

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARK DEŞARJ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO/TiO_2 NANOKOMPOZİT YAPILARININ FOTOKATALİTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Doğuş KARACABAĞ

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği

Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARK DEŞARJ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO/TiO_2 NANOKOMPOZİT YAPILARININ FOTOKATALİTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Doğuş KARACABAĞ

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği

Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **14/01/2019**

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

ÇANAKKALE

Doğuş KARACABAĞ tarafından Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR yönetiminde hazırlanan ve **14/01/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Ark Deşarj Yöntemi ile Üretilen ZnO/TiO_2 Nanokompozit Yapılarının Fotokatalitik ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR ……

Başkan

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ ……

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Doğuş KARACABAĞ

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doğuş KARACABAĞ

Çanakkale, Ocak 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

Nm	Nanometre
mg	Miligram
ml	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde oranı
M	Molarite
UV	Ultraviyole
eV	Elektrovolt
DC	Doğru akım
MG	Malahit yeşili
MB	Metilen mavisi
DSSC	Boyaya duyarlı güneş pilleri
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
XRD	X Işını Kırınım Yöntemi

ÖZET

ARK DEŞARJ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO/TiO_2 NANOKOMPOZİT YAPILARININ FOTOKATALİTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Doğuş KARACABAĞ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği
Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR
14/01/2019, 37

Deiyonize su içerisinde ark deşarj yapılarak Rutil yapıya sahip TiO_2 (a-TiO_2) ve altıgen würzit yapıya sahip ZnO' ten oluşan bir nanokompozit sentezlendi. Çeşitli karakterizasyon teknikleri (SEM, XRD ve UV) kullanılarak; bu nanokompozitin yapısal özellikleri incelendi. Sentezlenen nanokompozit parçacıkların büyüklükleri belirlenmeye çalışıldı. Bu çalışmada, ZnO / TiO_2 nanokompozitinin sentezi ve karakterizasyonu; katkısız ZnO ve TiO_2 özelliklerinin ZnO / TiO_2 nanokompoziti ile karşılaştırılması da incelenmiştir. ZnO-TiO_2 den oluşan nanokompozitin metilen mavisi fotobozunurluğu üzerindeki fotokatalitik aktivitesi hem saf ZnO ve hem de TiO_2 nanokatalizörlerinki ile kıyaslanmaya çalışıldı.

Anahtar sözcükler: Nanokompozit, Nanopartikül, Fotokatalitik Etkinlik. Nano katalizör.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE PHOTOCATALYTIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO/TiO_2 NANOCOMPOSITE STRUCTURES PRODUCED BY ARC DISCHARGE METHOD

Doğuş KARACABAĞ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Master of Science Thesis in Bioengineering and Material Engineering

Advisor : Assist. Prof. Emin YAKAR

14/01/2019, 37

A nanocomposite composed of a TiO_2 (a-TiO_2) and a hexagonal würzitic ZnO was synthesized by arc discharge in deionized water. Using various characterization techniques (SEM, XRD and UV); structural properties of this nanocomposite were investigated. The size of the synthesized nanocomposite particles was determined. In this study, the synthesis and characterization of ZnO / TiO_2 nanocomposite were investigated. The comparison of pure ZnO and TiO_2 properties with ZnO / TiO_2 nanocomposites was also investigated. The photocatalytic activity of the nanocomposite formed by ZnO-TiO_2 on the methylene blue photodegradability was compared with that of both pure ZnO and TiO_2 nanocatalysts.

Keywords: Nanocomposites, Nanoparticles, Photocatalytic Activity, Nanokatalist.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ x
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Metal Oksit Nanoparçacıklar 1
1.2. Nanokompozit Yapılar 3
1.3. ZnO ve Genel Özellikleri 5
1.4. TiO_2 ve Genel Özellikleri 8
1.5. X Işını Toz Kırınımına Giriş 10
1.6. Materyal-Metod ve Sentez Yöntemleri 13
BÖLÜM 2
MATERYAL VE YÖNTEM 19
2.1. Karakterizasyon Teknikleri 20
2.2. ZnO Nanoparçacıklarının Sentezi 20
BÖLÜM 3
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 22
3.1. Termal Analizler 26
3.2. XRD Çalışmaları 28
3.3. Kristal Büyüklükleri 30
3.4. SEM Analizi 30
3.5. Optik Özellik Çalışmaları 32
3.6. Tartışma 32
KAYNAKLAR 34
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Nanoparçacıklardan elde edilen kompozit yapıların görüntüleri (Hasakowa vd. 2007) 4
Şekil 1.2. ZnO'nun kristal yapısı a)kübik kaya tuzu b)kübik çinko blent c)altıgen würzit ... 6
Şekil 1.3. Altıgen würzit yapıda ZnO 6
Şekil 1.4. Bir kristalde X ışını kırınımının gösterimi 11
Şekil 1.5. Ark-deşarj sisteminin şematik görünüşü (Eskizeybek ve ark., 2012) 18
Şekil 3.1. Nanosferle çevrili ZnO nanoçubukların tipik TEM görüntüsüdür, numaralarla gösterilen ZnO nanoçubukların ölçtüğümüz genişlikleri sırasıyla 62, 66, 47, 29, 21, 31,70 nm'dir (Avcı ve ark., 2013) 23
Şekil 3.2. ZnO-TiO_2 nanokompozitinin fotolüminasans spekturumu 24
Şekil 3.3. UV ışığı ışınlaması altındaki zaman aralıklarına göre ZnO, TiO_2 ve ZnO-TiO_2 nanokompoziti üzerindeki MB'nin ayrışma karşılaştırması (katalizör konsantrasyonu: 0.42 mg / ml, başlangıç konsantrasyonu: 1.53 x 10^{-5} M) 24
Şekil 3.4. UV ışınlaması altındaki ZnO, TiO_2 ve ZnO-TiO_2 nanokompozit fotokatalizörlerinin görünür hız sabitlerinin karşılaştırılması (katalizör konsantrasyonu: 0.42 mg / ml, başlangıç konsantrasyonu: 1.53 x 10^{-5} M) (Avcı ve ark., 2013) 25
Şekil 3.5. ZnO'nun TG-DTA grafiği 27
Şekil 3.6. TiO_2'nin TG-DTA grafiği 27
Şekil 3.7. ZnO/TiO_2 nanokompozitinin TG-DTA grafiği 28
Şekil 3.8. TiO_2, ZnO, ve ZnO/TiO_2 nanokompozitinin XRD paterni 29
Şekil 3.9. ZnO'nun altıgen wurtzit yapısının ve TiO_2'nin rutil yapısının birlikte varlığını gösteren nanokompozit yapının XRD paterni (Avcı ve ark., 2013) 29
Şekil 3.10. ZnO/TiO_2 nanokompozitine ait SEM görüntüsü 31
Şekil 3.11. ZnO/TiO_2 nanokompozitine ait EDX görüntüsü 31
Şekil 3.12. ZnO, TiO_2 ve ZnO/TiO_2 nanokompozitinin Uv-Vis soğurma spektrumu 32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Nanoparçacıkların kompozit yapılarının sınıflandırılması 4
Çizelge 1.2. ZnO ve TiO_2'ye ait karşılaştırmalı genel özellikler..... 10
Çizelge 3.1. TiO_2, ZnO ve ZnO/TiO_2 Nanokompozitinin kristal büyüklükleri..... 30

