

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNETRON SAÇTIRMA VE  
ELEKTROKİMYASAL ANOTLAMA  
TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLEN TiO<sub>2</sub>  
NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,  
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK  
UYGULAMALARI**

**Emine BAŞALAN**

**Nisan, 2017  
İZMİR**

**MAGNETRON SAÇTIRMA VE  
ELEKTROKİMYASAL ANOTLAMA  
TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLEN TiO<sub>2</sub>  
NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,  
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK  
UYGULAMALARI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı**

**Emine BAŞALAN**

**Nisan, 2017**

**İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

EMİNE BAŞALAN, tarafından PROF. DR. ERDAL ÇELİK yönetiminde hazırlanan “MAGNETRON SAÇTIRMA VE ELEKTROKİMYASAL ANOTLAMA TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLEN TiO<sub>2</sub> NANOYAPILARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erdal ÇELİK

Yönetici

Prof. Dr. Kadriye Ertel

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarım sırasında bilgilerini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Erdal ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte en önemli yol göstericim olan, bilgi ve deneyimlerini her daim paylaşarak, her anlamda desteğini hissettiren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa EROL'a en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın büyük çoğunluğunu gerçekleştirdiğim Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi ve çalışanlarına sundukları imkanlar, Sayın Arş. Gör. Tuncay DİKİCİ'ye gerek kullandığım ekipman gerekse çalışmalarımındaki yol gösterici paylaşımları, Sayın Arş. Gör. Haydar KAHRAMAN ve Sayın Arş. Gör. Kadir Cihan TEKİN'e ise hem gerçekleştirilen analizlerdeki yardımları hem de öğrenim sürecimdeki manevi desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Doktora öğrencisi değerli arkadaşım Çağlar ÖZER'e RF manyetik saçırma cihazı kullanımındaki yardımlarından dolayı ve lisans üstü sürecim boyunca çalışma ortamımı daha aktif ve daha eğlenceli kılan sevgili yüksek lisans arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

115M151 kodlu proje kapsamında sürdürülmüş olan yüksek lisans tez çalışmama verdikleri destek ve sundukları imkanlardan ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak ilgi ve desteklerini hiç esirgemedi her daim yanımda olan kıymetli aileme ve çocukluğumdan bugüne bilgi ve bilmek adına tüm kazanımlarımda emeği olan sevgili dedem Kemal ÖZKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emine BAŞALAN

# MAGNETRON SAÇTIRMA VE ELEKTROKİMYASAL ANOTLAMA TEKNİKLERİ İLE ELDE EDİLEN TiO<sub>2</sub> NANOYAPILARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

## ÖZ

Bu çalışmanın amacı RF manyetik saçtırma ile cam ve indiyum kalay oksit kaplı camlar üzerine biriktirilen titanyum filmlerden, elektrokimyasal anotlama tekniği ile titanyum dioksit nanotübüler yapıların büyütülmesidir. Ardından elde edilen yapıların karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi ve fotokatalitik performanslarının değerlendirilmesidir. Bu kapsamda her bir üretim basamağının ardından karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilerek, elde edilen ince filmlerin yapısal ve morfolojik değişimleri belirlenmiş, sonraki işlem için süreç optimizasyonu sağlanmıştır. RF manyetik saçtırma işleminde saçtırma gücü, saçtırma basıncı, saçtırma sıcaklığı ve hedef-altlık arası mesafenin elde edilecek ince filmlere doğrudan etkisi olduğu görülmüş ve bu etki detaylı olarak incelenmiştir. Benzer şekilde elektrokimyasal anotlama işleminde, uygulanan potansiyel ve anotlama süresinin yanı sıra seçilen altlık ve elektrolit içeriğinin büyütülecek nano yapılara etkisi gerçekleştirilen çalışmalarla belirlenmiştir. Son olarak saptanan optimum şartlar altında büyütülen nano tübüler yapılar, fotokatalitik performans testlerine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar, cam altlıklar üzerinde büyütülmüş nanotübüler yapıların kütle titanyum üzerinde büyütülen yapılara oranla görece az hammadde kullanımı ile foto reaktör tasarımlarında aktif olarak rol alabileceğinin göstergesidir.

**Anahtar kelimeler:** Titanyum dioksit, nanotüp, RF manyetik saçtırma, elektrokimyasal anotlama, fotokataliz.

# **PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF TiO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURES DERIVED FROM MAGNETRON SPUTTERING AND ELECTROCHEMICAL ANODIZATION TECHNIQUES**

## **ABSTRACT**

The aim of this study is deposition of titanium thin films on glass and ITO substrates via RF magnetron sputtering and growth of titanium dioxide nanotubular arrays on these films with electrochemical anodization process. Subsequently, the characterization of the obtained arrays and the evaluation of their photocatalytic performance is also objected. In this context, characterization processes have been performed after each production step for the structural and morphological changes of the obtained thin films are determined and process optimization has been ensured for the next process. It was seen that thin films to be obtained have been directly affected by sputtering power, sputtering pressure, sputtering temperature and substrate-target distance in RF magnetron sputtering process and these phenomena have been examined in detail. Similarly, it has been determined by the studies carried out the applied voltage and anodization time, as well as the selected substrate and content of electrolyte, have affected the growth of the nanostructure in electrochemical anodization process. Ultimately, the nanotubular structures which are grown under optimal conditions have been subjected to photocatalytic performance tests. The results have obtained from the study show that nanotubular structures grown on glass substrates may actively have a part in photoreactor design with relatively little raw material use compared to the structures which have grown on bulk titanium.

**Keywords:** Titanium dioxide, nanotube, RF magnetron sputter, electrochemical anodization, photocatalysis

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	İİ
TEŞEKKÜR .....	İİİ
ÖZ.....	İV
ABSTRACT .....	V
İÇİNDEKİLER.....	Vİ
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	Vİİİ
TABLolar LİSTESİ .....	X
<b>BÖLÜM BİR -GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ -TEORİK ALTYAPI .....</b>	<b>6</b>
2.1 Titanyum ve Titanyum Dioksit Hakkında Genel Bilgiler .....	6
2.2 İnce Film Kaplama Yöntemleri .....	7
2.2.1 RF Manyetik Saçtırma Yöntemi.....	9
2.3 Elektrokimyasal Anotlama Yöntemi .....	11
2.4 Fotokatalitik Olgu ve Gerçekleşme Mekanizması .....	14
<b>BÖLÜM ÜÇ -DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>19</b>
3.1 Malzeme ve Ekipman .....	19
3.2 Üretim Yöntemi.....	20
3.2.1 Titanyum (Ti) İnce Filmlerin Cam Altlıklar Üzerine Biriktirilmesi ....	20
3.2.2 Elektrokimyasal Anotlama Yöntemi ile Titanyum Dioksit (TiO <sub>2</sub> ) Nanotüplerin Büyütülmesi .....	21
3.2.3 Fotokatalitik Uygulamalar.....	23

3.3 Titanyum İnce Filmler ve Titanyum Dioksit Nano Yapıların Karakterizasyonu.....	24
3.3.1 X-ışınları Kırınımı (XRD).....	24
3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	25
3.3.3 UV-Vis Spektrofotometrisi .....	25

## **BÖLÜM DÖRT -DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR ..... 26**

4.1 RF Manyetik Saçtırma İşlemi Optimizasyonu .....	26
4.1.1 XRD Analizi.....	26
4.1.2 SEM Analizi .....	33
4.2 Birincil Elektrokimyasal Anotlama İşlemi Optimizasyonu .....	34
4.2.1 XRD Analizi.....	34
4.2.2 SEM Analizi .....	37
4.3 İkincil Elektrokimyasal Anotlama İşlemi Optimizasyonu .....	40
4.3.1 XRD Analizi.....	41
4.3.2 SEM Analizi .....	44
4.4 Fotokatalitik Uygulamalar.....	52

## **BÖLÜM BEŞ -SONUÇLAR VE İLERİYE YÖNELİK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ..... 58**

5.1 Sonuçlar.....	58
5.2 İleriye Dönük Çalışma Önerileri .....	59

## **KAYNAKLAR..... 60**

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1	Titanyum dioksit fazları a) rutil, b) anataz, c) brokit ..... 7
Şekil 2.2	İnce film üretim teknikleri..... 8
Şekil 2.3	Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri..... 8
Şekil 2.4	RF Magnetron saçırma sisteminin şematik gösterimi ..... 10
Şekil 2.5	Titanyum dioksit nanotüp oluşum mekanizması..... 13
Şekil 2.6	Elektrokimyasal anotlama düzeneği..... 14
Şekil 2.7	Elektromanyetik spektrum ..... 15
Şekil 2.8	Dalga boyu- bağ enerjisi ilişkisi..... 16
Şekil 2.9	Fotokatalitik tepkime mekanizması ..... 17
Şekil 3.1	Deneysel çalışmalar akım şeması..... 20
Şekil 3.2	Elektrokimyasal anotlama ile cam altlıklar üzerine büyütülen filmler a) cam, b) Ti/cam, c) TiO <sub>2</sub> /cam ..... 22
Şekil 3.3	Fotokatalitik deney düzeneği ..... 23
Şekil 4.1	Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin saçırma gücüne bağlı XRD grafikleri..... 27
Şekil 4.2	Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin saçırma basıncına bağlı XRD grafikleri..... 27
Şekil 4.3	Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin hedef-altlık arası mesafeye bağlı XRD grafikleri ..... 28
Şekil 4.4	Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı XRD grafikleri..... 28
Şekil 4.5	Cam altlık üzerindeki titanyum ince filmlerin a) saçırma gücü, b) altlık sıcaklığı, c) saçırma basıncı, d) hedef- altlık arası mesafeye bağlı yönlenme katsayıları. .... 30
Şekil 4.6	Cam altlık üzerindeki titanyum ince filmlerin a) güç, b) basınç, c) hedef-altlık arası mesafe ve d) sıcaklık değişkenlerine göre (002) yönlenmesine ait XRD verilerinden elde edilen kristal boyutu..... 32

Şekil 4.7	Farklı değişkenlerle cam üzerine biriktirilmiş titanyum filmlerin SEM görüntüleri: a) 100 watt saçırma gücü, b) oda sıcaklığı, c) 10 mTorr saçırma basıncı, d) 70 mm hedef-altlık arası mesafe. ....	33
Şekil 4.8	a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e) A5, f) A6 çalışmalarına ait XRD grafikleri .....	34
Şekil 4.9	a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e)A5, f) A6, g) A7 numunelerinin farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri .....	38
Şekil 4.10	a) 20V Cam ve b) 20V ITO altlık üzerinde farklı sürelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonrası elde edilen filmlerin XRD sonuçları.....	41
Şekil 4.11	a) 35V Cam ve b) 35V ITO altlık üzerinde farklı sürelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonrası elde edilen filmlerin XRD sonuçları.....	42
Şekil 4.12	a) 50V Cam ve b) 50V ITO altlık üzerinde farklı sürelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonrası elde edilen filmlerin XRD sonuçları.....	43
Şekil 4.13	a) 20V Cam 15dk, b) 20V Cam 30dk, c) 20V Cam 45dk ve d) 20V Cam 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	45
Şekil 4.14	a) 20V ITO 15dk, b) 20V ITO 30dk, c) 20V ITO 45dk ve d) 20V ITO 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	46
Şekil 4.15	a) 35V Cam 15dk, b) 35V Cam 30dk, c) 35V Cam 45dk ve d) 35V Cam 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.16	a) 35V ITO 15dk, b) 35V ITO 30dk, c) 35V ITO 45dk ve d) 35V ITO 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	48
Şekil 4.17	a) 50V Cam 15dk, b) 50V Cam 30dk, c) 50V Cam 45dk ve d) 50V Cam 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.18	a) 50V ITO 15dk, b) 50V ITO 30dk, c) 50V ITO 45dk ve d) 50V ITO 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.19	Metilen mavi korelasyon eğrisi .....	52
Şekil 4.20	Zamana bağlı $\ln(C_0/C)$ değişimleri a) 20V cam, b) 20V ITO.....	53
Şekil 4.21	Zamana bağlı $\ln(C_0/C)$ değişimleri a) 35V cam, b) 35V ITO.....	54
Şekil 4.22	Zamana bağlı $\ln(C_0/C)$ değişimleri a) 50V cam, b)50V ITO.....	55

## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 1.1	Literatür özeti..... 5
Tablo 3.1	Titanyum filmlerin biriktirilme değişkenleri ..... 21
Tablo3.2	Elektrokimyasal anotlama işleminde kullanılan elektrolit içerikleri ve anotlama koşulları..... 22
Tablo 3.3	Elektrokimyasal anotlama koşulları..... <b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 4.1	Elektrokimyasal anotlanmış filmlerin değerlendirmesi ..... 37
Tablo 4.3	Oluşan tübüler yapıların altlık, zaman ve anotlama potansiyeline bağlı olarak değişimi..... 51
Tablo 4.4	Fotokatalitik parçalanma kinetikleri ..... 56

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Günümüzde sürekli gelişen teknoloji ve artan toplumsal tüketim nedeniyle insanoğlu doğal kaynakların giderek azalması ve toprak, hava, su gibi çevre bileşenlerinin sürekli kirliliği ile karşı karşıyadır. Özellikle son yıllarda evsel ve endüstriyel atıklar sebebiyle su kirliliği baz alındığında insan hayatının doğrudan ya da dolaylı olarak ciddi şekilde etkilendiği çeşitli araştırma ve yayın kuruluşlarınca raporlarla sunulmaktadır. Su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bu kirlenmelere bağlı olarak çeşitli arıtma tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Geçmişten günümüze bu ihtiyaçların giderilmesi adına bilim insanları ve araştırmacılar tarafından çok sayıda teknik ve cihaz geliştirilmiş ve bunlar toplumun kullanımına sunulmuştur.

Su arıtımı konusunda, geleneksel arıtma sistemleri ve ileri oksidasyon yöntemleri kullanılan başlıca tekniklerdir. Ancak geleneksel arıtma sistemlerinin kullanımında, arıtma işlemi sonrası kirliliklerin toplandığı bir posa oluşumu söz konusudur. Kirliliklerin yoğun halde bir araya getirildiği bu çamur sonrasında yine potansiyel bir kirlilik olarak varlığını sürdürmektedir. Bir diğer konu ise tüm bu işlemlerin gerçekleşmesi için gerekli ciddi yüksek enerji sarfiyatıdır. Buradan hareketle geleneksel arıtma yöntemlerinin tam anlamıyla atık giderimi sağlayamadığı ve alternatif yöntemlere ağırlık verilmesi gerektiği belirtilebilir. Bu doğrultuda günümüzde toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanım alanları sebebiyle büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon tekniklerinde arıtma işlemi ışık kaynağından sağlanan ışığın madde ile etkileşime girmesi ve oksidasyon sağlayıcı bileşikler yardımı ile maddenin bütünlüğünü kaybetmesi esasına dayanmaktadır.

Fujishima'nın (1972) yarı iletken titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) elektrot aracılığıyla suyu hidroliz ettikleri bir sistem geliştirmişlerdir. 1972 yılında gerçekleşen bu gelişmenin ardından atık suların arıtılmasında daha hızlı ve verimli sonuçların elde edilebildiği titanyum dioksitin, fotokatalizör olarak kullanımı fikri ortaya çıkmıştır.

Titanyum doğada genellikle rutil, ilmenit, brokit gibi formlarda bulunan ve özellikle oksijen ve diğer elementlerle olan reaksiyona meyilli yapısıyla metalik olarak bulunması neredeyse mümkün olmayan bir elementtir (Shi, Magaye, Castranova, Zhao, 2013). Toz, bulk ya da ince film halde çeşitli amaçlarla kullanılmakta olan titanyumun, titanyum dioksit anataz faz yapısı özellikle fotokatalitik uygulamalarda ön plana çıkmaktadır.

Ara yüz etkileşimlerine bağlı gerçekleşen fotokatalitik olgu titanyum dioksit fotokatalizörlerin yüzey alanı ve yüzey morfolojilerinin iyileştirilmesinin önemini arttırmıştır. Bu doğrultuda gerçekleştirilecek işlemler ile yüzey morfolojisinin düzenli dağılım gösteren nanotüp yapıya dönüşmesi sağlanarak özgül yüzey alanında ciddi bir artış eldesiyle istenilen özellikler malzemeye kazandırılabilir.

Üretim yöntemleri ve elde edilen yapılar dikkate alındığında ince film yapıda titanyum veya titanyum dioksit üretimi, sahip olduğu özellikleri nedeniyle ilgi çeken bir konudur. İnce filmlerin büyütülmesi ile ilgili sol-jel, hidrotermal sentez, sprey kaplama, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, elektrokimyasal işlemler gibi yöntemler öne çıkmaktadır ve bahsedilen her bir yöntem kendine özgü özellikler barındırmaktadır (Chaisuk ve diğer., 2011; Muslim, Soon, Lim, Voo, 2006; J. Xiao, Peng, Li, Peng, Yan, 2006).

Bahsedildiği üzere fotokatalitik reaksiyonlar yüzey bağımlı gerçekleşmektedir. Bu bağlamda değerli hammaddelerin hacimsel kullanımları yerine bir altlık üzerine ince film şeklinde kaplanması daha az miktarda malzeme tüketiminin sağlanması adına önem arz etmektedir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan manyetik saçtırma tekniği bu anlamda öne çıkan ve yüksek biriktirme oranı, düşük basınçlarda çalışabilmesi gibi temel sebeplerle endüstriyel olarak da kullanılabilinen yaygın uygulamalardandır.

Geliştirilmiş yüzey özellikleri elde edilmesinde ve endüstriyel uygulamalara aktarımındaki kolaylıkları nedeniyle ince film büyütme uygulamaları arasında elektrokimyasal yöntemler öne çıkmaktadır (Dikici, 2009; Sancakoğlu, 2009). Bu

yöntem kullanılarak yüzey morfolojisinin düzenli dağılım gösteren tübüler yapıya dönüştürülmesi yüzey alanında ciddi bir artış sağlamaktadır. Ayrıca tüp çapı ve dağılımı gibi yüzey morfolojisini doğrudan etkileyen unsurların işlem sırasında potansiyel, süre, elektrolit gibi değişkenler üzerinden kısmi kontrol edilebilir oluşu yöntemin yine öne çıkan kolaylıkları arasındadır.

Ardışık olarak uygulanan manyetik saçtırma ve elektrokimyasal anotlama işlemleri sonucunda elde edilecek titanyum dioksit nanotüp yapıların morfolojilerine ve kristal yapılarına, kullanılan her iki yöntemin de uygulama değişkenleri doğrudan etki etmektedir. Bu bağlamda fotokatalitik uygulamalarda titanyum dioksit nanotüp yapıların elde edilebilmesi için çoğunlukla (002) yönlenmesine sahip, titanyum filmlerin magnetron saçtırma yöntemi ile elde edildiği, ilgili literatür çalışmalarının özeti Tablo 1.1’de görülmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaya benzer bir çalışmada Tang ve diğer. (2009) cam altlıklar üzerine, RF magnetron saçtırma tekniği ile Ti/Cam yapılar elde etmiş ve farklı şartlarda anotlama işlemleri uygulayarak  $TiO_2$ -NT/Ti/Cam yapısını büyütmüşlerdir. Aynı ekip başka bir çalışmasında, flor katkılı kalay oksit iletken cam (FTO) altlıklara RF magnetron saçtırma tekniği ile titanyum kaplamış ve bu filmlerde elektrokimyasal anotlama ile nanotüp yapılar büyütürken bu yapıların fotoelektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Yuxin Tang ve diğer., 2008). Dikici ve diğer. (2015;2014), Erol ve diğer. (2014) tarafından metalik titanyum üzerine titanyum dioksit nanotüplerin büyütüldüğü  $TiO_2$ -NT/Ti yapıları çalışmalarıyla yine anotlama parametrelerinin genel olarak yapısal özelliklere etkisini incelemişlerdir. Zalnezhad ve diğer. (2015), paslanmaz çelik altlıklar üzerine magnetron saçtırma tekniği ile titanyum kaplamış ve takiben elektrokimyasal anotlama işlemiyle titanyum dioksit nanotüp yapılar elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonuçları doğrultusunda ürettikleri yapının biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği ile ilgili değerlendirmeler yapmışlardır.

Kathirvel ve diğer. (2015) ise, iletken cam altlıklara benzer teknikler ve sıra gözetilerek titanyum dioksit nanotüp yapılar elde etmiş ve farklı parametrelerin

nanotüp yapısına ve fotovoltaiik özelliklere etkisini incelemiştir. Baradaran ve diğer. (2013) ise benzer şekilde  $TiO_2$ -NT/Ti/ $Al_2O_3$  yapılar üretmiş bunların mekanik özelliklerini incelemiştir. He ve diğer. (2006) ise,  $TiO_2$ -NT/ITO ve  $TiO_2$ -NT/Ti yapılar üretmiş bunların fotokatalitik özelliklerini belirlemeye çalışmışlardır.

Izadifard ve diğer. (2013), Wang ve diğer. (2006) tarafından sırasıyla içme suyu zenginleştirme ve reaktif 22 boyasının giderimi çalışmalarını ticari titanyum dioksit tozlar kullanarak gerçekleştirmiş, bunların fotokatalitik özelliklerini UV-LED lambalar varlığında gerçekleştirmişlerdir. Ek olarak Rojviroon ve diğer. (2012) sol jel yöntemi ile ürettikleri titanyum dioksit film katalizörleri kullanarak Toluen giderimini UV-LED lambalar ile gerçekleştirmişlerdir. Natarajan ve diğer. (2011) farklı boyar maddelerin giderimi amacıyla sol jel yöntemi ile elde ettikleri titanyum dioksit katalizör yüzeyleri UV-LED lambaların bulunduğu reaktörlerinde gidermeye çalışmışlardır.

Bu çalışmanın amacı RF manyetik saçtırma ve elektrokimyasal anotlama teknikleri ile titanyum dioksit nano yapıların üretilmesi ve fotokatalitik uygulamalarının incelenmesidir. Bu kapsamda tez çalışması boyunca her bir üretim basamağından sonra karakterizasyon çalışmaları yapılarak süreçler sonraki adım için optimize edilmiş ve fotokatalitik uygulamalar için istenilen özelliklere sahip nanotübüler yapıların eldesi sağlanmıştır. Bu süreçte RF manyetik saçtırma işlemi sonrası ilgili yapıların faz dönüşümleri x-ışınları kırınım analizleri ile irdelenmiş, filmlerin büyütülmesi sırasında oluşan yönlenmeler yine bu analiz verileri kullanılarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra her süreç sonrası film yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınarak işlemler sonrası elde edilen nano yapılar detaylı olarak incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada üretim süreçlerindeki değişkenlerin, RF manyetik saçtırma sürecinde saçtırma gücü, saçtırma basıncı, saçtırma sıcaklığı ve hedef-altlık arası mesafe; elektrokimyasal anotlama sürecinde uygulanan potansiyel, süre, kullanılan elektrolit ve altlığın elde edilen film yapı ve morfolojisine etkileri değerlendirilmiştir.

Tablo 1.1 Literatür özeti

Film Yönlenme	RF MANYETİK SAÇTIRMA					ELEKTROKİMYASAL ANOTLAMA			
	Altık	Kalınlık (nm)	Güç (watt)	Sıcaklık (°C)	Basınç	Aotlama Yönlenme	Potansiyel (volt)	Çözelti İçeriği	Yazar
(002)	ITO	1200	140	300	20 mTorr	(101) (103)	20	%0,5 NH <sub>4</sub> F + etilen glikol	Sadek ve diğer.
(002)	Cam	-	150	400	10 mTorr	(101) (004)	40-60	%0,75 NH <sub>4</sub> F + %4 H <sub>2</sub> O + etilen glikol	Wang, ve diğer.
(002)	Cam	700- 900	150	Oda	0,5 Pa	-	10	%0,5 F	Tang, ve diğer.
(100)	FTO	1360- 1830	120	200	39 mbar	(101) (200)	60	%0,3 NH <sub>4</sub> F + %2 H <sub>2</sub> O + etilen glikol	Kathirvel ve diğer.
-	Cam	400- 1000	-	500	-	(101)	10	%1 HF + 1:7 asetik asit+ etilen glikol	Mor ve diğer.
(002)	FTO	1500- 2000	150	Oda	0,5 Pa	(101)	30	%0,5 NH <sub>4</sub> F + gliserol	Tang, ve diğer.
(002)	Cam	700- 900	150	Oda	0,5 Pa	(101)	20	%0,5 HF + H <sub>2</sub> O	Tang. ve diğer.
(002)	FTO	2000	150	200	6 mTorr	(101) (110)	-	%0,5 NH <sub>4</sub> F + %3 H <sub>2</sub> O	Einollahzad eh-Samadi ve diğer.

Gerçekleştirilen literatür çalışmaları incelendiğinde (Tablo 1.1) konuyla ilgili çeşitli çalışmaların yapıldığı ancak kullanılan yöntem, üretilen yapılar ve uygulamaları bakımından benzer bir çalışmaya rastlanmadığı görülmüştür. Bu yönüyle gerçekleştirilen çalışma özgün değer taşımaktadır.

