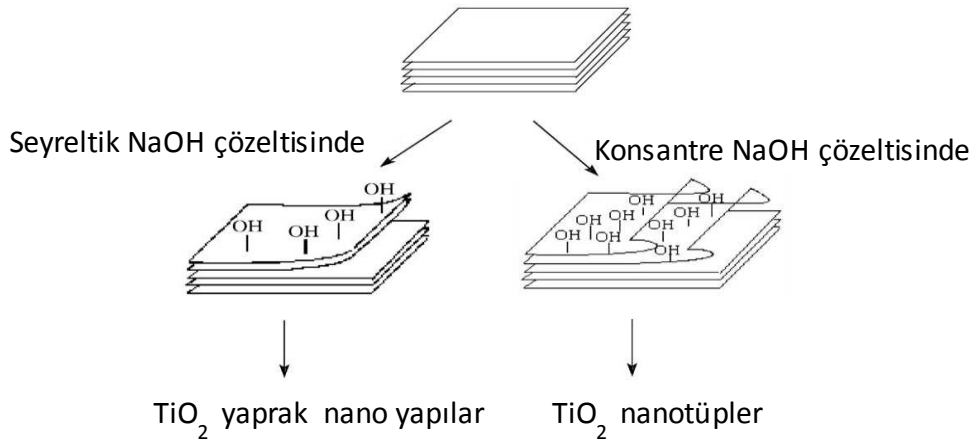
Şekil 5. 5 (a) Tek katlı nano yaprağın salyangoza benzer sarmal bir biçimde kıvrılması, (b) Sıralanmış nano yaprakların soğan şeklinde birleşmesi (c) Çok katmanlı nanotüplerin direkt oluşumudur[76]

Wu ve arkadaşları anataz TiO_2 nanoparçacıkların başlangıç malzemesi olarak kullanılan konsantre NaOH çözeltisinde çözündüğü ve yeniden kristalleşerek nano yaprakları oluşturduğu düşünmüşlerdir[86]. Li ve grubu ise, TiO_2 nanotüp dönüşümünde; öncelikle yaprak şeklinde kristalin TiO_2 nano yapıların otoklavda hidrotermal işlemde sonra oluştuğu ve ardından, tabaka tabaka kristalin yaprakların yıkamadan sonra tüp yapısına girdiğini belirtmişlerdir[78]. TiO_2 nanotüp oluşum mekanizmasını anlayabilmek için 130°C 'de hidrotermal işlem uygulanan çözeltiden 12 saat sonra, 24 saat sonra, 24 saat sonra saf su ile yıkama, 24 saat sonra saf su ve nitrik asit ile yıkama sonucu elde edilen numunelerin TEM görüntüleri (Şekil 5.6) incelenmiştir. TiO_2 nanotüplerin oluşumunun asit ile yıkamanın ardından gerçekleştiği görülmektedir [78].



Şekil 5. 6 130 °C’de hidrotermal işlem sonrası elde edilen TiO_2 numunelere ait TEM görüntüleri; (a) 12 saat sonra, (b) 24 saat sonra, (c) 24 saat sonra saf su ile yıkama, (d) 24 saat sonra su ve nitrik asitle yıkama [78]

Oluşan TiO_2 nano yaprakların kıvrılması için itici güç, yüzeyin tercihli olarak sodyum ve hidrojen katkılanmasından oluşan asimetriden kaynaklanabilir [76]. TiO_2 nano yaprakların kıvrımlılığı yüzeyde bulunan hidroksit iyonlarının $[\text{OH}^-]$ sayısına bağlıdır. Baz konsantrasyonu düşük olduğunda yapraklar tamamen kıvrılamaz, $[\text{OH}^-]$ iyonu artırıldığında ise yapraklar daha fazla kıvrılır [79]. Yaprakların iyon etkisiyle kıvrılma mekanizması şematik olarak Şekil 5.7’de gösterilmektedir.



Şekil 5. 7 TiO_2 nanotüp oluşum mekanizmasında $[\text{OH}^-]$ iyonunun etkisinin şematik gösterimi [79]

TiO₂ nano yaprak ve nanotüplere bağı olan Na⁺ iyonları, su ve seyreltik asitle yıkamanın ardından yer değiştirebilir veya uzaklaştırılabilir, ancak yapılan başka bir çalışmada 24-72 saat arasında hidrotermal işlem sonrası su ve asit ile yıkama yapılmadan da TiO₂ nanotüpler de elde edilmiştir[80,81]. TiO₂ anotüp dönüşümü için reaksiyon sıcaklığı yükseltildiğinde nano yaprakların kalınlığı, reaksiyon zamanının uzatıldığı koşullardan daha fazla artmaktadır[86]. 90°C’de 4 saatten daha fazla uygulanan hidrotermal işlem sırasında TiO₂ nanoparçacıkların yanında nano yapraklar oluşmuştur. Hidrotermal sıcaklığı 90 °C ila 120 °C sıcaklıklar arasında tutulduğunda çok daha ince nano yaprakların yanında TiO₂ nanotüpler oluşmuştur[82].

5.4 TiO₂ Kullanım Alanları

TiO₂’nin fotokatalitik aktivite özelliğinin, 1970’lerde, 1972’de Fujishima ve Honda tarafından ortaya atılmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm yaratabileceği için bu konu üzerinde yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. 1977’de Frank ve Bard, TiO₂ parçacıkları ile su içerisindeki siyanürü parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirlerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır[63]. TiO₂ parçacıklarının su arıtma işleminde kullanılmasından sonra, suyun içerisinden temizlenmesi gibi bir problemin ortaya çıkması TiO₂’yi, ince film gibi, farklı bir formda üreterek kullanma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. TiO₂’nin ince film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalar 1987’de Matthews ve 1995’te Heller tarafından gerçekleştirilmiştir[64,65].

TiO₂’in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliği de ışık etkisi ile yüzeyinin süperhidrofilik özellik kazanmasıdır. TiO₂ ’nin bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır[66]. TiO₂’nin hidrofiliklik mekanizmasının aydınlatılması ve mikroyapı yüzey morfolojisi ve kristal yapı gibi parametrelerin TiO₂ ’nin hidrofilikliğine olan etkilerinin açığa kavuşturulması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır[67-71].

Fotokatalitik TiO₂’nin kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştür. Tümör üzerine enjekte edilen TiO₂ partiküllerinin tümörün büyümesini engellediği kaydedilmiştir[72].

Bunların yanı sıra metal oksit yarı iletken yapıda olması durumunda iyi bir gaz sensörü olarak görev yapmakta olan titanyum dioksit, oda sıcaklığında oksijene olan duyarlılığı yıllardır bilinen bir gerçektir[73].

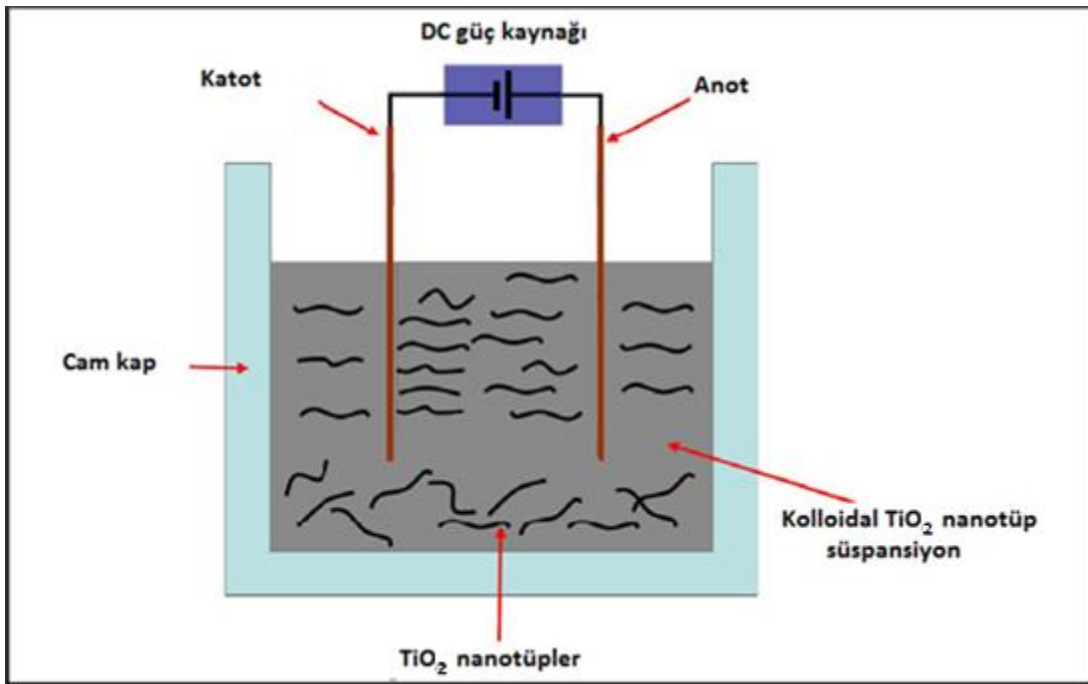
Günümüzde titanyum dioksit, heterojen katalizör, hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, foto kataliz, gaz sensörü, beyaz boya maddesi, korozyon korumalı kaplamalarda, seramiklerin optik kaplamalarında ve elektrikli cihazlarda varistör olarak kullanılır. Bununla birlikte, yerbilimde ve kemik naklinde biyolojik uyumluluğu dolayısıyla önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca yeni nesil MOSFET’lerde izolatör olarak, manyetik spin-valf sistemlerinde ara levha olarak, lityum tabanlı pillerin nano yapıları biçimlerinde ve elektrokromik cihazlarda kullanılmaktadır.

ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME (EKB)

Elektrokinetik biriktirme yöntemi 1808 yılında Rus araştırmacı Ruess tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen ilk pratik uygulama 125 yıl sonra elektron tüpü uygulaması için torya partiküllerinin platin üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokinetik biriktirme yöntemi birkaç yıl öncesine kadar daha çok emaye ve seramik kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılmaktaydı, fakat günümüzde ise proses üzerindeki çalışmalar ile yeni uygulama alanları keşfedilerek kompleks kaplamalar ve kütle malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir[111]. EKB yöntemi sıvı içerisindeki yüklü partiküllerin uygulanan elektrik alan etkisiyle hedef elektrot üzerinde biriktirilmesi işlemidir. Bu işlemde elektrot üzerinde partiküllerin biriktirilmesi, sıvı içerisindeki partiküllerin elektrostatik yüklere sahip olması nedeniyle gerçekleşmektedir. Birikme işlemi iki basamakta oluşan bir prosestir. İlk basamakta partiküller sıvı içindeki iki elektrotun kullanılması ve uygulanan gerilim ile hedef elektroda harekete geçerler. Sonraki basamakta ise hedef elektrot üzerinde partiküller homojen bir kalınlıkta birikmeye başlarlar. Nanopartiküller negatif ya da pozitif yüzey yüklerine sahiptirler. Nanopartiküller yüzey yüküne bağlı olarak anot ya da katot üzerinde birikme gösterirler. Eğer bu nanopartiküller negatif yük değerine sahipse anodik biriktirme, pozitif yük değerine sahipse katodik biriktirme gerçekleştirirler. EKB yöntemi kısa şekillendirme ve biriktirme süresi, karmaşık ve pahalı aparatların ihtiyaç duyulmaması, kaplama yüzeyinde fazla kısıtlamaların bulunmaması, üretim sürecinin kolay olması, kaplama kalınlığının kontrolü, mikroyapıda homojenlik, düzgün kaplama gibi diğer

kaplama (greencooling) proseslerindeki gibi organik bağlayıcı içermemesi ve bu sebepten ek bağlayıcı giderme işlemlerinin yapılmaması gibi nedenlerden dolayı pek çok kaplama yöntemine kıyasla daha avantajlıdır[111-113]. EKB'nin kaplama süresi ve uygulama potansiyeli, kaplama kalınlığının ve morfolojisinin kolayca kontrol edilmesini sağlar.

EKB yöntemi metal, polimer, seramik ve cam gibi malzemelerin kaplanmasına imkan tanır. Bu yöntem için küçük tane boyutuna sahip partiküller ($\leq 30 \mu$) ya da kolloid yapılar kullanılmaktadır. Şekil 6.1 'de TiO_2 nanatüplerin elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplama gösterilmiştir.



Şekil 6. 1 TiO_2 nanotüp için elektrokinetik biriktirme yönteminin şematik diyagramı [112]

Elektrokinetik biriktirmenin en can alıcı noktası elbetteki kolloidal süspansiyonların hazırlanmasıdır. Kolloidal olmayan bir sıvı homojen bir kaplama gerçekleştiremez.

TiO_2 nanotüplerin güneş pillerinde elektrot olarak kullanılması için ITO (indium tin oxide) cam üzerine kaplanması gerekmektedir. ITO cam üzerine üretilen nanotüpler dip-coating, spin coating ve elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplanabilir[119-121]. Bu çalışmada TiO_2 nanotüplerin belli bir yönde yönlendirilmesi için kullanılan yöntem elektrokinetik biriktirmedir[119]. Sakka ve grubunun yaptığı araştırmalarda

elektrokinetik biriktirme sırasında, güçlü manyetik alan altında malzemelerin yönlenebileceğini göstermiştir[119].

6.1 Süspansiyonun Geliştirilmesi

Elektrokinetik biriktirme yöntemi(EKB) için gerekli olan temel özellik süspansiyonun kararlı olmasıdır. Toz malzemelerin, kararlılığa etki eden faktörlerinden biri ise morfolojidir. EKB yöntemi ile istenilen kalınlıkta istenilen iletken yüzeye kaplama yapılabilmektedir. EKB yöntemi ile kaplama yapabilmek için süspansiyonun kararlı olması, süspansiyondaki nanopartiküllerin elektrik alan altında hareket edebilmesi ve kuruma sonrası çatlak oluşmaması beklenen özellikler arasındadır. EKB yöntemiyle yapılan kaplamaların bazılarında mikro çatlaklar görülebilmektedir. Bu mikro çatlakların önlenmesinde bağlayıcı ilavesi uygun bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Sulu ortamdaki süspansiyonlar 2 volttan daha yüksek potansiyelde elektrolizden dolayı gaz kabarcıklarının oluşması nedeniyle tercih edilmez, genel olarak sulu olmayan tipik olarak alkol ve keton gibi ortamlar kullanılır. Su içerisinde katı nanopartiküllerin çoğu negatif yüklüdür ancak organik sıvılarda yüklenme hem pozitif hem de negatif olabilir. Akışkan içindeki yüklü nanopartiküller ve zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim nedeni ile nanopartikül çevresinde küçük, daha yüksek ozmotik basınçlı bölge (difüz tabaka) oluşur. İki nanopartikül birbirine yaklaştığında onların yüksek basınç bölgeleri, nanopartikülleri ayrı tutmak için tampon gibi davranacaktır. Bu bölgedeki basınç nanopartikülün yüzeyi ve çevreleyen akışkan arasındaki yük farkı olarak tanımlanır ve bu bölgenin kalınlığı akışkanın dielektrik sabiti ile ayrılan iyonların konsantrasyonu ve valans ile tanımlanır.

Bir çözücü içinde nanopartikül yüzeyinde bir defa yük oluştuğunda süspansiyonun kararlılığı için en kritik değişken iyonik konsantrasyondur. Eğer iyonik konsantrasyon çok yüksek ise nanopartikül etrafındaki yüksek basınç bölgesi çok ince olacaktır ve partiküller kısa aralıklı Van der Waals kuvvetlerinin etkisinde yaklaşabilirler. Aynı şekilde, eğer iyonik konsantrasyon çok düşük ise, yüksek basınç bölgesi çok ve nanopartikülleri ayrı tutmada daha az etkili olur. Nanopartiküllerin EKB için yüklenmesi gerektiğinden elektrostatik stabilizasyon EKB sistemlerinde yüzey yüklemesi için kullanılmıştır. Fakat, bu metodun bazı limitleri vardır. Düşük dielektrik sabitli

akışkanlarda (5'ten küçük) elektrostatik stabilizasyon için yeterli iyonik konsantrasyon geliştirmek zordur. Aynı zamanda stabilize edilebilecek nanopartiküller içinde en düşük boyut limiti vardır. Bu boy limiti henüz bulunamamıştır, ancak 100 nm partikül çapı büyüklüğünde olduğu düşünülmektedir. Daha küçük nanopartiküller için sterik/elektrostatik stabilizasyon güven vermektedir, ancak bu konu üzerinde çalışmalar devam etmekte ve elektroseramik uygulamalarında bu sistemlerin kullanımı araştırılmaktadır [114].

6.2 Kaplama Süreci

1µm veya daha küçük olan kolloidal partiküller Brownian hareketinden dolayı uzun süre süspansiyon içinde asılı kalma eğilimindedirler. 1 µm'den büyük partiküllerin süspansiyon içinde asılı kalmaları için sürekli hidrodinamik yaşlandırma ve/veya yüzey yükleyici ilaveler gereklidir. Süspansiyonun önemli bir özelliği de kararlılıktır. Süspansiyon kararlılığı çökme oranı ve aşağı gitme eğilimine engel olunmasıyla karakterize edilir. Elektrik alanının fonksiyonu partikülleri elektrotta doğru yönlendirmektir ve kaplanmış yüzey üzerine yerçekimi kuvveti gibi aynı doğrultuda basınç uygulamaktır. Eğer süspansiyon çok kararlı ise partiküller arasındaki itici güç elektrik alanı tarafından yenilemeyecektir ve kaplama oluşmayacaktır. Elektrokinetik biriktirme ile kaplama için bazı modellere göre elektrot çevresinde süspansiyon kararsız olabilir. Bölgesel kararsızlıklar partiküllerin deşarjı ya da elektrolizi nedeniyle iyonların oluşmasından kaynaklanabilir. Bu iyonlar daha sonra elektrot yüzeyine yakın çökelmelere sebebiyet verir. EKB kaplamada dikkat edilmesi gereken bir noktada kısmen su içinde bulunan iletkenliği etkileyen safsızlıklardır. Bazen öğütülmüş süspansiyonun iletkenliği ile saf sıvının iletkenliği ayrılan ya da adsorbe olan iyonlardan kaynaklanan farklı yüklenme tipleri nedeniyle çok farklı olabilmektedir. Powers ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda dielektrik sabiti 12 ile 25 arasında olan sıvılarda kaplama elde edebilmiştir[114]. Çok düşük dielektrik sabitinin olduğu durumlarda kaplama yetersiz ayırma gücü sebebiyle yapılamamakta iken yüksek dielektrik sabitine sahip sıvılarda ise sıvıdaki yüksek iyonik konsantrasyon elektriksel çift tabakayı kısalttığı ve elektrokinetik mobilitayı düşürdüğü için kaplama yapılamamaktadır.

Elektrokinetik mobilite prensibi kullanılarak süspansiyonun partikül yük yoğunluğu tespit edilebilir, ancak partikül boyutu, şekli, dağılımı ve iletkenliği gibi bazı bilgilerin varsayımını gerektirmektedir. Süspansiyonun karakterizasyonu için en yaygın kullanılan parametre zeta potansiyelidir ve ticari olarak temin edilebilen elektrokinetik hücrelerine, elektrik alan uygulanarak süspansiyondaki partiküllerin hız ve mobilite ölçümleri ile tespit edilebilir. Araştırmacılar EKB sırasında katı kaplama tabakasının oluşmaya başlamadan önce kaplama elektrotunda yoğun bir çamurun olduğu şeklinde bir etkiye dikkat çekmişlerdir. Bu çamur çökeltme yüzeyinde kalır ve çökeltme voltajı kapatılıncaya kadar büyür, bunun üzerine kayar ve süspansiyonun içinde tekrar dağılır. Hamaker ve Verwey bu davranışı sedimantasyon benzeri mekanizmaya bağlamışlardır ki; bu mekanizmada elektrostatik alan tek partiküllerin temasa geçmesi için yetersizdir[115]. Ama çamurun içindeki pek çok partikülün kuvvetinin toplamı çamurun alt tabakasındaki partiküller arasındaki itmeyi yenecek yeterli basıncı yaratmaktadır. Koelmas ve Overbeek bir alternatif teori ortaya atmışlardır[116]. Onlar elektrota yakın bölgede çift tabakada daha yüksek iyonik konsantrasyon ile partiküllerin itici tabakasının inceltildiğinin gösterildiği deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu itici tabakanın inceltilmesi ile ardından partiküllerin temasa geçmesi ve kaplama oluşumu kolaylaştırılmaktadır. Bazı çalışmalarda da voltaj uygulanması ile kayda değer çamur tabakası oluşmadan ve kaplamanın aniden oluşumu gözlemlenmiştir. Bu davranış için iki açıklama vardır:

- Daha düşük kararlılıktaki bazı süspansiyonlar için elektrottaki voltaj gradyanı partiküller arası itmeyi yenebilir veya
- Partikül yüzeyindeki yükler elektrotta deşarj için yeterli mobilitededir [114].

6.3 Kurutma ve Sinterleme

EKB sürecinin optimizasyonundan sonra, kaplama kurutulmalıdır ve yoğun film eldesi için sinterlenmelidir. Kurutma esnasında oluşabilecek çatlağı önleyebilmek için kurutma aşamasının kontrollü olarak yapılması gereklidir. Bu kuvvetlerin etkisi stabil (aglomeresiz) süspansiyonun sağlanması ile azaltılabilir. Bu durum çatlağın olabilirliğini azaltan por boyut dağılımını daraltmaya yardımcı olur.

EKB nanopartikül filminde sinterleme büzülmesi rijit altlığa da bağlıdır. Bu bağlılık nedeni ile sinterleme süreci esnasında filmde çatlaklar ve porlar gibi kusurlara sebep olabilen kısa süreli gerilme kuvvetleri meydana gelebilir. Bu kusurlar filmin yoğunlaştırılması esnasında sıvı faz veya viskoz sinterleme gibi stres azaltan mekanizmalar varsa azaltılabilir. Bu gibi mekanizmalar nanopartiküllerin tekrar düzenlenmesi ve çözünme-tekrar yoğunlaşmayla, bölgesel anlık stresleri azaltır.

Farklı araştırmacılar EKB filmlerde doğal olmayan sinterleme problemlerinin üstesinden gelebilmek için sinterleme hızını arttırma veya çok katmanlı kaplamayı denemişlerdir. Kakemoto ve arkadaşları BaTiO sinterleme kusurları olmadan CO₂ laser ışığı ile film yüzeyi üzerine yoğunlaştırmayı başarmışlardır[117]. Sugiyama ve arkadaşları tekrarlanan kaplama-sinterleme süreci ile filmde kusurların süzülmesinin  nlendiğini göstermişlerdir[118].

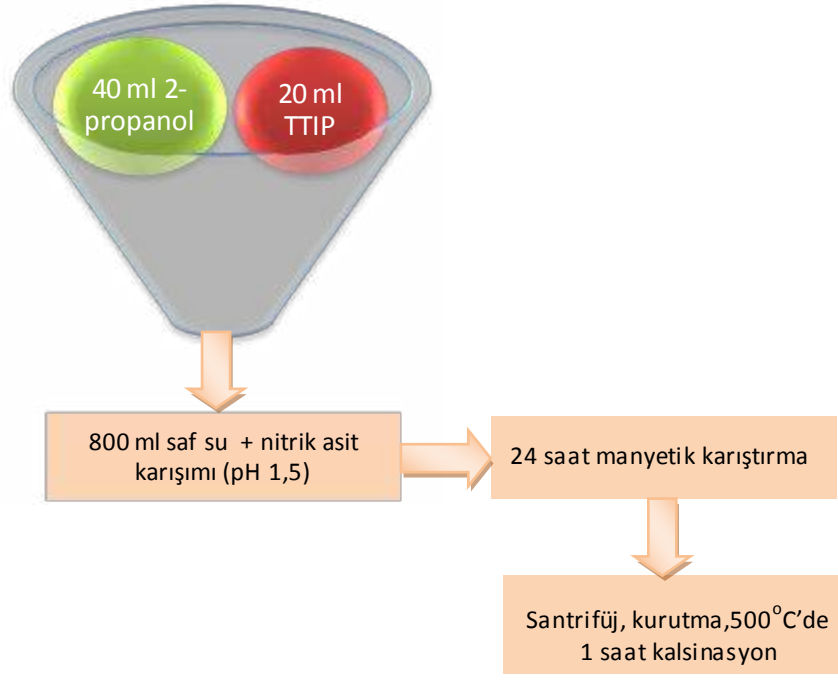
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında TiO_2 nanotüplerin üretimi gerçekleştirilmiş, ITO üzerine yönlendirilerek kaplanmaya çalışılmıştır. TiO_2 nanotüplerin yönlendirilerek kaplanmasında, ilk aşama olarak TiO_2 anataz nanoparçacıklar üretilmiş, sonra üretilen nanoparçacıklar nanotüpe dönüştürülmüş, son olarak da bu nanotüpler kararlı kolloidal çözelti içerisinde manyetik alan yardımıyla ITO cam üzerine kaplanmıştır.