BÖLÜM 1
GİRİŞ

1.1. Metal Oksit Nanoparçacıklar

Metal oksitler fizik, kimya ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda önemli bir yere sahiptir. Metal elementler oksitlerle çeşitli bileşikler yapabilmektedir. Bu sayede farklı yapısal geometrilere sahip olmakta ve metalik, yarıiletken veya yalıtkan gibi farklı elektronik yapılara sahip olmaktadırlar (Garcia vd. 2004). Nanoteknolojik uygulamalarda, nanoyapılar sayesinde külçe ya da tek parçacık halindeki özelliklerinden daha nitelikli hale getirilebilmektedir. Oksit nanoparçacıklar boyutlarından ve yüzeyin köşe veya kenarlarındaki yoğunluklarının fazla olmasından dolayı benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Parçacık boyutu tüm malzemelerin temel özelliklerinden üç önemli grubuna etki etmektedir. Bunlardan ilki, örgü simetrisi ya da hücre parametresi olarak adlandırılan yapısal özellikleridir. Külçe oksitler, iyi tanımlanmış kristallografik yapılarından dolayı kararlı ve dirençli sistemlerdir. Fakat parçacık boyutunun azalmasıyla yüzeydeki serbest enerji ve stresin öneminin artması, hücre parametrelerinin ve/veya yapısal dönüşümlerin gerçekleşmesine neden olmaktadır ve nanoparçacıklar çevresiyle etkileşiminden ve yüksek yüzey enerjilerinden dolayı kaybolabilmektedir. Mekaniksel ve yapısal kararlılık gösterebilmesi için, nanoparçacıklar düşük yüzey enerjilerine sahip olmalıdırlar. Bundan dolayı külçe malzemedeki düşük kararlılığa sahip faz, nanoyapılarda oldukça kararlı hale gelebilmektedir. Bu yapısal olguların incelendiği başlıca metal oksitler: TiO_2, VO_x, Al_2O_3, MoO_x…. olarak verilebilir.

Boyutun ikinci önemli etkisi, metal oksidin elektronik özellikleri ile ilgilidir. Herhangi bir malzemede, nanoyapılar elektronik seviyelerin atomik boyutlarda ayrılmasına neden olmaktadır. Bu olay kuantum etkisi ya da hapsi olarak adlandırılmaktadır. Bu etkiden dolayı eksiton seviyeleri ve optiksel bant aralıklarının enerjilerinde kayma meydana gelmektedir.

Görüldüğü gibi yapısal ve elektroniksel özellikler katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Optik özellikler boyuta bağlı özelliklerin üçüncüsüdür. Külçe durumundayken birçok oksit geniş bant aralığına ve düşük reaktiviteye sahiptir. Oksit parçacıkların ortalama boyutunun küçültülmesi, onun iletkenliğinde ve kimyasal reaktivitesinde güçlü değişimlere sebep olan bant aralığı büyüklüğünde önemli ölçüde değişim göstermektedir. Nanoparçacık boyutuna bağlı olarak optiksel özelliklerinde

değişim gösteren malzemelerden bazıları şunlardır: TiO_2, SnO_2, Fe_2O_3, CdO, Cu_2O CeO_2, ZnO.

Metal oksitlerin optik özellikleri yansıma ve soğurma ölçümlerinin yapılmasıyla belirlenmektedir. Boyuta bağlı yansıma, oksitlerin karakteristik boyutlarının gelen fotonun dalga boyu aralığında veya dışında olduğu zaman çok büyük değişim göstermektedir. Soğurma özellikleri ise genellikle katının soğurma özelliklerinden etkilenmektedir. Kuantum boyut etkisinden dolayı, ışığın soğurulması boyuta bağlı hale gelmektedir. Nanoyapılı yarıiletkenlerde doğrusal ve doğrusal olmayan optiksel özelliklerin her ikisi de, ayrılmış elektronik seviyelerdeki elektron-boşluk arasındaki iletimin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır (Rodriguez ve Garcia 2007). Metal oksitlerin birçoğu saydamdır. Bu özelliği, sahip oldukları boş d orbitalinin etkisi sonucu ortaya çıkmaktadır. Elektronun uyarıldığı *d* orbitali ve iletim bandı olan "*sp* orbitali" den oluşan birbiriyle rekabet içinde olan iki mekanizma, doğrusal polarizasyona $\chi(1)$, doğrusal olmayan polarizasyona $\chi(2)$ katkıda bulunurken, $\chi(3)$' e çok az miktarda katkıda bulunmaktadır. Doğrusal ve doğrusal olmayan tepkiye katkıda bulunan *d* orbitali, bağ uzunluğu 2.3 *Å* den uzun olanlarda ihmal edilebilmektedir. Fakat bu uzunluk 2 *Å* altına düştüğünde tüm geçiş metal oksitlerinde *d* orbitalinin katkısı, bu bağ uzunluğunun fonksiyonuna bağlı olarak hızlı bir artış göstermektedir. Dolu olan değerlik bandından boş olan *d* seviyesine sanal geçişler 3*d*, 4*d* ve 5*d* orbitali boş olan metal oksitlerde gerçekleşmektedir. Bunlardan bazıları sırasıyla: K_2O, CaO, Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Rb_2O, SrO, Y_2O_3, ZrO_2, MoO_3, Cs_2O, BaO, La_2O_3, CeO_2, WO_3' tür.