## **BÖLÜM İKİ**

### **TEORİK ALTYAPI**

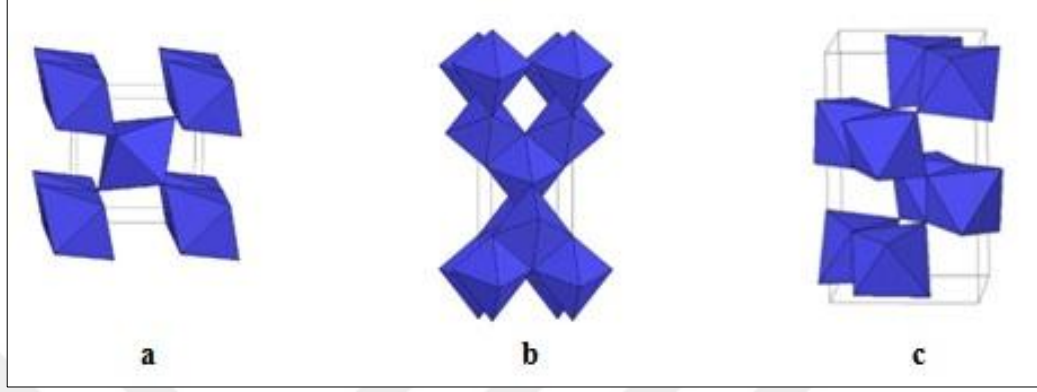
Tezin bu bölümünde tanyum, titanyum dioksit nanotüpler, RF manyetik saçtırma ve elektrokimyasal anotlama işlemleri gerçekleşme prensipleri ile fotokatalitik uygulamaların kapsam ve önemi hakkında açıklamalar verilmiştir. Manyetik saçtırma ve elektrokimyasal anotlama süreçlerindeki değişkenlerin nanotübüler yapı oluşumuna etkisi belirtilmiştir. Süreç optimizasyonu ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir.

#### **2.1 Titanyum ve Titanyum Dioksit Hakkında Genel Bilgiler**

Titanyum yer kabuğunda %0,6 oranında bulunan bir elementtir. Doğada genellikle rutil ( $TiO_2$ ) ya da ilmenit ( $FeTiO_3$ ) formunda bulunan bu element, 1789'da William McGregor tarafından bulunmuştur. %98-99'luk saf titanyum ise ilk olarak 1910 yılında Hunter tarafından elde edilmiştir. Titanyumun oksijen, nitrojen, hidrojen ile kolaylıkla reaksiyona girmesi metalik olarak bulunmasını neredeyse olanaksız hale getirmekte ve genellikle mineraller ile bileşim halinde bulunmasına neden olmaktadır (Oyar, 2015).

Geniş özgül yüzey alanına sahip titanyum dioksit nanotüpler (TNT) kararlılığı, elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle son dönemdeki çalışmaların odak noktası olmuştur. Sahip olduğu tüm bu özellikleri ile titanyum dioksit nano yapılar gaz sensörleri (Karunagaran, Uthirakumar, Chung, Velumani, Suh, 2007; Park, Kim, Park, Lee, Lee, 2014), fotovoltaiik (Kathirvel ve diğer., 2015) ve fotokatalitik uygulamalar (Erol ve diğer., 2014; Gui ve diğer., 2014; Navabpour ve diğer., 2014; Pelaez ve diğer., 2012; Pichat, 2014; F.-X. Xiao, Miao, Wang, Liu, 2013), boya duyarlı güneş pili sistemleri (Carp, Huisman, Reller, 2004), süperkapasitörler (Kim, Lee, Park, 2009; Siuzdak, Bogdanowicz, Sawczak, Sobaszek, 2015) ve Li-iyon piller (Fabregat-Santiago ve diğer., 2008) gibi pek çok alanda araştırmaların odak noktası olmaktadır. Yaygın olarak rutil, anataz, brokit (Şekil 2.1) olarak bilinen üç ayrı fazda bulunabilen titanyum dioksitin, bu üç kristal hali içinde anataz yüksek foto-aktifliği

ve termodinamik olarak daha kararlı olması nedeniyle özellikle fotokataliz olaylarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Erol ve diğer., 2014; Navabpour ve diğer., 2014; Pelaez ve diğer., 2012; Zheng, Wang, Xiang, Wang, 2001).



Şekil 2.1 Titanyum dioksit fazları a) rutil, b) anataz, c) brokit (University of Colorado, Mineral Structure and Property Data; TiO<sub>2</sub> Group)

## 2.2 İnce Film Kaplama Yöntemleri

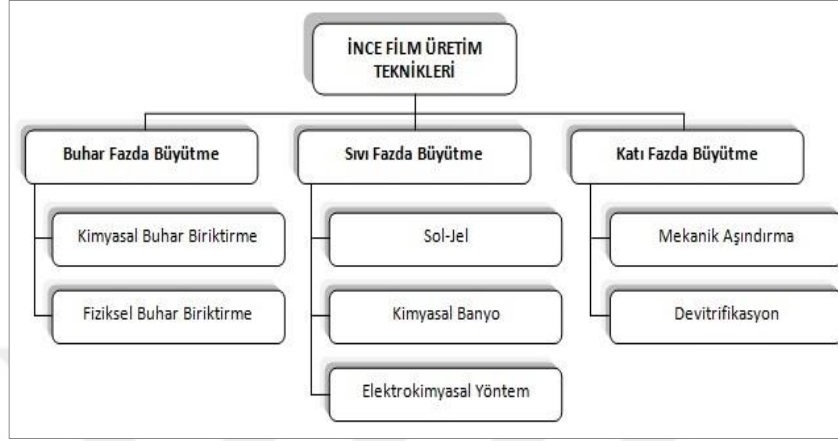
İnce film teknolojisi; malzemelerin farklı amaçlarla belirli altlıklar üzerine çoğunlukla nano mertebelerde (1-100 nm) çeşitli teknikler kullanılarak kaplanması/büyütülmesi işlemi olarak tanımlanabilir. Bu teknolojinin öne çıkan avantajları;

- Üretilen cihaz ve donanımların boyutlarının küçültülmesi,
- Bu cihaz ve donanımların performanslarının artırılması ve
- Değerli olan hammaddelerin hacimsel kullanımı yerine aynı işi yapmak için daha az miktarda malzeme tüketiminin sağlanması

şeklinde sıralanabilir (Sönmezoğlu, Koç ve Akın, 2012).

İnce film kaplanması ile ilgi çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlardan; sol-jel, hidrotermal sentez, sprej kaplama, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal yöntemler başlıcalarıdır ve sıralanan her bir yöntemin kendine özgü özellikleri bulunmaktadır (Chaisuk ve diğer., 2011; Muslim, Soon, Lim, Voo, 2006; Xiao, Peng, Li, Peng, Yan, 2006). Bu teknikler başlıca buhar, sıvı ve katı fazlarda film büyütme olarak Şekil 2.2’de görüldüğü gibi üç gruba ayrılabilir.

Bu gruplardan buhar fazda film büyütme yöntemleri diğer iki gruba göre, kontrol edilebilir morfoloji, kompozisyon, kalınlık ve yüzey özellikleri sağlamaları nedeniyle üstünlük sunmaktadır (Sönmezoğlu, Koç ve Akın, 2012).



Şekil 2.2 İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu, Koç ve Akın, 2012).

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği, vakum altında bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya saçılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan buhar fazda film büyütme tekniklerindedir.



Şekil 2.3 Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Holmberg ve Matthews, 1994)

Fiziksel buhar biriktirme işlemleri temelde Şekil 2.3'te gösterildiği gibi buharlaştırma ve saçırma olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Genel olarak her iki

yöntemde de işlem kaplanan kütleye negatif potansiyel (Bias) uygulanması ve atomların iyonize edilmesi şeklinde gerçekleşmektedir (Türküz, 2005).

### **2.2.1 RF Manyetik Saçtırma Yöntemi**

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan saçtırma işlemi, prensip olarak bir hedef malzemenin yüzeyinden atomları iyonize olmuş ve voltaj uygulanarak hızlandırılmış gaz atomları sayesinde koparılıp, bir altlık malzeme üzerine fırlatılarak biriktirilmesi işlemidir (Bunshah, 1994). Saçtırma işlemi temelde düşük basınçlarda (vakum) ve inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir. Sisteme genellikle inert gaz olarak diğer soy gazlara kıyasla daha ağır oluşu ve kolay iyonize olmasından dolayı argon (Ar) beslenmektedir. Sisteme verilen argon gazını takiben elektron deşarjı oluşturularak ortamdaki argonun iyonlaşması sağlanmakta ve bir plazma oluşturulmaktadır. Katoda uygulanan negatif voltaj argon iyonlarının hızla hedefe çarpmasını sağlamakta, bu bombardıman neticesinde momentum değişimi ile hedef yapı altlığa yönlendirilmektedir (Dowson, 1993).

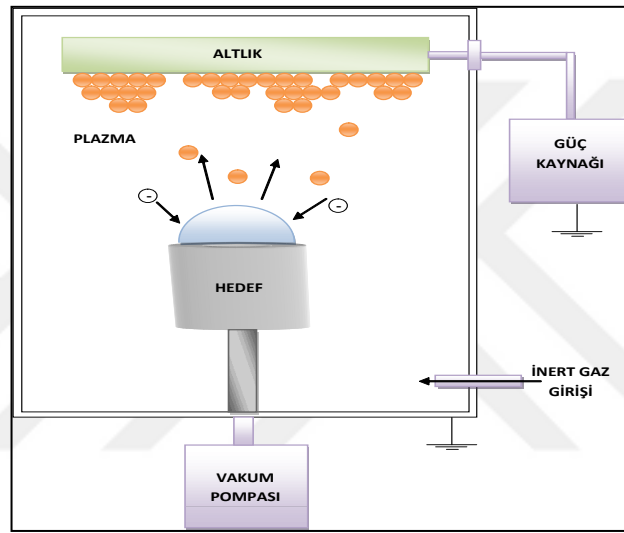
Saçtırma işlemlerinde en çok kullanılan yöntem, doğru akım (DC) saçtırma işlemidir. Ancak DC saçtırma işleminde, metal kaynak yerine bir yalıtkan hedef, malzeme olarak kullanıldığında, saçtırma deşarjı oluşturmada sıkıntı yaşanmaktadır. Bu nedenle yalıtkan hedeflerle büyütme işlemi için radyo frekansı (RF) voltaj kullanılmaktadır (Aghdam Ahmad, 2014; Demirel, 2006)

Yalıtkan malzemelerin saçtırılmasının mümkün olması RF saçtırma tekniğinin en önemli özelliğidir. Bu yöntemle Si, Ti, Ge, GaAs, GaSb, GaN, AlN, CdSe, PbTe, SiC, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, PtO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CdO, cam ve plastikler biriktirilebilmekte yani hedef altlık üzerine kaplanabilmektedir (Dowson, 1993). Şekil 2.4'te görüldüğü gibi uygulanan radyo dalgası akım sayesinde yalıtkan hedef malzeme yüzeyinde kapasite oluşturularak argon atomlarının yüzeye çarpması sağlanır (Bunshah, 1994).

Yöntemin ayrıca geleneksel buharlaştırma yöntemlerine göre pek çok avantajı bulunmaktadır.

- Yüksek biriktirme oranı,
- Taban malzeme elektron bombardımanının azaltılması,
- İşlemden vakum aralığının geniş olması ve
- Düşük basınçlarda çalışabilmesinden dolayı endüstride yaygın kullanıma olanak sağlaması

yöntemin öne çıkan önemli özelliklerindendir (Dowson, 1993).



Şekil 2.4 RF Magnetron saçırma sisteminin şematik gösterimi

Magnetron saçırma işlemi kullanılarak titanyum ince film biriktirme işleminin, literatürde çok farklı amaçlarla gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu çalışmalar içinde, Chu ve diğer. (2004) cam üzerine titanyum nano yapılar büyütmeyi amaçlarken, Muslim ve diğer. (2006) saçırma gücünün titanyum ince filmler üzerine etkilerini incelemişlerdir. Chawla ve diğer. (2009) cam üzerine biriktirdikleri titanyum filmlerin mikro yapısal incelemelerini gerçekleştirirken, Song ve diğer. (2007) ise RF manyetik saçırma yöntemi ile ürettikleri ince filmlerin mekanik ve yapısal analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Tüm bu çalışmalar incelendiğinde manyetik saçırma yöntemiyle üretilen titanyum ince filmlerin uygulanan saçırma gücü, altlık sıcaklığı, basınç gibi değişkenlerden etkilendiği ve üretim şekline bağlı olarak farklı seçimli yönlenmeler gösterdiği görülmüştür (Kathirvel ve diğer., 2015; Sadek,

Zheng, Latham, Wlodarski, Kalantar-Zadeh, 2008; Tang ve diğer., 2009; D. Wang, Yu, Wang, Zhou, Liu, 2009).

### 2.3 Elektrokimyasal Anotlama Yöntemi

Geliştirilmiş yüzey özelliklerinin elde edilmesinde ve endüstriyel uygulamalara transferindeki kolaylıkları nedeniyle elektrokimyasal yöntemler, ince film büyütme uygulamaları arasında ön plana çıkmaktadır (Dikici, 2009; Sancakoğlu, 2009). Pasif oksit film tabakasına sahip olan metallere uygulanabilen ve elektrokimyasal bir yöntem olan anotlama tekniği ile metal yüzeylerinde nano ve mikro gözenek ve/veya tüp yapıları morfolojilere sahip oksit yapıların büyütülmesi söz konusu olmaktadır. Yüzey morfolojisinin düzenli dağılım gösteren nanotüp yapıya dönüştürülmesi, modifiye edilmemiş oksit yüzeylere göre toplam yüzey alanında ciddi bir artış sağlamaktadır (Dikici ve diğer., 2015). Titanyum metali, sözü edilen ve yüzeyinde pasif oksit film barındıran metallere iyi bir örnektir. Bu nedenle elektrokimyasal anotlama titanyum dioksit nano yapıların büyütülmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir (Galstyan, Comini, Faglia, Sberveglioni, 2013; Kim ve diğer., 2009; Venkatachalam, Hayashi, Nanjo, Ebina, 2013; Xiao ve diğer., 2014; Zhao ve diğer., 2014). Bu yöntemle nanotüp morfolojiye sahip titanyum dioksit yapılar kolaylıkla üretilmekte ve anotlama potansiyeli (Chanmanee ve diğer., 2008; Yang, Cai, Yu, 2006), anotlama zamanı (Wang ve diğer., 2009), elektrolit içeriği (Macak, Schmuki, 2006), pH (Sreekantan ve diğer., 2009) gibi yöntem değişkenleriyle ince film yüzey mimarisi unsurlarından tüp çapı ve dağılımı kolaylıkla ayarlanabilmekte ve malzemeye istenilen özellikler kazandırılmaktadır (Wang, He, Lai, Fan, 2014). Bunların yanı sıra kullanılan cam (Yu ve diğer., 2008), silisyum (Macak ve diğer., 2006), kuartz (Liang ve diğer., 2011) ya da plastik (Galstyan ve diğer., 2011) gibi altlık türlerinin büyütülen yapıların oluşumuna etkisi de yine son dönemde gerçekleştirilen çalışmalardandır. Bu teknik kapsamında;

(i) Metal ile  $O^{2-}$  ya da  $OH^-$  iyonlarının etkileşiminden dolayı metal yüzeyinde oksit büyümesi sağlanır. Başlangıç oksit tabakasının oluşumundan sonra bu anyonlar

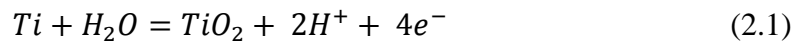
oksit tabaka aracılığıyla göçerler ve metalle etkileşim gösterdikleri metal/oksit ara yüzeyine ulaşırlar.

(ii) Metal iyonları ( $Ti^{4+}$ ) metal/oksit ara yüzeyinden metale doğru taşınır; elektrik alan uygulaması altında metal/oksit ara yüzeyinden ayrılmış  $Ti^{4+}$  katyonları, elektrolit/oksit ara yüzeyine doğru hareket eder.

(iii) Oksit/elektrolit ara yüzeyinde oksit, alan destekli olarak çözünür. Uygulanan elektrik alan nedeniyle Ti-O bağı polarizasyona maruz kalır ve metal katyonlarının çözünüşünün desteklenmesi zayıflar.  $Ti^{4+}$  katyonları elektrolit içinde çözünür ve serbest  $O^{2-}$  anyonları metal ile etkileşime girebilmek için metal/oksit ara yüzeyine doğru göç eder (i)

(iv) Asidik elektrolit tarafından metal ya da oksidin kimyasal olarak çözünmesi. Flor içerikli elektrolit içindeki  $TiO_2$ 'nin kimyasal çözünmesi, nanotüplerin oluşumunda basit nano gözenekli yapılara oranla daha önemli bir rol oynar. Anotlamanın başlamasıyla elektrolit içindeki oksijen ( $O^{2-}$ ) iyonları ile  $Ti^{4+}$  iyon yüzeylerinin etkileşimi nedeniyle ilk oksit tabaka oluşur ve bu tabakanın düzenli olarak yüzeye yayılışı görülebilir.

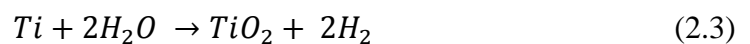
Metalin anottaki oksidasyonunda serbest kalan  $Ti^{4+}$  iyonları ve elektronlar aşağıda gösterilmiştir:



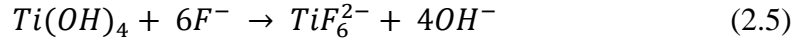
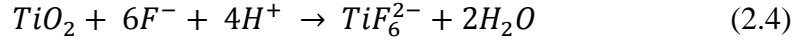
Katottaki hidrojen oluşumu:



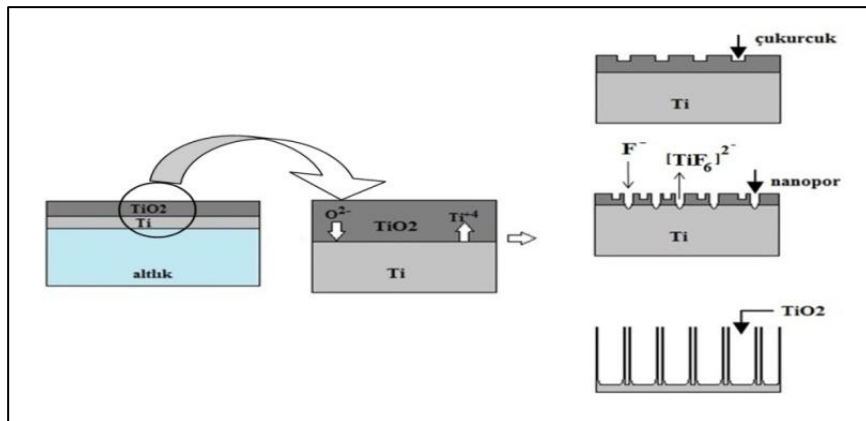
Oksit oluşumunun tüm işlemi aşağıdaki gibidir:



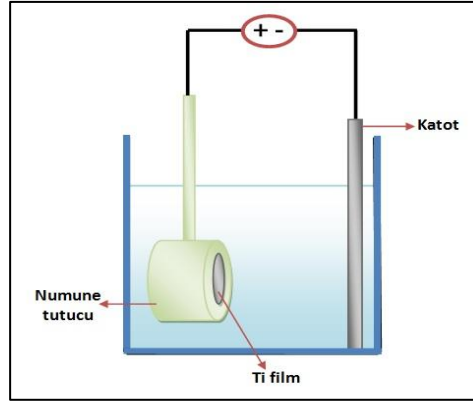
Florin iyonları oksit ve hidrür tabakasına saldırabilir ya da anodik tabakadaki iyonlar uygulanan elektrik alan altında hızlanabilir ve  $Ti^{4+}$  ile aşağıda betimlendiği gibi bir etkileşim gösterebilir:



Kimyasal anotlama sürecinin ilk aşamalarında alan destekli çözünme ince oksit tabaka üzerindeki göreceli geniş elektrik alan nedeniyle, kimyasal çözünmeye yön vermektedir. Oksidin bölgesel çözünmeleri nedeniyle gözenek oluşum merkezi olarak görev alacak küçük çukurcuklar oluşur ve bu çukurcuklar artan gözenek yoğunluğuyla birlikte tüm bir yüzey boyunca homojen olarak gözeneklere dönüşür. Gözeneğin alt kısmında (bariyer tabaka) oksit tabakasının içeriye doğru hareket etmesiyle gözenek büyümesi gerçekleşir. Flor içerikli elektrolit içinde metalden oksit/elektrolit ara yüzeyine doğru taşınan  $Ti^{4+}$  iyonları çözünür. Metal/oksit ara yüzeyindeki oksit büyüme hızı ve gözeneğin alt kısmı/elektrolit ara yüzeyindeki oksit çözünme hızına bariyer tabaka kalınlığının sabitlenmesi sonrası eşitlenir. Yüksek anotlama voltajları oksidasyon ve alan destekli çözünmeyi artırır ve bunun sonucunda da kimyasal çözünmeye dengeye ulaşılması öncesi daha kalın nanotüp tabaka elde edilebilir (Grimes, Mor, 2009; Kathirvel ve diğer., 2015).



Şekil 2.5 Titanyum dioksit nanotüp oluşum mekanizması



Şekil 2.6 Elektrokimyasal anotlama düzeneği

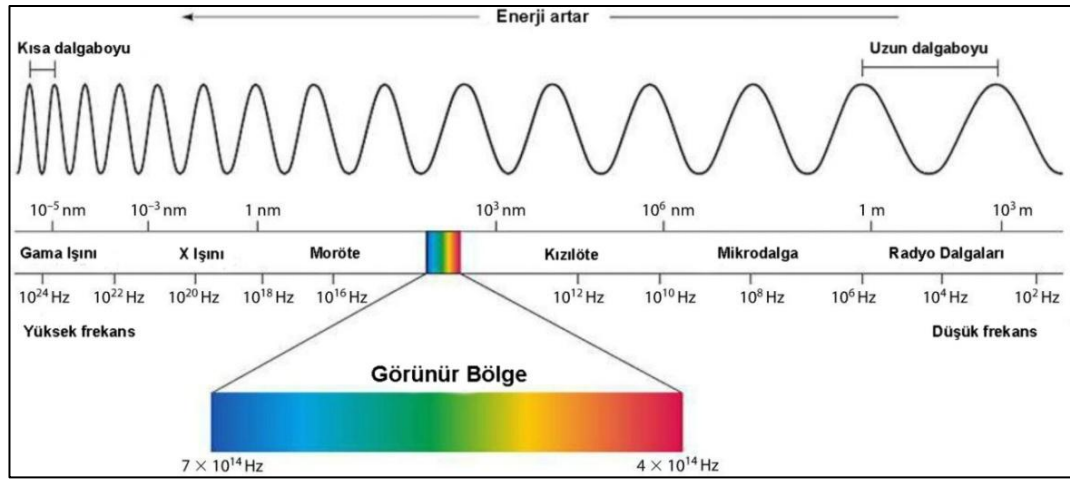
Şekil 2.5'te titanyum dioksit nanotüp oluşum mekanizması ve Şekil 2.6'da elektrokimyasal anotlama düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.

Wang ve diğer. (2015) yaptıkları çalışmada anotlama elektrolitindeki H<sub>2</sub>O içeriğinin, oluşturulan titanyum dioksit nanotüp yapıların tercihli yönlenmesi üzerine etkileri belirtilmiştir. Uygulanan voltaj ve elektrolit içeriğinin, oluşturulması hedeflenen nanotüpler üzerine etkileri yine yapılmış olan çalışmalarda görülmektedir (Tablo 1.1). İlgili tablo incelendiğinde hedeflenen nanotübüler yapı oluşumunda anotlama işlemi için (002) yönlenmesine sahip filmlerin çoğunlukla tercih edildiği görülmüştür.

#### 2.4 Fotokatalitik Olgu ve Gerçekleşme Mekanizması

Güneş ışınması değişik dalga boylarında yayılır. Yayılan bu dalga boylarının sıralı görünümü elektromanyetik güneş spektrumu olarak isimlendirilir. Çeşitli yollarla elde edilen elektromanyetik ışınlar, değişik frekans ve dalga boylarını kapsamaktadır. Elektromanyetik spektrum, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi yüksek frekanslı kısa dalga boylu gama ışınlarından, düşük frekanslı radyo dalgalarına kadar farklı frekans ve dalga boylarındaki tüm elektromanyetik ışınları içermektedir. Dalga boyu-enerji arasındaki ters orantı nedeniyle ışınalarda dalga boyu azaldıkça enerjilerinde artış meydana gelmektedir (Ohtani, 2010).