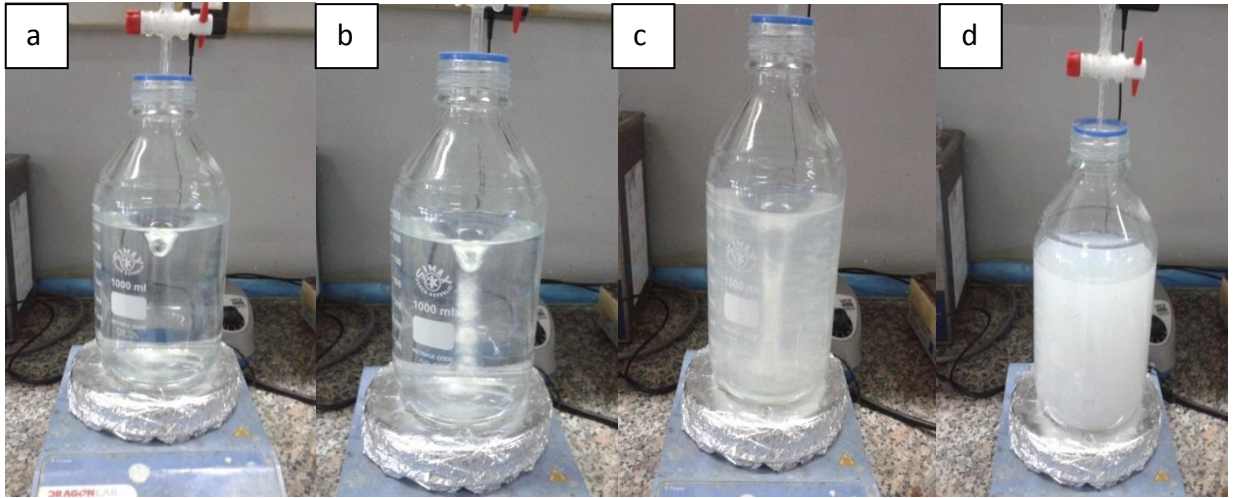
7.1 TiO_2 Nanoparçacık Sentezi

TiO_2 nanotüp üretiminde en uygun kristal yapının saf anataz yapısı olması [80] nedeniyle öncelikle yüksek saflıkta anataz fazında nano-boyutta TiO_2 sentezlenmiştir. Nanoparçacığın üretiminde literatür özetinde de değinildiği üzere sol jel ve hidrotermal olmak üzere iki yöntem vardır. Bu çalışmada literatür bilgisinden yola çıkarak sol-jel yöntemiyle TiO_2 nanoparçacık sentezlenmiştir[121].

Öncelikle 800 ml saf su içine nitrik asit damlatılmış, karıştırılmış ve yaklaşık olarak 1,5 pH değerine gelmesi sağlanmıştır. Üzerine 40 ml 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) + 20 ml TTIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ Titanyum (IV) isopropoksit) karışımı büret yardımıyla yavaşça damlatılmıştır. Damlatma işlemi sona erdikten sonra çözelti 24 saat karıştırılmış, yarı opak bir görünüm almıştır. Tekrar pH ölçümü yapılmış ve pH'ın 1,5 ile 2 arasında olduğu gözlenmiştir. Santrifüj yapılarak nanoparçacıklar çöktürülmüştür. Oluşan çökelti saf suyla yıkanarak pH'ı 7'ye getirilmiştir. Elde edilen numune 80°C 'de kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra 500°C 'de 1 saat kalsine edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile TiO_2 nanoparçacık üretimi akım şeması Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 1 Sol-jel yöntemiyle TiO₂ nanoparçacık üretim akım şeması



Şekil 7. 2 TiO₂ nanoparçacığının üretim aşaması

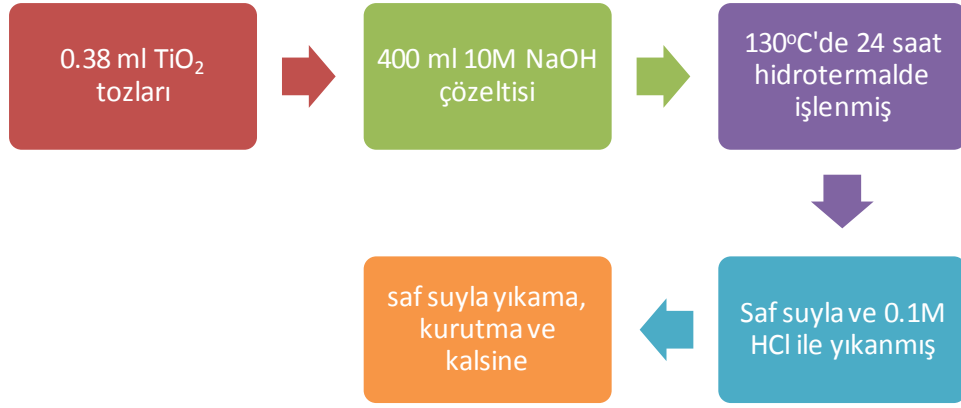
Şekil 7.2'de (a) Saf su ve nitrik asit karışımını, (b) TTIP-2propanol karışımının yavaşça eklenmesini, (c) eklenen karışımının oranının artmasını, (d) ekleme işlemlerinin sonlandırılması ve son görünümünü göstermektedir.



Şekil 7. 3 Elde edilen TiO₂ nanoparçacıkların kalsine sonrası toz görüntüsü

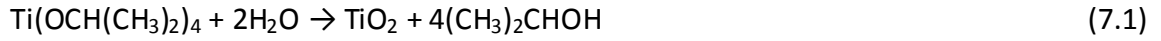
7.2 TiO₂ Nanotüp Sentezi

Üretilen nanoparçacıkları nanotüpe dönüştürmek için birçok yöntem bulunmaktadır. Fakat en yaygın olarak ticari ve seri üretim için de uygun olan hidrotermal yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada biz de hidrotermal yöntem kullandık ve literatür araştırmalarından da yola çıkarak optimum bir başlangıç noktası seçtik. Bu başlangıç noktası 1.6 g TiO₂ nanoparçacığın, 10M NaOH çözeltisinde 130°C'de 24 saat hidrotermal işleme tâbi tutulmasıdır. Daha sonra nanotüp üretiminde hidrotermal yöntemle etki eden faktörlerden NaOH molaritesi, hidrotermal sıcaklığı, TiO₂ miktarı gibi parametreler değiştirilerek nanotüp üretimine etkisi incelenmiştir. Hidrotermal yöntem için farklı başlangıç malzemelerine olmasına rağmen bu çalışmada 10M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıçta otoklavın %80'ni dolacak şekilde 10M NaOH çözeltisine 1.6 g ürettiğimiz TiO₂ nanoparçacıktan ilave ederek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışım teflon kaba konularak Berghof BR-300 cinsi yüksek basınçlı otoklava yerleştirilmiştir. 24 saat 130°C'de hidrotermal işleme tâbi tutulduktan sonra, sıcaklığı oda sıcaklığına inince solüsyon saf suyla pH değeri 7 oluncaya kadar yıkanmıştır. Daha sonra 0.1 M HCl asit çözeltisiyle yıkanarak pH 1 ile 1.5 arasına çekilmiştir. Tekrardan saf suyla yıkanarak pH:7'ye çekilmiştir. Oluşan nanotüpler fırında kurutulmuş ve 350°C'de 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüp üretim akım şeması Şekil 7.4'de gösterilmiştir.

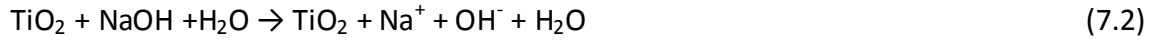


Şekil 7. 4 Hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüp üretim akım şeması

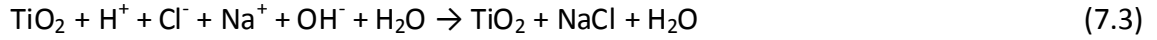
Sentezlenmiş olan TiO₂ nanotüplerin oluşumunda nanoparçacık sentezinden itibaren (7.1), (7.2) ve (7.3) eşitliklerinde verilen reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Hidrotermal işlem esnasında;



HCl ile yıkama esnasında;



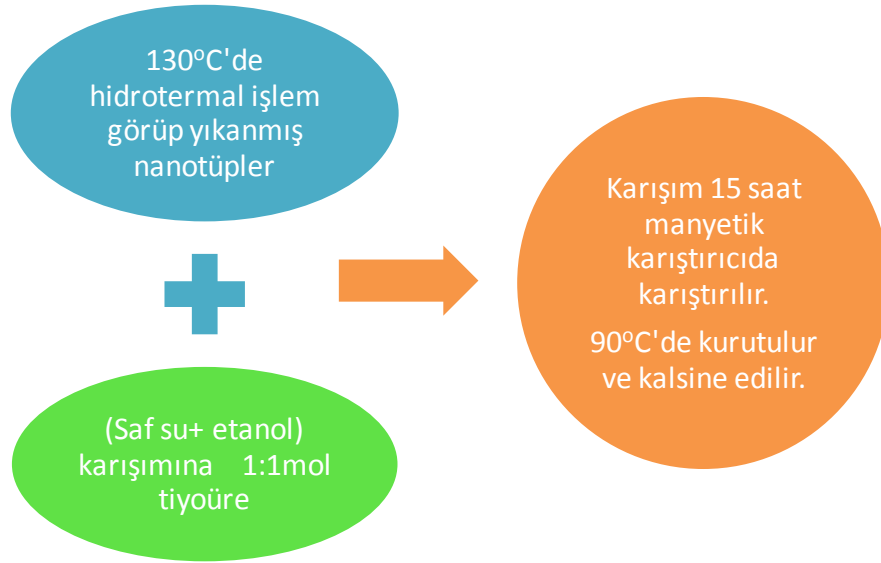
Başlangıç noktası seçildikten sonra üretim parametreleri üzerine değişikliğe gidilmiştir. NaOH molaritesinin değişiminde 2 farklı parametre uygulanmıştır. Sırasıyla 7M ve 15M NaOH çözeltilerine 1.6g TiO₂ nanoparçacık eklenerek 130°C'de 24 saat hidrotermal işleme tâbi tutulmuştur. Hidrotermal sonrası oluşan ürünler pH değeri 7 oluncaya kadar saf yıkanmış, daha sonra 0.1M HCl ile yıkanmasının ardından tekrar saf suyla yıkanmış ve oluşan ürünler kurutulup kalsine edildikten sonra yapılan analizler yardımıyla molarite değişiminin nanotüp oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir.

Hidrotermal sıcaklığı referans alınan başlangıç sıcaklığı dışında değiştirilerek sırasıyla 140°C ve 150°C'lere çıkartılmıştır. 400 mL 10M NaOH çözeltisinde 1.6g TiO₂ nanoparçacık karıştırılarak 24 saat farklı sıcaklıklarda hidrotermal işleme tâbi tutulan numuneler otoklavdan çıkartılınca diğer numuneler gibi saf suyla ve asitle yıkanıp pH

ayarlanmasından sonra kurutulup kalsine edilmiştir. Oluşan ürünler analiz edilerek nanotüpe dönüşüp dönüşmediği incelenmiştir.

Bir diğer değiştirilen parametre ise 10M NaOH çözeltisine karıştırılan TiO_2 nanoparçacık miktarıdır. Başlangıç olarak 1.6g kullanırken 2g ve 1.2g olmak üzere iki farklı konsantrasyon kullanılmıştır. 130°C 'de 24 saat süreyle hidrotermal işleme tâbi tutulmuş ardından saf su ve asitle yıkandıktan sonra kurutularak kalsine edilmiştir.

Yarı iletken bant aralığına bağlı olan güneş ışınları soğurma aralığını görünür bölgeye çekmek için doplama çalışmaları yapılmıştır. Oluşturulan TiO_2 nanotüpleri Kükürt (S) ile doplanmıştır. 130°C 'de 24 saat hidrotermal işlem gören nanotüpler yıkanarak kurutulduktan sonra tiyoüre ve etanol, saf su karışımına (mol oranı 1:1) katılmıştır. 15 saat karıştırılan bu karışım daha sonra 90°C 'de kurutularak 350°C 'de 2 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 7. 5 TiO_2 nanotüplerin tiyoüre ile kükürt katkılama şeması

Kükürt katkılama çalışmaları Şekil 7.5'te şematik olarak gösterilmiştir. Kükürt doplama işleminde tiyoüre kullanılarak içerisindeki kükürt TiO_2 nanotüplerin yapısına girmesi beklenmiştir.

Bütün bu yapılan çalışmalar, değiştirilen parametreler Çizelge 7.1'de tablo şeklinde gösterilmiştir.

Çizelge 7. 1 Deneysel olarak değiştirilen parametreler

NaOH Molaritesi(Mol/L)	Hidrotermal Sıcaklığı(°C)	Kullanılan TiO ₂ miktarı (g)
7M	130	1.6
10M	130	1.2
		1.6
		2.0
	140	1.6
	150	1.6
15M	130	1.6
10M*	130	1.6

7.3 Kaplama

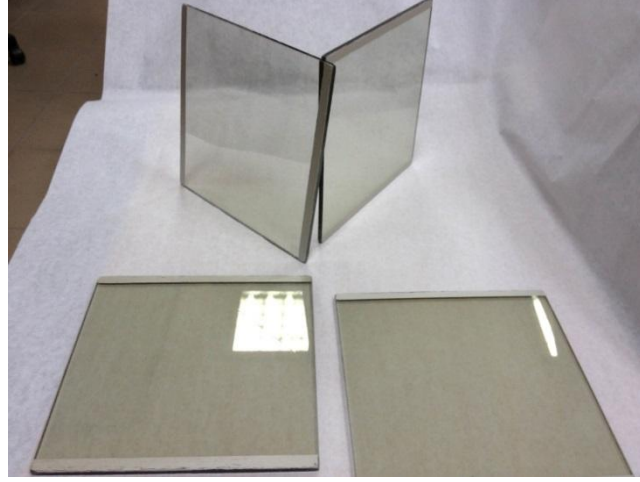
İnce film kaplamada birçok yöntem vardır. Fakat bu tez çalışmasında nanotüpleri yönlendirmek amacıyla buna en uygun yöntem olarak elektrokinetik biriktirme yöntemi tercih edilmiştir. Bu yüzden elektrokinetik biriktirme için ilk olarak kararlı kolloidal bir çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra ince film kaplamaya geçilmiştir. İnce film kaplamada altlık olarak ITO cam tercih edilmiştir.

7.3.1 ITO Cam

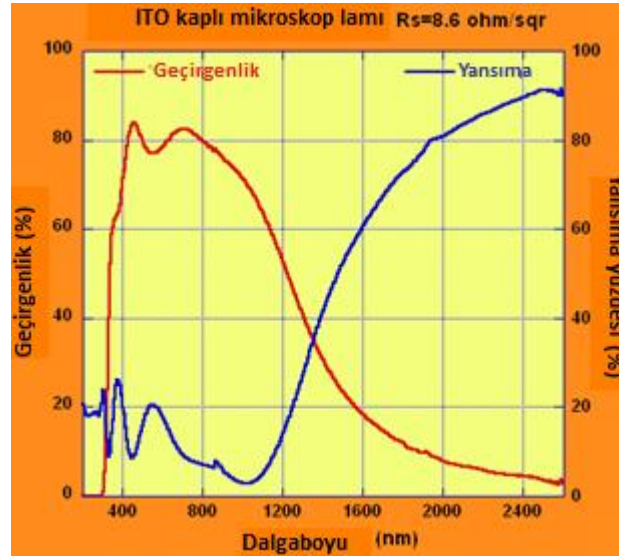
ITO (Indium tin oxide, indiyum kalay oksit), katı çözelti olarak indiyum (III) oksitten (In₂O₃) ve kalay (IV) oksitten(SnO₂) ağırlıkça %90 In₂O₃, %10 SnO₂ kullanılarak oluşturulur. İndiyum kalay oksit en yaygın kullanılan şeffaf iletken oksitlerden biridir. En önemli özellikleri elektriksel iletkenliği ve optiksel geçirgenliği ve aynı zamanda ince bir tabaka halinde elde edilebilmesidir. Kaplamanın kalınlığı istenilen iletkenliğe göre artırılabilir. Kalınlığın artmasıyla şeffaflık azalmaktadır. ITO cam genel olarak; güneş pillerinde, elektrokromik camlarda, LCD ekranlarda, OLED displaylerde ve ısı bariyerleri olarak kullanılmaktadır.

*Kükürt doplanan TiO₂ nanotüpler için üretilen nanotüp üretim parametreleri

ITO kaplamalar 1.3×10^{-4} ohm.cm'den düşük öz dirence sahip olup görünür bölgede ışık geçirgenliği %85 den yüksektir[122].



Şekil 7. 6 ITO kaplı cam [122]



Şekil 7. 7 ITO kaplamanın dalgaboyuna göre ışık geçirme ve yansıtma yüzdesi[122]

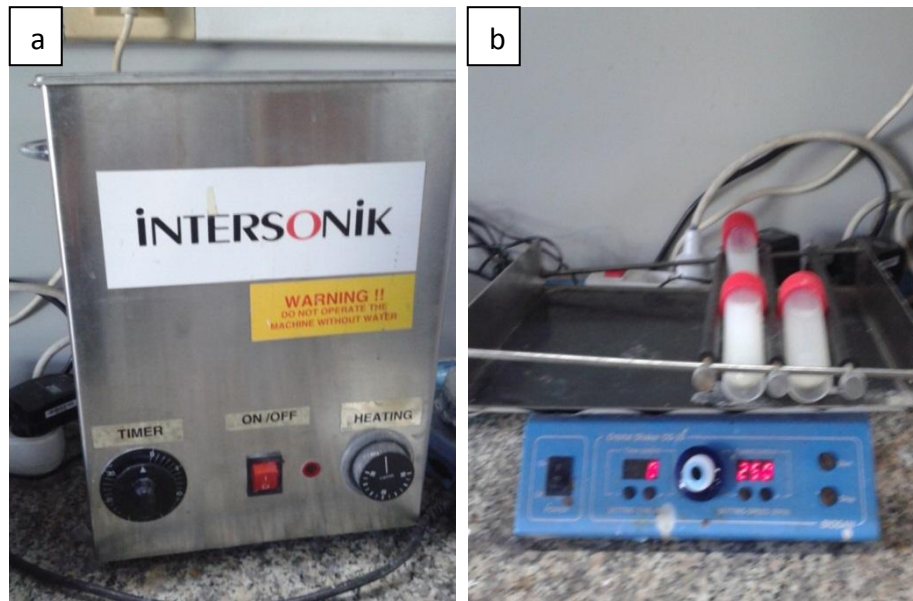
7.3.2 Kolloidal Süspansiyon Hazırlama

ITO kaplı kuvars camlarının üzerine TiO_2 nanotüplerin EKB yöntemi ile kaplanabilmesi için kararlı kolloidal süspansiyonların oluşturulması gereklidir.

Kolloidal kaplama yöntemlerinde süspansiyon kararlılığı yani partiküllerin süspansiyon içerisinde kararlı bir şekilde askıda kalmaları homojen yapılı kaplamaların eldesi için çok

önemli bir faktördür. Sıvı içerisindeki partiküllerin birbirlerini iterek çökmemesini sağlamak için yüzey ajanları kullanılabilir.

Kolloidal nanotüp süspansiyonu hazırlamak için birçok farklı parametre denenmiştir. En iyi kolloidal yapı bütanol ortamında gerçekleştirilmiştir. %1'lik TiO_2 nanotüp kolloidal süspansiyonu hazırlanmıştır. Daha sonra içine hacimce %0.4, %1 ve %1.2 oranlarında dispersant malzeme (dispersant olarak TEA seçilmiştir) eklenmiştir. Karıştırma işlemi iki farklı basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada titreşimli tablada ikinci aşamada ise ultrasonik karıştırıcıda ayrı ayrı karıştırılmıştır(Şekil 7.8). Kaplama için asitli ve asitsiz olarak iki çeşit reçete hazırlanmıştır. İlkinde hazırlanan kolloidal süspansiyon asit konulmadan pH değeri 4.5 olarak kaplama yapılmıştır. İkincisinde pH değeri 4.5 olduğundan onu 4 de çekmek için birkaç damla HNO_3 (nitrik asit) ilave edilerek tekrar karıştırılmıştır. Kolloidal süspansiyonların son hali Şekil 7.9'de gösterilmiştir.



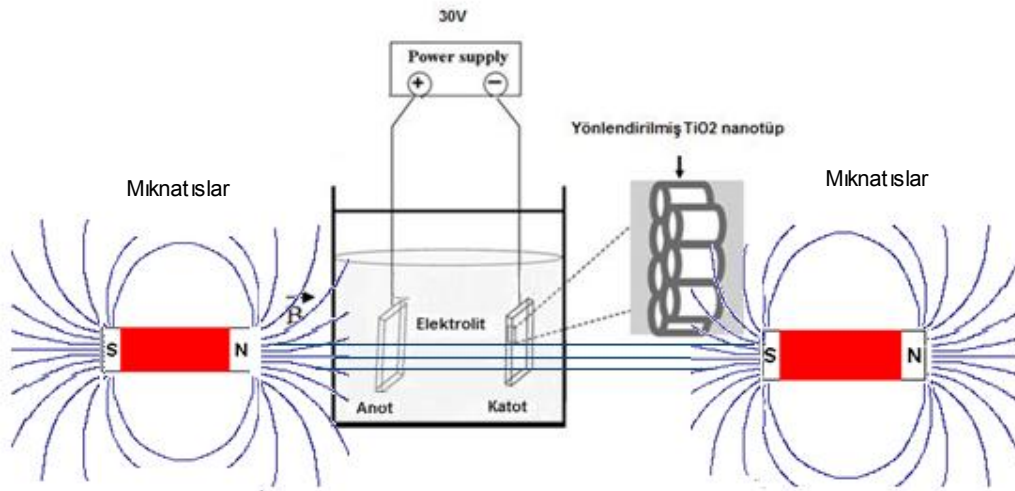
Şekil 7. 8 Deneyde kullanılan a) ultrasonik karıştırma cihazı, b) titreşimli tabla cihazları

Elektrokinetik biriktirme yönteminde kaplamaya etki eden faktörleri incelediğimizde kullanılan voltaj ve kaplama süresinin kolloidal yapıdan sonra gelen en önemli iki faktör olduğu Bölüm 6'da belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan voltaj, yapılan literatür araştırmasına göre ve yapılan denemelere göre optimum voltaj 30 volt olarak belirlenmiştir. Kaplama süresi olarak ise sırasıyla 2dk, 3dk ve 5 dk denenmiştir.