Tüm bu geçiş metal oksitlerde kararlı olan bağ uzunlukları azalmakta ve boş *d* orbitali *sp* iletim bandının altına doğru düşmektedir. Her iki durumla *d* seviyesine sanal geçişler ve dielektrik etki giderek artış göstermektedir. Bu sayede malzeme saydam hale gelmektedir (Lines 1991).

Metal oksitler tek başlarına sahip oldukları bu özelliklerin yanı sıra, polimerle karıştırıldıklarında da bazı optik uygulamalar (dalga kılavuzları, optik kaplamalar…) açısından oldukça elverişli nitelikler kazanmaktadır. Metal oksitler saydam oldukları gibi polimer malzemeler de saydam özellik göstermektedir. Özellikle metal oksit tercih edilme nedeni, her iki malzeme saydam olduğundan soğurma özellikleri değişmeden polimerlerin yalnızca kırılma indisini değiştirmesindendir. Başka hiçbir özelliklerinde değişime neden olmamaktadır. Çoğu organik polimer 1.35-1.5 aralığında kırılma indisine sahiptir. Kırılma indisini değiştirebilmek için kendisinden daha büyük ya da daha küçük kırılma indisine sahip metal oksitle karıştırılmaktadır. Böylelikle polimer-metal oksit nanokompozitlerin

kırılma indisi 1.46-1.78 aralığında elde edilebilmektedir. Bu değerler kullanılan metal oksit nanoparçacıkların boyutları ya da derişimleri değiştirilerek gerçekleştirilebilmektedir (Obreja vd. 2007).

1.2. Nanokompozit Yapılar

Nanoparçacıkların özgün özellikleri parçacıkların boyutlarına bağlı olarak oluşmaktadır. Örneğin, erime noktası, kaynama noktası gibi temel fiziksel özellikler boyutun küçülmesiyle değişime uğramaktadır. Katalitik aktivite gibi çeşitli fonksiyonlar nanoboyut etkisiyle geliştirilmektedir. Fakat nanoparçacıkların birleşmesi nanoboyut etkisi ile parçacıkların yüzey enerjilerindeki artış sonucu artmaktadır ve güçlü bağlar nanoparçacık özelliklerini kullanarak azalmaktadır.

Nanoparçacık özelliklerini kullanarak geliştirmenin en yararlı metotlarından biri, nanoparçacık kullanarak yüzey değişikliği gibi kompozit yapıları uygulamaktır. Kompozit yapıların kontrolü nanoparçacık özelliklerinin bir araya getirilmesiyle azaltılmaktadır (Hosokawa vd. 2007).

Kompozit yapılar:

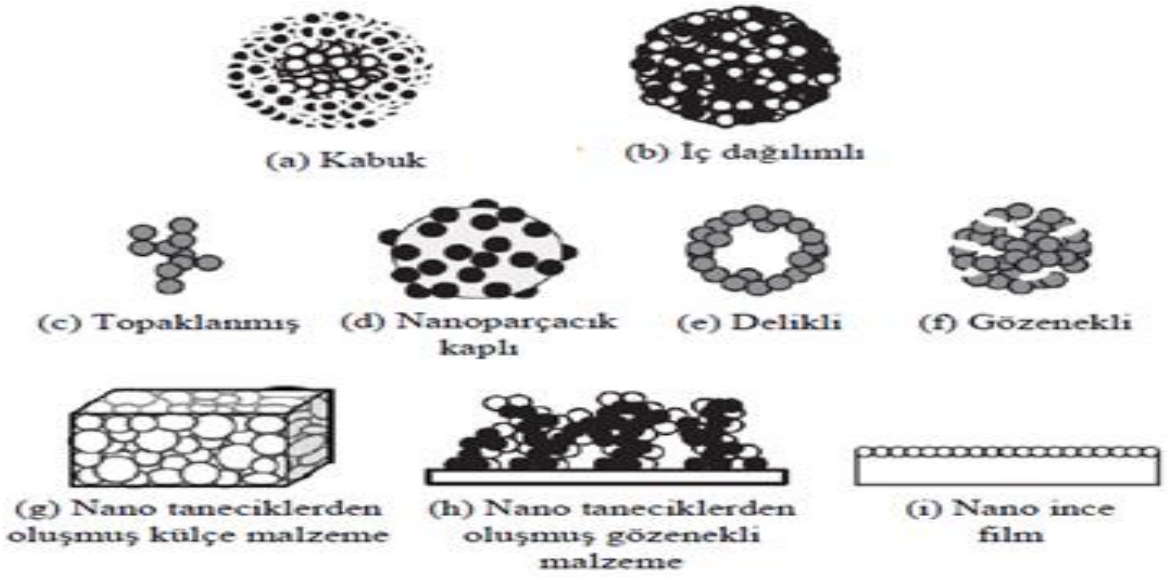
Nanoparçacıklı kompozit yapılar,

Nanoparçacıkların topaklanmasıyla oluşan nanokompozit yapılar,

Nanoparçacık ile üretilen kompozit malzemelerdir.

Nanoparçacık boyutu 100 nm' den daha küçük değere sahip parçacık olarak tanımlanmaktadır. Çizelge 1.1 ve şekil 1.1 nanoparçacıkların kompozit yapılarının sınırlandırılması ve görüntülerini göstermektedir.

Kompozit yapılar yalnızca nanoparçacıkların topaklanma durumuna göre değil, aynı zamanda gözenekli yapılarına göre de sınıflandırılmaktadır. Böylelikle dağılım, birleşme nitelikleri, gözenekli yapı ve yoğunluk, kompozit malzemelerin temel fiziksel özellikleridir. Hatta bu kompozit yapılar, ikiden fazla farklı parçacığın oluşturduğu parçacık-kompozit yapılar, farklı elementlerin oluşturduğu element-kompozit yapılar ve farklı taneciklerin oluşturduğu kompozit yapılar olarak ayrılabilmektedir. Özetle, elementler ve taneciklerin bileşimi kompozit yapıların temel fiziksel özelliklerini meydana getirmektedir (Hosokawa vd. 2007).