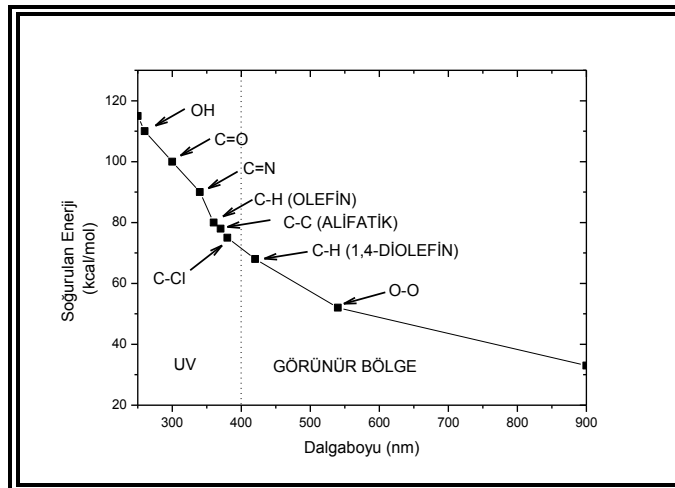
Güneşten dünyaya doğru yayılan ışınlar, atmosfer tabakasından geçerken bunlardan bazıları engellenmektedir. Bu nedenle dünyamızca doğrudan alınan güneş ışığı; %47 kızılötesi (IR), %46 görünür ışık (Vis.) ve %7 morötesi (UV) ışıınımdan oluşmaktadır. İleri oksidasyon teknikleriyle organiklerin parçalanması bu ışınların madde ile etkileşimleri, ilgili maddelerin bağ yapısına etki etmesi ve aynı zamanda bu bağları koparması prensibine dayanmaktadır (Ohtani, 2010). Şekil 2.8’de dalga boyu–bağ enerjisi ilişkisi ile ışınların (fotonların) parçalayabildikleri ve birçok organik, inorganik, polimerik malzeme bünyesinde bulunan başlıca bağlar gösterilmektedir. Şekil 2.8’de görüldüğü üzere özellikle organik, polimerik yapıdaki malzemelerin UV ve Vis. ışınlarının etkisi ile bozdukları araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Bazri, Barbeau, Mohseni, 2012). Buradan hareketle belirtilebilir ki; geliştirilen ileri oksidasyon arıtma sistemleri bünyesinde UV ışık kaynağı bulundurmakta ve organik, kimyasal, polimerik ve bakteriyel kirliliklerin bu ışığın etkisine maruz bırakılarak giderilmesi sağlamaktadır (Rueda-Márquez, Sillanpää, Pocostales, Acevedo, Manzano, 2015). Ancak toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı arıtma işleminin uzun sürmesi nedeniyle bir takım sıkıntılara neden olmaktadır.



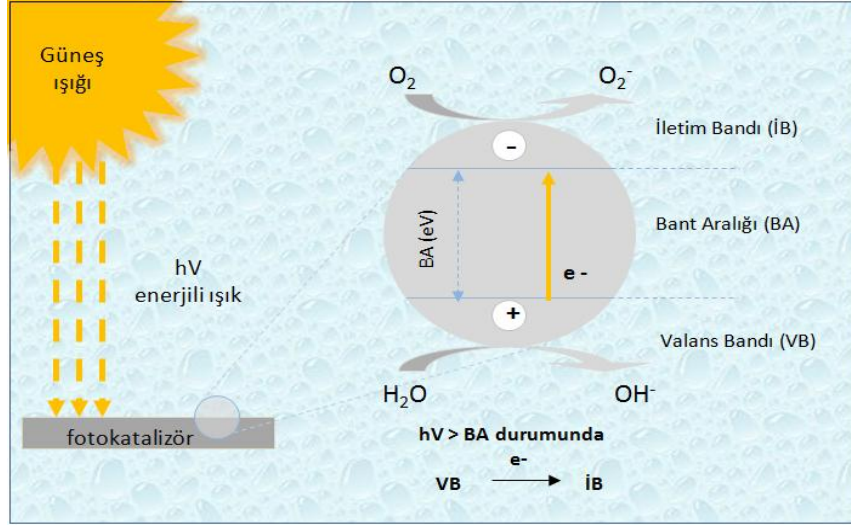
Fotokatalizör, ultraviyole (UV) ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Yüzeye

yapışan organik bileşikler ve bakteriler, bu yükseltgen yapı yardımıyla kolaylıkla oksitlenmektedir. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Fotokatalitik tepkime mekanizması ve bileşenleri Şekil 2.9'da şematize edilmiştir. Yarıiletken yapılardan GaP, GaAs, CdS, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılan malzemelerin başlıcalarıdır (Gökçen, 2004).

Fujishima'nın 1972 yılında yarıiletken titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) elektrot aracılığıyla suyu hidroliz ettikleri bir sistem geliştirmişlerdir (Fujishima, 1972). Bu sistem ışığında, hidrojen ve oksijen elde edilmesi, organik kirliliklerin ve atık suların arıtılması için titanyum dioksitin fotokatalizör olarak kullanımı fikrini ortaya çıkarmıştır (Bazri ve diğer., 2012). Bir yarı iletkenin foto uyarılma durumu genellikle sabit değildir ve kolayca kırılabilir. Fakat titanyum dioksit ışıkla uyarıldığında bile foto uyarımı sabit kalır. Bu da, titanyum dioksiti çok iyi bir fotokatalizör yapan etkenlerden biridir (Dobosz, Sobczyński, 2003). Ayrıca titanyum dioksit seramik yapının anataz fazda yüksek foto-aktifliğe sahip oluşu, fotokataliz olaylarında yaygın olarak kullanımına imkan sağlamaktadır (Erol, Sancakoğlu, Yurddaşkal, Yıldırım, Çelik, 2013).



Şekil 2.8 Dalga boyu- bağ enerjisi ilişkisi (Materials Technology, UV Degradation Mechanisms)



Şekil 2.9 Fotokatalitik tepkime mekanizması

Foton enerjisine maruz kalan fotokatalizör, eğer aldığı enerji ( $h\nu$ ) kendi enerji aralığının (BA, bant aralığı) üzerinde ise enerjisini valans bandındaki bir elektrona verir ve elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar (Şekil 2.9). İletkenlik bandına geçen bu elektronlar geride pozitif boşluklar ( $h_{VB}^+$ ) bırakır ve sonuçta elektron-boşluk yani  $e_{CB}^-/h^+$  çiftleri oluşur (Denklem 2.7).



Valans ve iletkenlik bandına yerleşen boşluk-elektron çiftleri etkisi ile fotokatalizör yüzeyinde süperoksit ( $O_2^-$ ) anyonları meydana gelir (Denklem 2.8-2.9).



Denklem 2.7, 2.8 ve 2.9’da belirtilen tepkimeler sonucu oluşan oksitleyici yapılar, bünyesinde Şekil 2.8’deki bağları bulundurması muhtemel maddelerle (organik kirlilikler, bakteriler, boyalar vb.) etkileşime girdiklerinde, tıpkı tam yanma reaksiyonlarında olduğu gibi kirletici maddeleri çevreye zararsız bileşenlere ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) dönüştürecektir (Belgiorno ve diğer., 2007).

Şekil 2.9'daki fotokataliz mekanizmasında da gösterildiği üzere reaksiyonlar katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir yani fotokatalitik olgu katalizörün kirlilikle temasta olan ara yüzey morfolojisi ile doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesinin; yüzey alanı, yüzey oryantasyonu, yüzey hidroksil grup yoğunluğu parametrelerinden etkilendiğini belirtmek mümkündür (Dobosz, Sobczykński, 2003; Erol ve diğer., 2013).

Verilen tüm bu bilgiler ışığında tez kapsamında ilk olarak farklı manyetik saçırma değişkenleri ile titanyum filmler çeşitli altlıklar üzerinde büyütülerek elde edilen filmlerin kristalografik yönelmeleri ve morfolojileri belirlenmiştir. Bunun sonucunda en yüksek oranda (002) yönelmesinin elde edildiği şartlar tespit edilerek bu şartlar altında büyütülen filmlerin üzerinde en uygun tüp oluşumu koşullarının belirlenmesi için farklı elektrolitler ve süreler ile elektrokimyasal anotlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından anotlanmış yüzeylerin kristal yapıları ve morfolojileri incelenerek fotokatalitik performans değerlendirmeleri yapılmıştır.

## BÖLÜM ÜÇ

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Malzeme ve Ekipman

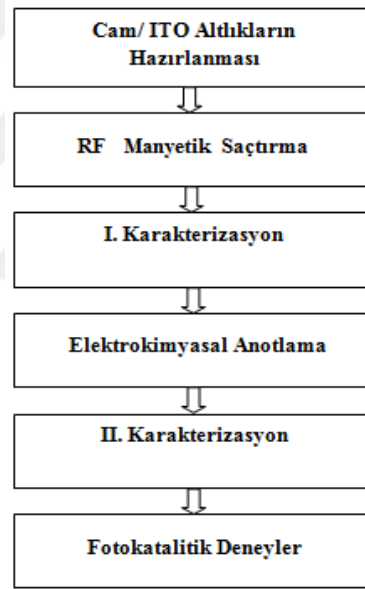
Çalışmanın ilk aşamasında titanyum filmlerin büyütülebilmesi için altlık olarak mikroskop camı (Isolab, Microscobe Slides, 76x26x1 mm) ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı iletken cam (LT-G001 ITO 15Ω, Lumtec), altlıkların temizliği amacıyla izopropil alkol (Sigma-Aldrich, ≥%99,5), etanol (Sigma-Aldrich, ≥%99,8) ve aseton (Sigma-Aldrich, ≥%99) alındıkları halleriyle kullanılmıştır. Titanyum ince filmler RF manyetik saçırma cihazı (Nanovak, NVTS-400) ve titanyum hedef (%99,97 saflıkta, Plasmaterials Inc., Livermore, CA, ABD) kullanılarak çeşitli değişkenler altında altlıklar üzerine kaplanmıştır.

Elektrokimyasal anotlama işleminde elektrolit içeriğinde hidrojen florür (HF, Sigma Aldrich, %40), mono etilen glikol (Tekkim Kimya, %99,5), gliserin (Kimetsan, %99,7), amonyum florür (NH<sub>4</sub>F, Merck millipore, ≥%98), oksalik asit (Sigma-Aldrich, ≥%99) kimyasalları alındığı halleriyle kullanılmıştır. Anotlama işlemi DC simetrik güç kaynağı (Yıldırım Elektronik, Y0013) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalitik testler kapsamında yapay kirlilik olarak su içerisinde metilen mavi hidrat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl, (Sigma-Aldrich, %97) alındığı haliyle kullanılmıştır. Deneyler 3000 watt ışık kaynağı (Osram, UltraVitalux E27) içeren peltier iklimlendirmeli fotokatalitik test düzeneği içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ışık kaynağının ortalama ışınlama yoğunluğu görünür bant genişliği için 18 W/m<sup>2</sup>, UV-A için 3,2 W/m<sup>2</sup>, UV-B için 0,004 W/m<sup>2</sup> ve UV-C için 0,004 W/m<sup>2</sup>'dir. Çözeltilerin soğurma spektrumlarında meydana gelen değişiklikler UV-Vis sepektrofotometre (Shimadzu, UVmini-1240) kullanılarak belirlenmiş, performans değerlendirmeleri ilgili veriler ışığında tespit edilmiştir.

### 3.2 Üretim Yöntemi

İnce filmler üzerinde nanotübüler yapıların büyütülmesi ve bu filmlerin fotokatalitik uygulamaları kapsamında gerçekleştirilen çalışmanın akış şeması Şekil3.1’de verilmiştir. Çalışmanın her bir aşamasından sonra gerçekleştirilen karakterizasyon verileri ile süreç optimizasyonu gerçekleştirilmiş nihai sonuç üzerine üretim değişkenlerinin etkileri tespit edilmiştir. Bu başlık altında sırası ile titanyum ince filmlerin cam ve ITO altlıklar üzerine farklı değişkenler altında biriktirilmesi, bu altlıklar üzerinde elektrokimyasal anotlama yöntemi ile titanyum dioksit nanotübüler yapıların büyütülmesi ve fotokatalitik uygulamaları işlemlerinin detaylarına yer verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel çalışmalar akım şeması

#### 3.2.1 Titanyum (Ti) İnce Filmlerin Cam Altlıklar Üzerine Biriktirilmesi

Titanyum filmlerin büyütülmesi için kullanılacak olan mikroskop camı ve indiyum kalay oksit kaplı (ITO) iletken cam ilk olarak ultrasonik banyoda 20 dakikalık sürelerle sırasıyla sabunlu su, izopropil alkol ve aseton ile temizlenmiş ardından etüv içerisinde  $80^{\circ}$  C’de (Binder, FD23) 15 dakika boyunca kurutulmuştur. Temizlenen bu altlıklar üzerinde RF manyetik saçtırma cihazı kullanılarak, çeşitli

değişkenler altında, argon ortamında titanyum ince filmler biriktirilmiştir (Tablo 3.1). Esas kaplama işlemine geçilmeden önce, hedef üzerindeki oksit tabakanın ve diğer kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla, 5 dakika boyunca hedef ile altlık arasında bulunan kapak kapalı halde ön kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Titanyum ince filmler Tablo 3.1’ de belirtilen değişkenlere göre argon (Ar) ortamında biriktirilmiştir. Bu kapsamda saçtırma basıncı (10 mTorr), sıcaklık (T oda) ve hedef-altlık arası mesafe (100 mm) sabit tutularak 90-120 watt arası güç, saçtırma gücü (100 W), sıcaklık (T oda) ve hedef-altlık arası mesafe (100 mm) sabit tutularak 10- 20 mTorr arası basınç, saçtırma gücü (100 W), saçtırma basıncı (10 mTorr) ve hedef-altlık arası mesafe(100 mm) sabit tutularak T oda-300<sup>0</sup> C arası sıcaklık ve son olarak saçtırma gücü (100 W), saçtırma basıncı (10 mTorr) ve sıcaklık (T oda) sabit tutularak 70-100 mm arası hedef-altlık mesafe uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Biriktirme işlemi sonrası altlıklar sırasıyla etanol ve saf su ile temizlenmiştir.

Tablo 3.1 Titanyum filmlerin biriktirilme değişkenleri

	Güç (Watt)	Sıcaklık (C°)	Hedef-Altlık		Basınç (mTorr)
			Arası (mm)	Mesafe	
ITO/ Cam Altlık	90	T <sub>oda</sub>	70		10
	100	100	80		13
	110	200	90		15
	120	300	100		17
					20

### 3.2.2 Elektrokimyasal Anotlama Yöntemi ile Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>) Nanotüplerin Büyütülmesi

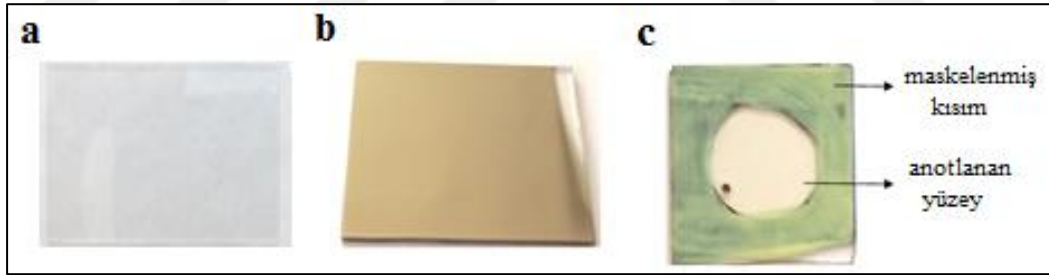
Elektrokimyasal anotlama işlemi DC simetrik güç kaynağı ile iki elektrotlu anotlama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücrede titanyum altlıklar anot konumunda kullanılırken platin plaka katot konumundadır. Anotlanacak numuneler özel bir numune tutucu ile elektrolit içine daldırılmıştır.

Elektrokimyasal anotlama işleminin ilk aşaması Tablo 3.2’de belirtilen çeşitli elektrolitler içinde, farklı voltaj, süre ve altlık konfigürasyonları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).

Tablo 3.2 Elektrokimyasal anotlama işleminde kullanılan elektrolit içerikleri ve anotlama koşulları

Çalışma	Elektrolit	Altlık Konfigürasyonu	DC Voltaj (V)	Zaman (dk)
A1	% 0,25(hac) HF+ su	Cam/ Ti	10	20
A2	% 0,25(hac) HF+ su	Cam/ Ti	20	20
A3	%0,3(ağ)NH <sub>4</sub> F+ %2(ağ)su + etilen glikol	Cam/ TiO <sub>2</sub> / Ti	35	35
A4	%0,3(ağ)NH <sub>4</sub> F+ %2(ağ)su + etilen glikol	ITO/ TiO <sub>2</sub> / Ti	35	60
A5	%0,3(ağ)NH <sub>4</sub> F+ %2(ağ)su + etilen glikol	ITO/ Ti	35	15
A6	%0,5(ağ)NH <sub>4</sub> F+ gliserin	ITO/ Ti	20	120
A7	%0,5(ağ)NH <sub>4</sub> F+ gliserin	ITO/ Ti	30	120

Elde edilen filmlerin karakterizasyon işlemleri sonrası tübüler yapı oluşumunda en uygun özellikleri gösteren çalışmalar tespit edilerek potansiyel, zaman ve kullanılan altlık etkisinin daha ayrıntılı incelenebilmesi amacıyla Tablo 3.3’te belirtilen değişkenler altında yeniden anotlanmıştır.



Şekil 3.2 Elektrokimyasal anotlama ile cam altlıklar üzerine büyütülen filmler a) cam, b) Ti/cam, c) TiO<sub>2</sub>/cam

Tablo 3.3 Elektrokimyasal anotlama koşulları

Altlık	20 V	35 V	50 V	Altlık	20 V	35 V	50 V
Cam	15 dk	15 dk	15 dk	ITO	15 dk	15 dk	15 dk
	30 dk	30 dk	30 dk		30 dk	30 dk	30 dk
	45 dk	45 dk	45 dk		45 dk	45 dk	45 dk
	60 dk	60 dk	60 dk		60 dk	60 dk	60 dk

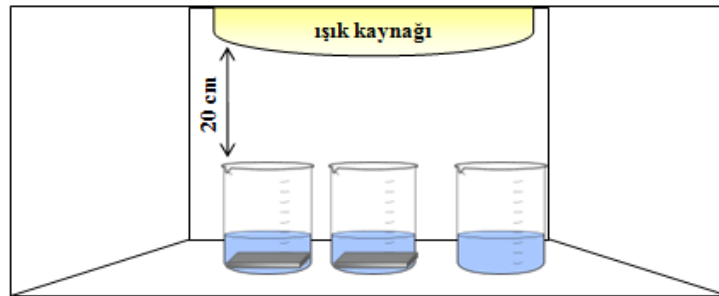
İşlemler sonrası numuneler saf su ile yıkanmış ve hava ortamında kurulmuştur. Altlıklar üzerinde titanyum dioksit anataz fazının üretilebilmesi için 5 °C/dk hızla 450 °C'ye çıkarılmış, bu sıcaklıkta 1 saat süreyle hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş ve fırın (Nüve, MF120) içinde soğumaya bırakılmıştır.

### 3.2.3 Fotokatalitik Uygulamalar

Çalışmanın bu aşamasında elektrokimyasal anotlama yöntemiyle büyütülen titanyum dioksit nano yapıli filmlerin fotokatalitik testleri yapılmıştır. Üretilen her bir film, 45 ml metilen mavi çözeltisi içeren beherler içerisine yerleştirilmiştir. Çalışmada yapay kirlilik olarak kullanılan metilen mavisi sulu çözeltisi (MB+) en yüksek ışık soğurmasını 664 nm civarında yapan katyonik bir boyadır (Cenens ,Schoonheydt, 1988). Fotokatalitik analizlere başlanmadan önce metilen mavi çözeltisi içindeki filmler 2 saat süreyle karanlıkta bekletilmiş ve ardından ışık kaynağı açık halde 1'er saat arayla fotokatalitik deneye tabi tutulmuştur (Şekil 3.3). Her 1 saat sonunda soğurum ölçümleri yapılmış, alınan soğurma değerleri Lambert-Beer korelasyon eğrisi yardımıyla derişim değerlerine dönüştürülmüştür. Langmiur–Hinshelwood modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (3.1)$$

Burada  $C_0$ ,  $C$ ,  $k$  ve  $t$  sırası ile başlangıç derişimi, ölçüm anı derişimi, reaksiyon hız sabiti ve parçalanma zamanını temsil etmektedir (Uyguner ve Bekbolet, 2004).



Şekil 3.3 Fotokatalitik deney düzeneği

Ölçümlerle belirlenen fotokatalitik parçalanma verileri üç ayrı soğurum ölçümünün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Sonrasında filmlerin zamana bağlı derişim değişimlerinden yararlanılarak reaksiyon kinetikleri belirlenmiştir.

### 3.3 Titanyum İnce Filmler ve Titanyum Dioksit Nano Yapıların Karakterizasyonu

#### 3.3.1 X-ışınları Kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımı kristal yapılı malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan temel yöntemlerden biridir. Manyetik saçırma ve elektrokimyasal anotlama işlemleri sonrası filmlerin kristal yapıları, yönlenmeleri ve faz dönüşümlerinin incelenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analizler Rigaku, Rint 2200 D-max marka ve model x-ışınları cihazında Cu K $\alpha$  ışınması altında gerçekleştirilmiştir. Manyetik saçırma işlemi sonrası filmlerin kristal boyutları ve yönlenmeleri sırasıyla Eşitlik (3.2) ve Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır (Chawla ve diğer., 2009).

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Buradaki  $\tau$  kristal büyüklüğü,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyu,  $\beta$  x-ışını kırınımı sonucu elde edilen pikin yarı yüksekliğindeki genişliği,  $\theta$  düzlemin gözlendiği Bragg açısı ve  $K$  düzeltme faktörüdür.

$$\text{Tercihli Yönlenme (Tekstür) Katsayısı} (T_c) = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}} \quad (3.3)$$

Yapılan bu analizler neticesinde titanyum filmlerde istenilen yönlenmenin baskın olarak gözlendiği değişkenler belirlenerek anotlama işleminde kullanılacak kaplamalar belirlenen bu değişkenlere bağlı olarak üretilmiştir.

### **3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)**

Elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerinin belirlenebilmesi ve büyütülen nano yapıların fotokatalitik uygulamalar öncesi tayini amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Görüntüler karşılaştırılarak üretim değişkenlerinin elde edilen yapılar üzerine etkileri nitel olarak incelenmiştir.

Görüntülemeler Jeol, JSM-7600F ve Carl Zeiss 300 VP marka ve model iki ayrı cihazda gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.3 UV-Vis Spektrofotometrisi**

Çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde sıklıkla kullanılan UV-Vis Spektrofotometre ile elektrokimyasal anotlama sonrası filmler üzerinde büyütülen titanyum dioksit nanotübüler yapıların fotokatalitik parçalanma verileri, metilen mavisi çözeltilerinin zamana bağlı soğurum ölçümleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler derişim değerlerine dönüştürülerek fotokatalitik performans değerlendirmeleri yapılmıştır.

Ölçümler Shimadzu, UVmini-1240 marka ve model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## **BÖLÜM DÖRT**

### **DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR**

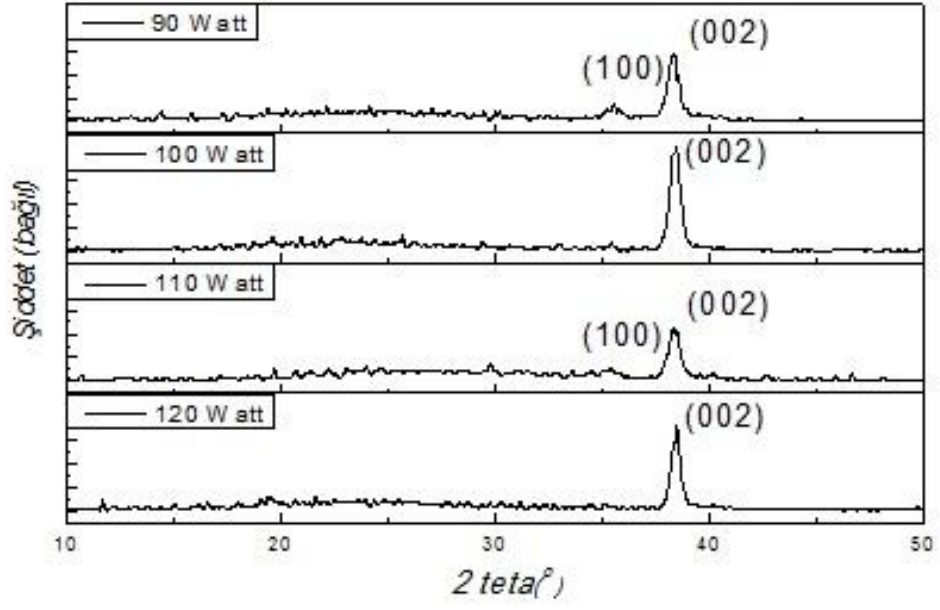
Cam üzerine biriktirilmiş titanyum filmlerin (400nm-2µm) üretimi ve karakterizasyonu sonrası bu filmlerden elektrokimyasal anotlama ile titanyum dioksit nanotübüler yapılarının elde edilmesi ve karakterizasyonu çalışmaları sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda tezin bu bölümünde ilk olarak RF manyetik saçtırma işlemi sonrası gerçekleştirilen XRD ve SEM analiz sonuçları incelenerek titanyum dioksit nanotübüler yapı oluşumu için en uygun koşullar belirlenecektir. Sonrasında belirlenen bu koşullar altında biriktirilen titanyum ince filmlerle gerçekleştirilen, elektrokimyasal anotlama çalışmalarının XRD ve SEM analizleri incelenecektir. Elde edilen veriler sonrası nanotübüler yapı oluşumunun en iyi olduğu koşullar belirlenerek bu koşullar üzerine zaman, potansiyel ve kullanılan altlık etkisinin gözleneceği ikinci bir anotlama işlemi gerçekleştirilecektir. Yapılan bu çalışmanın sonuçları yine benzer şekilde XRD ve SEM analizleriyle incelenerek elde edilen veriler ışığında filmlerin fotokatalitik performans değerlendirmeleri yapılacaktır.