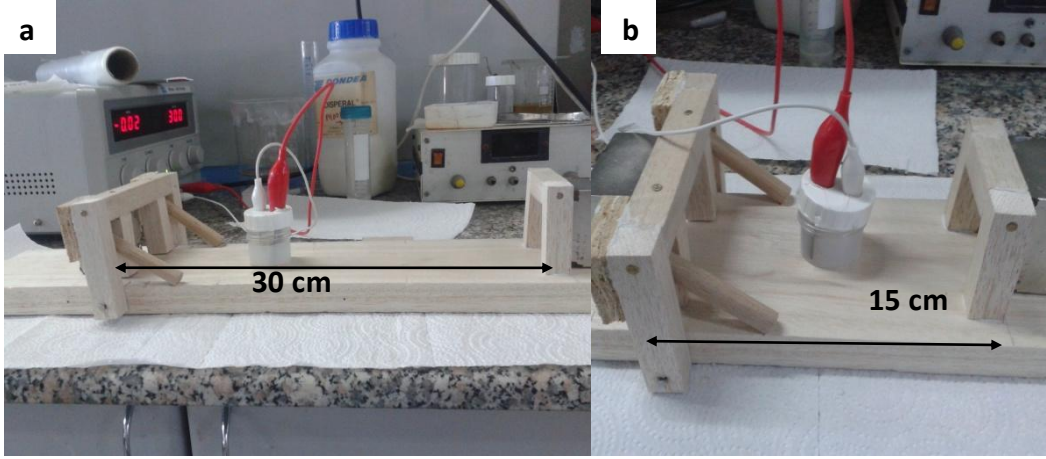
Şekil 7. 9 Hazırlanan koloidal süspansiyon

Kaplamada nanotüplerin altlığa dik bir şekilde yönleneşi için manyetik alan (mıknatıslar) kullanılmıştır (Şekil 7.10). Kaplama için hazırlanan süspansiyon bu iki mıknatıs arasında belirli uzaklıklarda tutularak kaplama yapılmıştır.



Şekil 7. 10 Kaplamanın şematik görüntüsü

0.24 Tesla gücünde ferrit mıknatıslarla ve 1.2 Tesla gücündeki neodyum mıknatıslarla 5 cm ve 15 cm aralıklarla kaplama yapılmıştır (Şekil 7.10). Son olarak da kaplanan ITO cam malzeme 120°C 'de yarım saat sinterlenmiştir. Kaplamaların analizleri yapılarak manyetik alan değişiminin ve iki mıknatıs arasındaki uzaklığın nanotüpün yönlenecek kaplanmasına etkisi incelenmiştir.



Şekil 7. 11 Mıknatıslar arası uzaklık (a) 15cm iken, (b) 5cm iken yapılan EKB görüntüsü

ANALİZ VE HESAPLAMALAR

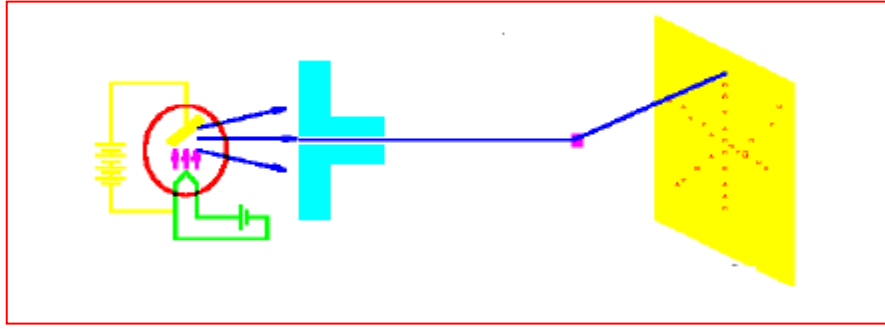
Bu tez çalışmasında TiO_2 nanotüpler üretilerek, ITO cam üzerine EKB yöntemiyle yönlendirilerek kaplanması planlanmıştır. Yapılan çalışmalarda üretilen nano tozlar ve ince filmler SEM, TEM, UV-Vis, EDS, XRD ve BET analiz cihazlarıyla ölçülmüştür. Üretilen nano tozların ve ince filmlerin analiz sonuçları ve hesaplamaları da bu bölümde yer almaktadır.

8.1 Hesaplamalar

Üretilen numunelerin ölçümler sonucu yapılan hesaplamaları, teorik ve deneysel olarak çalışmaların karşılaştırılmasını sağlar. XRD grafiklerindeki piklerden kristal indislerin hesaplanması, üretilen ince filmin bant aralığının hesaplanması bu çalışmanın en önemli noktalarından biridir.

8.1.1 Kristal yapı tayini

X-ışınlarının 1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedildikten sonra 1912 yılında ilk kez Max Van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir[52]. X-ışını kırınımı her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Her kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar(Şekil 8.1). Malzemelerin kristal yapılarını incelemek için en yaygın kullanılan kırınım yöntemidir.

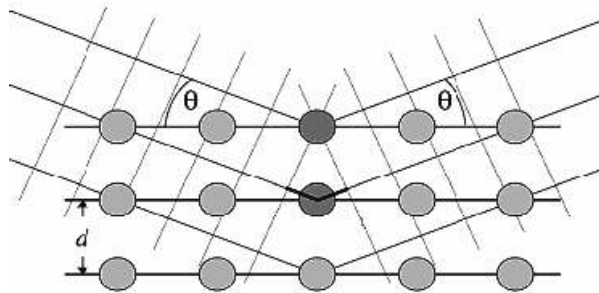


Şekil 8. 1 X-ışınlarının numune üzerinde kırılarak görüntü oluşturmaları[52]

Kırınım yöntemlerinde X-ışınının kullanılması sebebi X-ışınının dalga boyunun (0.5-2.5Å) moleküllerdeki atomlar arası mesafeye yakın olmasıdır. Bundan dolayı, kristal ve molekül yapıları X-ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli 8.1 eşitliği ile verilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.1)$$

Eşitlikte ifade edilen “n” kırılma indisi, “λ” X-ışınının dalga boyu, “d” atomlar arası uzaklık, “θ” kırınımın yaptığı açıdır. XRD cihazının kristal yapı tayininde çok önemli bir yeri vardır.



Şekil 8. 2 X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı(Bragg yasası)[97]

Bu çalışmada da rutil ve anataz TiO₂ nanoparçacıkları her ikisinde tetragonal yapıda olduğu için kimyasal olarak ayırt edilememiş, fakat XRD analiziyle kristal yapılarındaki kafes parametrelerinin farklı olmasından dolayı ayırt edilmiştir. Nanoparçacık ve nanotüpün kristal yapısını tayin etmek için örneklerimiz XRD cihazında incelenmiştir.

Elde edilen XRD grafiklerinde 2θ açısı ve piklerin şiddetleri verilmektedir. Üretilen nano tozların, kristal yapısının bilinmesi malzemenin optiksel, elektriksel ve yüzey alanı özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Kristal yapının ana formülü olan Bragg yasası sayesinde bu piklerin indisleri kolaylıkla bulunabilir (eşitlik 8.1). Piklerin indisleri Bragg yasası kullanarak hesaplanmıştır. Oluşan indisler JCPDS referans kartlarıyla karşılaştırılmış ve örgü parametreleri bulunmuştur.

XRD analizde $\lambda=1,5418 \text{ Å}$ dalgaboyunda Cu-K α ışını kullanılmıştır. Bu yapısal ölçümlerde, düzlemler arası mesafe, (8.1) formülü ile bulundu. Bu denklemde, θ : yarı iletken örgü üzerine düşen X-ışını ile yarı iletkenin yüzeyi arasındaki açı, λ : yüzey üzerine düşen X-ışının dalgaboyu, d : ise örgü düzlemleri arasındaki mesafedir.

TiO $_2$ anataz fazının kristal yapısı tetragonal olduğundan dolayı düzlemlere ait (h,k,l) miller indisleri belirlendikten sonra yapıya ait örgü parametresi a ve c 'nin belirlenmesinde, Tetragonal yapı için,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8.2)$$

bağıntısı kullanılmıştır. Bu bağıntıdan yola çıkarak a ve c 'yi şu şekilde buluruz:

$n\lambda=2d\sin\theta$ bragg ifadesindeki d 'yi çekilir, karesini alınır ve tetragonal yapı formülünde yerine koyulur.

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{eşitliği elde edilir.}$$

Şekil 9.24'teki TiO $_2$ nanotüp XRD analizinde 2. ve 3. Pikin indislerini ve 2θ değerlerini formülde yerine yazılırsa a ve c bulunur.

$$2\theta=37.970$$

$$\theta= 18.985$$

$$hkl=(004)$$

$$\frac{4 \sin^2 (18.985)}{(1.540)^2} = \frac{0^2 + 0^2}{a^2} + \frac{4^2}{c^2} \quad \text{buradan } c=9.47 \text{ Å bulunur.}$$

$$2\theta=47.980$$

$$\theta= 23.99$$

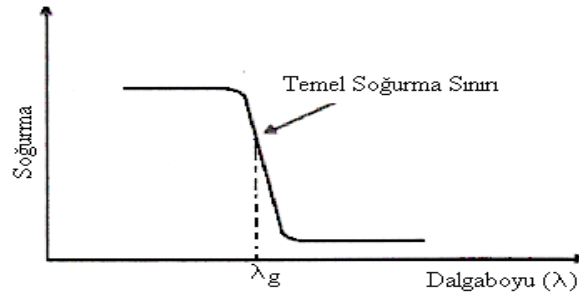
$$hkl=(200)$$

$$\frac{4 \sin^2 (23.99)}{(1.540)^2} = \frac{2^2 + 0^2}{a^2} + \frac{0^2}{c^2} \quad \text{buradan } a=3.787 \text{ Å bulunur.}$$

Sonuç olarak aç ı ve indisleri bilinen TiO₂ nanotüplerin örgü parametreleri bu formüllerle bulunabilir.

8.1.2 Yarı İletken Bant Aralığı

Yarı iletken bant aralığı özellikle de optik çalış ılan alanlarda yarı iletken malzemeler için büyük önem taş ır. Bu çalış mada da uygulama olarak güneş pillerinde elektrot olarak kullanılması planland ığından dolayı bant aralığı çok önemlidir. Bant aralığı, yarı iletken malzemenin hangi dalgaboyu aralığında çalış tığını göstermektedir. Fotokatalitik etkinin hangi dalgaboyunda daha verimli oldu ğu bulunabilir. Ş ekil 8.3'te gösterildi ği gibi; $\lambda_{\text{foton}} < \lambda_g$ dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından so ğ urulurken, $\lambda_{\text{foton}} > \lambda_g$ dalgaboylu fotonlar malzemeden geçerler. Bundan dolayı aç ağıdaki Ş ekil 8.3 de görülen bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel so ğ urma sınırı olarak adlandırılır.



Ş ekil 8. 3 Yarı iletken malzeme için temel so ğ urma spektrumu.

Yarı iletkenlerde bant geçiş leri, valans bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre direk geçiş li ve indirek geçiş li olmak üzere iki gruba ayrılır. Direkt bandlı yarı iletkenlerde elektron valans bandından iletim bandına dalga vektöründe veya momentumunda herhangi bir de ğ iş iklik olmadan geçer. E ğ er yarı iletkenin bant yapısı iletim bandının tabanı ile valans bandının tavanı aynı do ğ rultuda ise böyle yarıiletkenlere direkt bant geçiş li yarı iletkenler denir. Bu enerji-momentum uzayında dalga vektörü de ğ iş iminin sıfır olması anlamına gelir.

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8.3)$$

ş eklindedir. $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ifadesini sıfır yapan de ğ er, E_g yarı iletkenin yasak bant geniş liğini vermektedir.

İndirekt yapılı yarı iletkenlerde iletken bandı tabanı ile valans bandı tavanı k momentum uzayında farklı değerlerdedirler. Bu enerji momentum uzayında dalga vektöründeki değişimin sıfırdan farklı olması anlamına gelir. Bu geçişte enerji korunur ancak soğrulan fotonun momentumunun çok küçük olmasından dolayı, valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, ortamdan bir fononun, kristaldeki örgü atomlarının titreşimi, soğrulması veya ortama yayılması gerekmektedir.

İndirekt bant geçişinde, soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki bağıntı,

$$\alpha = B(h\nu - E_g \pm E_{fn})^2 \quad (8.4)$$

ifadesi ile verilir.

$(h\nu - E_g \pm E_{fn})^2$ ifadesini sıfır yapan değer, E_g yarı iletkenin yasak bant genişliğini vermektedir.

Soğurma-geçirgenlik formülü ise;

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{100(1-R)^2}{T} \right) \quad (8.5)$$

Burada d: kalınlık, T:geçirgenlik, α : soğurma olarak verilmiştir.

Bant genişliği bulmak için UV-vis analiz cihazında numunelerimiz analiz edilmiştir. 200-600 nm aralığında bütün dalgaboylarının numunenin içinden geçirilerek soğurma parametresi ölçülmüştür. Analiz sonucunda soğurma/ dalgaboyu grafiği elde edilmiştir. Buradan yola çıkarak $\alpha^2(h\nu)^2$ ($\text{cm}^{-2}(\text{eV})^2$) - $h\nu$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafikte bant aralığı (E_g) eV cinsinden bulunmuştur.

$(\alpha h\nu)^2(\text{cm}^{-2}(\text{eV})^2)$ - $h\nu$ grafiğini çizmek için öncelikle $h\nu$ yani enerjinin her dalgaboyu için eşitlik 8.6'daki formülle bulunması gerekir.

$$h = 4.135 \times 10^{-15} \text{ eV.s (planck sabiti)}$$

$$c = 3.10^{17} \text{ nm/s (nm cinsinden ışık hızı)}$$

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cong \frac{1240 \text{ nm.eV}}{\lambda} \quad (8.6)$$

$$600 \text{ nm dalgaboyunda; } E = 1240/600 = 2.066 \text{ eV iken}$$

$$599 \text{ nm dalgaboyunda; } E = 1240/599 = 2.070 \text{ eV}$$

200nm ile 600 nm arası bu değerler bu şekilde hesaplanmış ve grafikte x ekseninde yer almıştır. $(\alpha h\nu)^2$ için UV-Vis analizinde her dalgaboyu için verilen soğurma değerleri ve eşitlik 8.6’da verilen enerji değerleriyle çarpılarak karesi alınmıştır. Bu değerler y eksenine yazılmıştır.

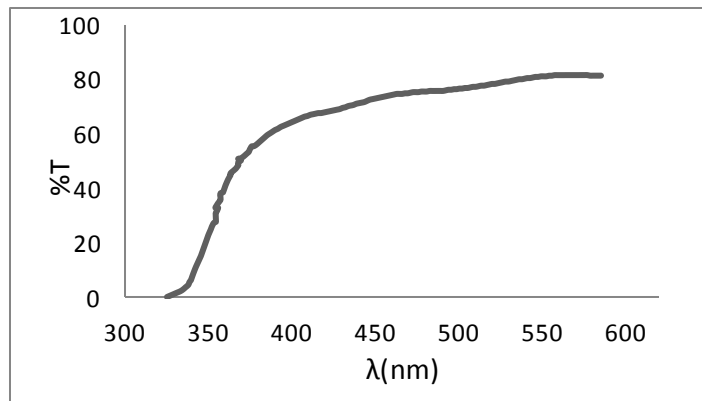
Çizelge 8. 1 UV-vis E_g hesaplamalarının yapıldığı ilk 10 değer

$\lambda(\text{nm})$	$\alpha(1/\text{cm})$	$h\nu \text{ (eV)}$	$(h\nu\alpha)^2$
600	0,195	2,066666667	0,162409
599	0,196	2,070116861	0,164627
598	0,196	2,073578595	0,165178
597	0,197	2,077051926	0,167428
596	0,197	2,080536913	0,16799
595	0,198	2,084033613	0,170271
594	0,198	2,087542088	0,170844
593	0,199	2,091062395	0,173157
592	0,199	2,094594595	0,173743
591	0,2	2,098138748	0,176087
590	0,2	2,101694915	0,176685

Çizelge 8.1’deki değerler ve yukarı işlemler 600-200 nm dalgaboyu için tek tek yapılarak Şekil 8.22’deki grafik elde edilmiştir.

8.1.3 Geçirgenlik

UV-Vis ölçümlerinde sonuç olarak soğurma-dalgaboyu eğrisi verilmiştir. Bu grafikten yola çıkarak geçirgenlik dalgaboyu eğrisi çizilmiştir. Soğurma ve geçirgenlik arasındaki formülü 8.5’de verilmiştir. Bu formül sayesinde numunenin geçirgenlik dalgaboyu grafiği hazırlanmıştır.



Şekil 8. 4 TiO_2 nanotüp için geçirgenlik-dalgaboyu grafiği

Eşitlik 8.5'te soğurma ve geçirgenliğin bulunduğu formülden geçirgenliği bulabiliriz.

$$T = \frac{100(1-R)^2}{e^{\alpha.d}} \quad (8.7)$$

Yapılan hesaplamalarda geçirgenliğin dalgaboyuyla arttığı görünür bölgede (400-700nm dalgaboyu arasında) ortalama %70 geçirgenlik sağladığı Şekil 8.4'te grafikte görülmektedir. Sonuç olarak kaplanan ince filmin, görünür bölgede geçirgenliği ortalama %70 olduğu için pencere camı olarak kullanılabileceği gösterilebilir.

8.1.4 Manyetik alan

Elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplamada TiO_2 nanotüpleri yönlendirmek için manyetik alan kullanılmıştır. Kaplama sırasında kullanılan manyetik alan şiddeti 2.4 tesla'dır(T). Bu çalışmada manyetik alan kaynağı olarak 5x5x3cm boyutunda neodyum mıknatıslar kullanılmıştır. Bunu kullanmamızın sebebi elektromıknatista bu şiddete ulaşmanın çok zor olmasıdır. Bu bölümde 1.2T için elektromıknatista kaç tane sarım sayısına ihtiyaç duyulduğunun gösterilmesi planlanmıştır. 1.2T şiddetindeki manyetik alan için en uygun malzemelerden hazırlanmış elektromıknatısın sarım sayısı yaklaşık 3000 civarındadır[120]. Sarım sayısı ve manyetik alan arasındaki bağıntı 8.8'de verilmiştir. Bu bağıntıdan yola çıkarak istenilen manyetik alan için sarım sayısı bulunabilir.

$$B = \frac{\mu_0 N.I}{l} \quad (8.8)$$

μ_0 : boşluğun geçirgenliği, N: Sarım sayısı, I: akım, l : uzunluk

30V'luk 5 amperlik bir güç kaynağı ile 5cm uzunluğunda oluşturulacak 1.2T büyüklüğündeki elektromıknatıs için yapılan hesapta;

$$\mu_0 = 1.2566 \times 10^{-6}$$

$$N = \frac{(1.2T) \times (0.05m)}{(1.2566 \times 10^{-6}) \times (5A)} \quad N=9950 \text{ sarım}$$

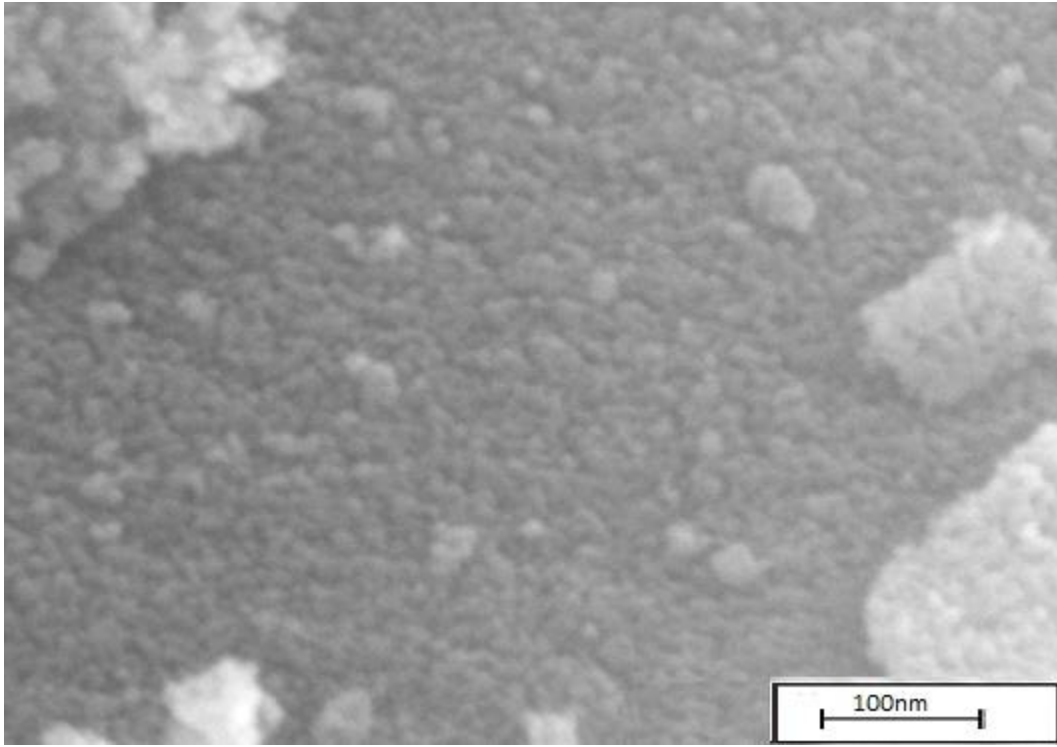
Yumuşak demir bir malzemeden elektromıknatıs üretmek için bobine 9950 sarım yapmak gerekir. Bu sebepten dolayı deneysel çalışmalar için neodyum mıknatıs kullanmak daha pratik ve sağlıklıdır.

8.2 Analiz Sonuçları

Yapılan ölçümlerin analiz sonuçları bu bölümde değerlendirilmiştir. İlk olarak nanoparçacık için yapılan ölçümler değerlendirilmiş daha sonrada nanotüp ve kaplama için ölçümler değerlendirilmiştir.

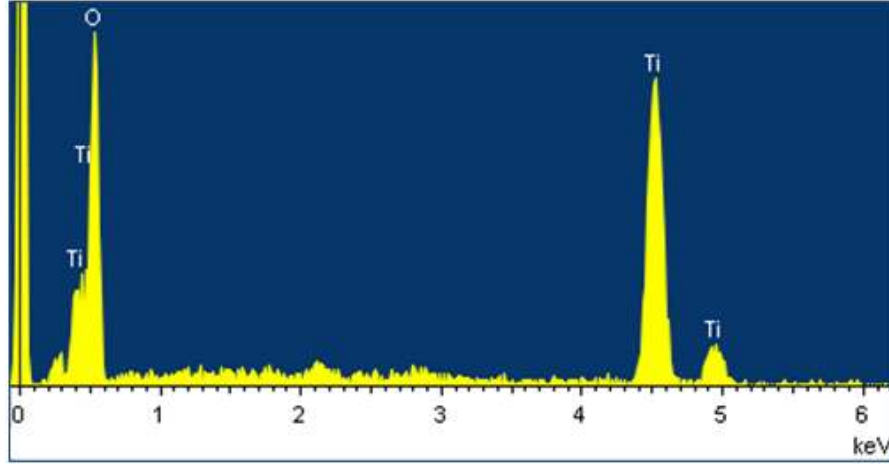
8.2.1 TiO₂ Nanoparçacık Analizi

TiO₂ nanoparçacıklar(NP), nanotüplerin üretiminde kullanılmak üzere sentezlenmiştir. NP üretimi için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Kalsine sonrası sentezlenen ürünün SEM görüntüsü şekil 8.5’te verilmiştir.