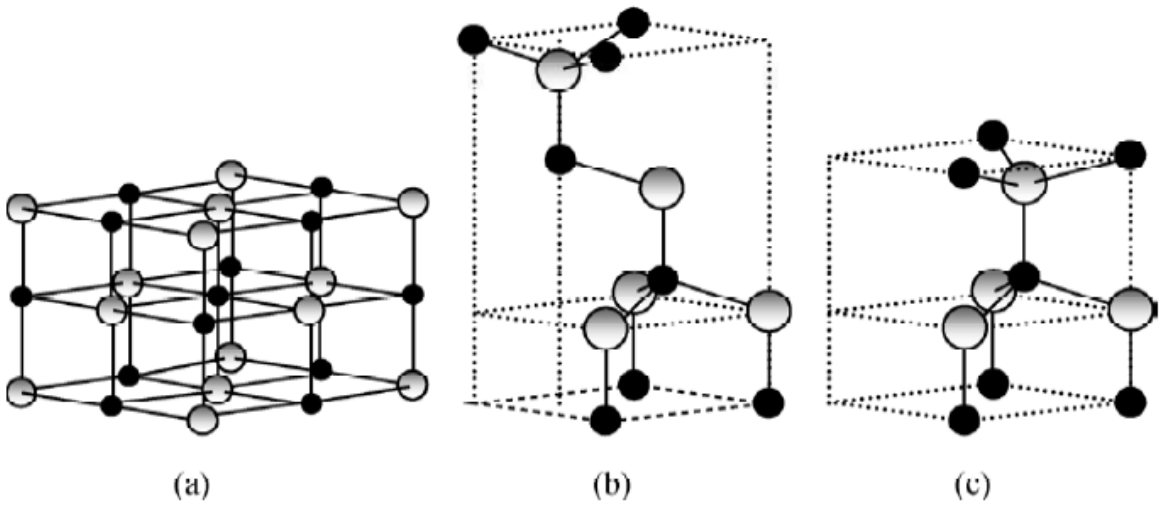
Şekil 1.1. Nanoparçacıklardan elde edilen kompozit yapıların görüntüleri (Hasakowa vd. 2007)

Çizelge 1.1. Nanoparçacıkların kompozit yapılarının sınıflandırılması

Sınıflandırma	Kompozit yapı çeşitleri
1.Nanoparçacıkların kullanıldığı kompozit yapılar	a. Kabuk (core-shell) b. İç dağılımlı (internal dispersion) c. Delikli (hollow) d. Gözenekli (porous)
2.Nanoparçacıkların topaklanmasıyla oluşan nanokompozit yapılar	a.Kabuk (core-shell) b. İçdağılım (internal dispersion) c. Topaklanmış (aglomeration) d. Kaplanmış (caoting) e. Delikli (hollow) f. Gözenekli (porous)
3.Nanoparçacık ile üretilen kompozit malzemelerdir	a. Nano sıkılıkta malzeme (nano dens body) b. Nano gözenekli malzeme (nanoporous body) c. Nano ince film (nano thin film)

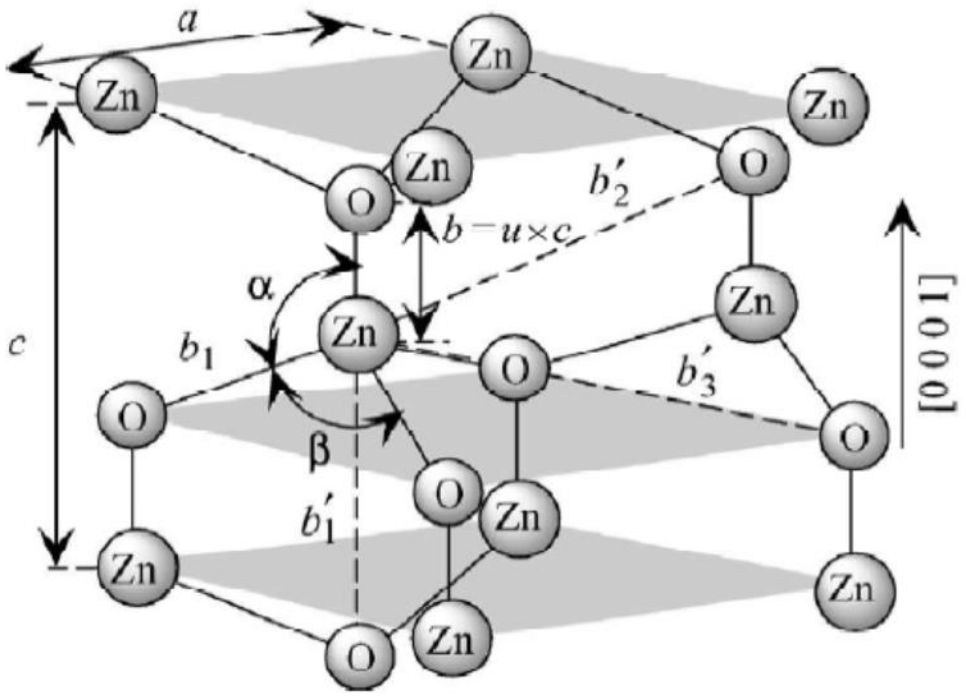
1.3. ZnO ve Genel Özellikleri

Son zamanlarda ZnO üzerindeki ar-ge faaliyetleri ve yayınlardaki artışa bakıldığında bu alana gittikçe yoğunlaşan bir ilgi olduğu açıkca görülmektedir. ZnO üzerinde artan bu ilginin en büyük sebebi oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken olmasıdır. ZnO' nun bant aralığının değeri ''3.37'' eV' tur. Bu değer ise ZnO yu muhtemel optoelektronik uygulamalar için uygun bir yarıiletken haline getirmektedir. (Bae, 2003) ve (Ozgur, 2005). ZnO 60 meV gibi yüksek bir değerde eksiton bağlanma enerjisine sahiptir. ZnO' nun kullanımı bu geniş aralıkta yüksek enerjili fotonları (UV ışığını) daha kolay toplanmasını sağlar. Çinko oksit periyodik cetvelin 2-6. grup bileşiklerinden biridir. 2-6. bilesikleri genellikle kaya tuzu (B1), çinko blent (B3) ve altıgen würtzit (B4) yapılarda kristallenmektedir. ZnO'in oda koşullarında termodinamik olarak kararlı yapısı würtzit yapıdır. Çinko blent yapı yalnızca kübik alt tabakalar üzerinde büyütülebilir. Kayatuzu ZnO yapısı ise yüksek dış basınç altında elde edilebilir. ZnO'in örgü sabitleri deneysel ve teorik olarak birçok çalışmada belirlenmiş ve würtzit yapı için a= 3.2473 – 3.2500 Å ; c=5.2040 - 5.2073 Å, çinko blent yapı için a=4.36 - 4.461 Å, kayatuzu yapı için a=4.056 – 4.302 Å aralığında bulunmuştur. ZnO büyütüldüğünde stokiyometriden sapma nedeniyle n tipi yarıiletken olmaktadır. ZnO'in fiziksel parametreleri ve uygulamalardaki özellikleri katkılanan atom cinslerine ve miktarına göre büyük değişme gösterebilmektedir. Anyonların bir tetrahedral yapının köşelerinde dört katyon tarafından sarıldığı bir kristal yapı genellikle 2. ve 6. grup ikili yarı iletken bileşiklerin çoğunun sahip olduğu bir özelliktir, ve bu kristal yapı kübik çinko blent ya da altıgen würtzit şeklindedir. Bu tetrahedral bağlantı ve uyum sp3 kovalent bağ yapısının karakteristik bir özelliğidir. Bu malzemeler ayrıca kovalent bağdan beklendiği gibi sağlam iyonik karaktere sahiptir. Çeşitli yöntemler ile bant aralığının arttırılması için oldukça uygun bir malzemedir (Morkoç ve Özgür 2009).