#### **4.1 RF Manyetik Saçtırma İşlemi Optimizasyonu**

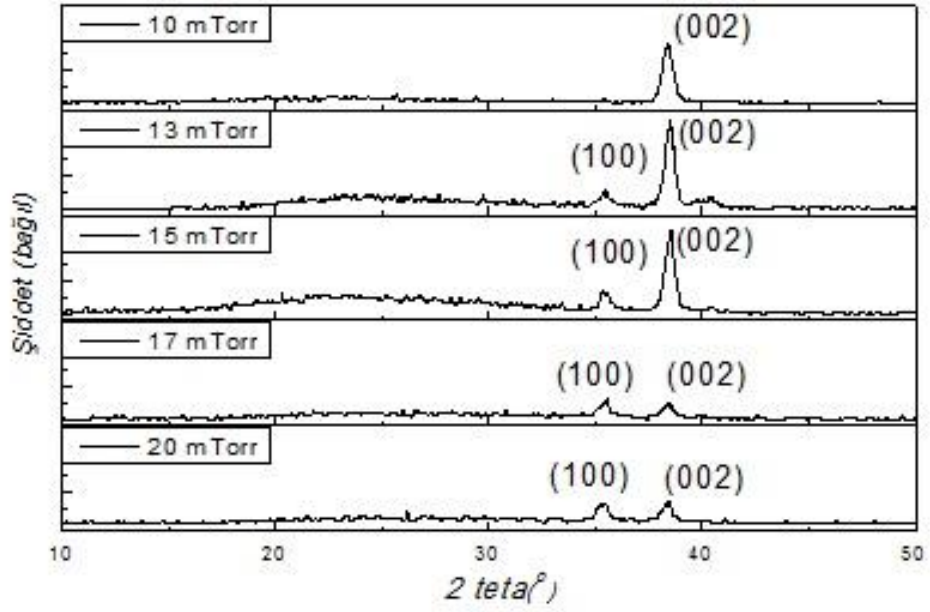
##### **4.1.1 XRD Analizi**

Manyetik saçtırma işlemi için Tablo 3.1’de belirtilen değişkenlere bağlı olarak büyütülen titanyum filmlerin XRD sonuçları Şekil 4.(1-4)’te verilmiştir. İlgili sonuçlar incelendiğinde sırasıyla (100), (002) ve (101) yönlenmelerine ait  $2\theta = 35,09^\circ$ ,  $38,42^\circ$  ve  $40,17^\circ$  titanyum piklerinin oluşumu gözlenmektedir.

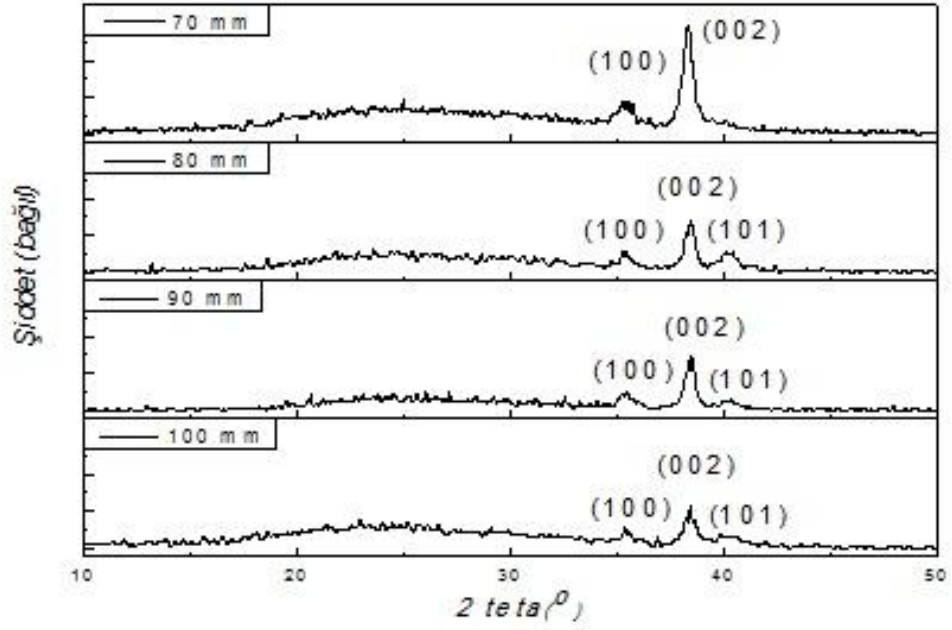
Uygulanan saçtırma gücünün etkisi incelendiğinde elektrokimyasal anotlama ile tübüler yapıların büyütülmesi için en uygun yönlenme olan (002) yönlenmesi artan güç yoğunluğu ile birlikte artarken (100) yönlenmesinde azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.1).



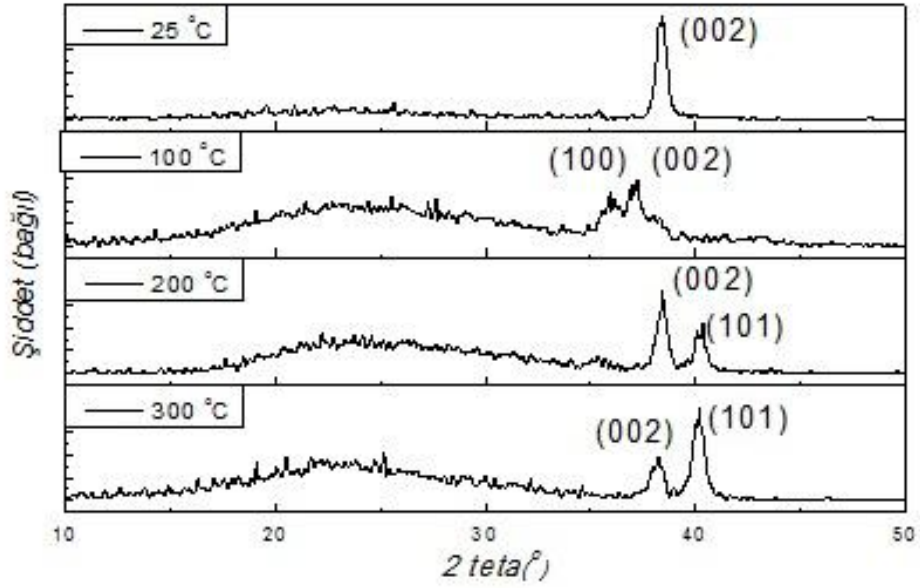
Şekil 4.1 Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin saçırma gücüne bağlı XRD grafikleri



Şekil 4.2 Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin saçırma basıncına bağlı XRD grafikleri



Şekil 4.3 Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin hedef-altlık arası mesafeye bağlı XRD grafikleri



Şekil 4.4 Cam altlık üzerine biriktirilen titanyum ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı XRD grafikleri

Saçtırma basıncının etkisi incelendiğinde artan basınç ile (002) yönlenmesinin yerini (100) yönlenmesinin aldığı ve benzer şekilde artan saçtırma basıncı değeriyle (10-20 mTorr) amorf yapının arttığı da görülmüştür (Şekil 4.2).

Diğer bir değişken olan hedef-altlık arası mesafe ilişkisi dikkate alındığında bütün mesafelerde en yüksek pikin (002) yönlenmesinde elde edildiği buna karşın artan mesafe ile birlikte (101) ve (100) yönlenmelerinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).

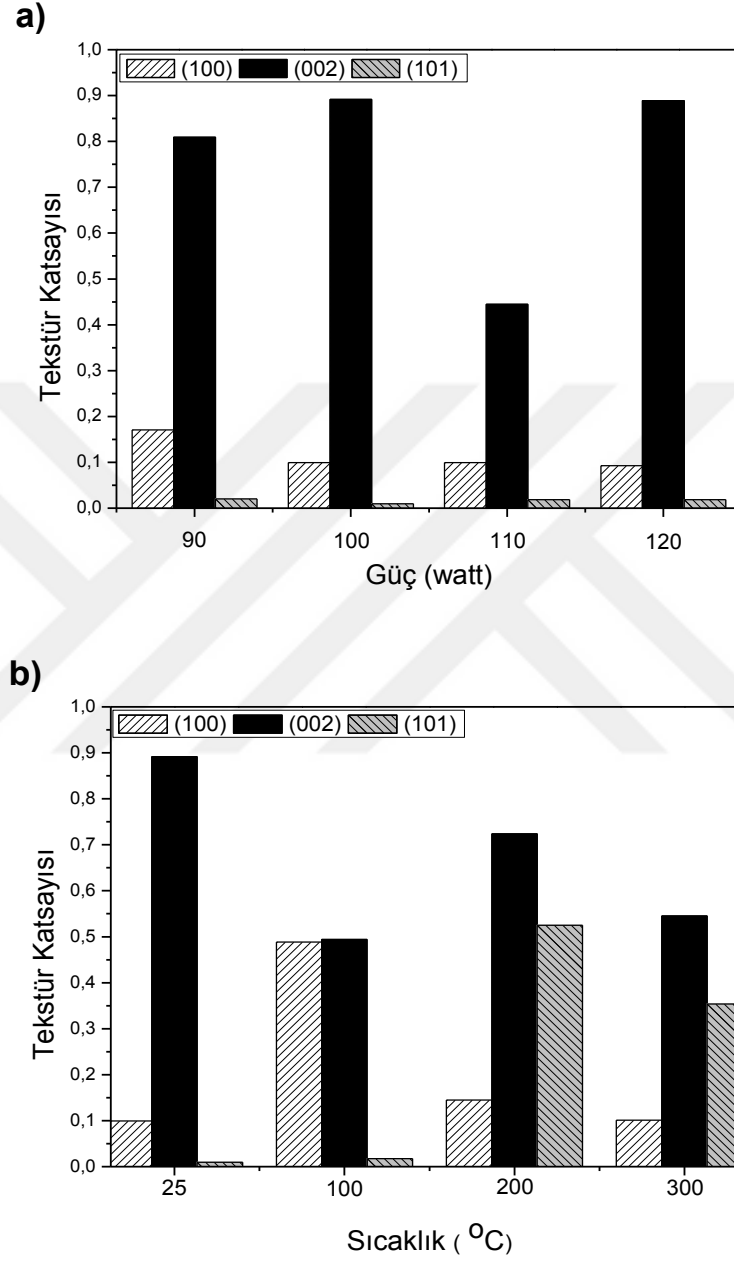
İncelenen son değişken olan altlık sıcaklığı arttıkça film kristalitesinde azalma yani amorf faz artışı ve başlangıçta baskın olan (002) pikinin yerini (101) pikinin aldığı belirlenmiştir (Şekil 4.4).

Literatürde tübüler yapıların büyütülmesi için en uygun yönlenme olarak belirtilen (002) yönlenmesinin elde edildiği en uygun şartların belirlenmesi amacıyla XRD örüntülerinin yanı sıra ilgili veriler ve Eşitlik (3.2)'den yararlanılarak yönlenme katsayıları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Şekil 4.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.5a incelendiğinde artan güç yoğunluğuyla birlikte (002) yönlenmesinde artış gözlemlenmiştir. 110 Watt saçtırma gücü uygulanarak üretilmiş numunede benzer durumun gözlemlenmemesinin artan amorf yapı yoğunluğuyla ilgili olduğu düşünülmüştür (Şekil 4.1). Benzer şekilde değişken etkisi üzerine çalışan Muslim ve diğer. (2006) çalışması incelendiğinde elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Bu doğrultuda bir sonraki adım için en uygun güç değeri 100 Watt olarak tespit edilmiştir.

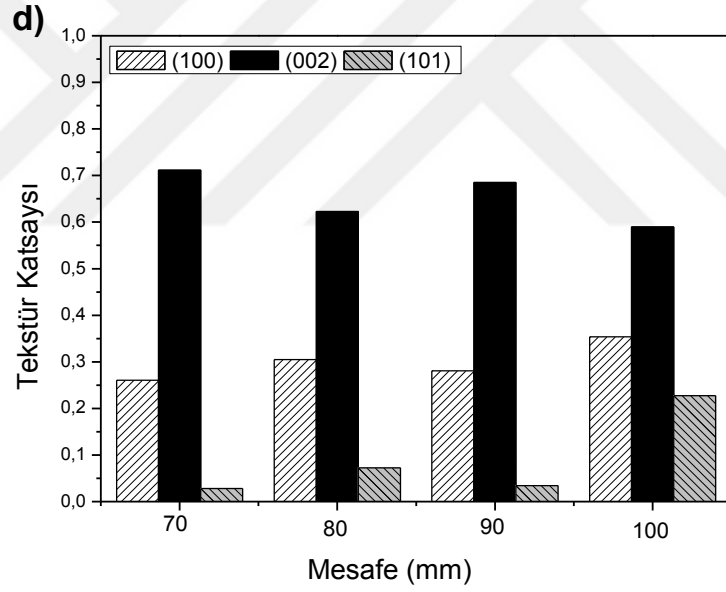
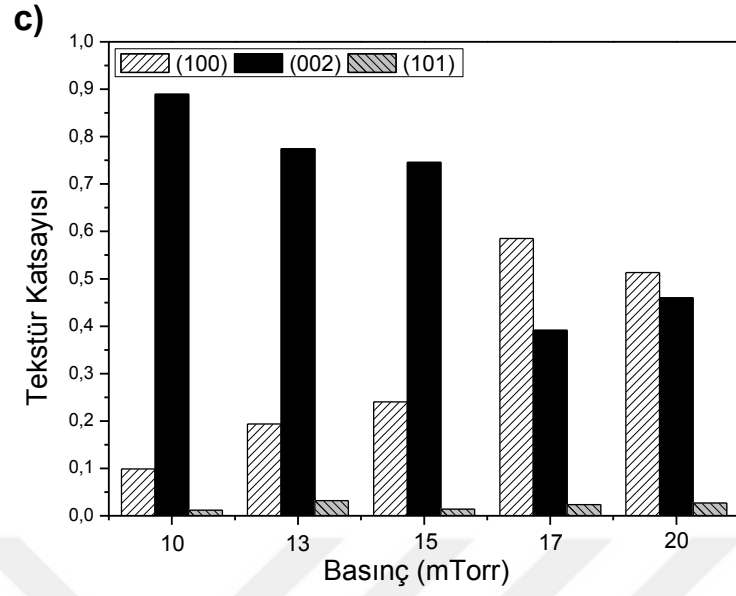
Chawla ve diğer. (2009) gerçekleştirdiği çalışmasında artan sıcaklıkla birlikte (100) yönlenmesinin yerini (101) yönlenmesinin alabildiği görülmüştür. Bu çalışmaya benzer şekilde gerçekleştirilen çalışmada ise 200<sup>0</sup> C ve 300<sup>0</sup> C değerlerinde bu oluşum açıkça görülmüştür. Elde edilmesi beklenen (002) yönlenmesi oda sıcaklığında en yoğun olarak gözlemlenmiştir (Şekil 4.5b).

Literatürde saçtırma basıncının özelliklere etkisi incelendiğinde basınç artışının film biriktirme hızını arttırdığı ancak film yoğunluğunu azalttığı belirtilmiştir (Tang, 2011). Buna karşın saçtırma basıncının yönlenmeye etkisi tartışılmamıştır. Çalışma kapsamında farklı saçtırma basınçlarında üretilen filmlerin yönlenmeleri incelendiğinde 10-17 mTorr arası basınç değerlerinde (002) yönlenmesinin giderek

azaldığı, 17-20 mTorr değerlerinde bu yönlendmenin yerini (100)'ün aldığı Şekil 4.5c'de görülmektedir.



Şekil 4.5 Cam altlık üzerindeki titanyum ince filmlerin a) saçtırma gücü, b) altlık sıcaklığı, c) saçtırma basıncı, d) hedef- altlık arası mesafeye bağlı yönlendirme katsayıları

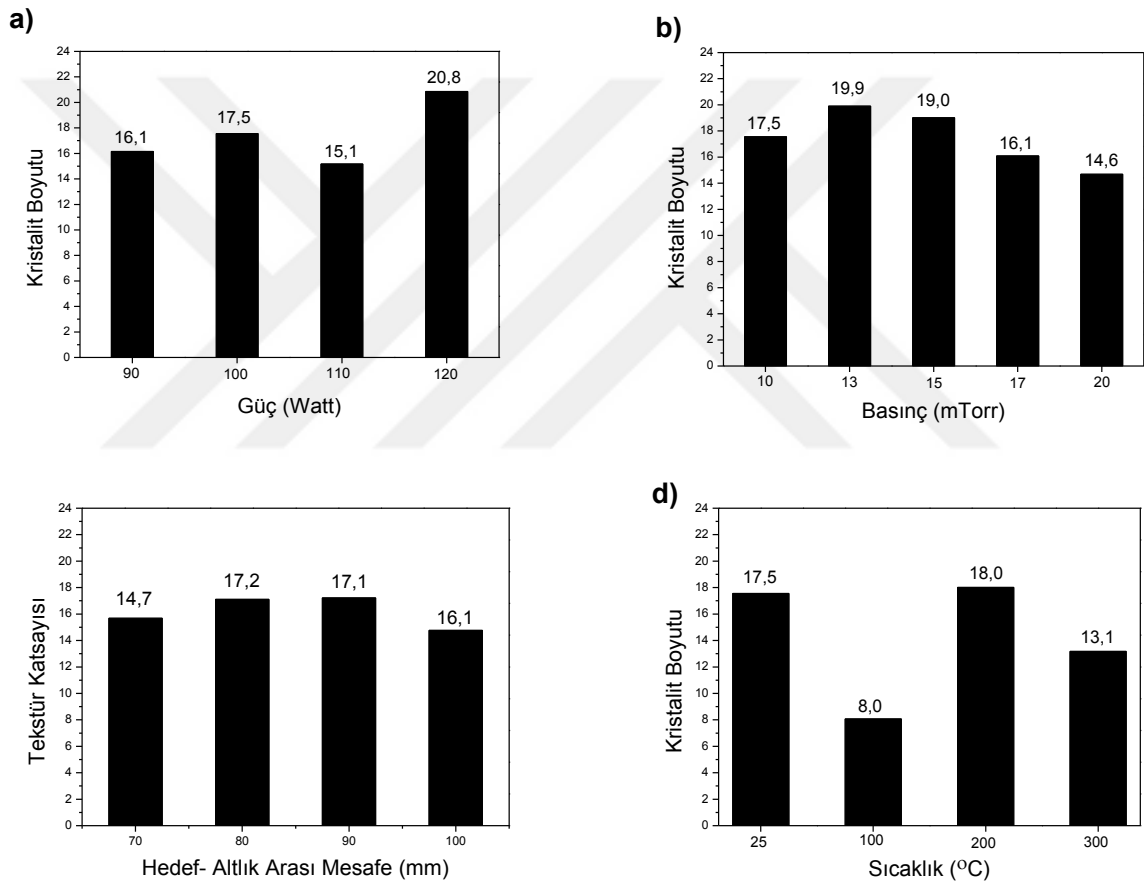


Şekil 4.5 Cam altlık üzerindeki titanyum ince filmlerin a) saçırma gücü, b) altlık sıcaklığı, c) saçırma basıncı, d) hedef- altlık arası mesafeye bağlı yönlendirme katsayıları (devamı)

Şekil 4.5d incelendiğinde baskın yönlendirmenin (002) olduğu görülmektedir. Azalan hedef-altlık arası mesafeyle (101) yönlendirilmesinin giderek azaldığı da yine incelemeler sonunda görülmüştür. Song ve diğer. (2007) silisyum altlıklar ile yaptığı çalışmada mesafe artışıyla birlikte (002) yönlendirilmesinde artış elde etmiş olmasına rağmen çalışma sonu elde edilen sonuçların bu çalışmanın aksi yönünde olduğu

tespit edilmiştir. Buradan yola çıkılarak kullanılan altlığın da filmin büyüme yönüne doğrudan etki ettiği düşünülmektedir.

Saçtırma değişkenlerine bağlı olarak elde edilen XRD verileri ile Scherrer eşitliği (Eşitlik (3.1)) kullanılarak, güç, basınç, hedef-altlık arası mesafe ve sıcaklık açısından kristal boyutunun değişimi sırasıyla Şekil 4.6(a-d)'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ilgili değişkenlerin artış ya da azalışına bağlı olarak düzenli bir kristal boyutu değişimi tespit edilememiştir.



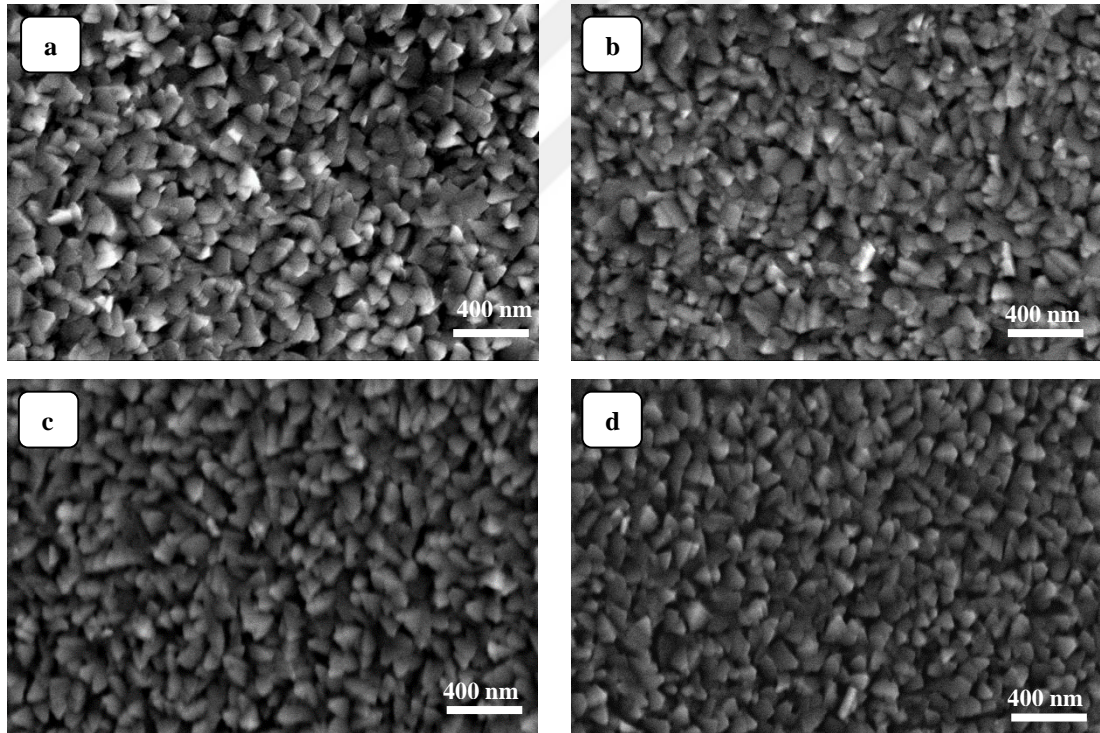
Şekil 4.6 Cam altlık üzerindeki titanyum ince filmlerin a) güç, b) basınç, c) hedef-altlık arası mesafe ve d) sıcaklık değişkenlerine göre (002) yönlenmesine ait XRD verilerinden elde edilen kristal boyutu

Gerçekleştirilen kristal yapı incelemeleri ve literatür araştırmaları neticesinde (002) yönlenmesinin elde edildiği en uygun saçtırma değişkenleri oda sıcaklığı, 100 Watt saçtırma gücü, 10 mTorr saçtırma basıncı ve 70 mm hedef-altlık arası mesafe

olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında üretilen filmlerin çalışmanın sonraki aşaması olan elektrokimyasal anotlama işleminde kullanılmasına karar verilmiştir.