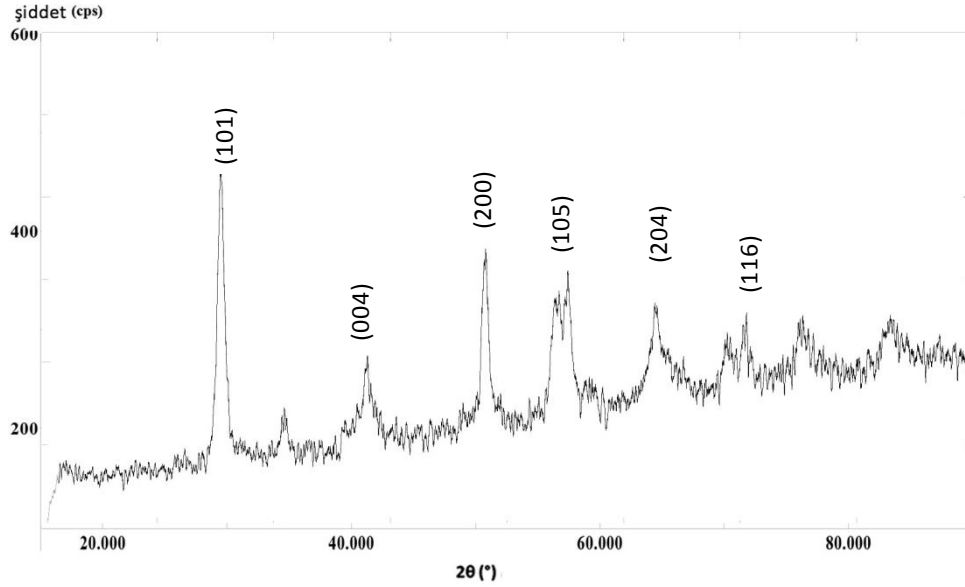
Şekil 8. 5 Sol-jel yöntemiyle üretilen TiO₂ nanoparçacığının SEM görüntüsü

İkincil elektronlar kullanılarak yapılan SEM analizinde 500°C’de kalsine edilmiş TiO₂ nanoparçacıklar görülmektedir. Homojen şekilde üretilen bu nanoparçacıkların çapları yaklaşık olarak 10-20nm arasındadır. Bu boyuttaki nanoparçacıklar nanotüp üretimi için uygundur.



Şekil 8. 6 Sol-jel yöntemiyle üretilen TiO_2 nanoparçacıkların EDS analiz sonucu

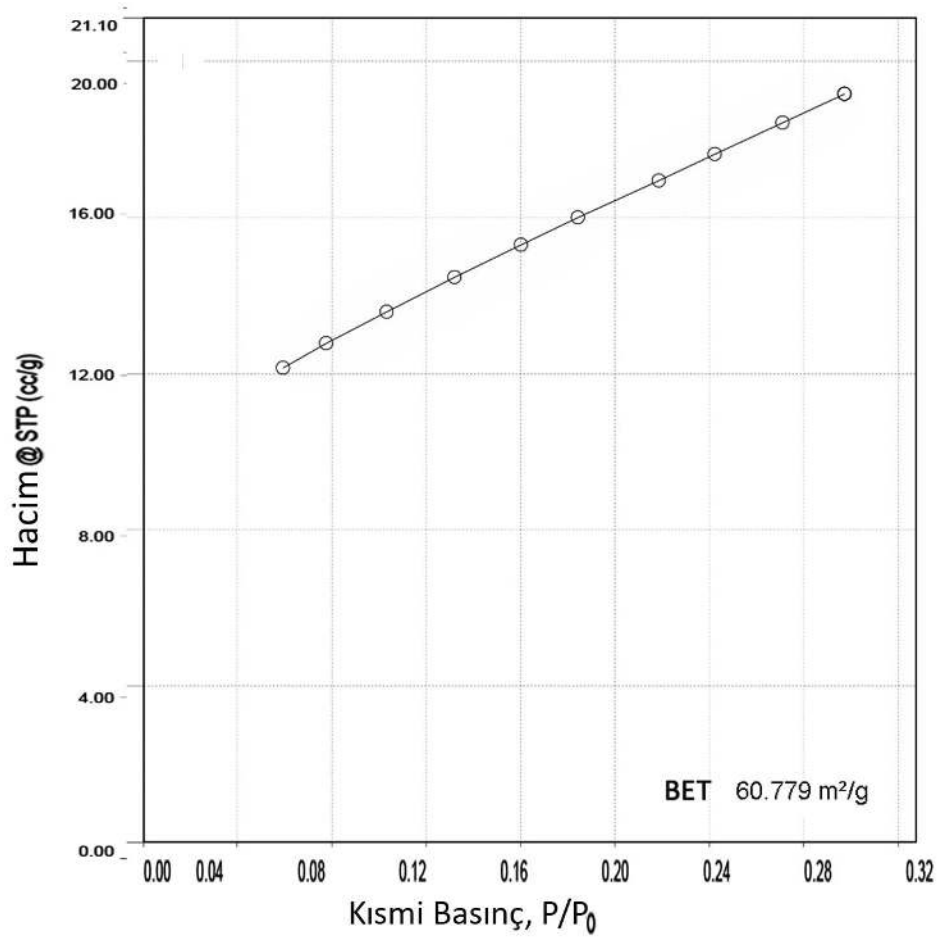
Üretilen nanoparçacıkların EDS analizi(Şekil 8.6) ile kimyasal analizi yapılmış ve sonuç olarak saf TiO_2 nanoparçacık elde edilmiştir. Üretim sırasında malzemede herhangi bir şekilde kontamine olmamış TiO_2 nanoparçacıklar saf bir şekilde üretildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 8. 7 Üretilen TiO_2 nanoparçacıkların XRD görüntüsü

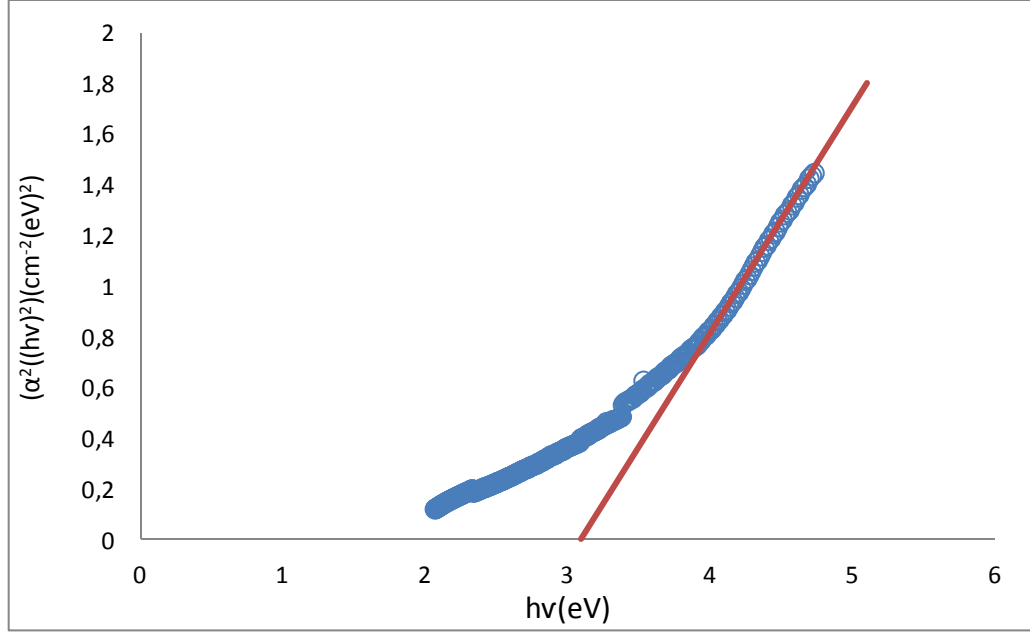
Nanoparçacıkların XRD analiz sonucu şekil 8.7’de gösterilmiştir. Grafikte görülen pikler kristal yapının indislerini göstermektedir. Bu pikler referans olarak aldığımız JCPDS 21-1272 numaralı standart kartın pikleri ile birebir uyuşmaktadır. Bu piklerin indisleri sırasıyla (101),(004),(200),(105),(211),(204),(116),(220),(107)’dir. Düzlemlerin denk

geldiği 2θ değerleri ise 25.41, 37.85, 42.4, 47.97 ve 55.28'dir Bu XRD piklerinden nanoparçacıkların anataz fazında olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 8. 8 TiO₂ nanoparçacıkların BET yüzey alanı P/P₀= 0.06-0.30 doğrultusunda N₂ soğurma eşsıcaklık eğrisi

Şekil 8.8'de üretilen nanoparçacıkların BET analiz sonucu gösterilmiştir. Bu grafikte nanoparçacıkların yüzey alanı hakkında bilgi verilmektedir. Boyutları yaklaşık olarak 10-20nm çapında olan bu nanoparçacıkların yüzey alanı 60 m²/g'dır. Literatürde yapılan çalışmalarda ise Kasuga üretilen TiO₂ nanoparçacıkların yüzey alanının 50 m²/g, Lin ve arkadaşlarının hidrotermal yöntemle ürettikleri TiO₂ nanoparçacıkların BET yüzey alanının 86.02 m²/g, ticari olarak bilinen P25 TiO₂ nanoparçacıklarının yüzey alanının ise 44.89 m²/g olduğu gösterilmiştir[96,132].



Şekil 8. 9 TiO₂ nanoparçacığının bant aralık grafiği

Şekil 8.9'da TiO₂ nanoparçacıkların yarı iletken bant aralık grafiği verilmiştir. Grafiğe bakılarak nanoparçacıkların bant genişliklerinin yaklaşık 3.2eV olduğu görülmektedir. Çapları yaklaşık 20 nm olan nanoparçacıkların bant aralığı daha önce yapılmış olan çeşitli araştırmalara uygun olarak hesaplanmıştır. Anataz TiO₂ bant aralığıyla aynı değere sahiptir.

8.2.2 TiO₂ Nanotüp Analizi

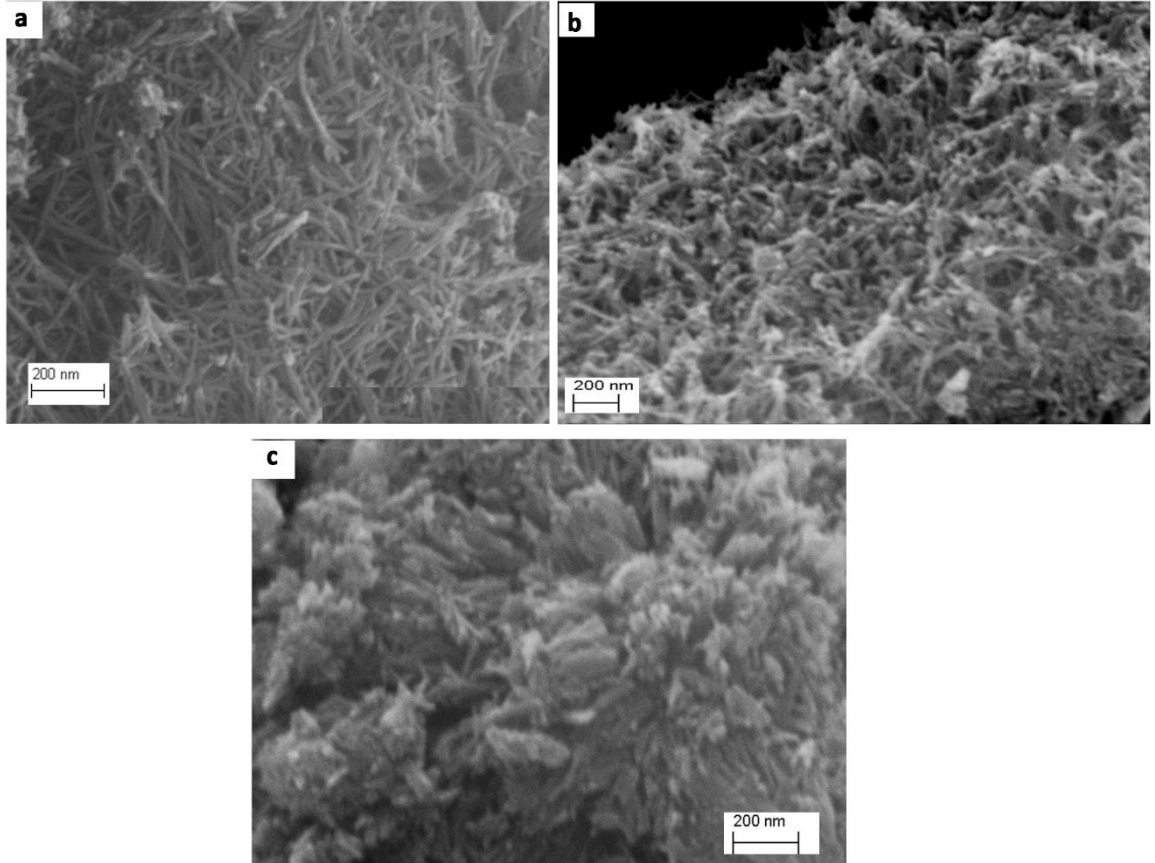
Hidrotermal yöntemle farklı parametrelerde nanotüpler üretilmeye çalışılmıştır. Üretim esnasında değiştirilen parametrelerin sonuca nasıl etki ettiği araştırılmıştır. Değiştirilen parametreler sırasıyla hidrotermal sıcaklık, NaOH molaritesi ve nanoparçacığının katı toz konsantrasyonudur.

8.2.2.1 Hidrotermal Sıcaklık Değişimi

Hidrotermal sıcaklık değişimi nanotüp dönüşümünü etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu bölümde 10M NaOH, 1.6g TiO₂, 24 saat çeşitli sıcaklıklarda hidrotermal hücrede işlenmiştir. Sentezleme sırasında sıcaklıklar 130°C, 140°C ve 150°C olarak değiştirilerek üretilmiş ve analiz edilmiştir.

- 10M NaOH çözeltisinde 1.6 g TiO_2 nanoparçacık kullanılarak farklı sıcaklıklarda 24 saat hidrotermalde işlenmiş TiO_2 numunelerin SEM analiz görüntüleri

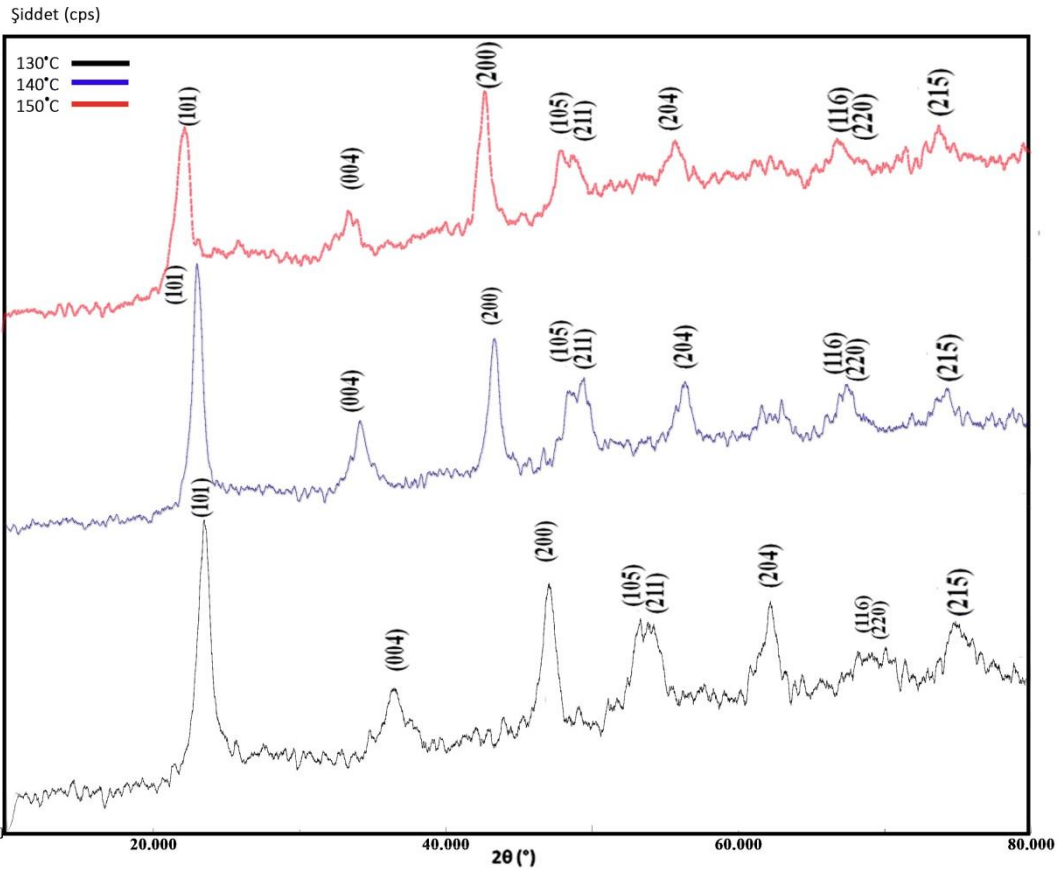
Sıcaklık hidrotermal yöntemle üretilen nano yapılar için çok önemlidir. Çünkü nano yapının morfolojisi sıcaklık değişimiyle değişir. Bu çalışmada hidrotermal yöntemde 3 farklı sıcaklık denenmiştir.



Şekil 8. 10 (a) 130°C, (b)140°C ve (c)150°C’de hidrotermalde 24 saat işlenmiş TiO_2 nanoyapıların SEM analiz görüntüsü

Şekil 8.10’da SEM analizinde görüldüğü gibi sıcaklık değişimi nanotüp oluşumunu etkilemiştir. 130°C’de nanotüp oluşumu gözlenirken sıcaklığın artmasıyla 140°C ve 150°C’de elde edilen ürünlerin morfolojisi değişmeye başlamıştır. Nanotüp yapısı değişmeye başlayıp tane boyutunda büyümüştür. Sıcaklığın nano yapılar için oldukça hassas olduğu bu SEM analizlerinde de görülmüştür.

- 10M NaOH çözeltisinde 1.6 g TiO₂ nanoparçacık kullanılarak farklı sıcaklıklarda 24 saat hidrotermalde işlenmiş TiO₂ numunelerin XRD analizi



Şekil 8. 11 Hidrotermal yöntemle 130°C’de, 140°C’de ve 150°C’de üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları

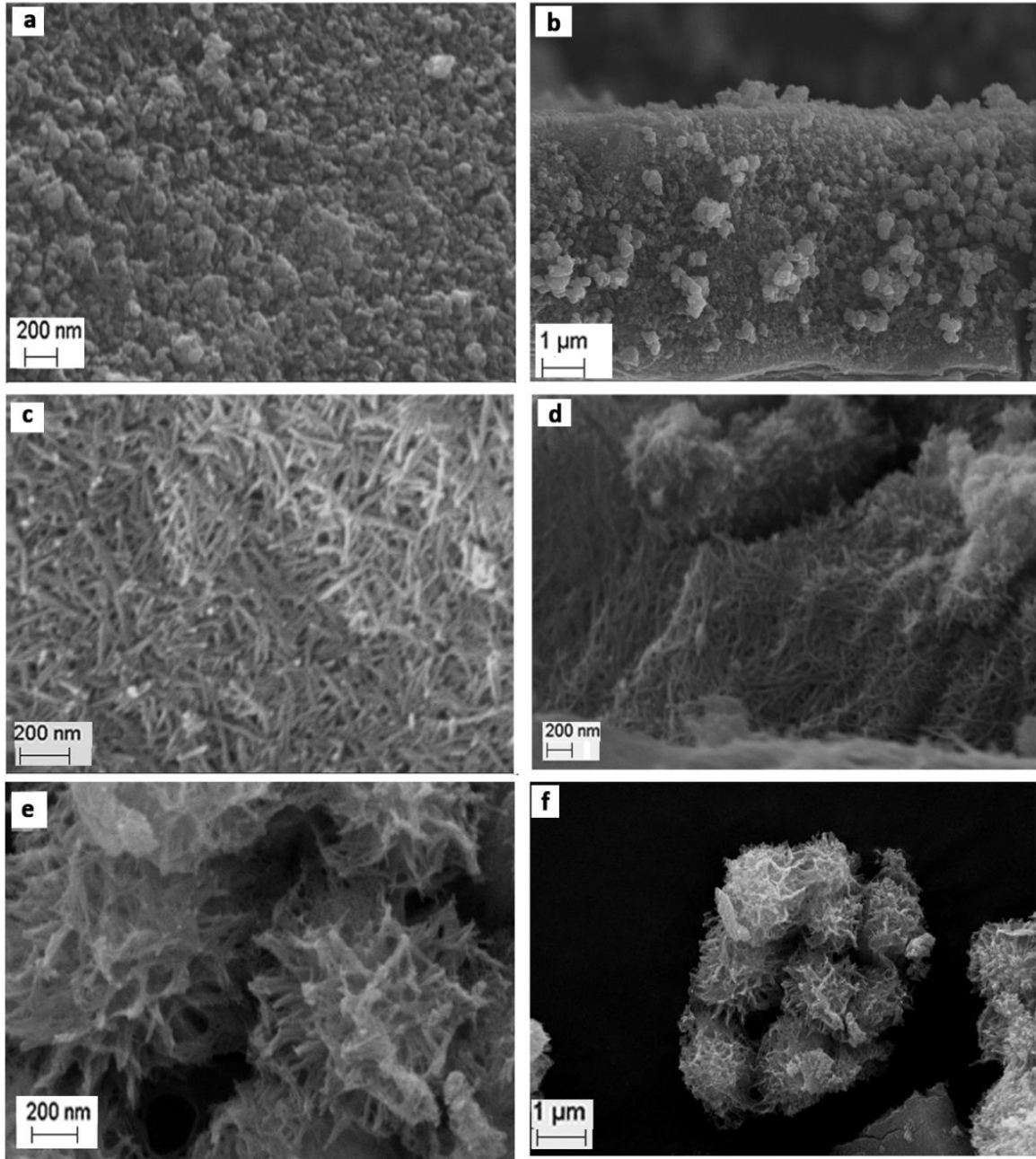
Şekil 8.11’de yapılan XRD analiz sonuçlarında oluşan piklerin hidrotermal sıcaklığın artmasıyla şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Sıcaklığın değişmesiyle ürünlerin kristal yapıları da değişmektedir. Bu da piklerin şiddetinde değişmelere sebep olur. 130°C’de 1.6 g kullanılarak sentezlenmiş TiO₂ nanotüplere ait XRD analizinde elde edilen pikler, anataz TiO₂ (JCPDS no: 01-073-1764) XRD paternine ait pikler (26°, 31°, 37,5°, 48°, 53°, 55°, 63°, 75° ve 79°) ile birebir çakışmaktadır. 140°C ve 150°C sıcaklıklarda oluşan ürünler anataz fazında olup 130°C’de olduğu gibi (110), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) indislerine sahiptir.

8.2.2.2 Kullanılan NaOH Molarite Değişimi

Üretim aşamasında NaOH çözeltisinin molarite değişiminin nanotüp oluşumunda önemli etkisi vardır. Hidrotermalde kullanılan konsantrasyon ve -OH türü oluşan TiO₂

nano yapıların morfolojisini etkiler. Bu etkiyi incelemek üzere 7M, 10M ve 15M olmak üzere üç farklı molarite değişimi uygulanmıştır. Bu bölümdeki çalışmada nanoparçacığın miktarı, hidrotermal sıcaklığı ve süresi sabit tutulmuştur.