Şekil 1.2. ZnO'nun kristal yapısı a)kübik kaya tuzu b)kübik çinko blent c)altıgen würzit

Burada gri ve siyah küreler sırasıyla Zn ve O atomlarını gösterir. Würtzit yapı a ve c oranı a/b=1,633 olan iki örgü parametreli altıgen birim hücreye sahiptir. Schoenflies gösteriminde C_6^4 uzay grubuna aittir. Herman-Mauguin gösteriminde ise $P6_{3mc}$ uzay grubuna aittir (Morkoç ve Özgür 2009).



Şekil 1.3. Altıgen würzit yapıda ZnO

Şekilde gösterilen yapı iç içe geçmiş iki altıgonal kapalı paketin alt örgülerinin birleşimidir. Bunların her biri bir tek atom içerir.

Bu atomların her biri u=3/8 miktarı kadar c ekseninin 3 katı üzerinde yer alır. Bu u iç parametresi c eksenine paralel olan bağın uzunluğudur (anyon katyon sınır uzunluğu ya da en yakın komşu mesafesi). Bazal düzlem örgü parametresi (bazal düzlem altıgenin sınır uzunluğu) genel olarak a ile gösterilir. Eksensel örgü parametresi (birim hücre yüksekliği) bazal düzleme diktir ve c ile gösterilir. Her alt örgü birim hücre basına 4 atom içerir ve her bir çesit atom (grup iki atomları) etrafında 4 atom bulundurur (grup 6 atomları). Bunlar bir tetrahedral yapının sınırlarında bulunurlar (Morkoç ve Özgür 2009).

Wurtzıte'in kristallografik vektörleri böyledir: $\vec{a} = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$, $\vec{b} = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$ ve $\vec{c} = a\left(0,0, \frac{c}{a}\right)'$dır. Kartezyen koordinatlarda temel atomlar $(0,0,0)$, $(0,0,uc)$, $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c^2}{a}\right)$ ve $\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\left[u+\frac{1}{2}\right]c}{a}\right)$, dır.

ZnO kristalinde würtzit yapı u değeri ya da c/a oranının değişimiyle ideal düzenlemeden türer. Deneysel olarak gözlenen c/a oranları teorik olandan daha küçüktür. u parametresi uzun bölge polar etkileşimlerinden dolayı tetrahedral açıların bozulumu boyunca bu 4 tetrahedral mesafenin neredeyse sabit kalmasından dolayı artar. Eğer (1.1) bağıntısı sağlanırsa bu iki farklı sınır uzunlukları eşit olacaktır (Morkoç ve Özgür 2009).

$$u = \frac{1}{3}\frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \tag{1.1}$$

b' de açıklandığı gibi c doğrultusu boyunca en yakın komşu sınırı uzunlukları ve B1' de açıklandığı gibi c ekseni dışında aşağıdaki gibi hesaplanacaktır.

$$b = c.u \tag{1.2}$$

$$b_1 = \sqrt{1/3a^2 + (\tfrac{1}{2} - u)^2\, c^2} \tag{1.3}$$

En yakın komşulara ek olarak b_1, b_2 ve b_3 sınır uzunluklu ikinci en yakın komşuların 3 tipi vardır.

$$b_1' = c\,.(1-u) \tag{1.4}$$

$$b_2' = \sqrt{a^2 + (uc)^2} \tag{1.5}$$

$$b_3' = \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2(\frac{1}{2} - u^2)} \tag{1.6}$$

α ve β sınır açıları şöyledir.

$$a = \frac{\pi}{2} + \arccos\ [\sqrt{1 + 3\left(\frac{c}{a}\right)^2 (-u + \frac{1}{2})}^{-1}\ ] \tag{1.7}$$

$$\beta = 2\arcsin[\left(\sqrt{\frac{4}{3} + 4\left(\frac{c}{a}\right)^2 \left(-u + \frac{1}{2}\right)^2}\right)^{-1}\ ] \tag{1.8}$$

Örgü parametreleri genellikle oda sıcaklığında Bragg kanunu kullanılarak XRD ile ölçülür. XRD' nin doğruluğu ve elastik parametrelerin kesin bilgisinden daha azıyla birlikte yaklaşık %1 molar fonksiyonlu bileşiklerin tespiti mümkün olur (Markoç ve Özgür 2009).

Bileşiklere ek olarak özgü parametresi serbest kirlilikten, kirlilikten, gerginlikten ve sıcaklıktan etkilenebilir. Çünkü c/a oranı ayrıca iki bileşenin elektronegatifliklerinin farklılığıyla ilgilidir. Çok büyük farklı bileşikler ideal c/a oranında daha büyük ayrım gösterirler (Markoç ve Özgür 2009).

Wurzite ZnO c eksenine dik bir düzlemden yoksundur. Bu yüzden yüzeyler ya 2. Grup elementi (0 0 0 1) yada (0 0 0 1)A yapılı ya da O polariteli $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ ya da (0 0 0 1)B yapılıdır. Bu iki yön arasındaki fark polarizasyon yükünden kaynaklanır. Bu üç yüzey ve doğrultular (0 0 0 1). $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ ve $(1\ \bar{1}\ 0\ 0)$ özel önemli düzlemlerdir ve $< 0\ 0\ 0\ 1 >$ $< 1\ 1\ \bar{2}\ 0 >$ ve $< 1\ \bar{1}\ 0\ 0 >$ doğrultularıyla ilgilidir. (0 0 0 1) ya da bazal düzlemi en çok büyütme için kullanılır. Diğer iki önemli doğrultu MBE büyütmesinde yansımalı yüksek enerji elekron kırınımında kullanılır. ZnO zinc blend yapısı kararsızdır. ZnS ve yalnızca Pt/Ti/SiO2/Si gibi kübik alt tabakalarda heteroepitaksiyel büyütmeyle sabit durabilir (Markoç ve Özgür 2009).