#### 4.1.2 SEM Analizi

Optimum özellikleri taşıyan 100 Watt saçırma gücü, 10 mTorr saçırma basıncı, oda sıcaklığı ve 70 mm hedef-altlık arası mesafede üretilmiş titanyum filmlerin nano yapıları Şekil 4.7’de SEM görüntüleri şeklinde verilmiştir. İlgili yapılar incelendiğinde tetragonal bipiramit yapının literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu ve oldukça yoğun olduğu tespit edilmiştir (Kathirvel ve diğer., 2015; Zhao ve diğer., 2014).



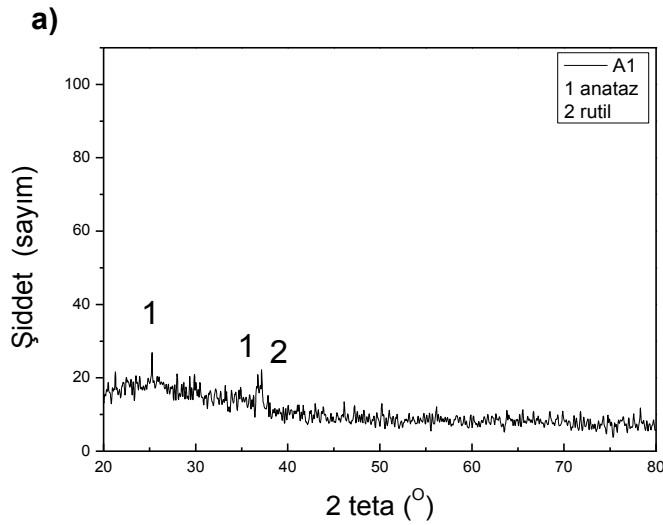
Şekil 4.7 Farklı değişkenlerle cam üzerine biriktirilmiş titanyum filmlerin SEM görüntüleri: a) 100 watt saçırma gücü, b) oda sıcaklığı, c) 10 mTorr saçırma basıncı, d) 70 mm hedef-altlık arası mesafe.

## 4.2 Birincil Elektrokimyasal Anotlama İşlemi Optimizasyonu

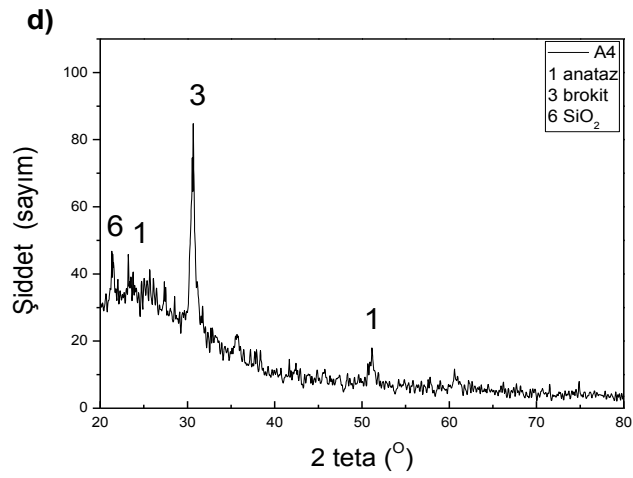
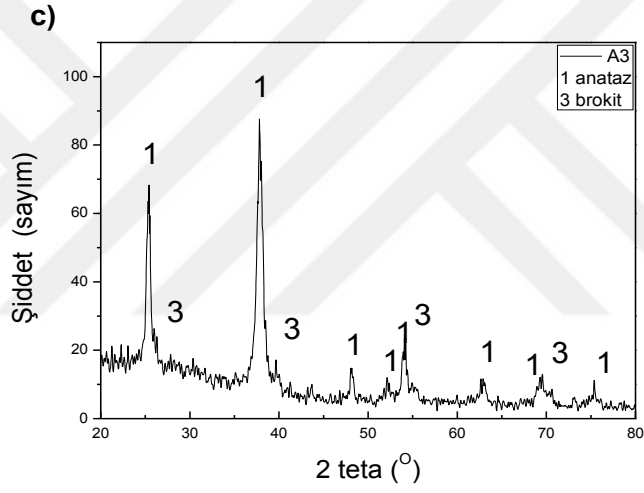
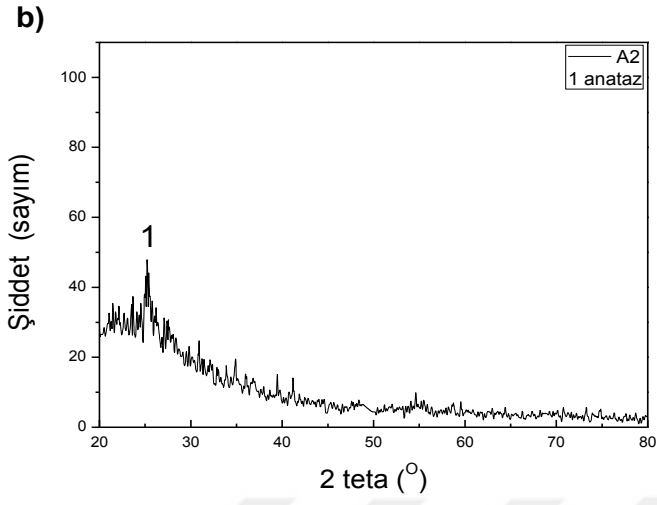
Çalışmanın bu aşamasında Tablo 3.2’de belirtilen literatür destekli elektrolitler ve değişkenlerle titanyum ince filmler elektrokimyasal olarak anotlanmıştır. Fotokatalitik uygulamalar için nanotübüler yapıların elde edilmesinin yanı sıra anataz titanyum dioksit kristal yapıların elde edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla elektrokimyasal anotlama sonrası filmler önceden belirtilen şartlar altında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

### 4.2.1 XRD Analizi

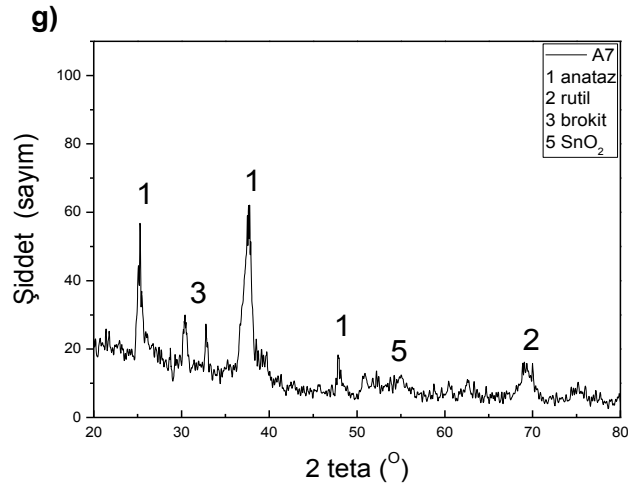
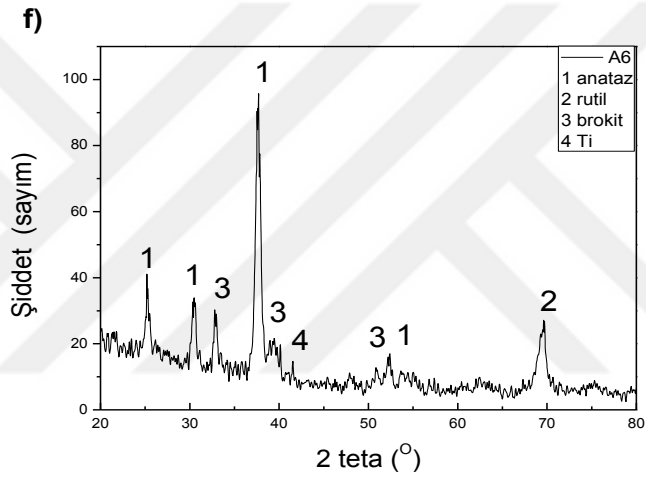
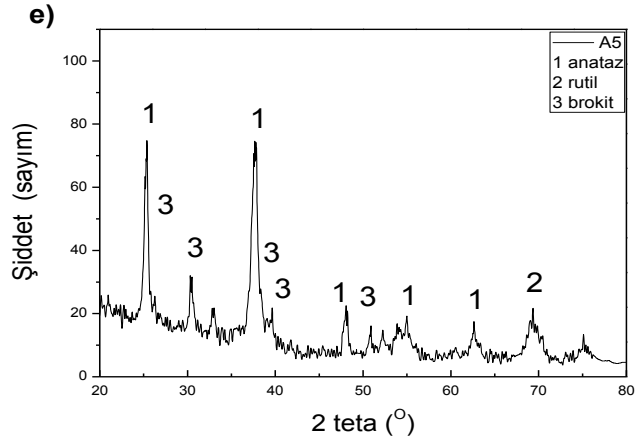
RF manyetik saçtırma işlemi sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ile titanyum dioksit nanotübüler yapıların oluşumu için en uygun şartların belirlenmesi sonucu ilgili şartlar altında üretilmiş numunelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama çalışmalarının XRD verileri Şekil 4.8’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde A4 çalışması hariç, her bir çalışmada  $2\theta = 25,28^\circ, 36,94^\circ, 37,80^\circ$  ve  $38,57^\circ$ lerdeki titanyum dioksit anataz faz piklerinin varlığı görülmektedir. Bunun yanı sıra  $2\theta = 25,34^\circ, 25,68^\circ$  ve  $39,20^\circ$ lerinde titanyum dioksit brokit faz pikleri, A2 çalışması hariç, yine hemen her çalışmada görülmektedir.



Şekil 4.8 a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e) A5, f) A6 çalışmalarına ait XRD grafikleri



Şekil 4.8 a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e) A5, f) A6 çalışmalarına ait XRD grafikleri (devamı)



Şekil 4.8 a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e) A5, f) A6 çalışmalarına ait XRD grafikleri (devamı)

A1 ve A2 çalışmalarında kullanılan cam altlık nedeniyle amorf bölgeler söz konusudur. A5, A6 ve A7 çalışmalarında  $2\theta = 72,40^\circ$  de yine titanyuma ait rutil faz pikinin varlığı görülmektedir. Aynı zamanda A6 çalışmasında  $2\theta = 40,17^\circ$  de görülen titanyum metaline ait pik ile altlık üzerinde biriktirilmiş titanyumun, elektrokimyasal anotlama işlemi sonrasında tamamının anotlanamadığı söylenebilir. Genellikle tübüler yapı oluşumlarının gözlemlendiği çalışmalarda anataz faza ait  $2\theta = 37,80^\circ$ deki pik şiddetinin ve buna bağlı olarak (004) yönlendirmesinin arttığı görülmüştür.

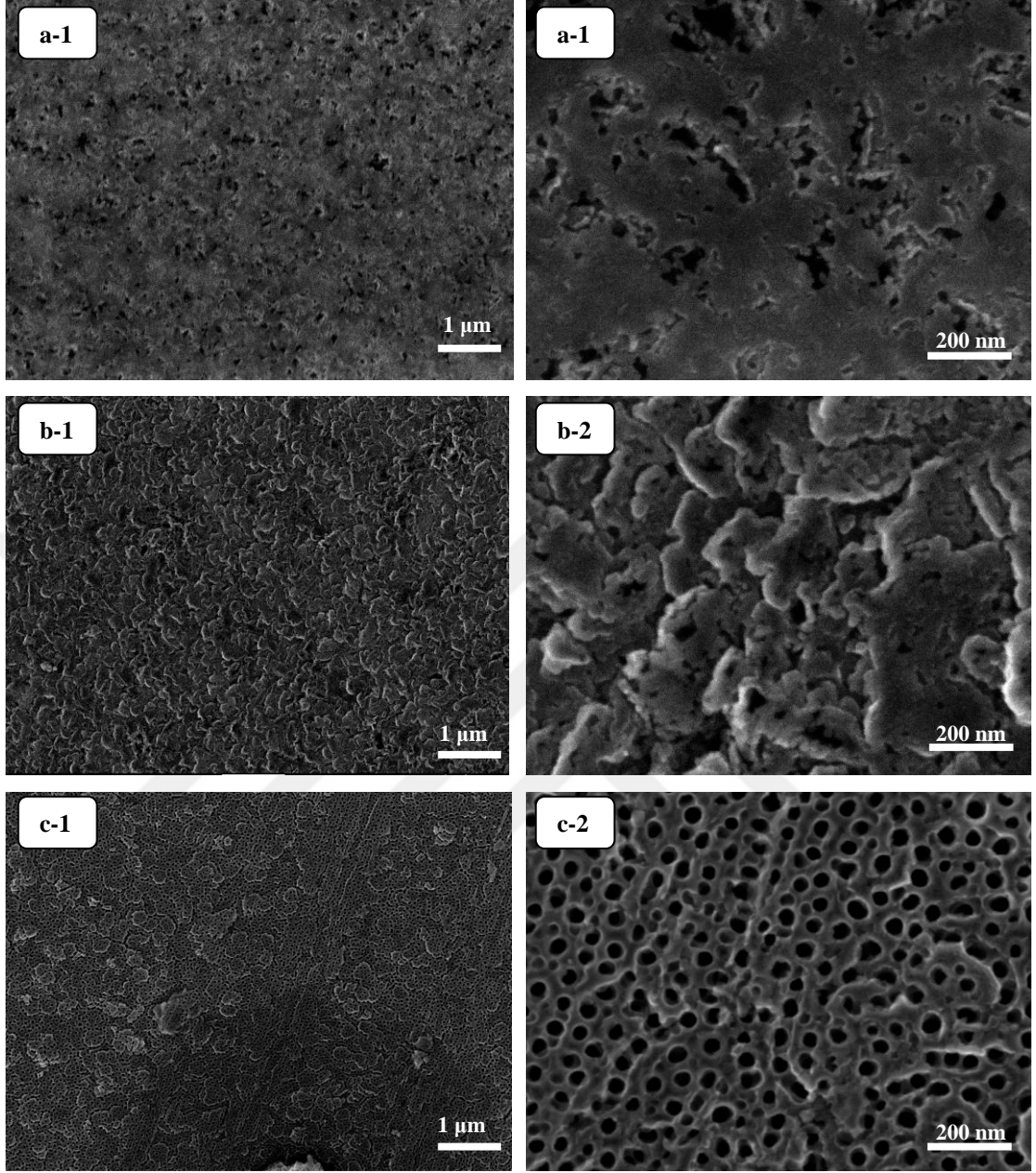
#### 4.2.2 SEM Analizi

İlgili çalışmaların SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Ayrıca ilgili görüntülerin detaylı değerlendirilmesine Tablo 4.1'de yer verilmiştir. Tabloda verilen ortalama çap değerlerine ait standart sapmalar elde edilen yapıların ne oranda homojen ve dairesel olduğunu göstermektedir.

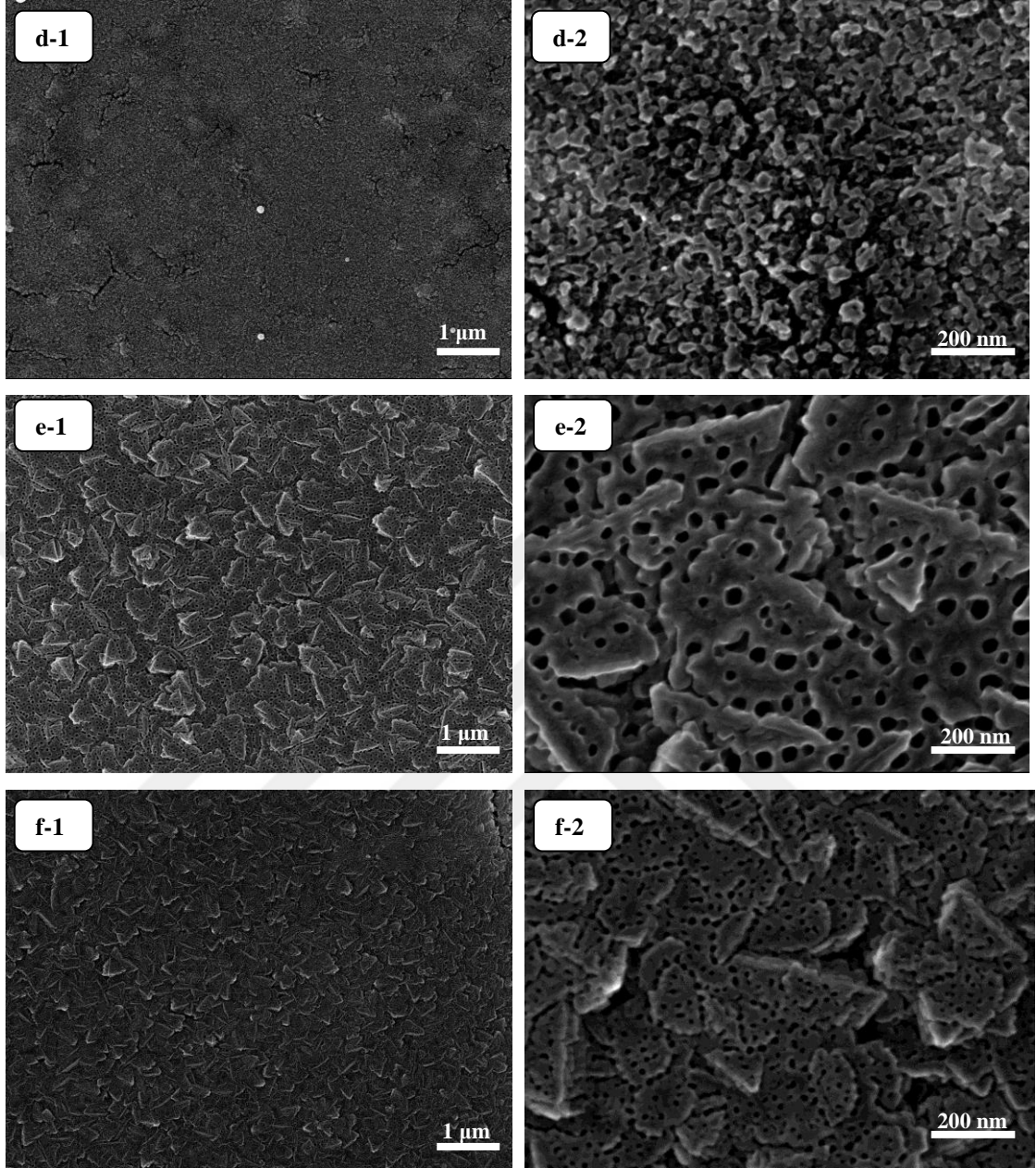
Tablo 4.1 Elektrokimyasal anotlanmış filmlerin değerlendirmesi

Çalışma	Morfoloji	Numune Konfigürasyonu	Tüp/Delik Çapı (ort)	Tüp/Delik Dağılımı
A1	Mikro por	Cam/ Ti	$49 \pm 24$	Dağınık
A2	Nano delik	Cam/ Ti	$34 \pm 25$	Dağınık
A3	Tübüler	Cam/ TiO <sub>2</sub> / Ti	$47 \pm 9$	Kısmi düzenli
A4	Bozulmuş tübüler	ITO/ TiO <sub>2</sub> / Ti	-	Dağınık
A5	Tübüler	ITO/ Ti	$51 \pm 14$	Kısmi düzenli
A6	Tübüler	ITO/ Ti	$19 \pm 4$	Kısmi düzenli
A7	Tübüler	ITO/ Ti	$32 \pm 11$	Bölgesel

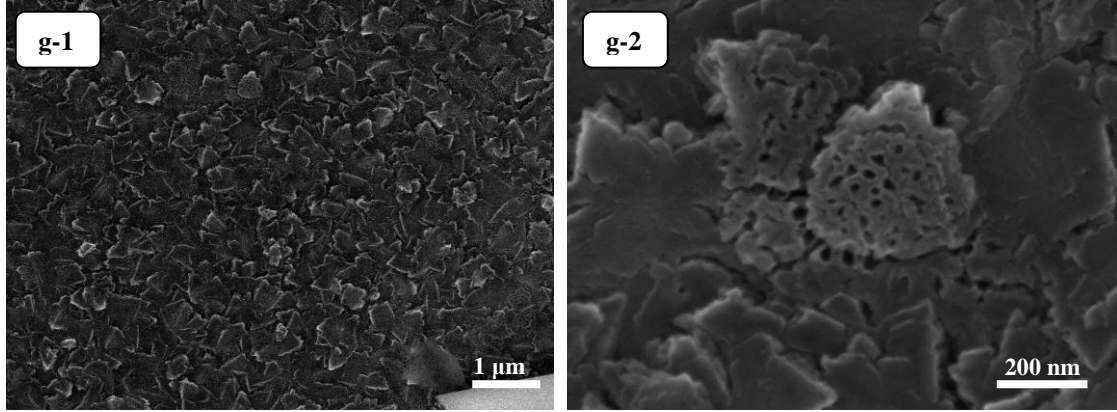
İlgili görüntüler ve Tablo 4.1'deki bilgiler incelendiğinde A3, A5, A6 ve A7 koşullarında gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonucunda nanotübüler yapılar yoğun olarak gözlenmiştir. Bunların içinde etilen glikol bazlı elektrolit (%0,3(ağ) NH<sub>4</sub>F+ %2(ağ) su + etilen glikol) kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda (A3 ve A5) en iyi tübüler oluşumlar elde edilmiştir.



Şekil 4.9 a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e)A5, f) A6, g) A7 numunelerinin farklı yüksek büyütmeledeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir)



Şekil 4.9 a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e)A5, f) A6, g) A7 numunelerinin farklı yüksek büyütmeledeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir) (devamı)



Şekil 4.9 a) A1, b) A2, c) A3, d) A4, e)A5, f) A6, g) A7 numunelerinin farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir) (devamı)

İki numune karşılaştırıldığında A3 numunesinde daha homojen bir oluşum belirlenmiştir. Ancak Cam/ TiO<sub>2</sub>/ Ti yapısı anotlama öncesi üç aşamalı bir üretim gerektirdiğinden Cam/Ti ve ITO/Ti yapılarındaki altlıkların A3 ile aynı elektrolit kullanılarak anotlanmasına karar verilmiştir.

#### 4.3 İkincil Elektrokimyasal Anotlama İşlemi Optimizasyonu

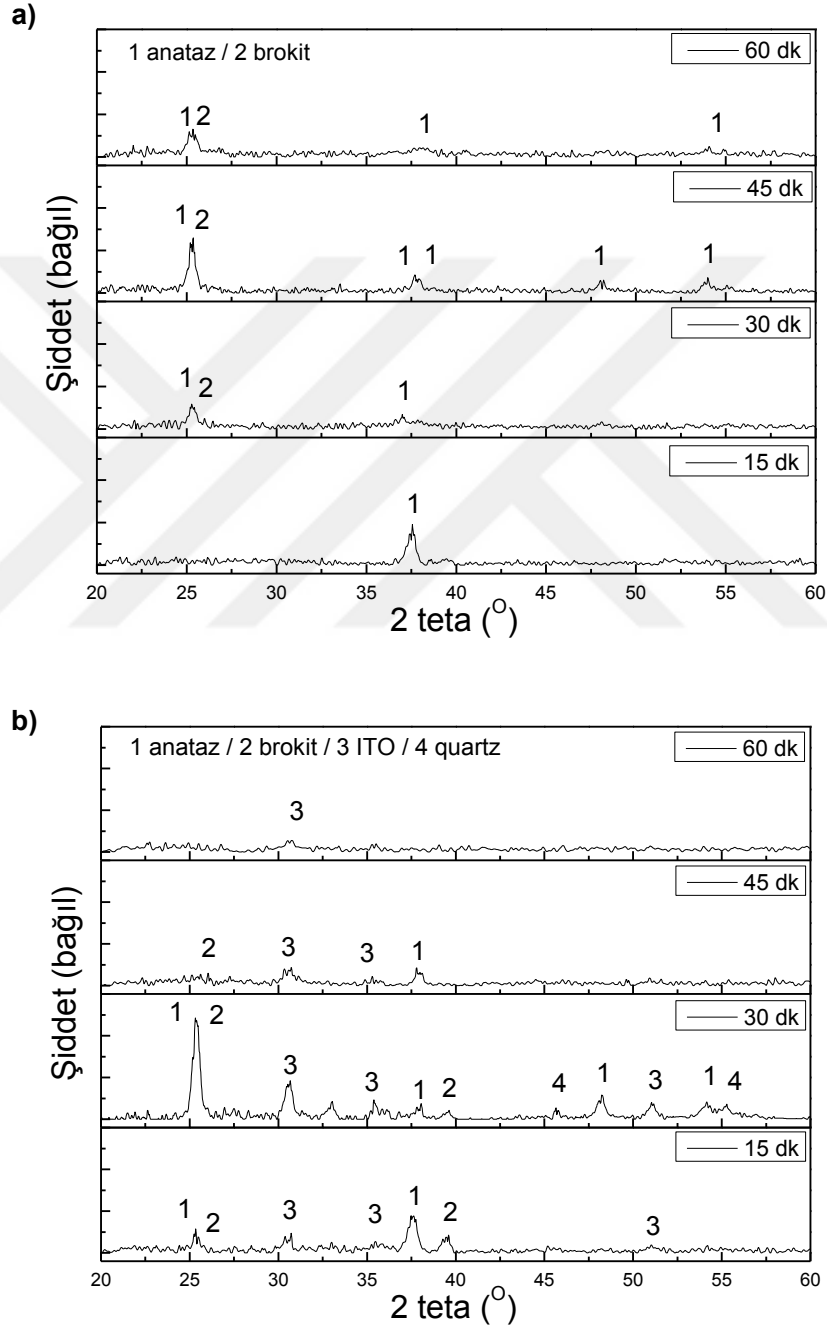
Gerçekleştirilen ön çalışmalar ve karakterizasyon işlemleri sonrası titanyum dioksit nanotübüler yapıların büyütülebilmesi ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılabilmesi için en uygun elektrolit içeriğinin %0,3(ağ) NH<sub>4</sub>F+ %2(ağ) su + etilen glikol olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın sonraki aşamasında cam ve ITO altlıklar üzerine kaplanmış filmler üzerinde, belirlenen elektrolit içerisinde, zaman, potansiyel ve altlık türüne bağlı olarak elde edilen nano yapıların dağılımı ve değişimi incelenmiştir.