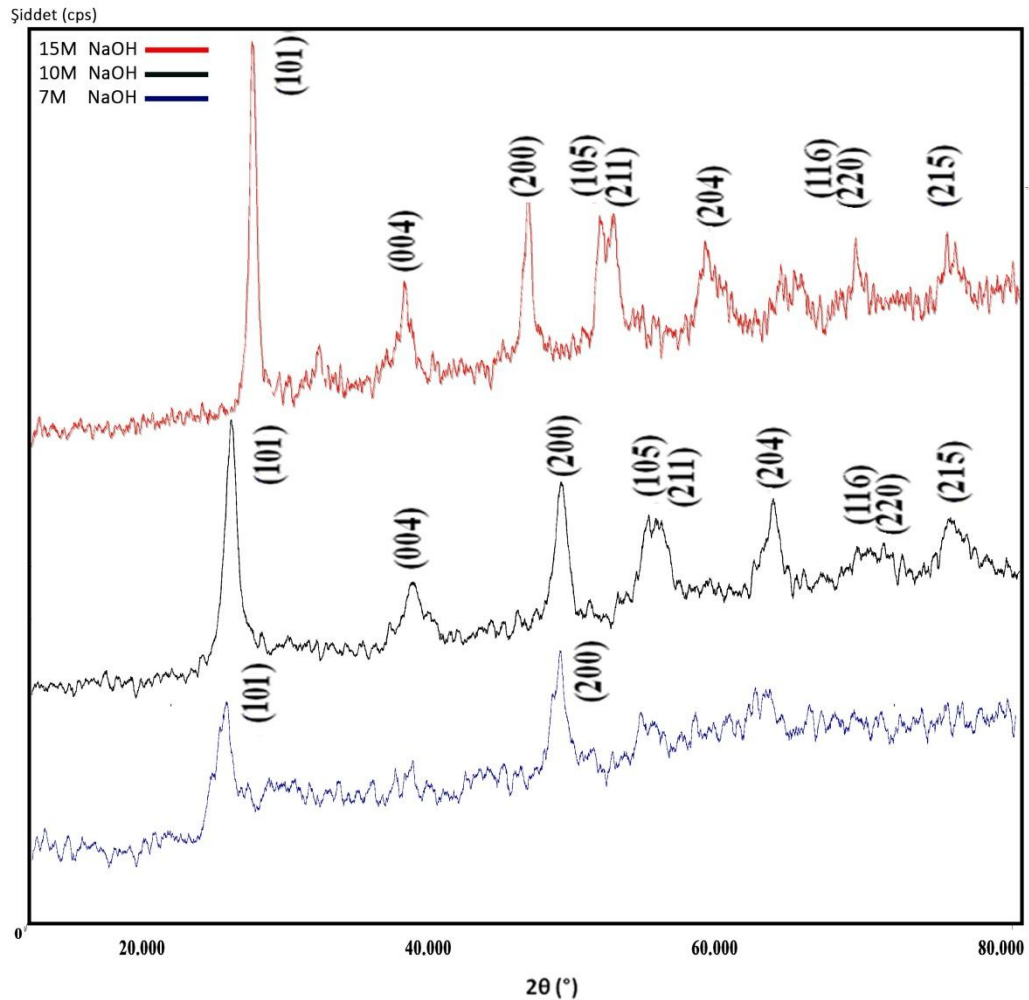
- Farklı molaritedeki NaOH çözeltisinde 1.6 g TiO_2 nanoparçacık kullanılarak 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş TiO_2 numunelerin SEM görüntü analizleri



Şekil 8. 12 (a-b) 15M NaOH, (c-d) 10M NaOH, (e-f) 7M NaOH çözeltilerinde 130°C 'de hidrotermalde elde edilen TiO_2 numunelerinin SEM analiz görüntüleri

Şekil 8.12 (a-b) SEM analiz sonuçlarında 15M NaOH kullanılarak üretilmiş nano yapılarda nanotüp yapısı oluşmamıştır. NaOH molaritesinin yüksek olması nanotüp oluşumunu etkilemiştir. (c-d) SEM analiz görüntüsünde ise 10M NaOH kullanılarak hidrotermalde işlenmiş TiO_2 nanotüpler görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda ve bu çalışmada TiO_2 nanotüp üretimi için optimum molarite 10M olarak belirlenmiştir. 7M NaOH kullanılarak üretilmiş nano yapıların SEM görüntülerinde (e-f) ise nanotüp oluşumu tam gerçekleşmemiştir. Nano-boyutta deniz kestanesi şeklini alan yapılar oluşmuştur.

- Farklı molaritedeki NaOH çözeltisinde 1.6 g TiO_2 nanoparçacık kullanılarak 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş TiO_2 numunelerin XRD analizleri



Şekil 8. 13 Molaritesi 7, 10 ve 15 olan NaOH çözeltisinde hidrotermal methodla üretilmiş nano yapıların XRD analiz sonucu

XRD analizlerine bakıldığında Şekil 8.13'te molaritenin yüksek olması piklerin açısını çok değiştirmesede şiddetini etkilemiştir. Buda anataz yapısının diğer molaritelere göre daha iyi olduğu görülür. Fakat bu molaritede SEM analiz görüntüleri nanotüpün oluşmadığını göstermektedir. Bu konuda 10M NaOH optimum parametre olarak gösterilebilir. 7M NaOH ise anataz fazı ve nanotüp oluşumu tam olarak gerçekleşmemiştir.

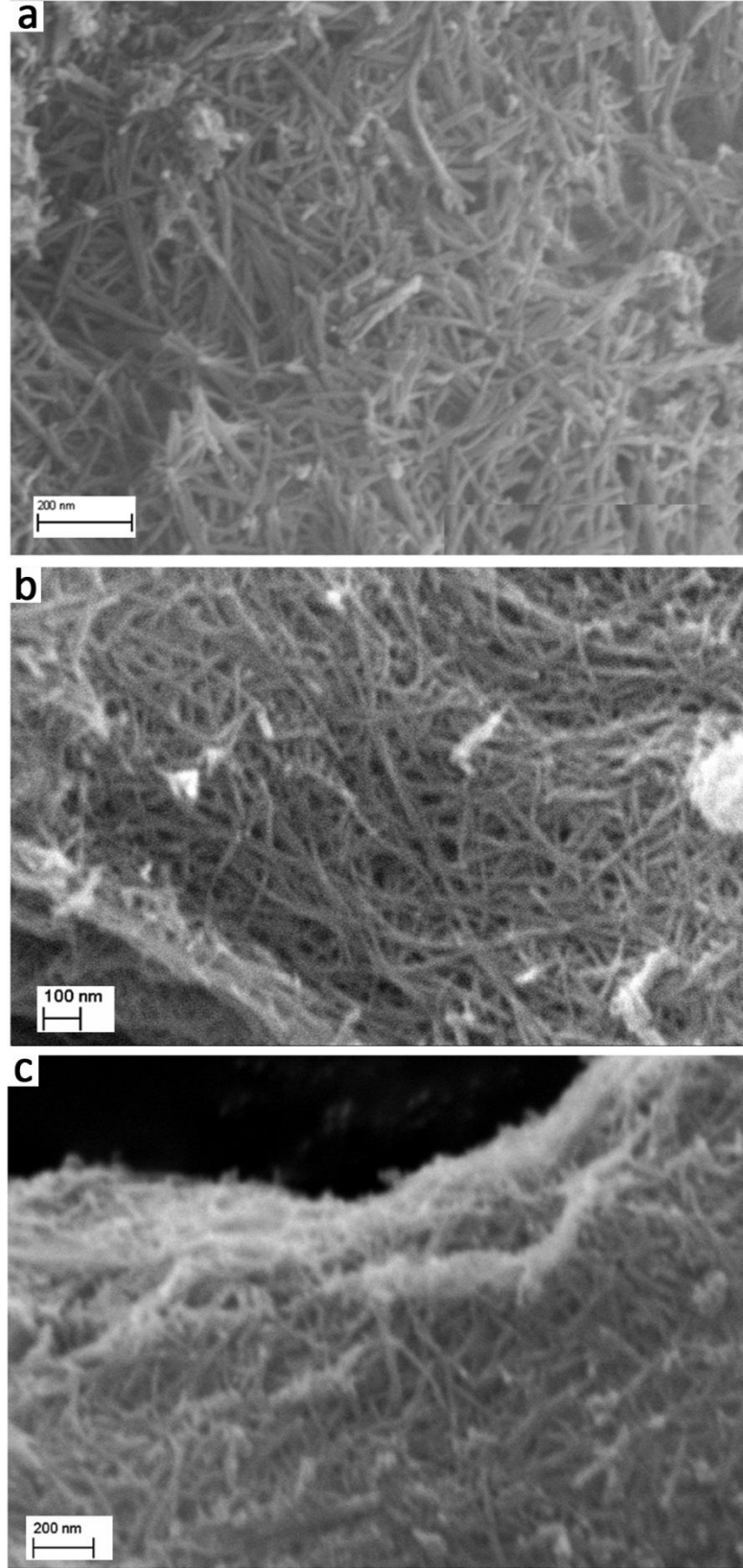
8.2.2.3 Katı Toz (TiO₂) Konsantrasyon Değişimi

Hidrotermal işlemde alkali çözeltiye (NaOH) belli bir miktar TiO₂ nanoparçacık eklenir. Bu eklenen nanoparçacığın konsantrasyonu da elde edilen ürün morfolojisinde önemlidir. Çünkü hidrotermal işlem sırasında içeride oluşan iç basıncı nanoparçacıklar etkilemektedir. Bu da nanotüp üretiminde dikkat edilmesi gereken bir husustur.

Çalışmanın bu bölümünde NaOH çözeltisinin molaritesini, hidrotermal sıcaklık ve süresini sabit tutarak kullanılan nano parçacığın miktarı değiştirilmiştir. 1.2g, 1.6g ve 2g olmak üzere üç farklı konsantrasyon denenmiştir.

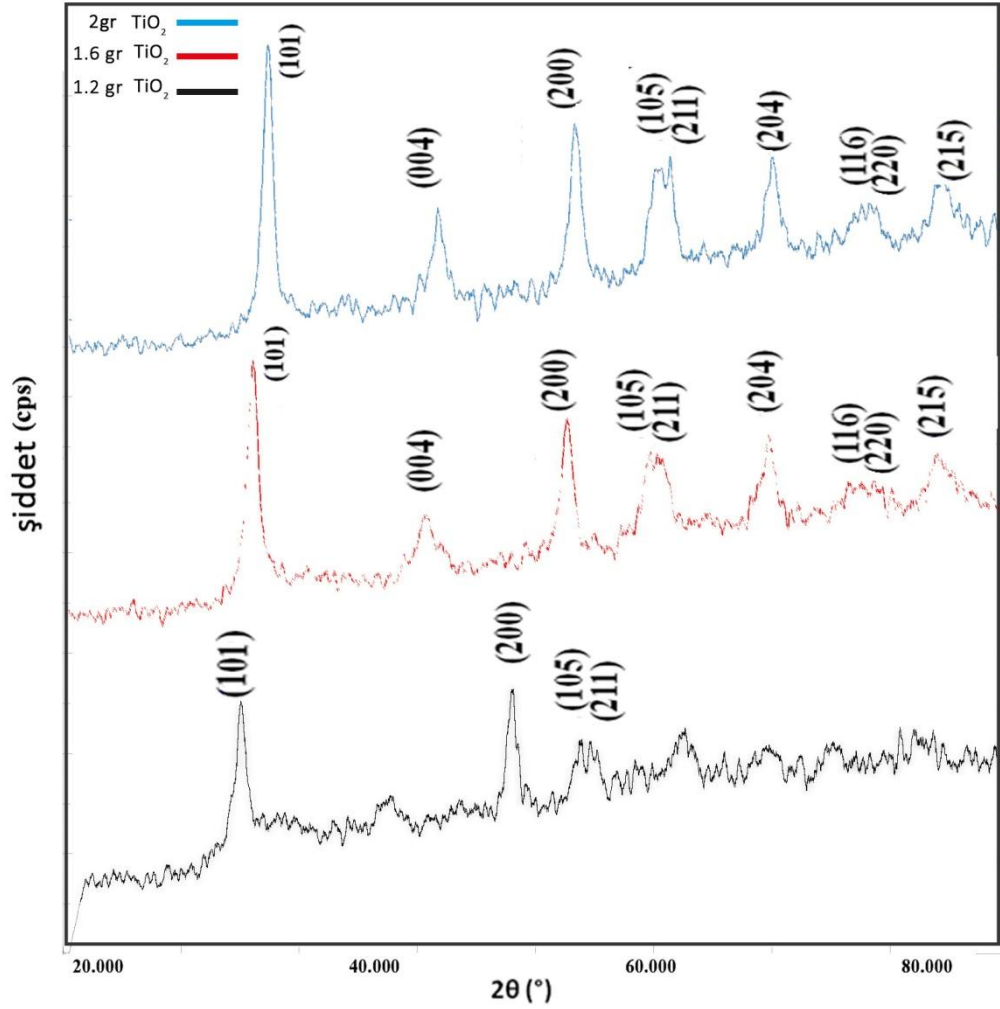
- 10M NaOH çözeltisinde 1.2-1.6 ve 2 g TiO₂ nanoparçacık kullanılarak 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş TiO₂ numunelerin SEM analiz görüntüleri

Şekil 8.14'de görüldüğü üzere nanoparçacık miktarında 0.4g farklarla üretim gerçekleşmiştir. Şekil 8.14 (a)'da 1.6g nanoparçacık kullanılmış yarıçapı 10-15nm olan nanotüpler elde edilmiştir. (b)'de ise 1.2g nanoparçacık eklenmiş daha ince ve uzun yapıda nanotüplerin olduğu görülmüştür. (c)'de 2g nanoparçacık kullanılmış oluşan nanotüplerin çapları artmıştır. Kısacası bu SEM görüntülerinde, TiO₂ nanoparçacık gramının değişmesiyle nanoyapıların boyutlarının istenilen şekilde ayarlanabildiği görülmüştür.



Şekil 8. 14 (a) 1.6 g, (b) 1.2 g, (c) 2g TiO₂ nanoparçacık kullanılarak üretilen TiO₂ nano yapıların SEM analiz görüntüsü

- 10M NaOH çözeltisinde 1.2-1.6 ve 2g TiO₂ nanoparçacık kullanılarak 130°C'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş TiO₂ numunelerin XRD analiz sonucu



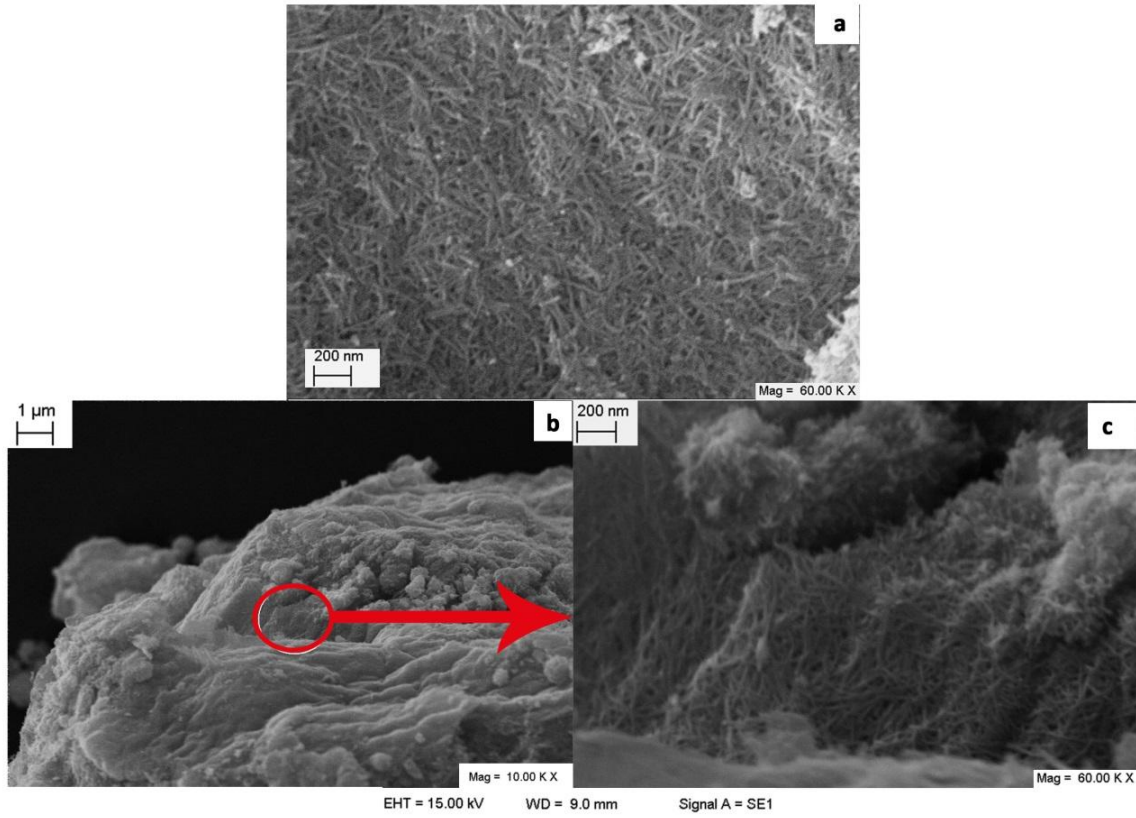
Şekil 8. 15 Hidrotermalde kullanılan TiO₂ nanoparçacıkların miktarlarına göre elde edilen nano yapıların XRD analiz sonuçları

Şekil 8.15'te XRD sonuçlarında piklerin şiddetlerinde değişme olduğu görülmüştür. 1.6 gram nanoparçacık kullanılarak oluşan nano yapıların 1.2 ve 2g kullanıldığında oluşan nanoyapılara göre kristal yapılarında farklılıklar görülmektedir.

8.2.2.4 Nanotüp Sentezinin Optimizasyon Çalışmaları

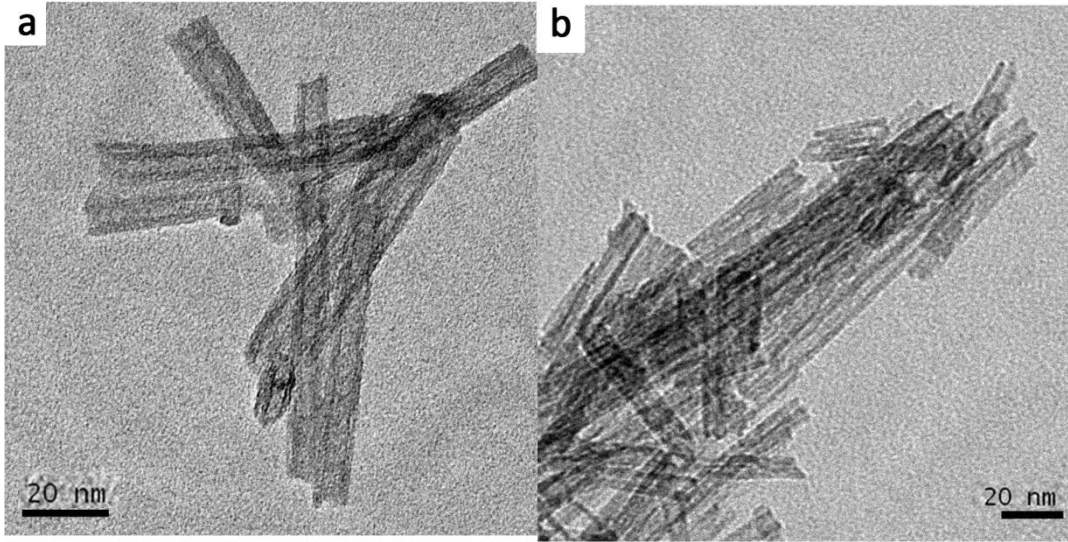
Nanotüp üretimi için değişken birçok parametre vardır. Önceki konularda bu parametreler incelenmiştir. Buradan yola çıkarak ince filmlerde kullanılmak üzere üretilen nanotüpler için optimum değerler bulunmuştur. Bu değerler; 10M NaOH

çözeltisinde 1.6g TiO₂ nanoparçacığının 130°C’de 24 saat hidrotermalde işlenmesidir. Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin çeşitli analizleri yapılmıştır.



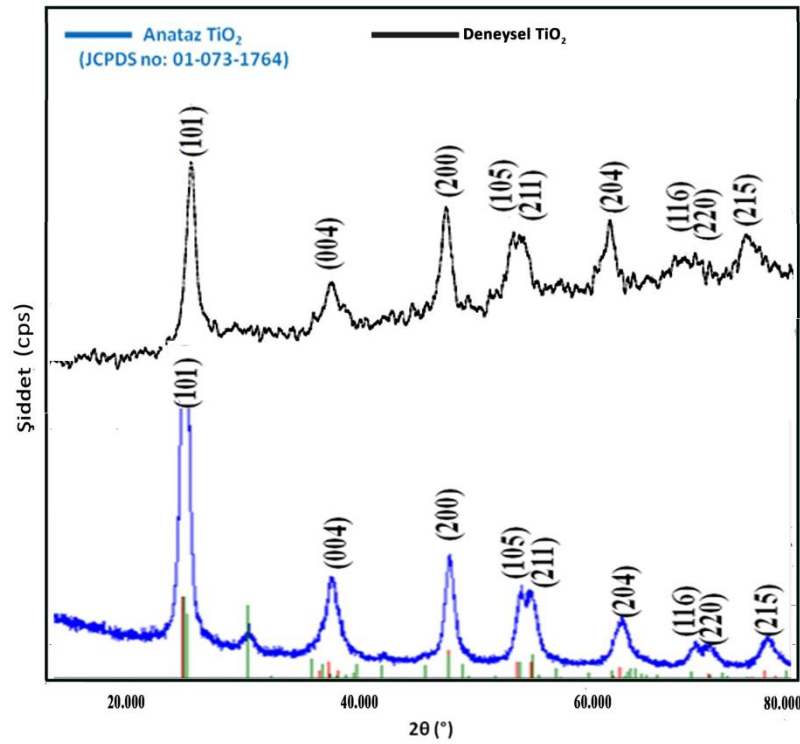
Şekil 8. 16 (a,b,c)10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO₂ NP eklenerek 130°C’de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların SEM analiz görüntüleri

Elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü şekil 8.16’da verilmiştir. Bu SEM analiz görüntülerinden de anlaşılacağı gibi nanotüp üretimi homojen bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.16 (a)’da toz olarak numunenin SEM görüntüsü alınmıştır. Analizlerde nanoparçacıklara rastlanmamış, dolayısıyla nanoparçacıkların büyük çoğunluğu nanotüpe dönüşmüştür. Şekil 8.16 (b)’de numunenin belli bir bölgesinden görüntü alınmış ve nanotüplerin genel görüntüsünde de homojenlik sağlandığı görülmüştür. (c)’de ise (b) görüntüsünden seçilen bir alan yaklaştırılmıştır. Böylelikle nanotüp oluşumu daha net görülmektedir.



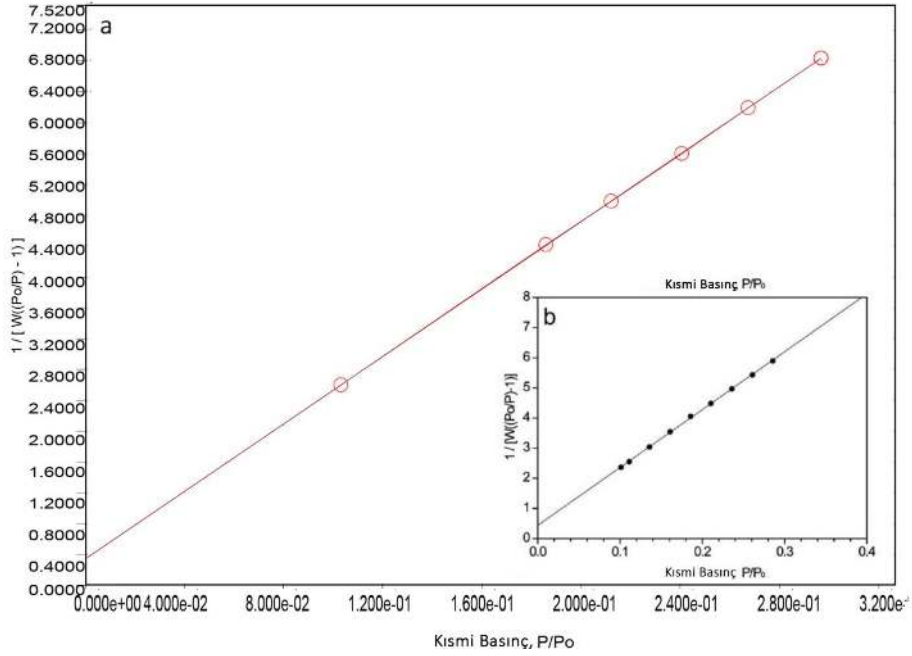
Şekil 8. 17 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nanotüplerin (a) tabakalı bir yapıya sahip olmasını , (b) çaplarının 10nm olduğunu gösteren TEM analiz görüntüsü

Elde edilen numunelerin TEM analiz sonucu Şekil 8.17'de gösterilmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen TiO_2 numunelerinin nanotüp olduğu, yani içi boş olduğu görülmüştür. Ayrıca nanotüplerin çapları yaklaşık olarak 10nm, uzunlukları ise 100-200nm olduğu görülmüştür.