1.4. TiO_2 ve Genel Özellikleri

Son yıllarda TiO_2 fotokatalitik özelliklerinden ötürü popüler araştırma alanlarından birini oluşturmaktadır. Titanyum (IV) dioksit önemli bir geçiş metal oksididir. TiO_2,

ultraviyole ışık ile uyarıldığında fotokatalitik-aktif özellik gösteren ve organik gruplar üzerinde parçalayıcı etkisi olan yarıiletken malzemelerden en önde gelenlerinden denebilir.

En sık kullanımları; katalizör destekleyici, yarı iletken fotokatalizör, gaz ve nem sensörü olarak kullanılmıştır (Azad, 1994) ve TiO_2, ışık etkisi altında, suyun ve havanın kullanım kalitesinin arttırılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğu tutmayan hidrofobik, oleofobik yüzeylerin geliştirilmesinde, tıbbi uygulama alanlarında aktif şekilde kullanılabilir (Ohno, 2003).

TiO_2 farklı kristal yapılarda bulunabildiğinden polimorf bir malzemedir. TiO_2 farklı üç kristal yapıda bulunabilir; anataz, rutil ve brukit. Rutil tip, tetragonal bir yapıya sahiptir. Bulk a-TiO_2' nin bant aralığı yaklaşık 3.0 eV' dir. Rutil, termodinamik açıdan dengeli bir fazdır. Rutil fazı, anataz fazından daha küçük bir bant boşluğuna sahiptir. Fotokataliz işlemi için rutil fazının anataz fazından daha aktif olduğu tespit edilmiştir (Ohno, 2003).

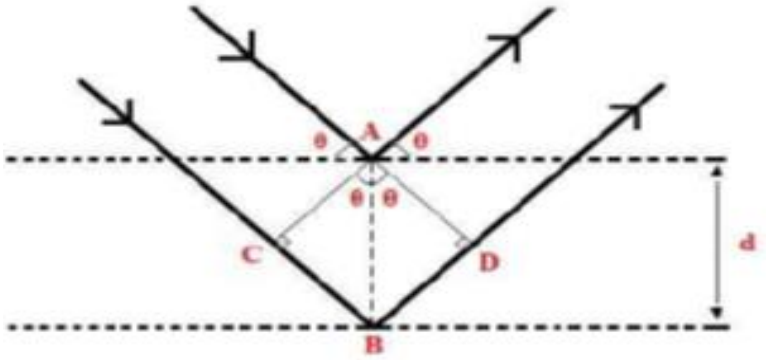
TiO_2 nin önemli ölçüde UV ışığı ile aktive edilebiliyor olması ve güneş ışını spektrumunda UV bölgenin küçük bir alanda olması sebebiyle bu malzemenin teorik ve uygulama alanları için kullanımını azaltmaktadır. Bundan dolayı, isimleri verilmiş ve benzeri uygulamalar için, TiO_2'in fotoaktivitesinin geliştirilmesi popüler araştırma alanları içerisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu fotokatalitik özelliği iyileştirilmenin bir yöntemi, TiO_2'in katkılandırılmasıdır, geçiş metalleri veya soy metaller ile katkılanan TiO_2'nin soğurma bandının ultraviyole bölgesinden, görünür bölgeye kaydırılmasıdır (Ohno, 2003).

Çizelge 1.2. ZnO ve TiO_2'ye ait karşılaştırmalı genel özellikler

Parametre	Birim	Çinko Oksit (ZnO)	Titanyumdioksit (TiO_2)
Moleküler Ağırlık	g/mol	81.40	79.87
Görünüm		Beyaz Toz, Çinkosit (Kırmızı-Turuncu)	Beyaz Toz (anataz,rutil,brukit)
Koku		Kokusuz	Kokusuz
Yapı		Hekzagonal (Altıgen) Wurtzit	Tetragonal (Dörtgen)
Çözünürlük		Su ve alkolde çözünmez, asit ve bazlarda çözünebilir.	Suda çözünmez.
Bant (Enerji) Aralığı	eV	3.37	3.2 (anataz)
Eksitasyon Enerjisi	meV	60	-
Yoğunluk	gr/cm3	5.606	3.985 (anataz)
Örgü Sabitleri	nm	A=0.3296 c=0.52065	A=0.3758 c=0.9514
Kaynama Noktası	K	2633.15	3245
Erime Noktası	K	2248.15	2116
Kırılma İndisi	n	2.0041	2.488 (anataz)
Isıl İletkenlik	W/mK	50	11.7
Isıl genleşme	10-6 K-1	4.31	9

1.5. X Işını Toz Kırınımına Giriş

X-ışını toz kırınma tekniği ile bir malzemenin kristal sınıfı, birim hücre parametreleri kristal yapıdaki çeşitli atomların pozisyonları belirlenebilmektedir. Malzemelerin karakterize yöntemlerinden biri olan Toz kırınımı Bragg yasası temelinde uyumlu bir saçılmanın neden-sonuç ilişkisiyle kolayca anlatılabilir. Kristal yüzeyine gelen yüzey ile etkileşen monokromatik X-ışın demeti göz önüne alınırsa Kristal yapı analizi sırasında birim hücreler aralarındaki uzaysal mesafe eşit olacak şekilde birbirinin üzerine dizilmiş düzlemler halindeki atomları kapsayacaktır. X-ışın demeti yüzeye bir θ açısı yapacak şekilde gelir ve çarpar. Atomlardan oluşan iki düzleme ait basit bir kenar görünümü şekilde gösterilmiştir. Uygun şekilde bir ışınım bütün atomdaki elektronlar tarafından gösterilen doğrultuda saçılmış ışınların şiddetini arttıracaktır. Bu olay şiddetlendirmenin aynı doğrultuda yayılan bütün ışınlar için olması ve yayılım doğrultusundan farklı yönlerde kristalden çıkan ışınlar için meydana gelmemesidir. Böylece, üst düzlemi oluşturan atomlar tarafından saçılan ışın ile ikinci yani alt yüzey düzlemi tarafından saçılan ışın birebir olarak aynı fazdadır. Açıklanan bu olayda θ açısı ve dalga boyunun Bragg yasasına uyması x-ışın kırımınımı için gerek şarttır.