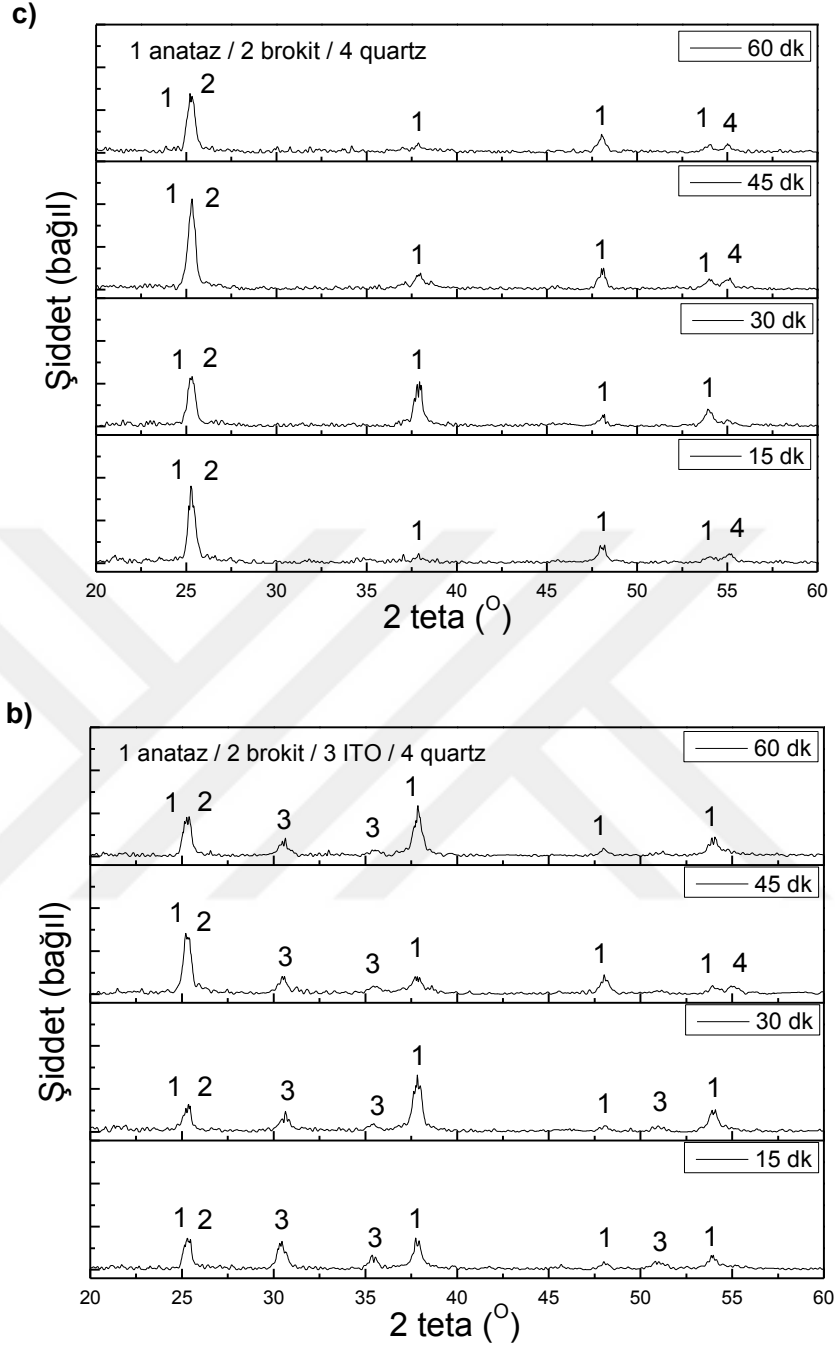
Bu kapsamda Tablo 3.3'te belirtilen altlık, potansiyel ve zaman değişkenlerine bağlı elektrokimyasal anotlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Filmlerin XRD ve SEM analizleri yapılarak nano yapıların yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

### 4.3.1 XRD Analizi

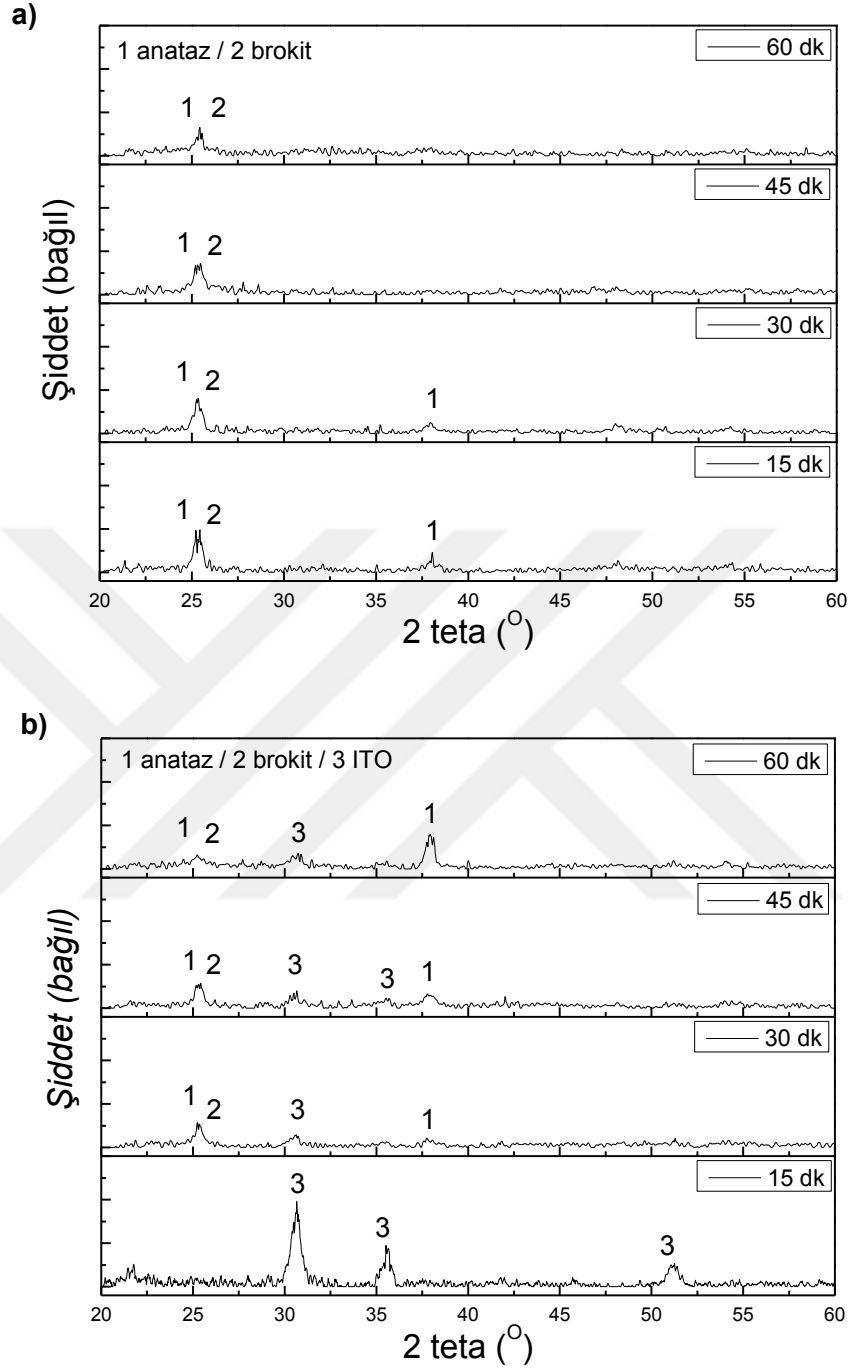
Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’teki XRD sonuçları incelendiğinde, her bir çalışmada  $2\theta=25,28^\circ$ ,  $36,94^\circ$  ve  $37,80^\circ$ ’lerdeki titanyum dioksit anataz faz piklerinin varlığı, 20V ITO 60dk ve 50V ITO 15dk hariç, görülmektedir.



Şekil 4.10 a) 20V Cam ve b) 20V ITO altlık üzerinde farklı sürelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonrası elde edilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.11 a) 35V Cam ve b) 35V ITO altlık üzerinde farklı sürelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonrası elde edilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.12 a) 50V Cam ve b) 50V ITO altlık üzerinde farklı sürelerle gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlama işlemi sonrası elde edilen filmlerin XRD sonuçları.

Bunun yanı sıra  $2\theta = 25,34^{\circ}$ ,  $25,68^{\circ}$ lerinde titanyum dioksit brokit faz pikleri, 20V Cam 15dk, 20V ITO 60dk, 50V ITO 15dk hariç, yine hemen her çalışmada görülmektedir. Aynı şekilde  $2\theta = 62,74^{\circ}$ de titanyum dioksit rutil faz piki 35V Cam,

35V ITO çalışmalarının tamamında, 20V Cam 45dk ve 20V ITO 30dk çalışmalarında görülmektedir. ITO altlık üzerine büyütülen filmler ile yapılan çalışmalarda  $2\theta=30,27^\circ$ ,  $35,16^\circ$  ve  $50,97^\circ$ lerinde ITO'ya ait piklerin varlığı söz konusudur.

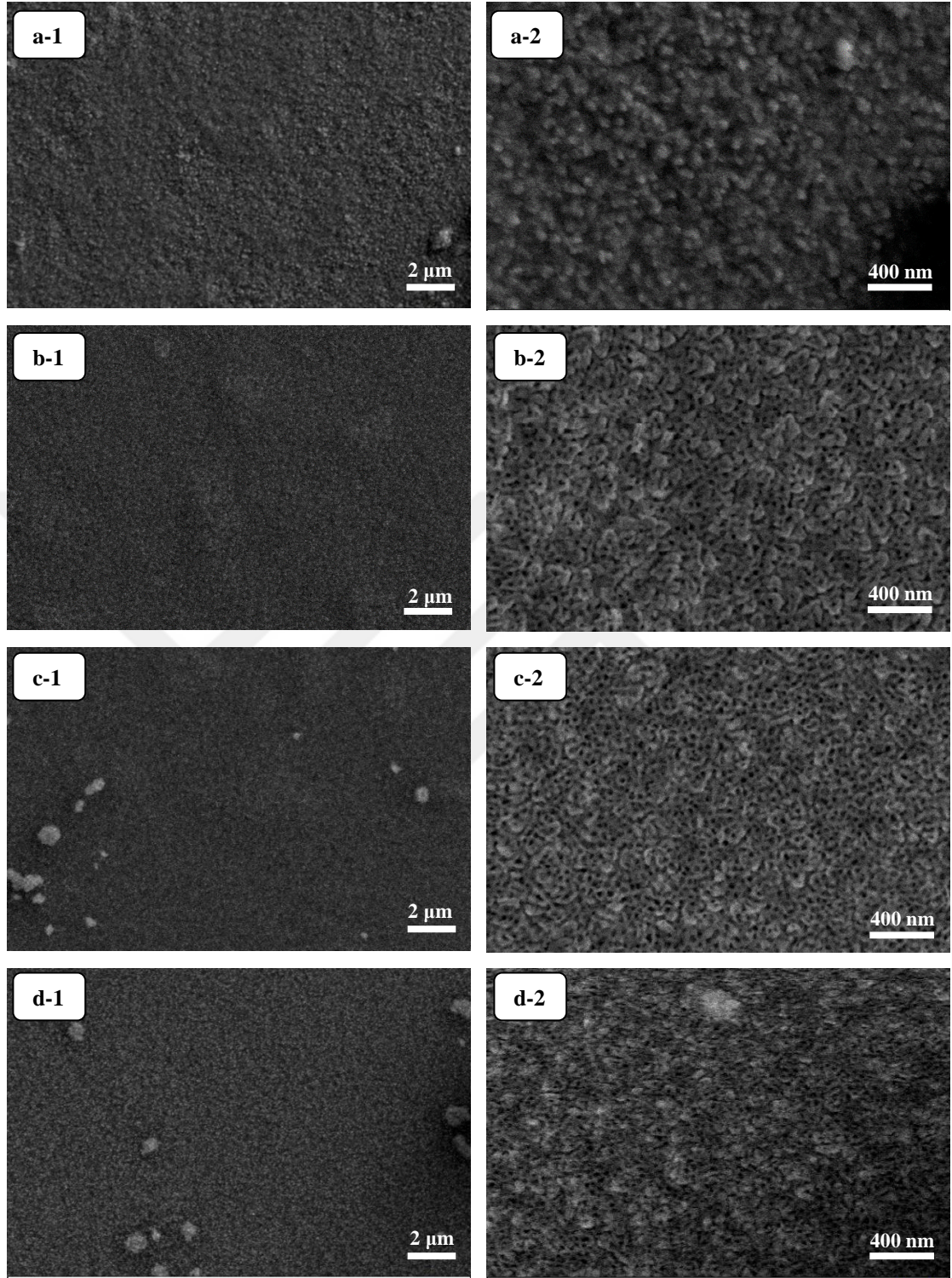
Elde edilen XRD örüntülerine göre filmlerde titanyum dioksit yapıların elde edilebildiği, özellikle tübüler yapıların hem cam hem de ITO altlıklarda başarılı bir şekilde üretildiği ve homojen dağılımının sağlandığı gözlemlenmiştir.

#### **4.3.2 SEM Analizi**

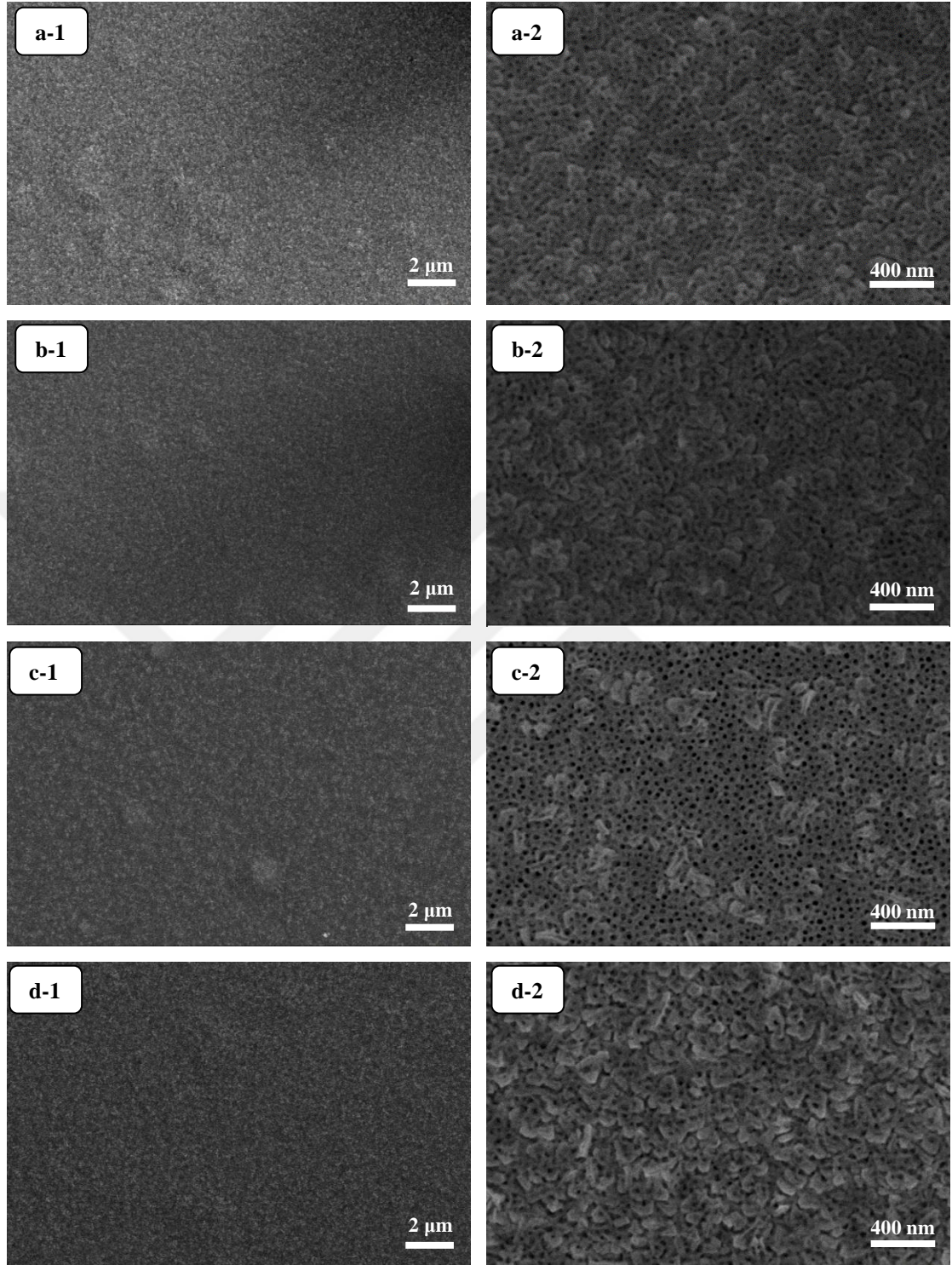
20V Cam, 20V ITO, 35V Cam, 35V ITO, 50V Cam ve 50V ITO filmlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.(13-18)'da verilerek morfolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Tablo 4.3'te ise ilgili film morfolojilerinin genel değerlendirmesi yapılabilmeye adına değişkenlere bağlı olarak tüp çapında meydana gelen değişiklikler listelenmiştir.

20V anotlama potansiyeli altında cam üzerine büyütülen filmlerin morfolojisini göstermekte olan Şekil 4.13 incelendiğinde, 15 dakika sonunda (Şekil 4.13a-1, a-2) herhangi bir tübüler yapı oluşumu gözlenmemiştir. Buna karşın filmlerin titanyum dioksit nano parçacıklar şeklinde büyüdüğü belirlenmiştir (Chen, Mao, 2007). Artan anotlama süresi ile birlikte tübüler yapıların oluşmaya başladığı (Şekil 4.13b-2, c-2 ve d-2), ve 60 dakika (Şekil 4.13d-2) sonunda homojen tübüler yapı dağılımının elde edildiği tespit edilmiştir.

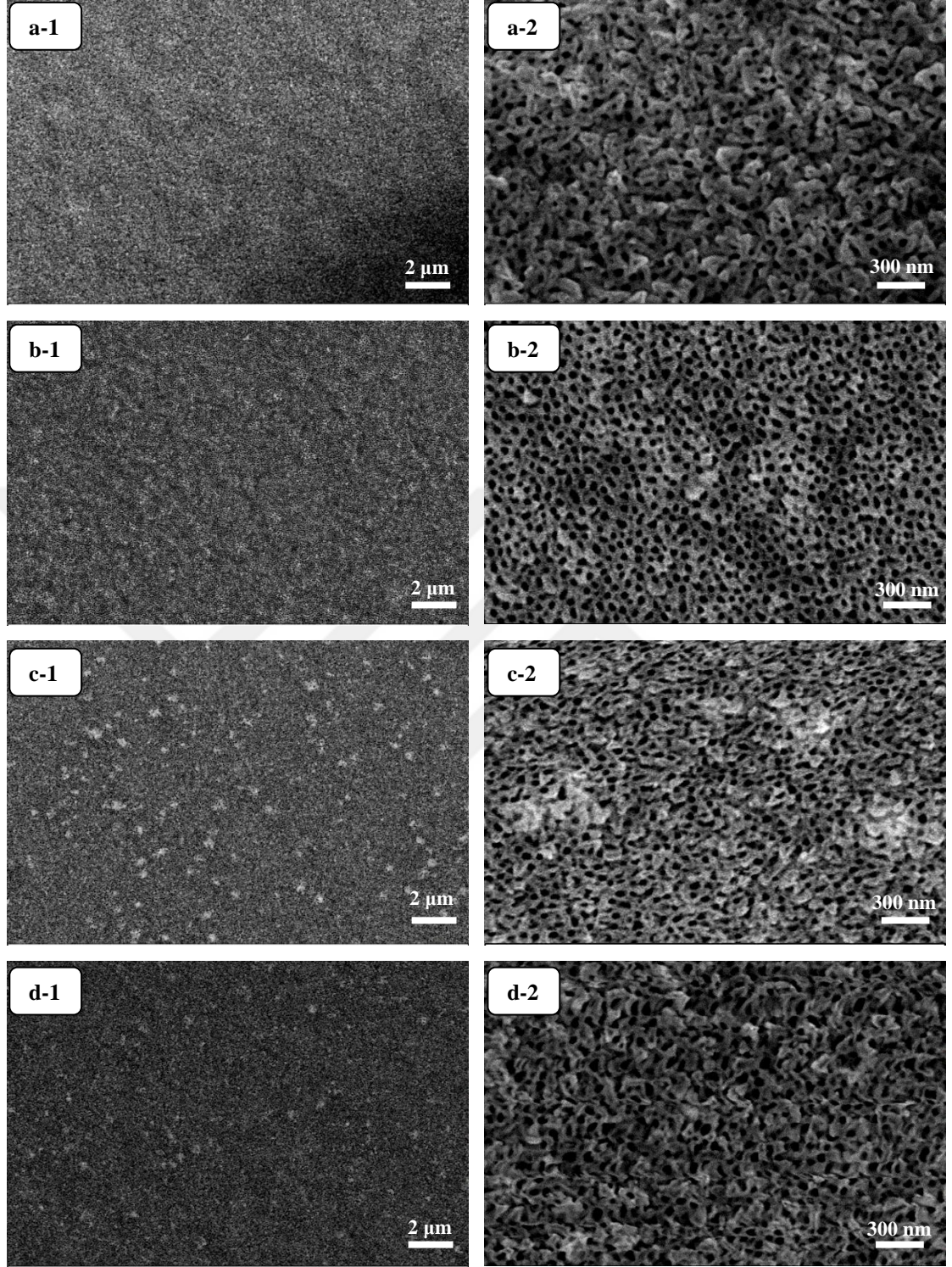
Şekil 4.14'de ise aynı parametrelerde ITO üzerinde büyütülen filmlerin görüntüleri incelendiğinde, tübüler yapı oluşumunun bütün anotlama sürelerinde sağlandığı görülmüştür. Bunun yanında en düzenli ve homojen yapı dağılımı 45 dakikada sağlanırken (Şekil 4.14c-2) bu yapıların 60 dakika (Şekil 4.14d-2) sonunda bozulduğu gözlemlenmiştir.