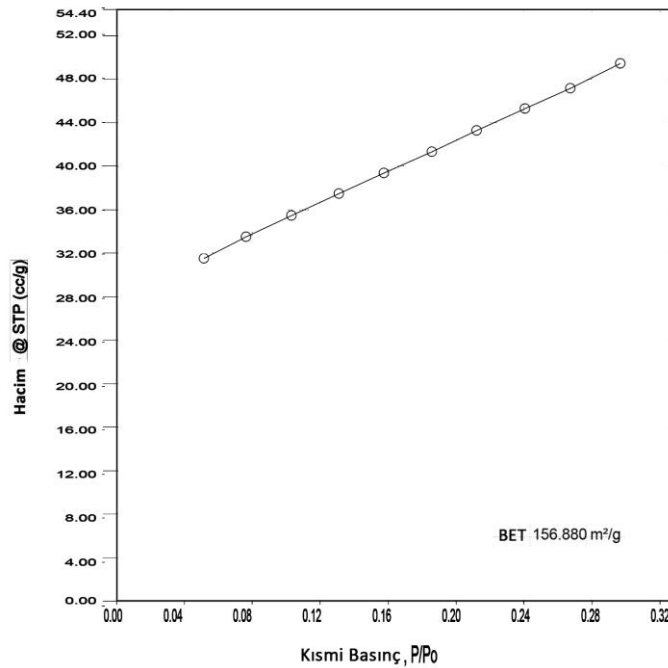


Şekil 8. 18 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nanotüplerin ve referans alınan JCPDS kartın XRD analiz sonuçları

Elde edilen nanotüplerin XRD analiz sonucunda elde edilen grafik JCPDS (01-073-1764) referans kartındaki piklerle karşılaştırılmıştır. Bölümde 9’da hesaplamalar başlığı altında piklerin indisleri ile örgü parametreleri hesaplanmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. Ürünlerin anataz fazında TiO_2 nanotüp oldukları kanıtlanmıştır.

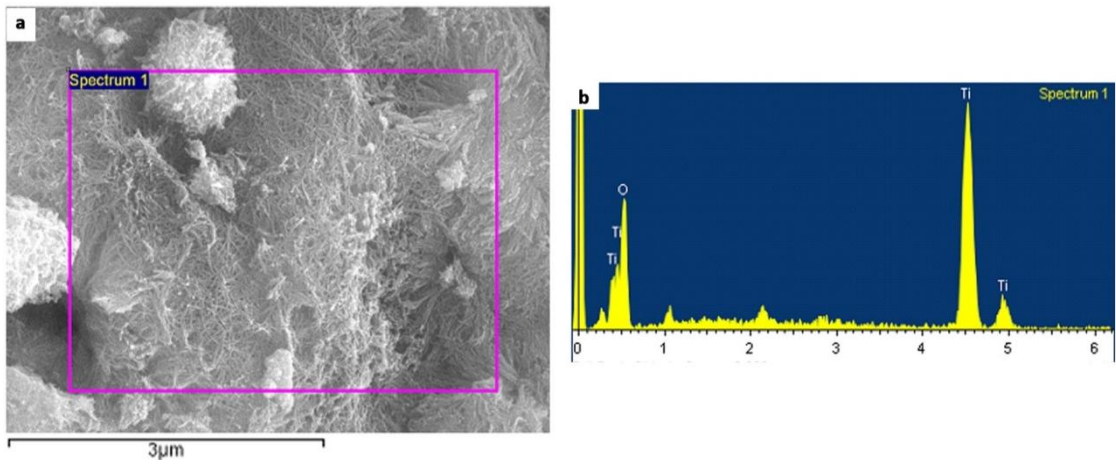


Şekil 8. 19 (a) 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların (b)Masuda ve arkadaşlarının yaptıkları TiO_2 nanotüp BET yüzey analiz grafiği[127]



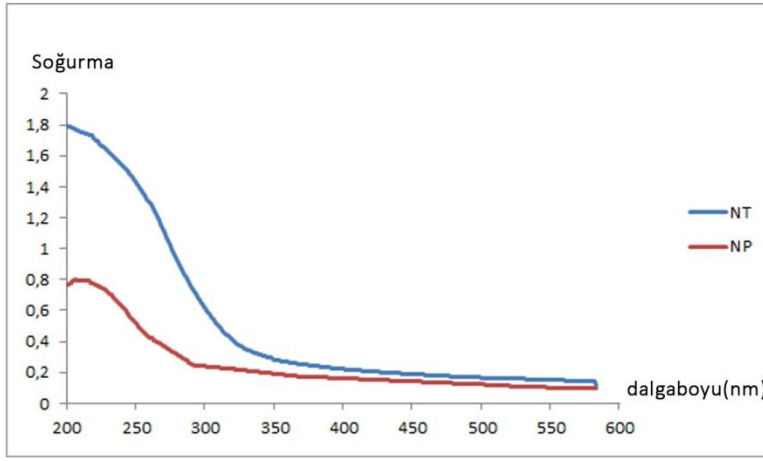
Şekil 8. 20 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların N_2 soğurma eş sıcaklık eğrisi

Üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey alanı analizi, Şekil 8.19 ve 8.20’de grafiklerle gösterilmiştir. Elde edilen TiO_2 nanotüplerin yüzey alanı $156.880 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer daha önce benzer çalışmalarda bulunan araştırmacıların ölçtükleri değerlere yakındır. Peng ve arkadaşları ürettikleri nanotüp yüzey alanını $149.6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak, Zhao ve arkadaşları ise $121.15 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçmüşlerdir [129,130]. Bu çalışmada elde edilen nanotüplerin yüzey alanının literatürdeki çalışmalardan daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 8. 21 a) 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO_2 NP eklenerek 130°C 'de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapının analiz yapılan bölgesinin SEM görüntüsü,(b)Bu bölgenin EDS analiz sonucu

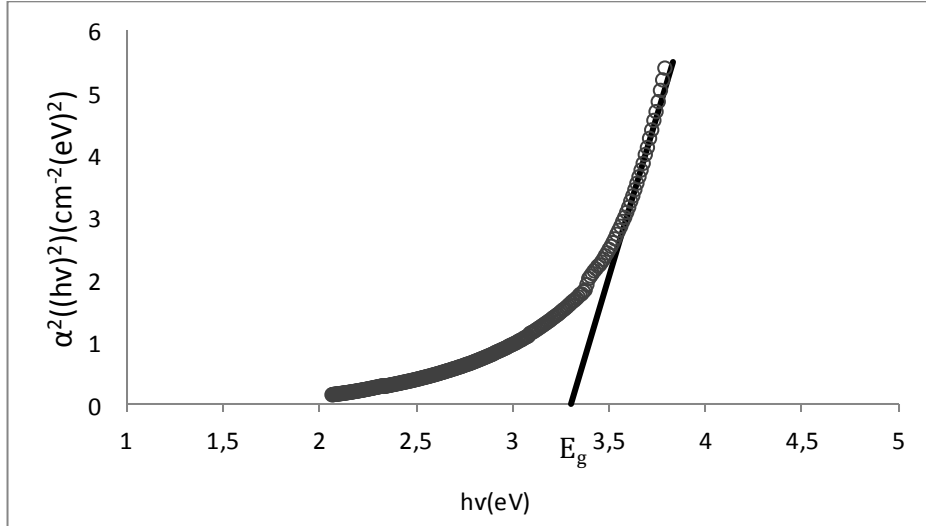
Şekil 8.21’de üretilen nanotüplerin kimyasal analizleri gösterilmiştir. (a)’da seçilen bölgenin SEM görüntüsü verilirken, (b)’de bu bölgenin analiz sonucu verilmiştir. Analiz sonucunda numunenin saf bir şekilde sadece Ti ve O elementlerinden oluştuğu gözlemlenmiştir. EDS analizi sonucunda üretim aşamasındaki Na ve Cl elementleri iyi yıkama sonucu uzaklaştırıldığı görülmüştür. Bu da kristal yapının daha saf ve kusursuz olarak oluşmasını sağlamıştır.



Şekil 8. 22 TiO₂ nanoparçacıkların ve 10M NaOH çözeltisine 1.6g TiO₂ NP eklenerek 130°C’de 24 saat hidrotermalde işlenmiş nano yapıların UV-Vis analiz grafiği

Üretilen nanotüplerin bant aralığının bilinmesi çalışmanın ilerlemesi ve uygulamaya geçirilmesi için önemli bir faktördür. Bant aralığının belirlenmesi için UV-Vis analiz ölçümü gerekmektedir. Şekil 8.22’de TiO₂ nanotüplerin ve nanoparçacıkların 200 ile 600nm dalgalıboyu arasındaki soğurma eğrisi verilmiştir. TiO₂ nanotüplerin bant aralığı hesaplamalar bölümünde formüllerle hesaplanmıştır.

Soğurma-dalgalıboyu eğrisinden $h\nu(\text{eV}) - (\alpha^2((h\nu)^2)(\text{cm}^{-2}(\text{eV})^2))$ eğrisine çeşitli hesaplamalarla geçiş yapılmış ve eğrinin $h\nu(\text{eV})$ eksenini kestiği nokta nanotüplerin E_g bant aralığı verir.



Şekil 8. 23 Elde edilen TiO₂ nanotüplerin soğurma katsayılarının foton enerjisiyle değişim grafiği

Şekil 8.23’te nanotüplerin yarı iletken bant aralığının $E_g = 3.3(\text{eV})$ olduğu görülmüştür. Bu da soğurmanın başlangıcının yaklaşık olarak 340nm dalgalıboyuna denk gelmektedir.

340nm'de UV-A bölgesine karşılık gelmektedir. Bu değerlere sahip yarı iletken malzemelerin güneş pillerinde kullanılması verimi düşürmektedir. Güneş pillerinde görünür bölgede (400-780nm) aktif hale geçebilen yarı iletken malzemeler kullanılır. Bu yüzden çalışmalarımızın devamında TiO_2 nanotüpleri kükürt (S) doplayarak yarı iletken bant aralıkları düşürülmeye çalışılmıştır.

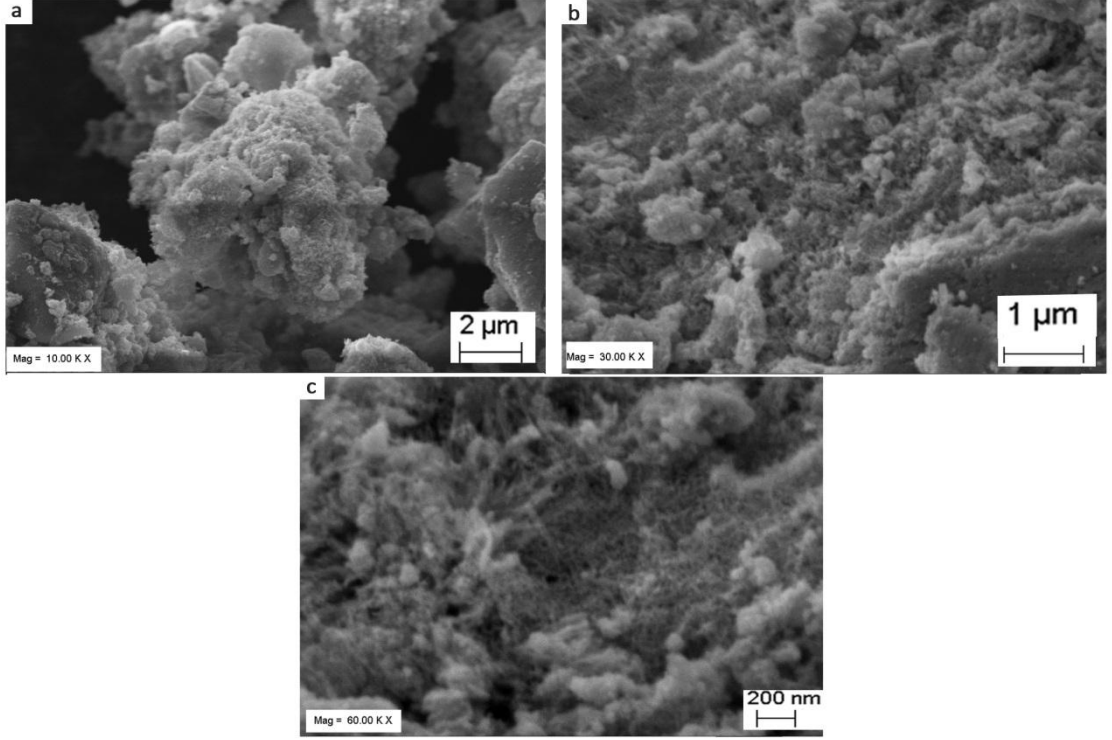
8.2.3 Kükürt Doplanmış TiO_2 Nanotüp Analizi

TiO_2 nanotüpler öncelikle optimize edilmiş değerler tarafından başarıyla üretilmiştir. Daha sonra deneyin yapılışında da anlatıldığı gibi tiyoüre kaynağı kullanılarak nanotüpleri doplama çalışması yapılmıştır. Bu bölümde doplama çalışması sonucu analiz sonuçları verilmiştir.



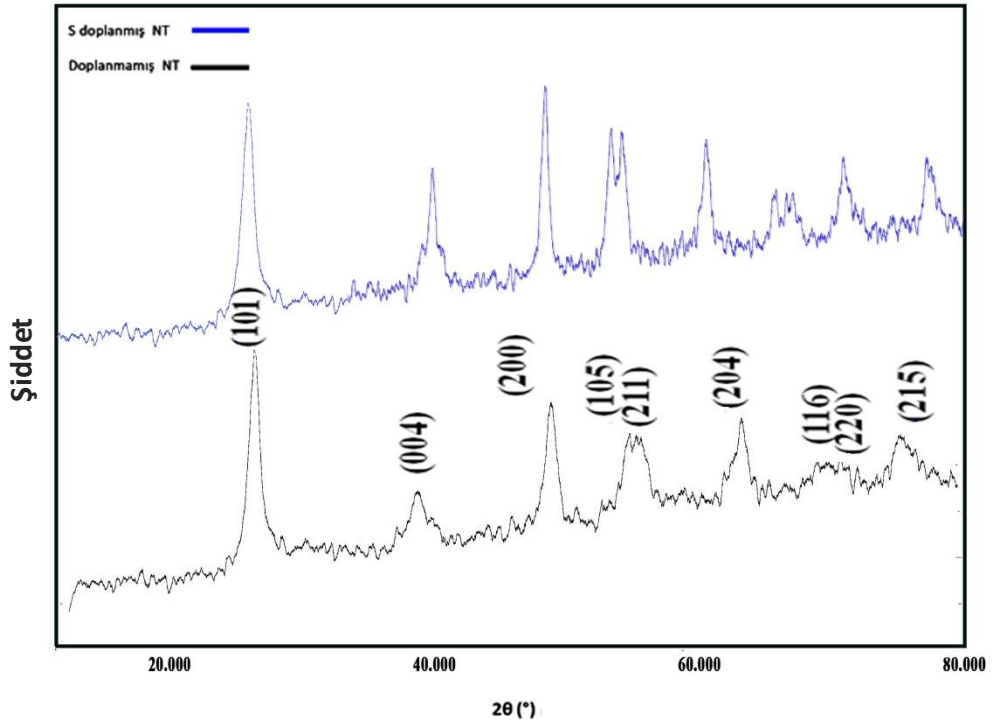
Şekil 8. 24 Üretilen kükürt katkı TiO_2 nanotozlar

Tiyoüre ile TiO_2 nanotüplerin belli oranda karıştırılmasıyla kükürt (S) katkılanan nanotozlar beyaz renkten sarı renge dönüşmüştür (Şekil 8.24).



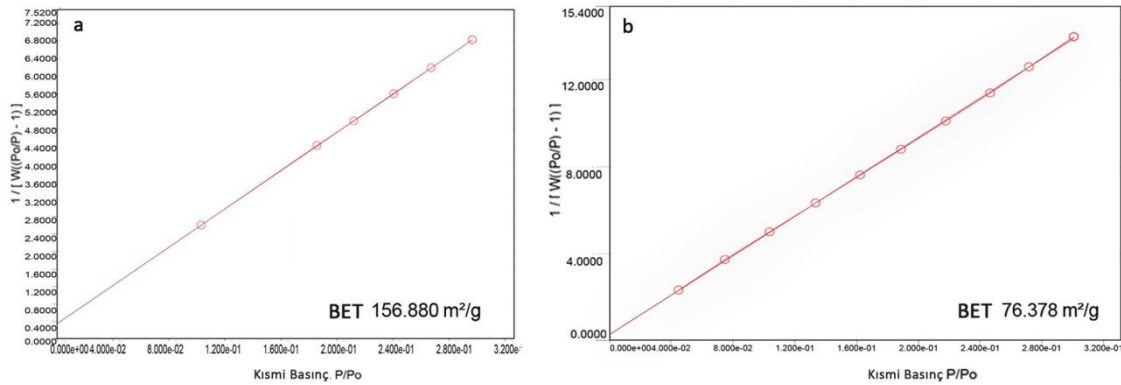
Şekil 8. 25 Kükürt doplanmış TiO₂ nano yapıların (a) x10.000 büyütmede, (b) x30.000 büyütmede, (c) x60.000 büyütmede SEM analiz görüntüleri

Şekil 8.25'te kükürt doplanmış TiO₂ nano yapıların SEM görüntü analizinde nanotüplerin yanısıra kükürt yapılarının olduğu da görülmüştür.



Şekil 8. 26 Kükürt doplanmış TiO₂ nano yapıların ve doplanmış nanotüplerin XRD analiz sonucu

Kükürt doplanmış yapıların XRD analizi şekil 8.26’da verilmiştir. Kükürt doplanan anataz fazın kristal yapısı değiştiği için piklerin şiddeti ve açılarında biraz değişme olmuştur. Kükürtün nanotüp kristal yapısının içine girmesiyle kristal yapıdaki kırınımda değişimler gözlemlenmiştir. Saf TiO₂ nanotüplerin karakteristik 2θ pikleri 24.7 ve 48.7 iken doplanmış TiO₂ nanotüplerin 2θ pikleri 25.3, 48.1’dir. Görüldüğü üzere örgü parametrelerinde büyük bir değişiklik olmamıştır. Sadece kırınım şiddeti tiyoüre kullanıldığı için azalmıştır. Bunun anlamı ise yeni fazın oluşmadığı ve kükürtün nanotüp yapısını bozmadığıdır.



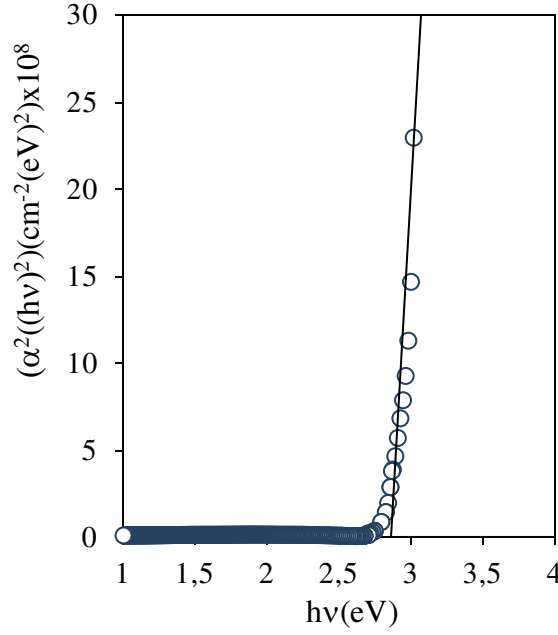
Şekil 8. 27 (a) Doplanmamış TiO₂ nanotüplerin,(b)Kükürt doplanmış TiO₂ nanoyapıların BET yüzey analiz grafiği

Doplanmış ve doplanmamış BET analizi Şekil 8.27’de gösterilmiştir. TiO₂ nanotüpün yüzü alanı 156 m²/g iken kükürt katkılı TiO₂ (S-TiO₂) nanotüplerin yüzey alanı 76 m²/g olarak ölçülmüştür.

Çizelge 8. 2 Kükürt katkılı TiO₂ nano yapının kimyasal analizi

Element	Atomik %
Ti	27.12
O	59.23
S	10.45
N	3.2

Numunenin kimyasal analizinde Ti, O, S ve N elementlerinden oluştuğu Çizelge 8.2 ‘de oranlarıyla verilmiştir. Doplamanın gerçekleştiği ve malzeme içindeki oranları bu analizle belirlenmiştir. Ayrıca başka elementlerin analizde çıkmaması malzemenin temiz bir şekilde üretildiğini gösterir.



Şekil 8. 28 Kükürt doplanmış TiO₂ nano yapının (E_g)bant aralığı grafiği

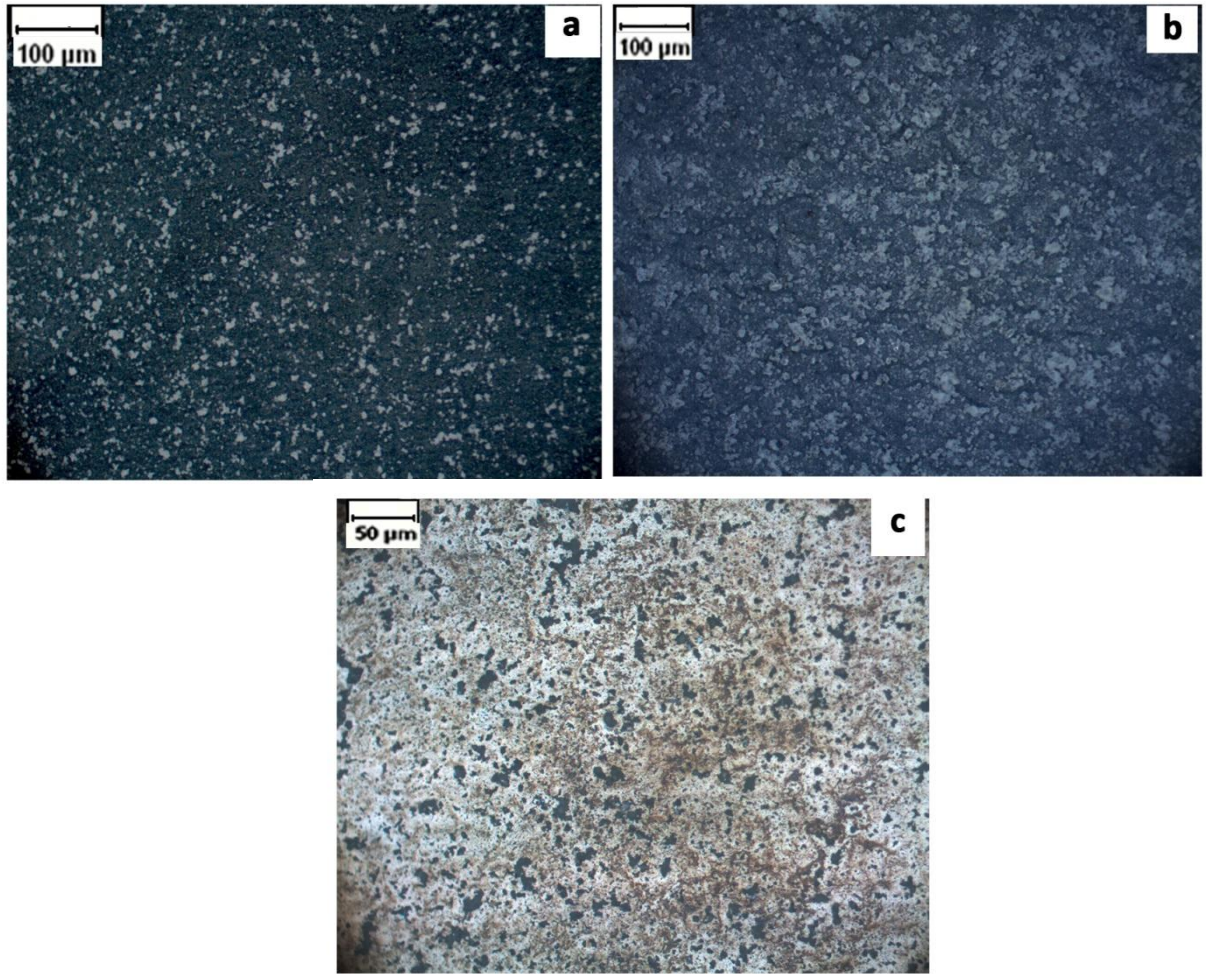
Şekil 8.28’de ki UV-Vis analizinde elde edilen soğurma grafiğinden hesaplamalar sonucu bant aralığı grafiğine geçilmiştir. TiO₂ nanotüplerin kükürt ile doplandıktan sonra bant aralığı düşürülmüştür. Grafikten eğriyi hv ekseninde kesen nokta 2.87 eV olarak hesaplanmıştır. Bu da numunemizin görünür bölge aralığında soğurma yapabileceğini göstermektedir.