Şekil 1.4. Bir kristalde X ışını kırınımının gösterimi

Şekilde AC ve AD, gelen ışınlara diktir. Her iki dalganın aynı fazda kalma koşulunu yerine getirmek için yol farkının (CB+BD) dalga boyunun tam katına eşit olması gerekmektedir.

BA atomlardan oluşan düzlemlere dik olduğu için d'ye eşit olacaktır. n bir tamsayı ve d düzlemler arası mesafe olmak üzere trigonometrik eşitlikler ile ABC üçgeninde d.sinθ=CB ve ADB üçgeninde d.sinθ=BD şeklinde yazılabilir. Burada aynı fazda olma koşulu Bragg yasasının kendisidir. Şöyle ki; CB + BD = dsinθ +dsinθ= 2dsinθ =nλ

Alt tabakadan gelen ışının üst tabakadan gelenden tam nλ kadar daha uzun olan bir yol almasından ötürü iki ışının birbirini güçlendirecektir. Eklenmiş yol uzunluğu 2dsinθ olur. Bundan ötürü alt tabakadan gelen ışının dalgaları üst tabakadan gelen ışınlardan $n\lambda$ kadar geridedir. Dalgalara ait tepe noktaları kırınıma uğramış kuvvetli bir demet oluşturarak birbirlerine eklenerek kendilerini güçlendirirler. Diğer yön ve doğrultularda kırılarak saçılmış dalgalar, değişik oranlarda ters fazlı olup bir diğerini yok edebilirler. Atomlardan oluşmuş bu şekilde çok sayıda, binlerle ifade edilebilecek sayıdaki düzlem bu süreçte yer aldıklarından, dalgaların sönümleme olayı tam manasıyla gerçekleşir. n=1 olduğu zaman kırınıma uğramış demet birinci mertebedendir. n=2 olduğu zaman ikinci mertebe kırınımıdır. Gelen ve yansıyan demetlerin her ikisi de atomlardan oluşan kristal düzlemleriyle aynı θ açısını yaptıklarından, bu işlem düzlemden bir ayna yansıması gibi görünür ve çoğunlukla kırınım diye tanınır. Bu kırınım Bragg denklemini sağladığından yansımadan farklıdır. Basitçe bir ayna yansıması için herhangi özel bir θ değeri olması gerekmemektedir.

X ışınları spektrometresinde, θ açısına bir dizi değerler verilir. Kuvvetli yansımaların görüldüğü θ değerleri, spektrumlarda bunlara karşılık olan kuvvetli bileşenlerin, Bragg

yasası vasıtasıyla tanımlanmasına yarar. Belirli bir açılar bölgesinin taranması ve karşılık gelen yansıma şiddetlerinin sürekli olarak ölçülmesi ile bütün spektrum çizilebilir. X-ışın kırınımında belirlenmiş bilinen bir dalga boyu seçilerek kullanılır. Sonra kuvvetli yansımanın olduğu θ değerlerinin ölçülmesi ile atomlardan oluşan düzlemler arasındaki d mesafesi saptanabilir. d değerlerinin ve yansıma şiddetlerinin yeterli sayıda hesaplanması, malzemenin karakterize edilerek tanımlanmasında ve kristal yapısının belirlenmesine kullanılır.

Bir kristalde ters örgü vektörleri düz örgü vektörlerine aşağıda denklemler ile bağlıdır:

$$\vec{a}\cdot = \frac{\vec{b}\ x\ \vec{c}}{V} \qquad \vec{b}\cdot = \frac{\vec{c}\ x\ \vec{a}}{V} \qquad \vec{c}\cdot = \frac{\vec{a}x\vec{b}}{V} \tag{1.9}$$

Burada V düz örgü hacmidir ve:

$$V = abc[1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - 2[(cos\alpha)(cos\beta)(cos\gamma)]^{1/2} \tag{1.10}$$

Denklemi ile ifade edilir. Burada α, β, γ açıları a,b,c düz örgü vektörleri arasındaki açıdır. Ters örgü vektörleri arasındaki açılar ise aşağıdaki bağıntılarla ifade edilir.

$$cosa\cdot = \frac{(cos\beta)(cos\gamma)-(cos\alpha)}{(sin\beta)(sin\gamma)} \tag{1.11}$$

$$cos\beta\cdot = \frac{(cos\alpha)(cos\gamma)-(cos\beta)}{(sin\alpha)(sin\gamma)} \tag{1.12}$$

$$cos\gamma = \frac{(cos\alpha)(cos\beta)-(cos\gamma)}{(sin\alpha)(sin\beta)} \tag{1.13}$$

Düzlemler arası mesafe:

$$d_{hkl} = (h^2a\cdot^2 + k^2b\cdot^2 + l^2c\cdot^2 + 2hka\cdot b\cdot cos\gamma\cdot 2hla\cdot c\cdot + 2klb\cdot c\cdot cosa\cdot)^{-1/2} \tag{1.14}$$

Denklemi ile ifade edilir. Burada h, k, l miller indisleridir.

1.6. Materyal-Metod ve Sentez Yöntemleri

Nanopatiküllerin sentezi için; Sol-gel tekniği (Hoyer ve Weller, 1994), sprey pirolizi (Demerchant ve Cocivera, 1995), metal/organik buhar sentezi (Maruyama ve Shionoya, 1992), katodik elektrodepozizyon (Izaki ve Omi, 1996) ve kimyasal buhar sentezi (Brehm ve ark., 2006) gibi çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Sıvı ortamdaki ark deşarjı işleminin, nanopartiküllerin büyük ölçekli sentezi için ucuz ve basit bir yöntem olduğu belirlendi. (Wang, 2004).