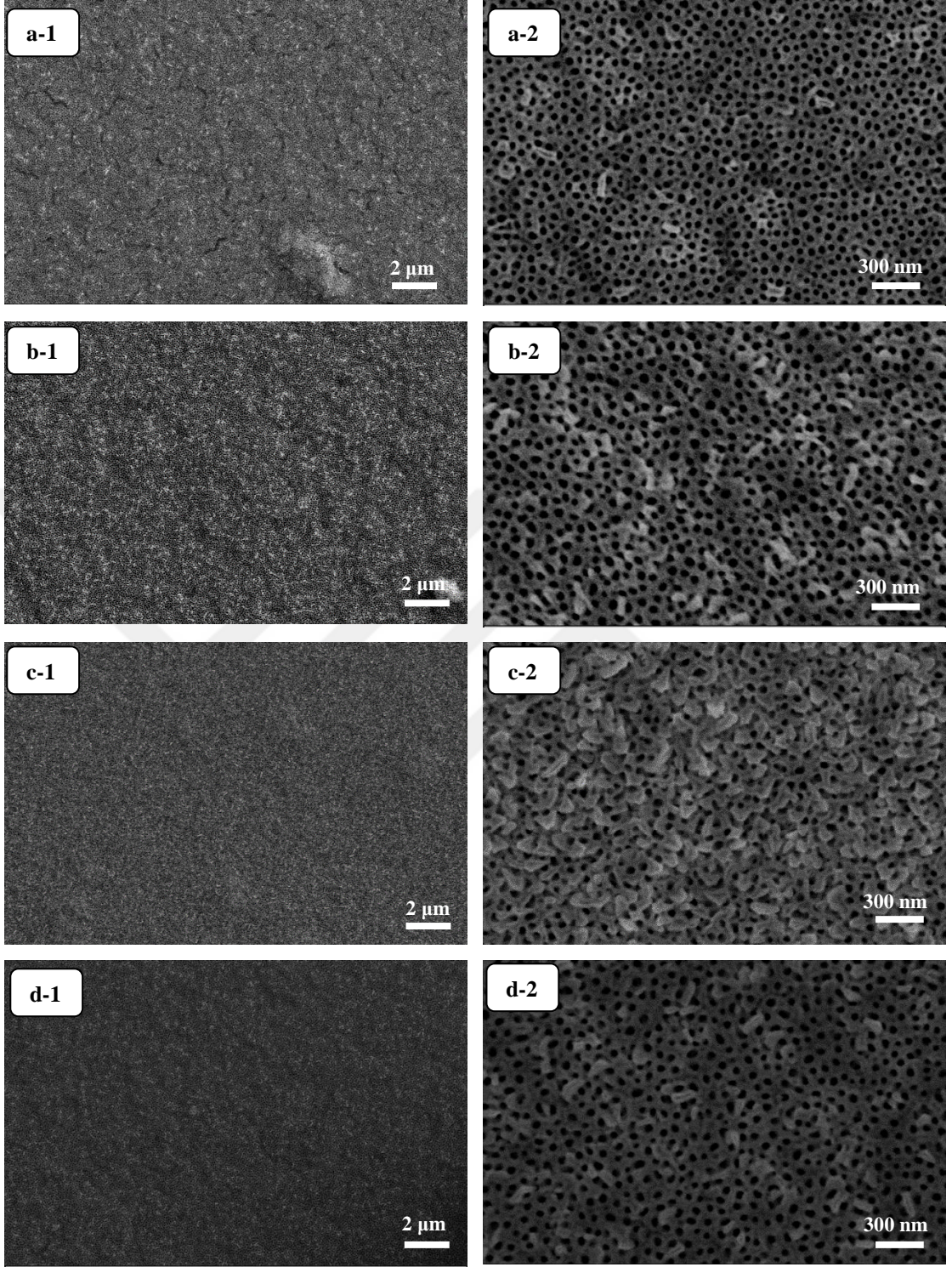
Şekil 4.13 a) 20V Cam 15dk, b) 20V Cam 30dk, c) 20V Cam 45dk ve d) 20V Cam 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir).



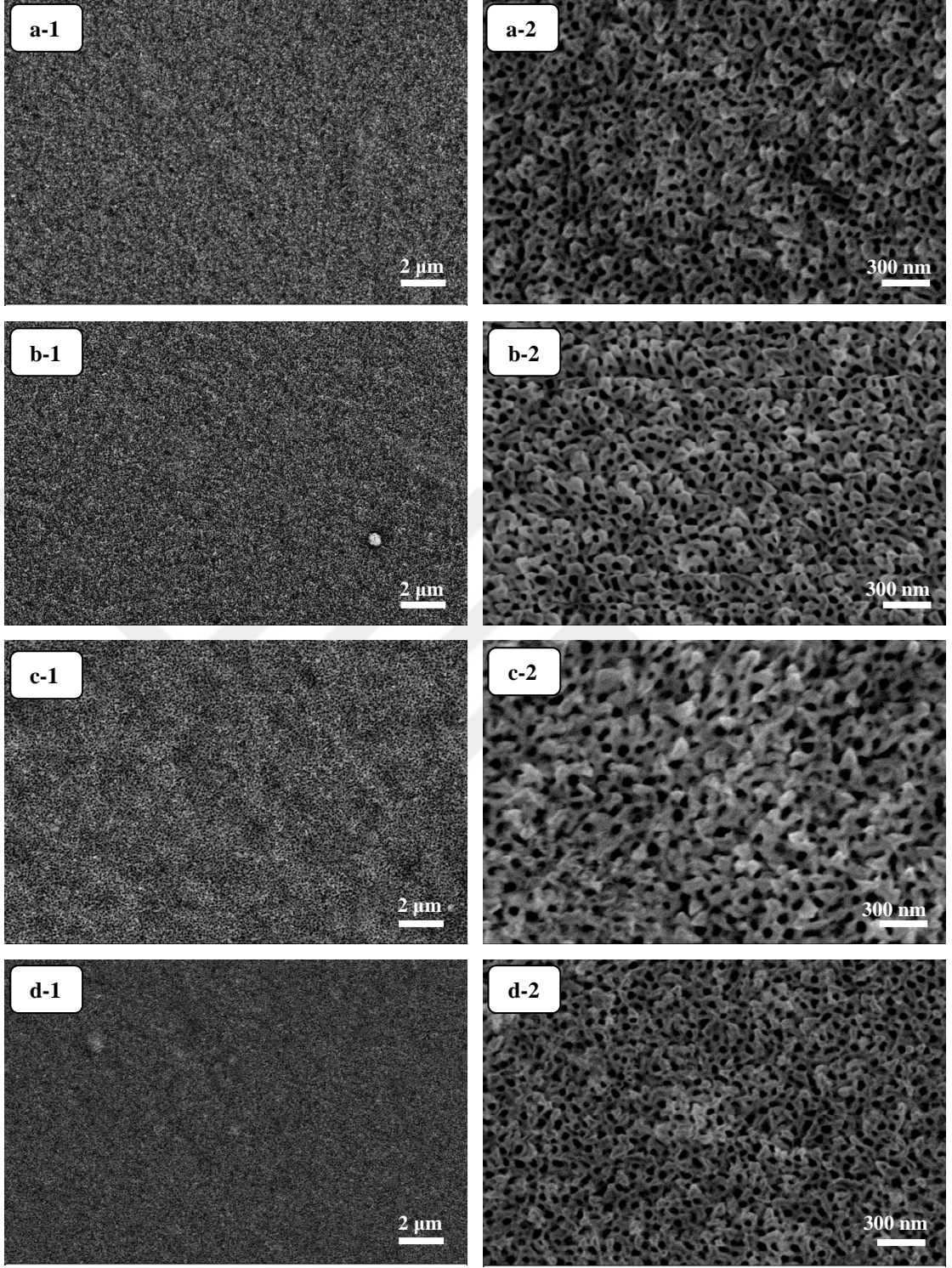
Şekil 4.14 a) 20V ITO 15dk, b) 20V ITO 30dk, c) 20V ITO 45dk ve d) 20V ITO 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmeledeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir).



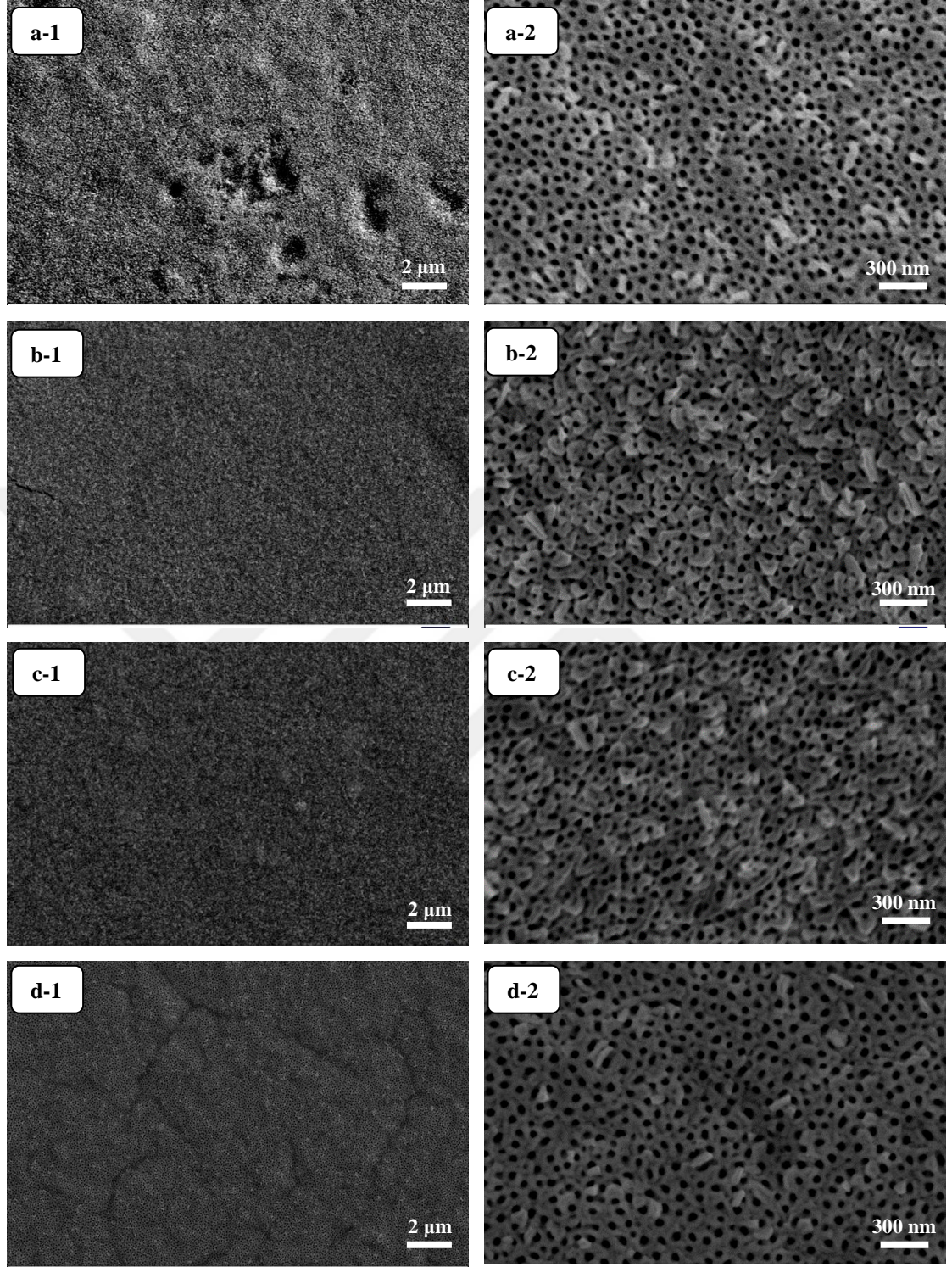
Şekil 4.15 a) 35V Cam 15dk, b) 35V Cam 30dk, c) 35V Cam 45dk ve d) 35V Cam 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmeledeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir).



Şekil 4.16 a) 35V ITO 15dk, b) 35V ITO 30dk, c) 35V ITO 45dk ve d) 35V ITO 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmeledeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir).



Şekil 4.17 a) 50V Cam 15dk, b) 50V Cam 30dk, c) 50V Cam 45dk ve d) 50V Cam 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmeledeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir).



Şekil 4.18 a) 50V ITO 15dk, b) 50V ITO 30dk, c) 50V ITO 45dk ve d) 50V ITO 60dk numunelerine ait farklı yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (1 ve 2 kodları sırası ile genel ve detay görüntüleri temsil etmektedir).

Benzer şekilde literatürde anotlama potansiyeli arttıkça oluşan tübüler yapıların arttığı belirtilmiş, bunun yanında uzun anotlama süreleri sonunda oluşan nanotübüler yapıların daha kırılğan ve yüzeyden ayrılmaya meyilli olduğu tespit edilmiştir (Mor, Varghese, Palose, Grimes, 2005; Tang, Tao, Dong, Oh, Chen, 2011; Tang ve diğer., 2008). Ayrıca gerçekleştirilen çalışmaya benzer şekilde anotlama potansiyeli ile birlikte oluşan tüplerin boyutunun zamanla arttığı ancak yüksek potansiyelerde çözünme hızının tüp oluşum hızını yenerek tübüler yapıların bozunmasına neden olduğu belirlenmiştir (Qin ve diğer., 2015; Yuxin Tang ve diğer., 2008).

Anotlama işleminin 35V ile gerçekleştirildiği filmlerin morfolojisini gösteren Şekil 4.15 dikkate alındığında tübüler yapı oluşumunun her aşamada varlığı görülmüş, artan süre ile 30 dakika (Şekil 4.15b-2) sonunda en düzenli ve homojen dağılıma eriştiği gözlenmiştir. 60 dakikalık (Şekil 4.15d-2) anotlama sonrasında ise bu yapıların bozulduğu tespit edilmiştir. Aynı şartlar altında ITO altlıklar üzerine gerçekleştirilen çalışmalar (Şekil 4.16) da ise tübüler yapı oluşumu yine her süre için tespit edilmiştir. Bunun yanında 60 dakikalık (Şekil 4.16d-2) çalışma sonunda elde edilen tübüler yapıların çeperlerinin kalınlaştığı belirlenmiştir.

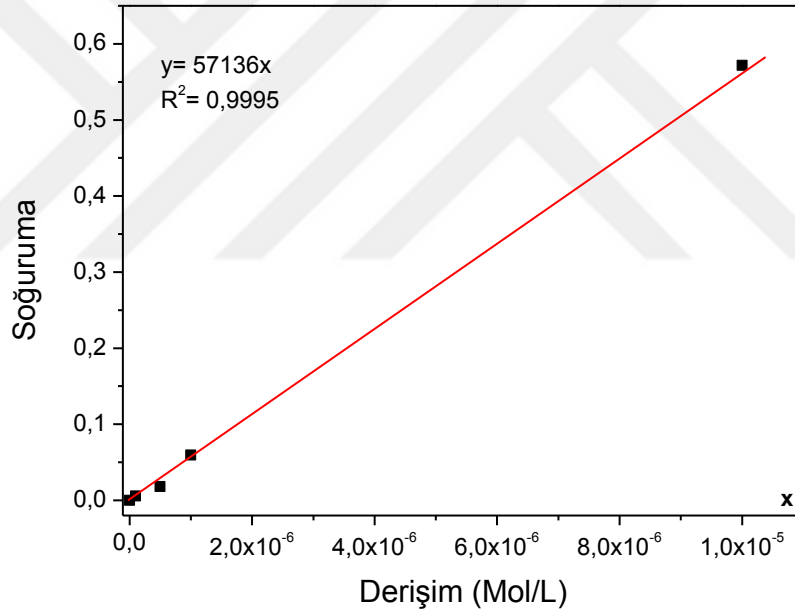
50V anotlama voltajı ile cam ve ITO altlıklar üzerine büyütülen filmlerin morfolojisini gösteren sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 dikkate alındığında her süre için tübüler yapı oluşumunun sağlandığı görülmüştür. Cam üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda artan süre ile birlikte (Şekil 4.17) oluşan tübüler yapılarda bozulmalar görülürken ITO altlıklar üzerine gerçekleştirilen çalışmada 60 dakika (Şekil 4.18d-2) sonunda oluşan tübüler yapı çeperlerinin kalınlaştığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.3 Oluşan tübüler yapıların altlık, zaman ve anotlama potansiyeline bağlı olarak değişimi.

	Tüp	Standart		Tüp	Standart		Tüp	Standart	
	çapı	sapma		çapı	sapma		çapı	sapma	
	(nm)	±(nm)		(nm)	±(nm)		(nm)	±(nm)	
20V	15dk	-	35V Cam	15dk	54,67	50V	15dk	36,17	
	30dk	24,50		30dk	56,83		11,53	30dk	54,50
	45dk	30,83		45dk	56,33		8,49	45dk	71,50
	60dk	34,33		60dk	56,00		5,84	60dk	45,67
20V ITO	15dk	22,33	35V ITO	15dk	51,33	50V ITO	15dk	49,00	
	30dk	28,50		30dk	58,83		11,71	30dk	36,33
	45dk	38,83		45dk	44,33		16,61	45dk	35,50
	60dk	23,67		60dk	45,33		13,65	60dk	53,33

#### 4.4 Fotokatalitik Uygulamalar

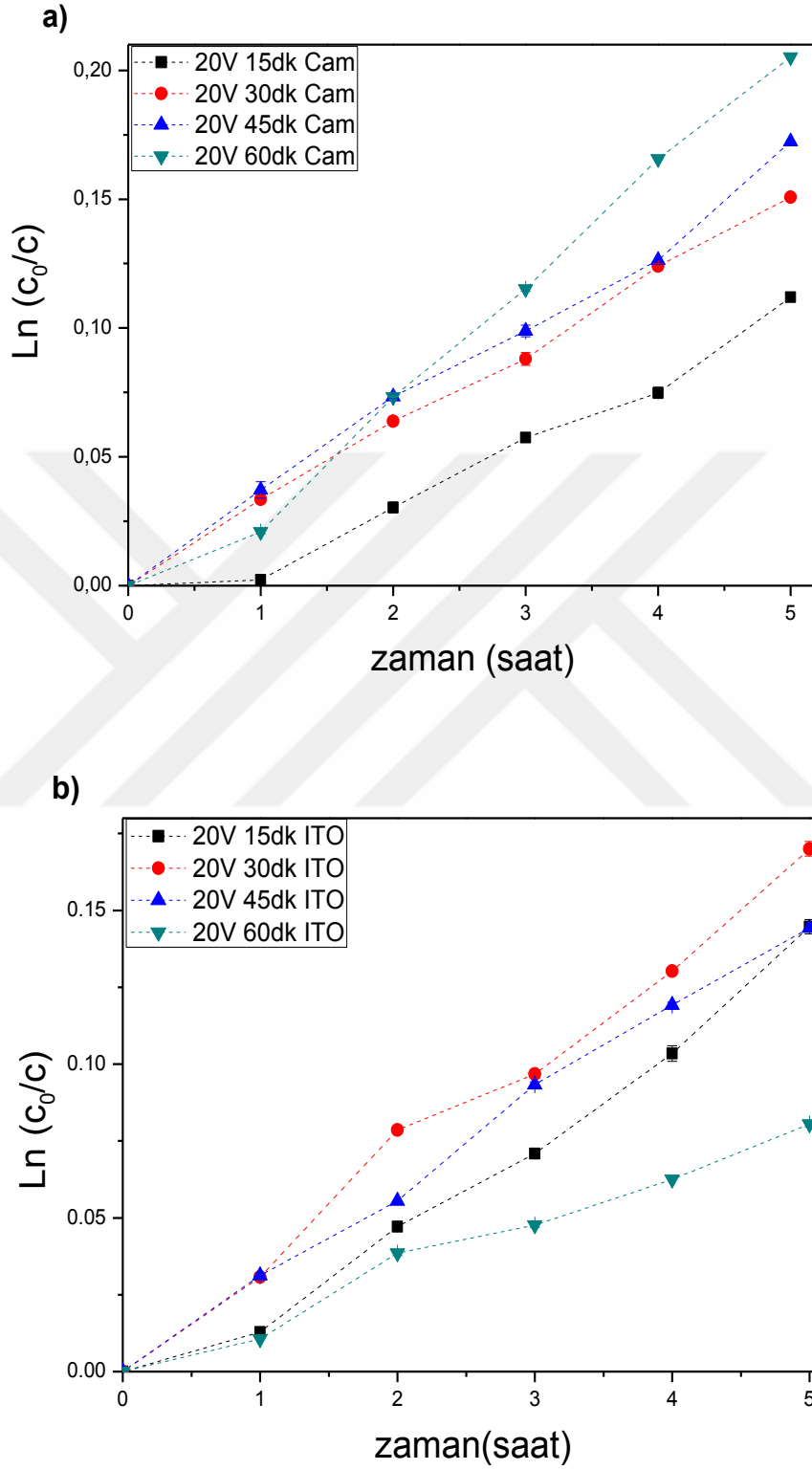
Fotokatalitik uygulamalar için en önemli ve belirleyici faktörlerden biri fotokatalitik parçalanma reaksiyonu hızlarının belirlenmesidir (Dikici ve diğer., 2014; Dikici ve diğer., 2015; Erol ve diğer., 2014). Bu amaçla TiO<sub>2</sub> nanotüp filmler metilen mavisi sulu çözeltisi içinde fotokatalitik parçalanma deneylerine tabi tutulmuştur. Elde edilen derişim değışimlerinin zamana bağılı değışimleri hesaplanarak farklı numune grupları için Şekil 4.(20-22)'de verilmiştir. Katalizör etkisinin tespit edilebilmesi ve ışık kaynağının etkisinin belirlenebilmesi için numunelerle birlikte katalizör içermeyen metilen mavisi çözeltisi de fotokatalitik deney düzeneğine yerleştirilmiştir (Şekil 3.3).



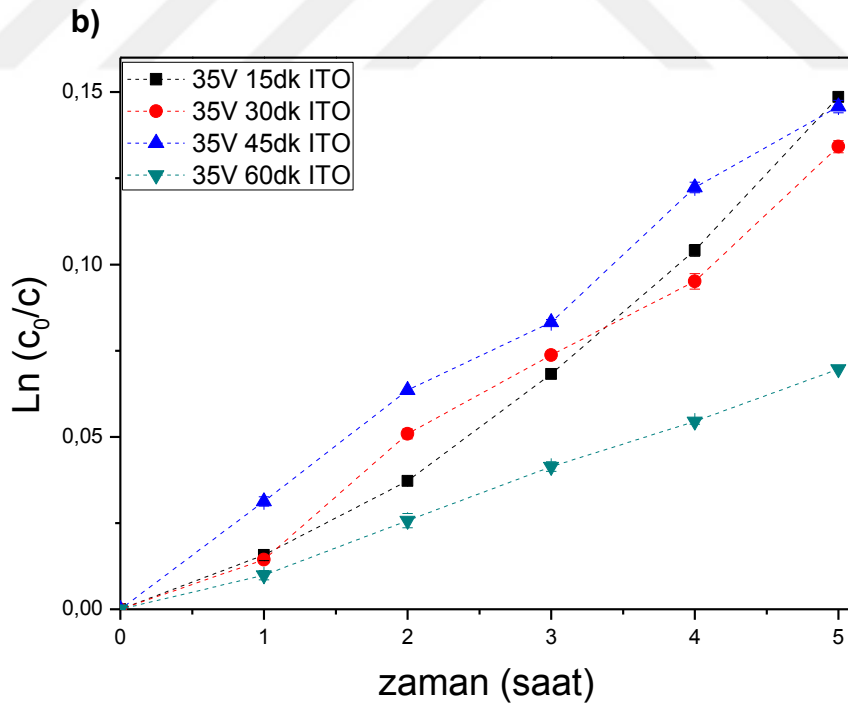
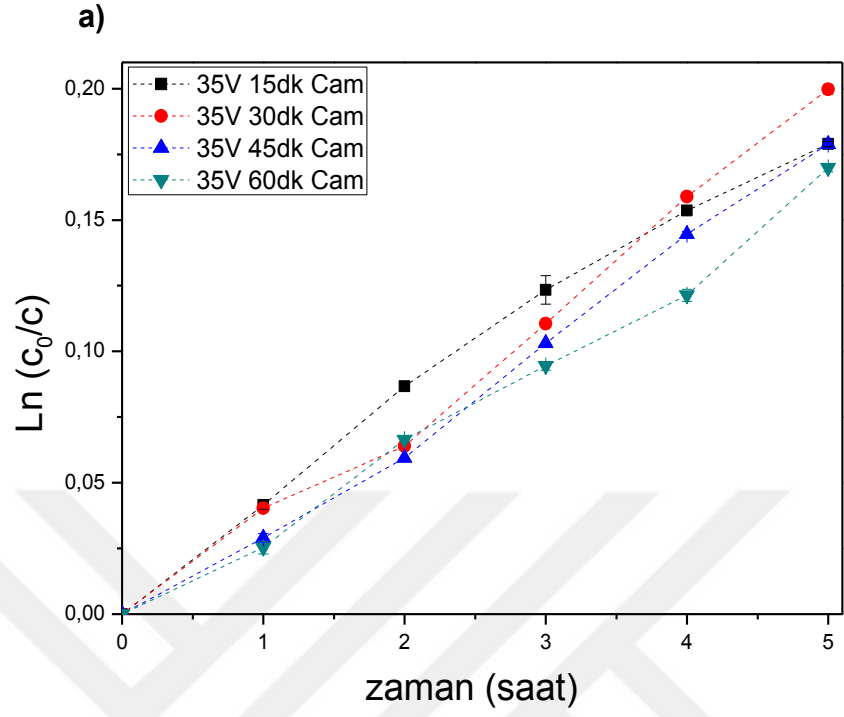
Şekil 4.19 Metilen mavi korelasyon eğrisi

En yüksek soğurma dalga boyunda farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler kullanılarak, soğurma ve derişim arasındaki lineer ilişki ve fonksiyon Şekil 4.19'de görüldüğü gibi tespit edilmiştir. Böylelikle fotokatalitik parçalanma deneyleri süresince 1 saat ara ile ölçülen soğurma değeri derişim değeriye dönüştürülmesi sağlanmıştır. Bu ölçümler sırasında kullanılan referans numunenin reaksiyon kinetiği