8.2.4 Kaplama Analizleri

Üretilen nanotüplerin yönlendirilerek kaplanmasında değişken parametrelerimiz mıknatısın kaplamaya olan uzaklığı, neodyum-ferrit mıknatısların çeşidi ve manyetik alanın büyüklüğüdür. Deneysel çalışmalar sırasında birçok parametre denenmiştir. Mıknatısın manyetik alanı güçlü olması sebebiyle neodyum mıknatıslar(1.2Tesla) tercih edilmiştir. İki mıknatıs arasındaki mesafe 5 cm ve 15 olarak değiştirilmiştir. Kaplama sırasında manyetik alan sabit tutulup 30V’da 3dk kaplama yapılmıştır(Şekil 8.29).



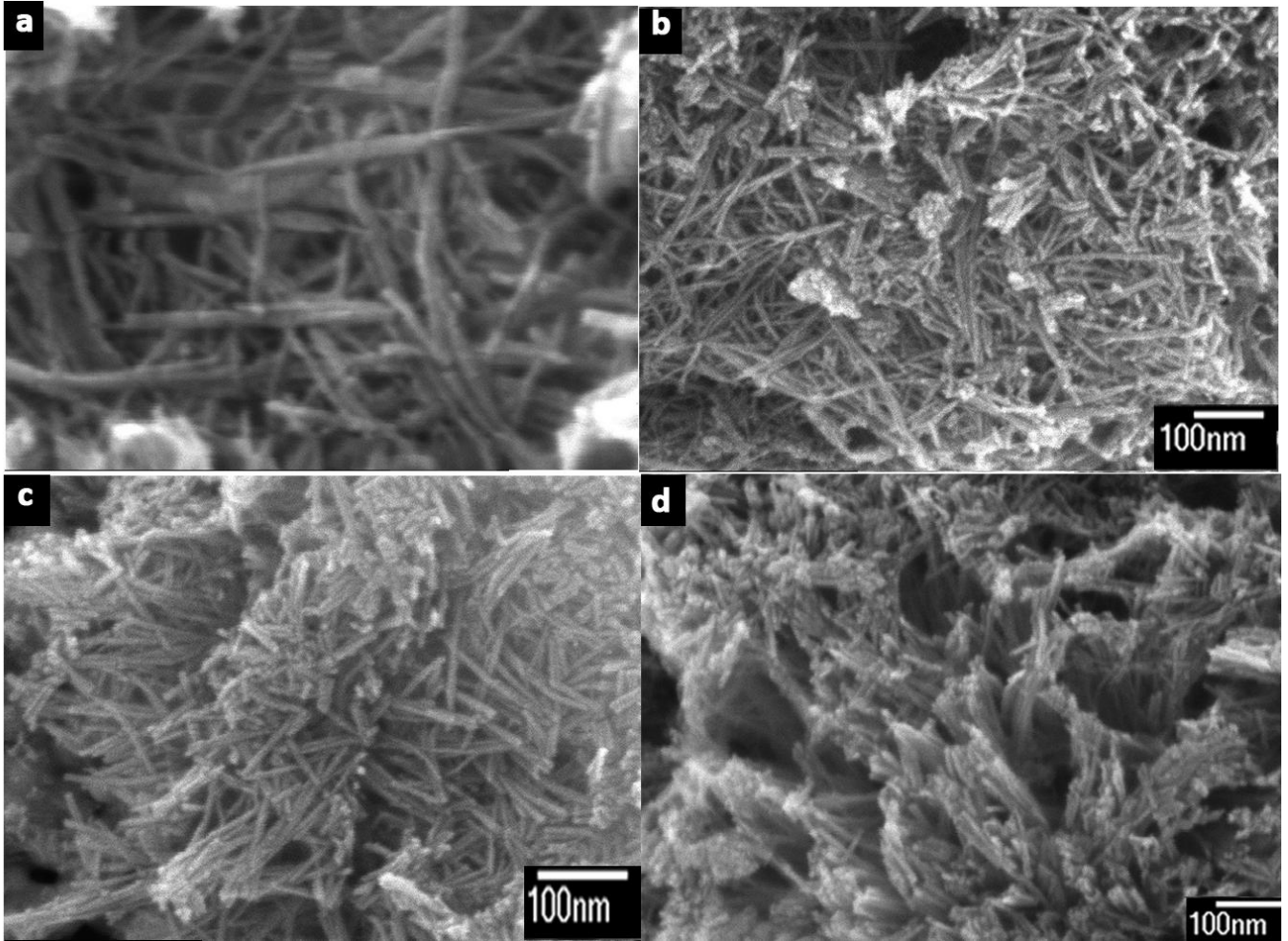
Şekil 8. 29 Manyetik alan kullanılarak 3dk kaplanan ITO cam



Şekil 8. 30 (a) 15cm aralıkta kaplanmış ince film,(b) manyetik alansız kaplanmış ince film,(c) 15cm aralıkta kaplanmış yüksek büyümede ince film, ışık mikroskop analiz görüntüleri

Manyetik alan yardımıyla kaplanmış ITO cam ince film numunelerinin ışık mikroskop görüntüsü Şekil 8.30 (a) ve(c)'de, manyetik alan kullanılmadan yapılan kaplama ise (b)'de verilmiştir. Kaplamamızın nano malzeme oluşu ve mikron boyutundaki kaplama

kalınlığından dolayı, ışık mikroskopunda sadece faz farkını görebilmektedir. Bu görüntüler kaplamanın homojen bir kaplama olduğunu göstermiştir.

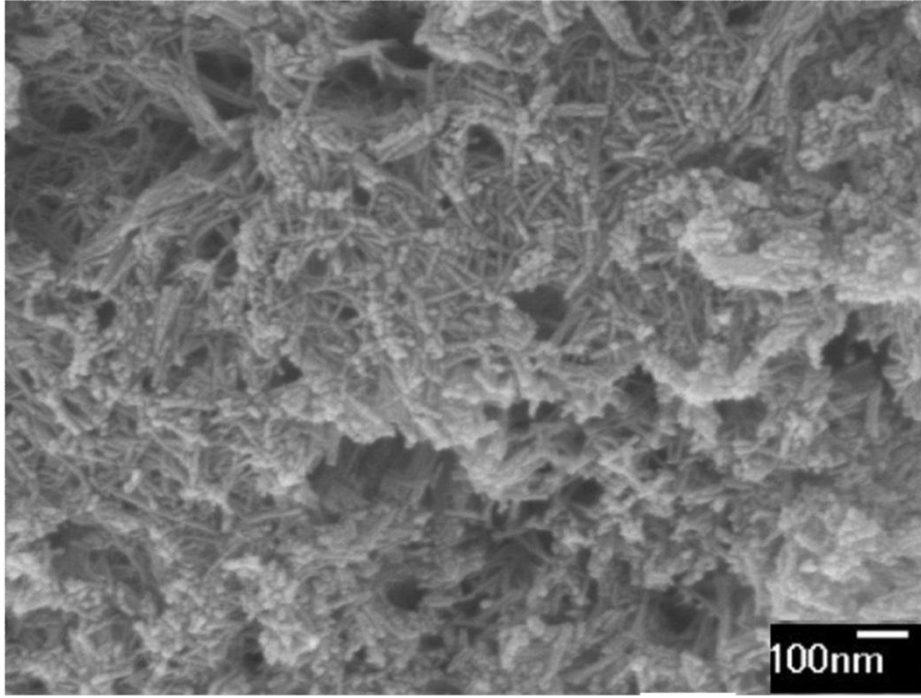


Şekil 8. 31 (a) Manyetik alan kullanılmadan, manyetik alan kullanılarak: (b) 20cm, (c)15cm ve (d) 5 cm uzaklıkta, kaplanan ince filmlerin SEM analiz görüntüsü

2.4Tesla manyetik alan kullanılarak yapılan kaplamalarda manyetik alanın şiddetine göre nanotüplerin yönlenmesindeki değişimler Şekil 8.31’de SEM analiz görüntülerinde görülmüştür. (a)’da hiç manyetik alan kullanılmadan ITO cam üzerine EKB yöntemiyle yapılan kaplamanın SEM görüntüsünde nanotüplerin cam üzerine yatay bir şekilde kaplandığı görülmüştür.(b)’de ise 2.4 Tesla iki ayrı neodyum mıknatıs arasında(15cm) EKB yöntemiyle kaplanan ITO camın SEM görüntüsü verilmiştir.

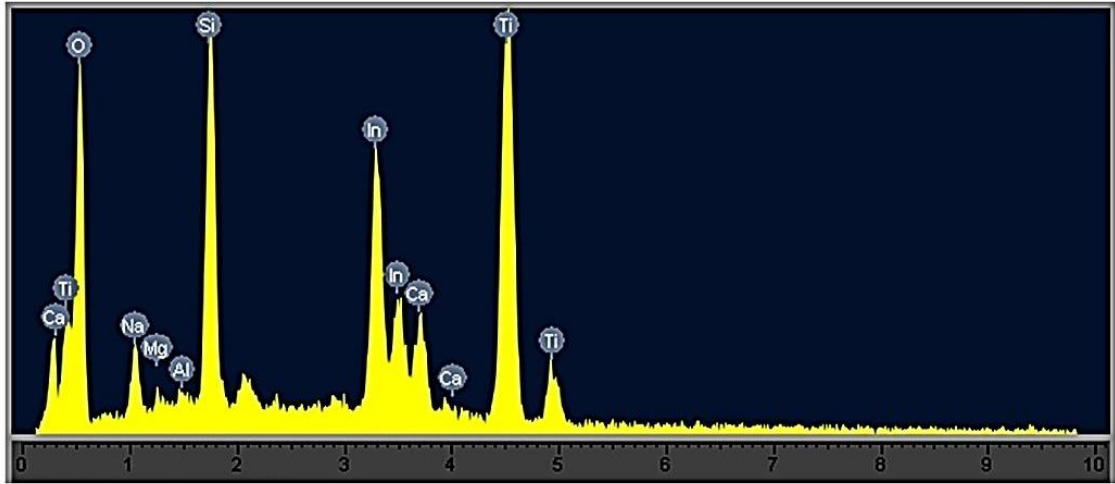
Burada mıknatıslar arası uzaklık 15 cm olduğu için manyetik alan çizgileri ve şiddeti çok yoğun olmadığı için nanotüpler rastgele dağılmıştır. (c)’de ise mıknatıslar arası uzaklık biraz daha kısaltılmış ve bölgesel olarak nanotüplerin kendi aralarında yönlendiği

görülmüştür. (d)'de mıknatıslar arası uzaklık 5cm kadar düşürülmüş ve ITO cam üzerine nanotüplerin büyük bir çoğunluğu dik bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 8. 32 Kesitten TiO_2 ince film SEM analiz görüntüsü

İnce film kesit analizinde numunenin yüzeyine daha da yaklaştırıldığında şekil 8.32'deki gibi TiO_2 nanotüplerin tercihli olarak yönlendiği görülmüştür.



Şekil 8. 33 ITO cam üzerine kısmi yönlendirilmiş TiO_2 nanotüplerin EDS analiz sonucu

Şekil 8.33'de TiO_2 ince film kaplamanın kimyasal analizi EDS ile yapılmıştır. ITO cam üzerine kaplamanın gerçekleştiği analiz sonucunda da belirtilmiştir.

BÖLÜM 9

SONUÇ

Bu tez çalışmasında öncelikli hedef TiO_2 nanotüp sentezinin gerçekleştirilmesi idi. Bunun için sentez aşamasında birçok parametre değişikliği yapılarak, bu değişikliklerin nanotüp oluşumuna olan etkileri ve elde edilen sonuçlar irdelenmiştir. Çalışmalarda nanoparçacıkların konsantre içinde çözünerek sonra yeniden kristalleşerek nanotüpe dönüşme mekanizması, iki farklı molarite değerinde incelenmiştir. 7M NaOH çözeltisinde nanoparçacıkların çözeltideki OH^- iyonunun azlığından dolayı tam olarak dönüşüm göstermediği gözlenmiştir. 10M NaOH çözeltisinde tam olarak dönüşüm gösterdikleri gözlenmiştir. 15M NaOH çözeltisinde ise, yüksek molariteden dolayı nanoparçacıkların NaOH çözeltisinde çözünemediği dolayısıyla da nanotüpe dönüşemediği gözlenmiştir. Bu durum NaOH çözeltisindeki Na^+ ve OH^- iyonlarının miktarca değişiminin nano yapraklar üzerinde etkisi olduğunu göstermektedir. Nanotüp sentezi sırasında hidrotermal sıcaklık değişiminin nanotüp oluşumuna etkisi incelendiğinde, nanoparçacıkların nanotüpe dönüşümü sırasında oluşan nano yaprakların kalınlıklarının arttığı düşünülmektedir[103]. Çalışmalarda (140 ve 150°C'de) kalınlığı artan nano yapraklar nanotüpe dönüştüğü için oluşan nanotübün şeklinde ve çapında kalınlaşma olduğu görülmüştür. Oluşan nanotüplerin kristal yapısı anataz faz olup sıcaklık değişimiyle pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Toz konsantrasyon değişimi ile hidrotermal işlem sırasında nanoparçacıkların yoğun olması bu sebeple de iç basıncın artması nano yaprakların nanotüpe dönüşmesinde zorlanması beklenir. Bu çalışmada konsantrasyon değiştirilmiş, fakat toz miktarı çok

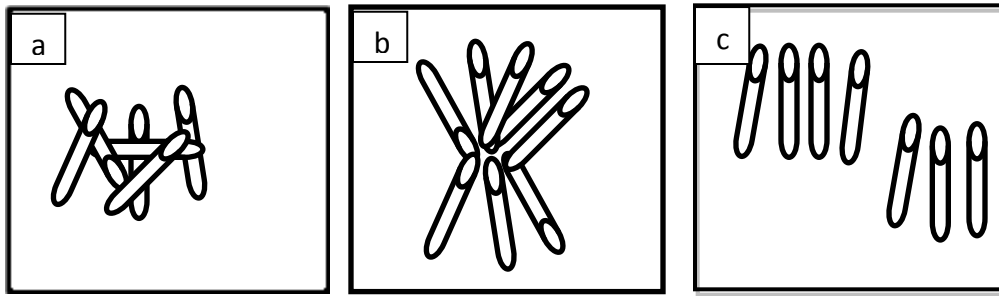
fazla değiştirilmediği için nanotüp oluşumunda çok fazla farklılıklar gözlenmemiştir. Nanotüp üretiminde optimum değerler analiz sonuçlarında tespit edilmiştir. Optimum değerlerde TiO₂ nanotüplerin çapının yaklaşık 10nm olduğu, kristal yapısının anataz fazında olduğu, yüzey analizinde nanotüplerin (156 m²/g) nanoparçacıklara(60 m²/g) göre daha geniş yüzeye sahip olduğu görölmüştür.

Çizelge 9. 1 Deneysel olarak değiştirilen parametreler ve sonuçları

NaOH Molaritesi(Mol/L)	Hidrotermal Sıcaklığı(°C)	Kullanılan TiO ₂ miktarı (g)	Sonuç
7M	130	1.6	Deniz kestanesi şeklinde nanoyapı
10M	130	1.2	Nanotüp
		1.6	Nanotüp(ap=14nm)
		2.0	Nanotüp
	140	1.6	Nanotüp-nanoşerit
	150	1.6	Nanoşerit
15M	130	1.6	Amorf (nanoparçacık)
10M*	130	1.6	Nanoyapı

Elde edilen nanotüplerin UV-Vis analiz sonuçlarında numunenin nanoparçacıklara göre daha düşük dalgaboylarında soğurma yaptığı görölmüştür. Bunun sebebi de nanotüplerin boyutunun nanoparçacıklara göre çok daha küçük olmasıdır. Nano malzemenin boyutu küçüldükçe, bant aralığında artış gözlenmektedir[123]. Bu çalışmada nanotüplerin yarı iletken bant aralığı(E_g) 3.3 eV olarak hesaplanmıştır. Üretilen malzemenin güneş pillerinde kullanılması için, bant aralığının görünür bölgeye karşılık gelmesi E_g değerinin daha düşük olması gerekir. Bunun sebebi de görünür ışık bölgesinde güneşten gelen ışınların daha fazla soğurularak güneş pillerinde verimi artırmasıdır. Bundan dolayı bu yüksek lisans tez çalışmasında ayrıca kükürt (S) doplama çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Kükürt doplama; hem nanoparçacık üretiminde sırasında, hem de nanotüp üretildikten sonra yapılabilir[124,125]. Bu çalışmada

nanotüp sentezlendikten sonra katkılendirma yapılmıştır. Nanotüp yapısının içerisinde kükürt doplanmasıyla yüzey alanında ($76.3\text{m}^2/\text{g}$) ve yarı iletken bant aralığında (2.87eV) düşüş gözlemlenmiştir. Kükürt doplanmış TiO_2 nanotüpün bant aralığı, saf TiO_2 nanotüpün bant aralığına göre azalmıştır. Azalan bu değer ışık spektrumunda görünür bölgeye karşılık gelmektedir. Yüzey alanının düşmesinin sebebi TiO_2 nanotüp kristal yapısına kükürt eklenmesiyle gözeneklerin azalmasıdır. Kaplama çalışmalarında asıl amaç EKB yöntemiyle ve manyetik alan yardımıyla TiO_2 nanotüplerin anodik oksidasyon yöntemindeki gibi yönlendirilmesiydi. Bu doğrultuda nanotüpler için en uygun koloidal süspansiyon hazırlanıp, mıknatıslar yardımıyla çeşitli EKB kaplamalar yapılmıştır. Kaplama sırasında manyetik alan şiddetinin, paramagnetik olan TiO_2 nanotüplerin yönlendirilmesine etki ettiği gözlemlenmiştir. Kaplama sırasında manyetik alan yönü ile elektrik alan yönü aynı tutularak, nanotüplerin ITO cam altlığı dik bir şekilde kaplanması beklenmiştir. Yapılan kaplamalarda nanotüplerin tercihli yönlere dik bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 9. 1 Nanotüplerin ITO altlık üzerine yerleşimi

Şekil 9.1 (a)'da herhangi bir manyetik alan uygulanmadan altlık üzerine yapılan kaplamalarda yönlendirilme görülmemiştir. (b)'de mıknatıslar birbirine uzakken yapılan kaplamada hafif yönlenmiş bir yerleşim, (c)'de ise mıknatıslar birbirlerine yakinken yapılan kaplamada daha hizalı bir şekilde yerleştikleri görülmektedir. Manyetik alan yardımıyla kaplamada optimum parametrelere ulaşarak çok daha hizalı ve homojen bir kaplamada yapılabilir. Daha önce üzerinde çok çalışılmamış bir yöntem olan TiO_2 nanotüplerin manyetik alan yardımıyla ve EKB yöntemiyle ITO cam üzerine yönlendirme çalışması, nanotüplerin tercihli bir şekilde yönlendirilmesiyle sonuçlanmıştır.

TARTIŞMALAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenen TiO_2 nanotüpler hidrotermal işlem sonrası kalsine edilmiştir. Kalsine sıcaklığı nanotozların yüzey alanından, kristal yapısına kadar etkilemektedir. En uygun kalsine sıcaklığını Gray ve arkadaşları 300-500°C arası olduğunu göstermişlerdir[126]. Bu yüzden üretilen nanotüpler en uygun sıcaklık olan 350°C'de kalsine edilmiştir. Üretilen TiO_2 nanotüplerin yüzey alanı bu çalışmada ise yaklaşık olarak 157 m²/g olarak analiz edilmiştir. Ye ve arkadaşının yaptığı çalışmalarda yüzey alanı 246 m²/g olarak ölçülmüştür[53]. Yüzey alanının yüksek çıkması üretim aşamalarındaki parametrelerinden kaynaklanmaktadır.

Üretilen nanotüplerin UV-Vis ölçümlerinde bant aralığı 3.3eV olarak hesaplanmıştır. Johan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda kalsine edilmiş TiO_2 nanotüplerin bant aralığı 3.03 olarak ölçülmüştür[108]. Bant aralık değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Sebebi nanotüplerin yarıçaplarının birbirine yakın olmasıdır. Sakka ve arkadaşı TiO_2 nanoyapıların EKB yöntemi ile kaplanması sırasında elektrik alan ve manyetik alan yönlerini değiştirerek kaplamaya olan etkilerini incelemişlerdir[119]. Manyetik alanın kaplama yüzeyini etkilediğini kanıtlamışlardır. Buradan yola çıkarak, nanotüpleri yönlendirmek için kaplama sırasında manyetik alan uygulanmıştır. İlk olarak ferrit mıknatıslar kullanılmış manyetik alan şiddeti (0.24T) çok düşük olduğu için nanotüplerde yönlenme olmamış ve yüzeye paralel kaplanmıştır. Neodyum mıknatıslarda (1.2T) ise şiddete bağlı olarak dereceli şekilde yönlenme olmuştur. Manyetik alanla nanotüplerin altlığa dik olarak hizalanması anodik oksidasyonla üretilen nanotüplerin yönlendirilmesi kadar iyi olmamıştır. Çünkü EKB yöntemiyle üretilen ince film kaplamalarının bu kadar iyi hizalanmamasının nedeni kaplama

sırasındaki şu parametrelerdir; koloidal süspansiyondaki nanotüplerin yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılamaması, koloidal süspansiyonun partikül yükleri (yüzey aktif madde kullanılmaması), altlığa yoğunlaşma aşamasında süspansiyon iyonikliği ve en önemlisi manyetik alanın şiddetinin düşük olmasıdır. Kükürt doplama nanoparçacık üretimi sırasında yapıldığında tam olarak nanotüpe dönüşüm gerçekleşmezken, nanotüp sentezlendikten sonra yapılan doplamada daha iyi sonuçlar alınmıştır[124]. Kükürt doplama çalışmalarında, numunenin bant aralığı (2.87 eV) beklendiği gibi düşmüş fakat yüzey alanı da düşmüştür. Bu çalışmada istenen özellik yüzey alanını artırarak, bant aralığını düşürmektir. Çünkü yüzey alanının artması ışığın absorbe edilme miktarını artırır. Bant aralığının azalması ise elektronların geçişini kolaylaştırmaktadır. Doplama işlemi yapılan nanotüplerin kükürtten dolayı yüzey alanı düşmesi, kükürtün nanotüplere yapıştığını göstermektedir. Aynı şekilde bant aralığının düşmesi de nanotüplerin soğurma özelliklerini güçlendirir.