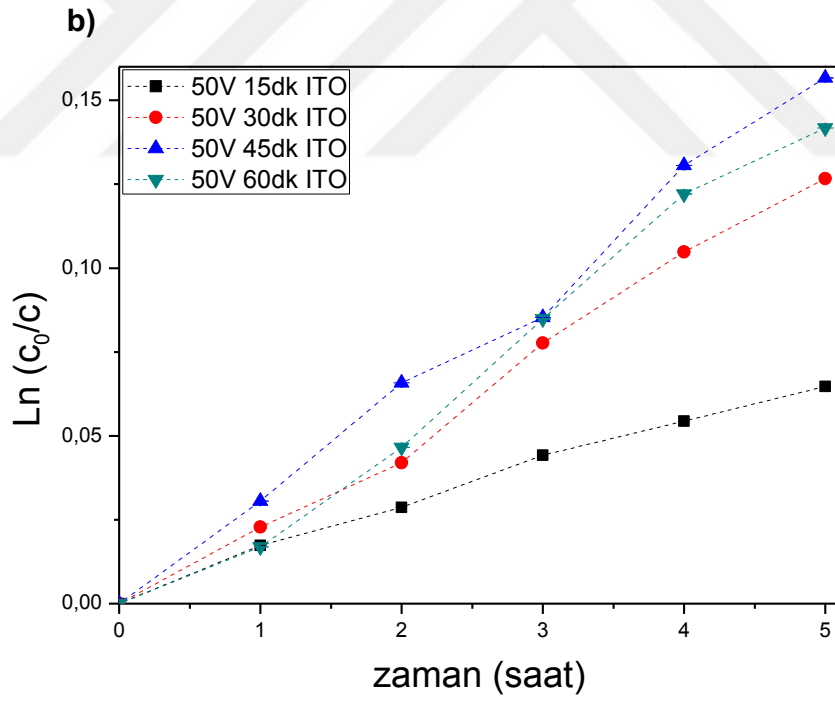
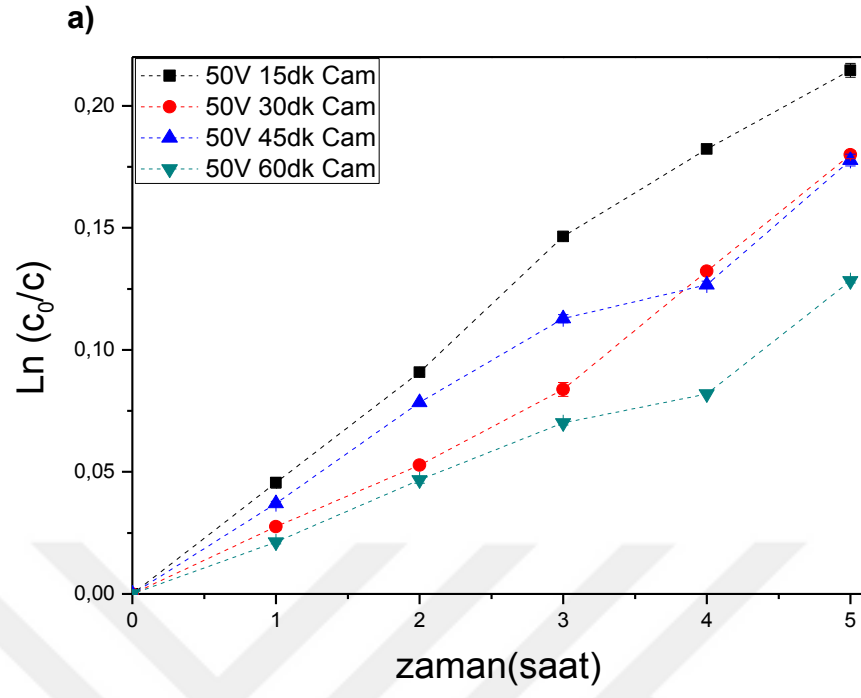
0,0023 h<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.20 Zamana bağlı  $\ln(C_0/C)$  değişimleri a) 20V cam, b) 20V ITO



Şekil 4.21 Zamana bağlı  $\ln(C_0/C)$  değişimleri a) 35V cam, b) 35V ITO



Şekil 4.22 Zamana bağlı  $\ln(C_0/C)$  değişimleri a) 50V cam, b)50V ITO.

Elde edilen fotokatalitik parçalanma davranışları genel itibari ile dikkate alındığında üretilen katalizörlere ait reaksiyon kinetiklerinin lineer bir davranış gösterdiği başka bir ifade ile Langmiur–Hinshelwood kinetik modeline (birinci derece reaksiyon kinetik modeli) uyduğu tespit edilmiştir. Üretilen katalizör filmler için, birinci derece reaksiyon kinetik modeli ve Eşitlik (3.1) yardımıyla hesaplanan reaksiyon hız ve korelasyon sabitleri Tablo 4.4’te listelenmiştir.

Katalizör filmler arasında en yüksek üç hız sabiti değerleri sırasıyla 0,0449, 0,0400 ve 0,0388 olarak 50V 15dk Cam, 20V 60dk Cam ve 35V 30dk Cam kodlu numunelerde elde edilmiştir. Bu üç katalizörün SEM görüntüleri her bir katalizör için tübüler yapıların varlığını gösterirken XRD analiz verileri incelendiğinde her bir katalizörde anataz faz yoğunluğu öne çıkmaktadır.

Tablo 4.4 Fotokatalitik parçalanma kinetikleri

Numune	Hız	R <sup>2</sup>	Numune	Hız	R <sup>2</sup>	Numune	Hız	R <sup>2</sup>
<b>20V 15dkCam</b>	0,0199	0,9389	<b>35V 15dkCam</b>	0,0381	0,9854	<b>50V 15dk Cam</b>	0,0449	0,9928
<b>20V 30dkCam</b>	0,0305	0,9977	<b>35V 30dkCam</b>	0,0388	0,9905	<b>50V 30dk Cam</b>	0,0330	0,9708
<b>20V 45dkCam</b>	0,0336	0,9992	<b>35V 45dkCam</b>	0,0351	0,9921	<b>50V 45dk Cam</b>	0,0351	0,9843
<b>20V 60dkCam</b>	0,0400	8	<b>35V 60dkCam</b>	0,0323	0,9903	<b>50V 60dk Cam</b>	0,0235	0,9745
<b>20V 15dk ITO</b>	0,0265	0,9702	<b>35V 15dk ITO</b>	0,0264	0,9525	<b>50V 15dk ITO</b>	0,0136	0,9868
<b>20V 30dk ITO</b>	0,0336	0,9911	<b>35V 30dk ITO</b>	0,0252	0,9827	<b>50V 30dk ITO</b>	0,0253	0,9920
<b>20V 45dk ITO</b>	0,0295	0,9966	<b>35V 45dk ITO</b>	0,0296	0,9951	<b>50V 45dk ITO</b>	0,0313	0,9935
<b>20V 60dk ITO</b>	0,0161	0,9842	<b>35V 60dk ITO</b>	0,0137	0,9946	<b>50V 60dk ITO</b>	0,0284	0,9812

Uygulanan potansiyele bağlı olarak potansiyel artışı ile birlikte zamanla oluşan tübüler yapıların bozulduğu ve fotokatalitik aktivitenin de bu durumdan olumsuz olarak etkilendiği görülmüştür. Aynı zamanda anataz faz yoğunluğunun azalması ile de fotokatalitik aktivitenin azaldığı yine elde edilen sonuçlardandır. Qin ve diğer. (2015) yaptığı çalışmada titanyum dioksit nanotüpler titanyum levha üzerinde büyütülmüş ve uygulanan anotlama potansiyelinin gözenek boyutu ve tüp kristalitesine etkisi incelenmiştir. Sonrasında filmlerin metilen mavi çözeltisi içerisindeki fotokatalitik bozunma hızları incelenmiş ve uygulanan potansiyel

süresinin artışı ile fotokatalitik parçalanma hızının, gerçekleştirilen çalışmaya benzer şekilde (Tablo 4.4), önce arttığı sonrasında ise azaldığı belirlenmiştir.



## BÖLÜM BEŞ

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 5.1 Sonuçlar

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında ilk olarak titanyum ince filmler mikroskop camı ve indiyum kalay oksit kaplı iletken camlar (ITO) üzerine fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinden biri olan RF manyetik saçtırma tekniği ile biriktirilmiştir. Biriktirme işlemi farklı saçtırma gücü, saçtırma basıncı, altlık sıcaklığı ve hedef-altlık arası mesafelerde gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası ince filmlerin karakterizasyon işlemleri yapılmış ve titanyum dioksit nanotübüler yapıların büyütülebilmesi amacıyla optimum manyetik saçtırma değişkenleri 100 watt, 10 mTorr, oda sıcaklığı ve hedef- altlık arası mesafe 70 mm olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında RF manyetik saçtırma yöntemiyle büyütülen uygun şartlardaki ince filmler (anotlama numuneleri), titanyum dioksit nanotüp yapıların büyütülebilmesi için literatür incelemeleri sonrası belirlenmiş elektrolitler ve farklı kaplama değişkenleri kullanılarak elektrokimyasal olarak anotlanmıştır. Elektrokimyasal anotlama sonrası elde edilen yapıların yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Anotlama çalışmaları içerisinde en iyi tübüler yapı oluşumunun sağlandığı şartlar A3, A5, A6 ve A7 çalışmaları baz alınarak %0,3(ağ) NH<sub>4</sub>F+ %2(ağ) su + Etilen glikol içerikli elektrolit ve Cam/TiO<sub>2</sub>/Ti, ITO/TiO<sub>2</sub>/Ti, ITO/Ti numune konfüasyonları olarak tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen ön anotlama işlemi sonrası üretim sürecinin kısaltılması adına Cam/Ti ve ITO/Ti yapıları tespit edilen elektrolit içeriği kullanılarak yeniden anotlanmıştır. Bu işlem ile potansiyel, zaman ve altlık seçiminin büyütülen nano yapılara etkisi gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleri ile tespit edilmiştir. Artan potansiyel ve zaman ile birlikte oluşturulan tübüler yapılarda bozulmalar meydana geldiği yapılan analizler sonrası belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında filmler fotokatalitik performans testlerine tabi tutulmuştur. Filmlerin fotokatalitik parçalanma davranışları genel itibariyle dikkate alındığında üretilen katalizöre ait reaksiyon kinetiklerinin Langmiur-Hinshelwood kinetik modeline uyumlu olarak lineer bir davranış gösterdiği görülmüştür. Katalizör filmler arasında en yüksek üç hız sabiti değerleri sırasıyla 0,0449, 0,0400, ve 0,0388 olarak 50V Cam 15dk, 20V Cam 60dk ve 35V Cam 30dk kodlu numunelerde elde edilmiştir. Uygulanan potansiyel artışı ve artan anotlama süresinin tübüler yapıların bozunmasına neden olması ve bunlarında fotokatalitik performansı düşürdüğü çalışma sonucunda literatürle uyumlu olarak belirlenmiştir.

## 5.2 İleriye Dönük Çalışma Önerileri

Araştırma kapsamında gerçekleştirilen cam altlıklar üzerinde büyütülen titanyum dioksit nanotübüler yapıların fotokatalitik performans değerlendirmeleri neticesinde üretilen yapıların fotokatalizör olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür. Günümüzde endüstriyel uygulamalarda genellikle akışkan yataklı fotokatalitik reaktör sistemleri kullanılmaktadır. Çalışma neticesinde elde edilen filmlerin bu sistemlere alternatif olarak değerlendirilmesi mümkündür. Bu bağlamda UV-led tabanlı mikro reaktörlerin tasarımının yapılması planlanmaktadır. Tasarlanacak UV-led tabanlı mikro reaktör sistemi ile geleneksel akışkan yataklı reaktörlere oranla hem boyutsal küçülme hem de tasarım esnekliği elde edilmesi söz konudur. Aynı zamanda kullanılan hammadde miktarının görece azaltılarak ekonomik yönden daha ucuza mal edilebilir reaktörlerin kullanıma sunulabileceği yine ön görüler arasındadır.

## KAYNAKLAR

- Aghdam Ahmad, H. (2014). *Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış VN filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Baradaran, S., Basirun, W., Zalnezhad, E., Hamdi, M., Sarhan, A. A., Alias, Y. (2013). Fabrication and deformation behaviour of multilayer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, 272-282.
- Bazri, M. M., Barbeau, B., Mohseni, M. (2012). Impact of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation treatment on molecular weight distribution of NOM and biostability of water. *Water Research*, 46(16), 5297-5304.
- Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., MERIC, S. (2007). Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215(1-3), 166-176.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications: William Andrew*. Amerika Birleşik Devletleri: William Andrew Publishing.
- Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1), 33-177.
- Cenens, J., Schoonheydt, R. (1988). Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, 36(3), 214-224.
- Chaisuk, C., Wehatoranawee, A., Preampiyawat, S., Netiphat, S., Shotipruk, A., Mekasuwandumrong, O. (2011). Preparation and characterization of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Ceramics International*, 37(5), 1459-1463.

- Chanmanee, W., Watcharenwong, A., Chenthamarakshan, C. R., Kajitvichyanukul, P., de Tacconi, N. R., Rajeshwar, K. (2008). Formation and characterization of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by pulse anodization. *Journal of the American Chemical Society*, 130(3), 965-974.
- Chawla, V., Jayaganthan, R., Chawla, A., Chandra, R. (2009). Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(7), 3444-3451.
- Chen, X., Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Chu, S. Z., Inoue, S., Wada, K., Hishita, S. (2004). Fabrication of self-organized titania nanostructures on glass by combinational anodizing technology. *Electrochemical Society Proceedings*, 19, 79-90.
- Demirel, B. Ş. (2006). *İyon demeti destekli manyetik alanda sıçratma yöntemiyle (Ti, Mg) n ince filmlerin üretilmesi, yapısal ve biyoaktivite özelliklerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Dikici, T. (2009). *Çelik malzeme yüzeyine elektrolitik yolla kaplanan Zn-Ni-Co alaşımının mekanik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Dikici, T., Erol, M., Toparlı, M., Çelik, E. (2014). Characterization and photocatalytic properties of nanoporous titanium dioxide layer fabricated on pure titanium substrates by the anodic oxidation process. *Ceramics International*, 40(1), 1587-1591.
- Dikici, T., Yıldırım, S., Yurddaşkal, M., Erol, M., Yiğit, R., Toparlı, M., Çelik, E. (2015). A comparative study on the photocatalytic activities of microporous and nanoporous TiO<sub>2</sub> layers prepared by electrochemical anodization. *Surface and Coatings Technology*, 263, 1-7.

- Dobosz, A., Sobczyński, A. (2003). The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol. *Water Research*, 37(7), 1489-1496.
- Dowson, D. (1993). *Tribology Series: Thin films in tribology*. Birleşik Krallık: Elsevier.
- Einollahzadeh-Samadi, M., Dariani, R. S. (2015). Anodic formation of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on conducting glass substrate: Effect of titanium film thickness. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(6), 61402.
- Erol, M., Dikici, T., Toparli, M., Celik, E. (2014). The effect of anodization parameters on the formation of nanoporous TiO<sub>2</sub> layers and their photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 66-72.
- Erol, M., Sancakoğlu, O., Yurddaskal, M., Yıldırım, S., Çelik, E. (2013). A comparison on physical, structural, and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanopowders produced using sol-gel and flame spray pyrolysis. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10(6), 931-938.
- Fabregat-Santiago, F., Barea, E. M., Bisquert, J., Mor, G. K., Shankar, K., Grimes, C. A. (2008). High carrier density and capacitance in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays induced by electrochemical doping. *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 11312-11316.
- Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Galstyan, V., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G. (2013). TiO<sub>2</sub> nanotubes: Recent advances in synthesis and gas sensing properties. *Sensors*, 13(11), 14813-14838.
- Galstyan, V., Vomiero, A., Concina, I., Braga, A., Brisotto, M., Bontempi, E., Sberveglieri, G. (2011). Vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes on plastic substrates for flexible solar cells. *Small*, 7(17), 2437-2442.

- Gökçen, Z. (2004). *Antibakteriyel Uygulamalar İçin Cu Katkılı Tio<sub>2</sub> İnce Filmlerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu*. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Grimes, C. A., Mor, G. K. (2009). *Material properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Structural, elemental, mechanical, optical and electrical içinde* (67-113). Amerika Birleşik Devletleri: Springer.
- Gui, Q., Xu, Z., Zhang, H., Cheng, C., Zhu, X., Yin, M., Li, D. (2014). Enhanced photoelectrochemical water splitting performance of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by surface passivation. *ACS Applied Materials Interfaces*, 6(19), 17053-17058.
- He, C., Li, X., Graham, N., Wang, Y. (2006). Preparation of TiO<sub>2</sub>/ITO and TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application. *Applied Catalysis A: General*, 305(1), 54-63.
- Holmberg, K., Matthews, A. (1994). *Coating tribology: Properties, techniques, and applications in surface engineering* (2. Baskı). Birleşik Krallık: Elsevier.
- Izadifard, M., Achari, G., Langford, C. H. (2013). Application of photocatalysts and LED light sources in drinking water treatment. *Catalysts*, 3(3), 726-743.
- Karunagaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S., Velumani, S., Suh, E.-K. (2007). TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58(8), 680-684.
- Kathirvel, S., Su, C., Yang, C.-Y., Shiao, Y.-J., Chen, B.-R., Li, W.-R. (2015). The growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes from sputter-deposited Ti film on transparent conducting glass for photovoltaic applications. *Vacuum*, 118, 17-25.
- Kim, H. S., Yang, Y., Koh, J. T., Lee, K. K., Lee, D. J., Lee, K. M., Park, S. W. (2009). Fabrication and characterization of functionally graded nano- micro porous titanium surface by anodizing. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 88(2), 427-435.

- Kim, M. S., Lee, T.-W., Park, J. H. (2009). Controlled TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as an active material for high power energy-storage devices. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(7), A584-A588.
- Liang, Y.-C., Wang, C.-C., Kei, C.-C., Hsueh, Y.-C., Cho, W.-H., Perng, T.-P. (2011). Photocatalysis of Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays formed by atomic layer deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(19), 9498-9502.
- Macak, J., Tsuchiya, H., Berger, S., Bauer, S., Fujimoto, S., Schmuki, P. (2006). On wafer TiO<sub>2</sub> nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si. *Chemical Physics Letters*, 428(4), 421-425.
- Macak, J. M., Schmuki, P. (2006). Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1258-1264.
- Materials Technology,(b.t.). *UV degradation mechanisms*. 15 Mart 2016, <http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20degradation.html>.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Pallose, M., Grimes, C. A. (2005). Transparent highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium thin films. *Advanced Fuctional Materials*, 15(8), 1291-1296.
- Muslim, N., Soon, Y., Lim, C., Voo, N. (2006). Influence of sputtering power on properties of titanium thin films deposited by rf magnetron sputtering. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(16),7184-7189.
- Natarajan, K., Natarajan, T. S., Bajaj, H., Tayade, R. J. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO<sub>2</sub> coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical engineering journal*, 178, 40-49.
- Navabpour, P., Ostovarpour, S., Hampshire, J., Kelly, P., Verran, J., Cooke, K. (2014). The effect of process parameters on the structure, photocatalytic and self-cleaning properties of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings deposited using reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 571, 75-83.

- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178.
- Oyar, P. (2015). Titanyum ve özellikleri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 11(11), 151-159.
- Park, S., Kim, S., Park, S., Lee, W. I., Lee, C. (2014). Effects of functionalization of TiO<sub>2</sub> nanotube array sensors with Pd nanoparticles on their selectivity. *Sensors*, 14(9), 15849-15860.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Pichat, P. (2014). Are TiO<sub>2</sub> nanotubes worth using in photocatalytic purification of air and water. *Molecules*, 19(9), 15075-15087.
- Qin, L., Chen, Q., Lan, R., Jiang, R., Quan, X., Xu, B., Jia, Y. (2015). Effect of anodization parameters on morphology and photocatalysis properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Journal of Materials Science Technology*, 31(10), 1059-1064.
- Rojviroon, T., Laobuthee, A., Sirivithayapakorn, S. (2012). Photocatalytic activity of toluene under UV-LED light with TiO<sub>2</sub> thin films. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Rueda-Márquez, J., Sillanpää, M., Pocostales, P., Acevedo, A., Manzano, M. (2015). Post-treatment of biologically treated wastewater containing organic contaminants using a sequence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based advanced oxidation processes: photolysis and catalytic wet oxidation. *Water Research*, 71, 85-96.
- Sadek, A. Z., Zheng, H., Latham, K., Wlodarski, W., Kalantar-Zadeh, K. (2008). Anodization of Ti thin film deposited on ITO. *Langmuir*, 25(1), 509-514.

- Sancakoğlu, O. (2009). *Co-deposition of metal films with ceramic nanoparticles on metallic substrates by electrodeposition system*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., Zhao, J. (2013). Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology*, 10(1), 15.
- Siuzdak, K., Bogdanowicz, R., Sawczak, M., Sobaszek, M. (2015). Enhanced capacitance of composite TiO<sub>2</sub> nanotube/boron-doped diamond electrodes studied by impedance spectroscopy. *Nanoscale*, 7(2), 551-558.
- Song, Y., Cho, S., Jung, C., Bae, I., Boo, J., Kim, S. (2007). The structural and mechanical properties of Ti films fabricated by using RF magnetron sputtering. *Journal-Korean Physical Society*, 51(3), 1152.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Sreekantan, S., Lockman, Z., Hazan, R., Tasbihi, M., Tong, L. K., Mohamed, A. R. (2009). Influence of electrolyte pH on TiO<sub>2</sub> nanotube formation by Ti anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1), 478-483.
- Tang, Y.-X., Jie, T., Zhang, Y.-Y., Tao, W., Tao, H.-J., Zhu, Y.-R. (2009). Preparation of TiO<sub>2</sub> nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(1), 192-198.
- Tang, Y., Tao, J., Dong, Z., Oh, J. T., Chen, Z. (2011). The formation of micrometer-long TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodization of titanium film on conducting glass substrate. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4).
- Tang, Y., Tao, J., Zhang, Y., Wu, T., Tao, H., Bao, Z. (2008). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium films deposited on fto conducting glass at room temperature. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24(12), 2191-2197.

- Türküz, M. C. (2005). *Pvd yöntemi ile yapılan zirkonyum nitür (Zrn) ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi İstanbul.
- University of Colorado, *Mineral Structure and Property Data; TiO<sub>2</sub> Group*. 2 Ocak 2016, <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- Uyguner, C. S., Bekbolet, M. (2004). Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light intensity dependence. *International Journal of Photoenergy*, 6(2), 73-80.
- Venkatachalam, S., Hayashi, H., Nanjo, H., Ebina, T. (2013). *Preparation and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films by hydrothermal and anodization methods*. Croatia: In Tech Open Access.
- Wang, D., Yu, B., Wang, C., Zhou, F., Liu, W. (2009). A novel protocol toward perfect alignment of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Advanced Materials*, 21(19), 1964-1967.
- Wang, L., Wang, Y., Yang, Y., Wen, X., Xiang, H., Li, Y. (2015). Fabrication of different crystallographically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays used in dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 5(51), 41120-41124.
- Wang, W.-Y., Ku, Y. (2006). Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. *Water Research*, 40(12), 2249-2258.
- Wang, Y., He, Y., Lai, Q., Fan, M. (2014). Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material. *Journal of Environmental Sciences*, 26(11), 2139-2177.
- Xiao, F.-X., Hung, S.-F., Tao, H. B., Miao, J., Yang, H. B., Liu, B. (2014). Spatially branched hierarchical ZnO nanorod-TiO<sub>2</sub> nanotube array heterostructures for versatile photocatalytic and photoelectrocatalytic applications: towards intimate integration of 1D–1D hybrid nanostructures. *Nanoscale*, 6(24), 14950-14961.

- Xiao, F.-X., Miao, J., Wang, H.-Y., Liu, B. (2013). Self-assembly of hierarchically ordered CdS quantum dots–TiO<sub>2</sub> nanotube array heterostructures as efficient visible light photocatalysts for photoredox applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(39), 12229-12238.
- Xiao, J., Peng, T., Li, R., Peng, Z., Yan, C. (2006). Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(4), 1161-1170.
- Yang, L., Cai, Q., Yu, Y. (2006). Size-controllable fabrication of noble metal nanonets using a TiO<sub>2</sub> template. *Inorganic Chemistry*, 45(24), 9616-9618.
- Yu, B.-Y., Tsai, A., Tsai, S.-P., Wong, K.-T., Yang, Y., Chu, C.-W., Shyue, J.-J. (2008). Efficient inverted solar cells using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Nanotechnology*, 19(25), 255202.
- Zalnezhad, E., Hamouda, A., Faraji, G., Shamshirband, S. (2015). TiO<sub>2</sub> nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications. *Ceramics International*, 41(2), 2785-2793.
- Zhao, M., Li, J., Li, Y., Wang, J., Zuo, Y., Jiang, J., Wang, H. (2014). Gradient control of the adhesive force between Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays fabricated by anodization. *Scientific Reports*, 4 (7178), 1-4.
- Zheng, S., Wang, T., Xiang, G., Wang, C. (2001). Photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films prepared by dc magnetron sputtering method. *Vacuum*, 62(4), 361-366.