GELECEK ÇALIŞMALAR

Organik güneş pillerinin güneş ışınlarını iyi bir şekilde absorbe etmesi çok önemlidir. Üretilen malzemenin yüzey alanının geniş olması ve elektron hareketliliğini kesintisiz bir şekilde sağlaması güneş pillerinin verimini oldukça artırır. Bu sebeplerden dolayı organik güneş pillerinde kullanılacak olan malzemelerin (elektrotlar gibi) yüzey alanı yüksek, fotokatalitik özelliği iyi, bant aralığı düşük, elektron hareketi rahat olmalıdır. Literatür çalışmalarında elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemiyle üretilmiş hizalanmış TiO_2 nanotüp ince filmlerin güneş pillerinde verimi artırdığı kanıtlanmıştır. Fakat anodik oksidasyonun yönteminin pahalı oluşu, nanotüplerin saf olmayışı ve alaşımlama yapılamayışı gibi özelliklerinden dolayı ticari olarak kullanımı zordur. Bu yüksek lisans tez çalışmasında yapılan yönlendirme ve yüzey alanı artırma çalışmaları ucuz ve ticari kullanıma uygundur. Bu yüzden çalışmaların devamı EKB yöntemiyle nanotüplerin yönlendirilmesi üzerine olacaktır. Yönlendirilme sırasında daha güçlü manyetik alan kullanılması, nanotüplerin katkılandırılarak yeni koloidal süspansiyonlar hazırlanması ileride yapılacak çalışmaların başında gelmektedir. Nanotüplerin kaplamanın her bölgesinde homojen olarak altlığa dik hizalı bir şekilde kaplanması ve organik boya ile işlenerek güneş pilleri için elektrota dönüştürülmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] GÜN, V.,(2007).”Türkiye’nin Enerji Politikalarına ve Planlamasına Genel Bakış”, EMO-İÇEF, Nevşehir.
 - [2] Matsudaa,A., Sreekantan, S. ve Krengvirat W.,(2013). “Well-aligned TiO₂ nanotube arrays for energy-related applications undersolar irradiation”, Journal of Asian Ceramic Societies, 1: 203–219.
 - [3] Akilavasan, J., Chandrasekera, P.R. ve Bandara, J.,(2010). “Dye sensitized solar cell based on hydrothermally synthesized titania nanotubes” International Conference on Sustainable Built Environment (ICSBE-2010), 13-14 December 2010, Kandy.
 - [4] Khan, M.A., Jung, H.T. ve Yang,O.B., (2008). “Opto-electronic properties of titania nanotubes”, Chem.Phys. Lett., 458: 134-137.
 - [5] Strobl, G.F.X., LaRoche, G., Rasch, K.-D. ve Hey, G.,(2008). “Photovoltaics, Recent Developments, Eds. V.Petrova- Kopch, R.Hazel and A.Goetzberger. Springer Publications,2-29.
 - [6] Regan B. O. ve Greatzel, M., (1991). “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films”, Nature, 353, 737.
 - [7] Knodler R, Sopka J., Harbach F. ve Grunling H. W.,(1993).“Photoelectrochemical cells based on dye sensitized colloidal TiO₂ layers”,Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 30: 277.
 - [8] Gratzel, M. ve Durram, J.R.,(2008).“Nanostructured and Photoelectrochemical System for Solar Photon Conversion”. M.D. Archer and A.J.Nozik. Imperial College press.
 - [9] Khan, R., Kim, S.W., Kim, T. ve Lee, H., (2007). “A Novel Acid-Base Catalyzed Sol-Gel Synthesis of Highly Active Mesoporous TiO₂ Photocatalysts”, Bull. Korean Chem. Soc., 28: 1951-1957.
 - [10] Xu,C., Shin, P.H., Cao, L., Wu, J. ve Gao, D.,(2010).“Ordered TiO₂ Nanotube Arrays on Transparent Conductive Oxide for Dye-Sensitized Solar Cells”, Chem. Mater., 22: 143–148.
 - [11] Menceloğlu, Y.Z., Sabancı Üniversitesi, “Nanoteknoloji ve Türkiye”, http://research.sabanciuniv.edu/10919/1/nanorapor_son.pdf, 15 Mayıs 2015.

- [12] Çıracı, S., (2005). Nanoteknolojide yeni ufuklar, *Bilim ve Teknik Dergisi*.
- [13] Ramsden J., (2011). Nanoteknolojinin Esasları, ODTU Yayıncılık, Ankara.
- [14] Ralph C. Merkle ve Xerox PARC, "Molecular Manufacturing: Adding Positional Control to chemical Synthesis", <http://www.zyvex.com/nanotech/CDAarticle.html>, 20 Mart 2015.
- [15] Cengiz ,B., Gokce,Y., Yıldız, N., Aktas, Z. ve Çalimli, A.,(2008). "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles, Colloids and Surfaces", A: Physicochemical and Engineering Aspects, 322: 29-33.
- [16] Erkoç Ş., (2010). Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTU Yayıncılık (Toplum ve Bilim Merkezi), Ankara.
- [17] Şişman,İ., Alanyalıoğlu,M. ve Demir,Ü., (2007)." Atom-by-atom growth of CdS thin films by an electrochemical co-deposition method: Effects of pH on the growth mechanism and structure", J. Phys. Chem. C, 111:2670-2674.
- [18] Bayındır M., "Nanoteknoloji Hayatımızda", www.nano.org.tr ,20 Haziran 2015.
- [19] Reetz, M. T. ve Helbig, W., (1994). "Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters", J. Am. Chem. Soc.,116: 7401-7402.
- [20] Fotokatalizör Ve Uygulama Alanları, "STANDARD Ekonomik ve Teknik Dergi" Mayıs 2003.
- [21] Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, TÜBÜTAK Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu, Ağustos 2004.
- [22] Becquerél E., (1839). "Mémoire sure les effets électriques produits ous l'influence des rayons solaires" Comptes Rendues, 6, 561.
- [23] Adams, W. G. ve Day, R. E., (1876). "On the action of light on selenium", Proceedings of the Royal Society of London, 25: 113-117.
- [24] Ohl, R.S., (1941). "Light-sensitive electric device", U.S. Patent No.2,402,662.
- [25] Chapin, D., (1954). "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", J. Appl. Phys., 25: 676-677.
- [26] Goetzberger, A. ve Hebling, C.,(2000). "Past, Present, Future Solar Energy Materials and Solar Cells", Photovoltaic Materials, 62: 1-19.
- [27] Halme J., (2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, Master's thesis, Helsinki University Of Technology Department Of Engineering Physics And Mathematics, Finland.
- [28] Regan, O., (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitised colloidal TiO₂ films", Nature, 353: 737-740.

- [29] Interfacial electron transfer in whole functional dye-sensitized solar cell, <http://www.chemphys.lu.se>, 10.04.2015.
- [30] Rensmo, H., (1997). "High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes", J. Phys. Chem. B, 101(14): 2598-2601.
- [31] Stergiopoulos, T., (2003). "Photoelectrochemistry at SnO₂ particulate fractal electrodes sensitised by a ruthenium complex solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte" J. Photochem. Photobiol. A, 155: 163-170.
- [32] Zafer, C., (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güneş Enerjisi Anabilim Dalı.
- [33] Nazeeruddin M.K., (1993). "Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN- and SCN-) on nanocrystalline TiO₂ electrodes", J. Am. Chem. Soc., 115: 6382-6390.
- [34] Sari, H., (2008). Optoelektronik ders notları, <http://www.huseyinsari.net.tr>, 01.04.2015.
- [35] Kalyanasundaram, K. ve Grätzel, M., (1998). "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, Coordination Chemistry Reviews, 177: 347-414.
- [36] Hagfeldt, A. ve Grätzel, M., (1995). "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems", Chem. Rev., 95: 49-68.
- [37] Ohno, T., Mitsui, T. ve Matsumura M., (2003). "Photocatalytic activity of S doped TiO₂ photocatalyst under visible light", Chem Lett 32: 364-365.
- [38] Liu, Y., Chen, X., Li, J. ve Burda, C., (2005). "Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts", Chemosphere; 61: 11-18.
- [39] Yu, J.C., Zhang, L., Zhen, Z., Zhao ve J., (2003). "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity", Chem Mater, 15: 2280 -2286.
- [40] Di, P.A., Bellardita, M., Ceccato, R., Palmisano, L. ve Parrino, F., (2009). "Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water". J. Phys. Chem. C, 113: 15166–15174.
- [41] Maden Teknik Arama, Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemi http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/RSC_WEB/index.php?id=ua, 10.04.2015.
- [42] Bilgin V., (2003). ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzey özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi , Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

- [43] Eckertova, L., (1986). "Physics of Thin Films", Plenum Press, New York and London, 340.
- [44] Pejova, B. Ve Grozdanov, I., (2006). "Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth (III) sulfide", Materials Chemistry and Physics, 99: 39–49.
- [45] Yang C.C. ve Jiang Q. (2006). "Size effect on the bandgap of II–VI semiconductor nanocrystals", Materials Science and Engineering B, 131: 191–194.
- [46] Sze S.M., (1981). "Physics of semiconductor devices", John Wiley & Sons Inc., USA, 868.
- [47] Askeland, D.R., (1998). Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev. M. Erdogan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Sti., Ankara, 712.
- [48] Cullity B.D., (1996). "X ışınlarının Difraksiyonu", (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [49] Diebold, U., (2003). "The Surface Science of Titanium Dioxide", Surface Science Reports, 48: 53-Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Zhang, W.F., Yang, Z.Y. ve Wang, N., (2003). "Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes", Applied Physics Letters, 82: 281-283.
- [50] Kalyanasundaram, K. ve Grätzel, M., (1998). "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices", Coordination Chemistry Reviews, 177: 347-414.
- [51] Matsuda, A., Sreekantan, S. ve Krengvirat, W., (2013). "Well-aligned TiO₂ nanotube arrays for energy-related applications under solar irradiation". Journal of Asian Ceramic Societies, 1: 203–219.
- [52] Sreekantan, S., Mohamed A., Fauzi M.N. ve Razali, M., (2013). "Physical Properties Study of TiO₂ Nanoparticle Synthesis Via Hydrothermal Method using TiO₂ Microparticles as Precursor", Advanced Materials Research, 772: 365-370.
- [53] Ye, J., Grandcolas ve M., (2010). "Preparation of fine, uniform nitrogen- and sulfur-modified TiO₂ nanoparticles from titania nanotubes", Sci. Technol. Adv. Mater., 11: 055001.
- [54] Calabria, J., Wander, A., Vaconcelos, L., Daniel, D.J., Chater, R., McPhail, D. ve Boccaccini, A.R., (2010). "Synthesis of Sol-Gel Titania Bactericide Coatings on Adobe Brick", Construction and Building Materials, 24: 384-389.
- [55] Novel Materials From Solgel Chemistry, <https://www.llnl.gov/str/May05/Satchr.html> , Mayıs 2013.
- [56] Byrappa, K. ve Yoshimura, M., (2001). "Handbook of Hydrothermal Technology", Chapter 1: Hydrothermal Technology – Principles and Applications, Williams Andrew Publishing.
- [57] Zhang, F. ve Li, H., (2007). "Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres", Materials Science and Engineering, 27: 80-82.

- [58] Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Jiang, Y., Feng, H., Chen, K., Zhou, W. ve Wada, Y., (2006). "Hydrothermal synthesis of rutile TiO_2 nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers", *Materials Chemistry and Physics*, 98:231-235.
- [59] Suk Kim, D. ve Kwak S., (2007). "The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis*, 323:110-118.
- [60] Yoshimura, M. ve Byrappa, K., (2008). "Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future", 43: 2085-2103.
- [61] Ou, H. ve Lo, S., (2007). "Review of Titania Nanotubes Synthesized via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification and Application", *Separation and Purification Technology*, 58: 179-191.
- [62] Sayılkan F., (2007). Nano- TiO_2 Fotokatalizör Sentezi Ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Malatya.
- [63] Ollis D.F. ve Al-Ekabi, H., (1993). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier, Amsterdam.
- [64] Matthews, R.W., (1987). "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", *Journal of Physical Chemistry*, 91(12): 3328 – 3333.
- [65] Heller, A., (1995). "Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films", *Accounts of Chemical Research*, 28: 503 – 508.
- [66] Shinguu, H., Bhuiyan, M. M. H., Ikegami, T. Ve Ebihara, K., (2006). "Preparation of TiO_2/WO_3 Multilayer Thin Film by PLD Method and Its Catalytic Response to Visible Light", *Thin Solid Films*, 506-507: 111 – 114.
- [67] Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (1999). "Studies of Surface Wettability Conversion on TiO_2 Single-Crystal Surfaces", *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2188 – 2194.
- [68] Lee, H.Y., Park, Y.H. ve Ko, K.H., (2000). "Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD- TiO_2 Films", *Langmuir*, 16: 7289 – 7293.
- [69] Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T. Ve Hashimoto, K., (1998). "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO_2 Surfaces", *Langmuir*, 14: 5918 – 5920.
- [70] Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. ve Hashimoto, K., (1999). "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass", *Thin Solid Films*, 351(1-2): 260 – 263.

- [71] Kumar, M., Kumar, M. ve Kumar, D., (2010). "The Deposition of Nanocrystalline TiO_2 Thin Film on Silicon using Sol-Gel Technique and Its Characterization", *Microelectronic Engineering*, 87: 447 – 450.
- [72] Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., (2000). "Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology*", C:Photochemistry Reviews, 1: 1 – 21.
- [73] Sheveglie, G., (1992). "Gas Sensors", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [74] Shen, L., Bao, N., Yanagisawa, K., Domen, K., Grimes, C.A., ve Gupta, A., (2007). "Organic Molecule-Assisted Hydrothermal Self-Assembly of Size-Controlled Tubular ZnO Nanostructures", *J. Phys. Chem. C*, 111: 7280-7287.
- [75] Fan, H.J., Knez, M., Scholz, R., Nielsch, K., Pippel, E., Hesse, D., Zacharias, M. ve Gösele, U., (2006). "Monocrystalline Spinel Nanotube Fabrication Based On The Kirkendall Effect", *Nature Materials*, 5: 627-631.
- [76] Bavykin, D.V., Parmon, V.N., Lapkin, A.A. ve Walsh F.C., (2004). "The Effect of Hydrothermal Conditions on The Mesoporous Structure of TiO_2 Nanotubes", *Journal of Materials Chemistry*, 14: 3370-3377.
- [77] Wu, D., Liu, J. ve Zhao, X., (2006). "Sequence of Events For The Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts", *Chem. Mater.*, 18: 547-553.
- [78] Li, W., Fu, T. ve Xie, F., (2007). "The Multi-Staged Formation Process of Titanium Oxide Nanotubes and Its Thermal Stability", *Materials Letters*, 61:730-735.
- [79] Chen, Y., Lee C. ve Yeng, M., (2003). "Preparing Titanium Oxide with Various Morphologies", *Materials Chemistry and Physics*, 81: 39-44.
- [80] Ou, H. ve Lo, S., (2007). "Review of Titania Nanotubes Synthesized via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification and Application", *Separation and Purification Technology*, 58: 179-191.
- [81] Yuan, Z. ve Su, B., (2004). "Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibers and Nanowires", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241: 173-183.
- [82] Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Zhang, W.F., Yang, Z.Y. ve Wang, N., (2003). "Formation Mechanism of TiO_2 Nanotubes", *Applied Physics Letters*, 82: 281-283.
- [83] İpeksaç T.,(2012). Çeşitli Metal Oksit Nanotüplerin Sentezi Ve Uygulamaları, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [84] Yen, Y.C., Chen, J.Z. ve Lin, K.J.,(2013). "Hydrothermal Synthesis of High-Surface-Area Anatase TiO_2 Nanoparticles for Enhancing the Photovoltaic Performance of Solar Cells", *Journal of the Chinese chemical society*, 60: 705-709.

- [85] Hosseinnia, A., Amin, S.A. ve Pazouki, M., (2009). "Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against E. coli", Powder Technology, 196: 241-245.
- [86] Wu, D., Liu, J., Zhao, X., Aidong, L., Chen, Y. ve Ming, N., (2006). "Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts", Chem. Mater. Soc., 18; 547-553.
- [87] Hoyer, P., (1996). "Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array", Langmuir, 12: 1411.
- [88] Jung, J.H., Kobayashi, H., Van Bommel, K. J. C., Shinkai, S. ve Shimizu, T., (2002). "Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template", Chemical Materials, 14: 1445.
- [89] Lee, J.H., Leu, I.C., Hsu, M.C., Chung Y.W. ve Hon, M.H., (2005). "Fabrication of aligned TiO₂ One-dimensional nanostructured array using a one step templating solution approach", J.Phys.Chem.B., 109: 13056.
- [90] Lei, Y., Zhang, L. D., Meng, G.W., Li, G.H., Zhang, X.Y., Liang, C.H., Chen, W. ve Wang, S. X., (2011). "Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire array", Appl.Phys. Lett., 78: 1125.
- [91] Ghicou, A., Tsuchiya, H., Macak J. M. ve Schmuki, P., (2005). "Titanium dioxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes", Elektrochem. Commun., 7: 505.
- [92] Varghese, O.K., Gang, D., Pulose, M., Grimes, C.A. ve Dickey, E.C., (2003). "Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays", J. Mater. Res., 18: 156.
- [93] Tsuchiya, H., Macak. J.M, Taveiral, L., Balaur, E., Ghicov, A., Sirotina, K. ve Schmuki, P., (2005). "Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes", Elektrochem. Commun., 7: 576.
- [94] Baiju, K.V., Shukla, S., Biju, S., Redd, M.L.P. ve Warriar, K.G.K., (2000). "Transactions of the Indian Ceramic Society", Mater. Lett., 63: 923.
- [95] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. ve Niihara. K., (1998). "Formation of Titanium oxide Nanotube", Langmuir, 14; 3160- 3163.
- [96] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. ve Niihara. K., (1999). "Formation of titanium oxide nanotube", Adv. Mater., 11; 1307.
- [97] Towards Benchmarking of Information and Communication Technology (ICT) Modules in Physics and Chemistry, Unit-2: Introduction to X-ray diffraction , 15.07.2015.
- [98] Chen, Y.F., Lee, C.Y., Yeng, M.Y. ve Chiu, H.T., (2003). "Preparing titanium oxide with various morphologies", Mater. Chem. Phys., 81: 39-44.
- [99] Li, W., Fu, T., Xie, F., Yu, S. ve He, S., (2007). "The Multi-Staged Formation Process of Titanium Oxide Nanotubes and Its Thermal Stability", Materials Letters, 61; 730- 735.

- [100] Nakahira, A., Kubo, T. ve Numoko, C., (2010). "Formation Mechanism of TiO_2 -Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process", *Inorg. Chem.* 49; 5845-5852.
- [101] Paudel, B., Wang, W. Z., Dames, C., Huang, J.Y., Kunwar, S., Wang, D.Z., Banerjee, D., Chen, G. ve Ren, Z. F., (2005). "Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires", *Nanotechnology*, 16: 1935- 1940.
- [102] Huang, J., Cao, Y., Wang, M., Huang, C., Deng, Z., Tong, H. ve Liu, Z., (2010). "Tailoring of Low-Dimensional Titanate Nanostructures" , *J. Phys. Chem.*, 114: 14748-14754.
- [103] Huan, J., Cao, Y., Huang, Q., He, H., Liu, Y., Guo, W. ve Hong, M., (2009). "High-Temperature Formation of Titanate nanotubes and The Transformation Mechanism of Nanotubes into Nanowires", *Crystal growth and design*, 9:3632- 3637.
- [104] Yuan Z. ve Su B.L. (2004). "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241:173–183.
- [105] Elsanousi, A., Elssfah, M., Zhang, J., Lin, j., San, H. S. ve Tang, C., (2007). "Hydrothermal treatment duration effect on the transformation of titanate nanotubes into nanoribbons", *J. Phys. Chem.*, 111: 14353-14357.
- [106] Lee, C.H., Kim, K. H., Jang, K.U., Park, S.J. ve Choi H. W., (2012). "Synthesis of TiO_2 Nanotube by Hydrothermal Method and Application for Dye-Sensitized Solar Cell" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 539: 125- 132.
- [107] Nakahira, A., Kubo, T. ve Numako C., (2010). "Formation Mechanism of TiO_2 -Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process", *Inorg. Chem.*, 49: 5845–5852.
- [108] Fen, L. B., Han, T.K., Nee, N.M., Ang, B.C. ve Johan M.R., (2011). "Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment", *Applied Surface Science*, 258: 431– 435.
- [109] Cho J.M., Seo J.M., Lee J. -K, Zhang H. ve Lamb R., (2009). "Electronic properties of oxygen vacancies in titania nanotubes", *Physica B*, 404: 127–130.
- [110] Kasuga, T., (2006). Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties" , *Thin Solid Film*, 496: 141-145.
- [111] Van der Biest O.O ve Vandeperre L.J. (1999). "Electrophoretic deposition of materials", *Annu Rev Mater Sci*, 29:327–52.
- [112] Boccaccini A.R. ve Zhitomirsky I., (2002). "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing", *Current Opin Solid State Mater Sci*, 6(3):251–60.
- [113] Sarkar P. ve Nicholson P.S. (1996). "Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics" *J Am Ceram Soc.* 79(8): 1987–2002.

- [114] Randall, C.A., Tassel, J.V., Matsko, M. ve Bowen, C.P., (1996). "Electric Field Processing of Ferroelectric Particulate Ceramics and Composites", IEEE, 189-192.
- [115] Hamaker A. C. ve Verwey, E.J.W., (1940). "The Role of the Forces Between Particles in Electrodeposition and Other Phenomena", Trans. Faraday Soc.,36: 180.
- [116] Verwey E.J.W. ve Overbeek J.T.G., (1948). "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids,Elsevier Publishing Company.
- [117] Kakemoto, H.,Okutomi, H.,Tsukamoto, K.,Okamura, S.,Koura N. ve Tsukamoto, T.,(1994). "Recrystallization and Microstructure in Electrophoretically Deposited Ferroelectric BaTiO₃ Films Under CO₂-Laser Irradiation", Jap. J. Appl. Phys., 33: 5309 -5403.
- [118] Sugiyama S., Takagi A. ve Tsuzuki K., (1991). "(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Films by Multiple Electrophoretic Deposition/Sintering Process", Jap. J. Appl. Phys., 30: 2170 - 2173.
- [119] Sakka, Y. ve Uchikoshi, T., (2010). "Forming and Microstructure Control of Ceramics by Electrophoretic Deposition (EPD), powder and Particle journal,28: 74-90.
- [120] Alivov, Y., Grant, T., Capan, Ç, Iwamoto W., Pagliuso P .G., ve Molloy S., (2013). "Origin of magnetism in undoped TiO₂ nanotubes", Nanotechnology, 24: 27.
- [121] Amin, S.A., Pazouki, M. ve Hosseinnia, A., (2009). "Synthesis of TiO₂-Ag Nanocomposite With Sol-Gel Method and Investigation of its Antibacterial Activity Against E. Coli", Powder Technology, 196: 241-245.
- [122] Teknolojik malzemeler sanayi,ITO kaplı cam, <http://www.teknoma.net>, 27.02.2015.
- [123] Qin, L., Zhang, Q. ve Liu,Z., (2007). "Reduction in the electronic band gap of titanium oxide nanotubes", Solid State Communications, 141: 168-171.
- [124] Zaman A.C., (2015). Quantitative analysis of carbon nanotube suspensions, synthesis of inorganic nanostructured materials and their characterization, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [125] Kim J.H., Kim J.B., Naidu R., Saliby I.J., Shon H.K. ve Okour Y., (2010). "Preparation and characterisation of titanium dioxide (TiO₂) and thioreadoped titanate nanotubes prepared from wastewater flocculate sludge", Bioresource Technology, 101: 1453-1458.
- [126] Vijayan, B., Dimitrijevic, N.M., Rajh, T. ve Gray, K., (2010). "Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes", J. Phys. Chem., 114: 12994-13002.
- [127] Masuda,Y., Ohji, T. ve Kato, K., (2010). "Multineedle TiO₂ Nanostructures, Self-Assembled Surface Coating, and Their Novel Properties", Crystal Growth Design Article, 10: 913-922.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Çiğdem BAKKALOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri :OF/13.03.1988
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta :cigdembakkaloglu@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Fizik Müh	Ankara Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bil.	Orhan Cemal Fersoy Lisesi	2007

YAYINLARI

Bildiri

1. **Bakkaloğlu Ç., Noberi C., Kaya F., Kaya C.,** Boya Duyarlı TiO₂ Film Kaplamalı Güneş Pillerinin Elektrokromik Camlarda Kullanımı, III. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, 27-28 ŞUBAT 2014, İstanbul. Türkiye
2. **Bakkaloğlu Ç., Noberi C., Kaya.C., Kaya F.,** Transparan Altlıklar Üzerine TiO₂ Nanotüplerin Yönlendirilerek Kaplanması ve Güneş pillerinde elektrot olarak kullanılması, IV. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, 5-6 MART 2015, İstanbul,Türkiye

3. **Bakkaloğlu Ç., Noberi C., Kaya F., Kaya C.,** Coating of TiO₂ Nanotubes on Transparent ITO Substrates by Electrophoretic Deposition and Their Applications in DSSC Cells, 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11), 22 -25 June, 2015 Ankara, Turkey.

Proje

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü' nün 2015-07-02-YL02 numaralı projesi