Ark deşarj metod için gerekli olan bileşenler; DC (doğru akım) güç kaynağı, de-iyonize su ile doldurulmuş kap ve sıvı azottur. Başka bilinen yöntemlerle karşılaştırıldığında herhangi bir vakum ortamı, fırın, ısı değişimi ile argon, azot, helyum ve hidrojen gibi reaksiyona giren gazları gerektirmemektedir. Ark-deşarj yöntemi; karbon nanotüp ve $MaSi_2$ gibi bir boyutlu yapılar üretmek için en yaygın kullanılan üretim yöntemlerinden biridir (Sano, 2001,2003). Ark-deşarj yöntemi (Askarran, 2009), (Dong, 1997), (Fang, 2009) ve (Eskizeybek ve ark., 2011a), (Eskizeybek ve ark., 2011b) tarafından başarıyla kullanılmıştır. Benzer çalışmaların temel amacı; nanokompozit yapı içeren iki farklı nanopartikül bileşiğinin kolay ve etkili bir biçimde üretmesidir. Literatürde ZnO nanorodları ve TiO_2 nanoküresi de-iyonize suda ark-deşarj yöntemi kullanılarak aynı anda sentezlenmesi incelenmiştir.(Eskizeybek ve Ark., 2009)

Hibrit Nanokompozitler; bir parçacığın başka bir parçacık ile değiştirilmesidir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda ZnO/TiO_2 nanopartikül sisteminin avantajları üzerine odaklanan makul sayılarda araştırma bulunmaktadır (Perkgoz, 2011). ZnO/TiO_2 nanokompozit sisteminin (Comparelli, 2004), (Marci, 2001) ve (Zhang, 2007) diğer nanokompozit sistemlerden daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Bu gösterir ki böyle sistemlerde elektron-boşluk çiftleri kolayca ayrılabilir (Liu, 2010).

ZnO/TiO_2 nanokompozit sistemlerinin aktivitesi, foto üretilen yük taşıyıcılarının daha iyi ayrılmasını sağladığı belirlenmiştir (Comparelli, 2004) ve (Zhang, 2007). Buna ek olarak elektron transferi, TiO_2 iletim bandından ZnO iletim bandına ve tersine gerçekleşir. Boşluk aktarımı, ZnO' nun değerlik bandından TiO_2' nin valans bandına gerçekleşir.

ZnO/TiO_2 kompozit sistemlerinde (Sakthivel, 2003) ve (Zou, 2009) elektronlar, elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltmak kompozitin TiO_2 yüzeyine göç eder (Pant, 2012). Gün ışığı altında daha yüksek fotokatalitik etkinlik olduğu gözlemlendi. Örneğin TiO_2 nin yüksek kimyasal kararlılık, düşük maliyet, toksik olmaması özellikleri sayesinde, ZnO, CeO_2 ye nanokompozit üretiminde üstünlük sağlamıştır (Hariharan, 2006).

Literatürde; ZnO ve TiO_2 nin yarı iletken özellikte olması sayesinde yaygın olarak incelendiği görüldü (Banerjee, 2006), (Chakrabarti, Dutta, 2004) ve (Mascolo, 2007) Bazı araştırmacılar, reaktif blue-19 (Lizama, 2002), Acid red-14 ve Azo boyasının (Daneshvar ve ark., 2004) , TiO_2-ZnO içeren sulu süspansiyonlarında (Kansal ve Singh, 2007) ve (Schoenhalz ve ark., 2010) methyl orange, rhodamine-6G nin TiO_2, ZnO, SnO_2, ZnS ve CdS içeren sulu süspansiyonlarında fotokatalitik bozunumu araştırmıştır. Burada nano boyutlu altıgen würzit yapıya sahip ZnO ve rutil yapıya sahip TiO_2, de-iyonize su içinde ark-deşarj metodu kullanılarak senkronize şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen ZnO/TiO_2 nanokompozitin fotokatalitik aktivesinin metilen mavisini renksizleştirmesi için araştırma yapılmıştır. Görüldüğü üzere ilgili çalışmaların amacı; çeşitli yöntemlerle özellikle de ark deşarj yöntemini kullanarak ZnO/TiO_2 nano kompozit sentezlemek ve sentezlenen kompozitin fotokatalitik ve elektriksel özelliklerini belirlemektir.

Nano yapıların tanımlayıcı özelliklerinden birisi, nanometre ölçeğinde boyutlarıdır. Boyutların ve fiziksel parametrelerin bu denli küçük olması büyük özel bir yüzey alanı sağlamaktadır. Ayrıca yüzey etkisinin, kuantum sınırlayıcı etki veya foton lokalizasyonu açısından elektron taşıma ve ışık yayılımında birçok özel davranışa neden olabileceğini görülmektedir ve bu temelde ZnO nanorod yapısal biçimleri geliştirilmiştir. (Arico ve ark., 2005). Son yıllarda yapılan çalışmaların; nanopartiküller (Beek ve ark., 2006), nanoteller, nanorodlar (Mahpeykar ve ark., 2012), nanotüpler (Thitima ve ark., 2009) nanobeltler (Hongsith ve ark., 2010), nanosetler (Lin ve ark., 2011) ve nanotipleri (Yang ve ark., 2009) içermesi tesadüf değil, yukarıda bahsi geçen yüzey alanı özelliklerini aktif kullanarak yeni modifiye malzemeler geliştirme fikrinin temelini oluştururlar. Bir dizi yönlendirilmiş tek kristalin nanorod ile değiştirilmesinin, daha yüksek foto etkinliklere yol açtığı ve daha gelişmiş elektron taşıma potansiyeli sunduğu tespit edilmiştir. Nanorodlar tarafından sağlanan yollar, cihaz boyunca üretilen taşıyıcıların hızlı bir şekilde toplanmasını sağlamıştır. Bu işlem elektron sayısını büyük ölçüde azaltır. Yük akışı işleminde daha az tanecik sınırı olması nedeniyle fotoelektrik yük taşıyıcıların rekombinasyon kayıpları ile karşılaşılacaktır. Dahası kristalin çubuktaki elektron taşınımının, rastgele bir polikristalin ağ üzerinden birkaç kat daha hızlı olduğu söylenebilir. (Avcı ve Ark. 2009)

Uygun şekil ve çapa sahip çok miktarda nanoyapının ucuz ve hızlı üretimi, nano teknoloji alanındaki en önemli araştırma konularından birisi olmuştur. Bu yapıların üretimi sol-jel sentezi (Akin ve Sonmezoglu, 2012) ve (Sonmezoglu ve ark., 2012), hidrotermal/solvotermal büyüme (Golic ve ark., 2012) ve (Khanh ve ark., 2012), ark deşarjı (Choi ve ark., 2000), fiziksel buhar birikimi ve kimyasal buhar birikimi (Yazawa ve

ark., 1992), kimyasal banyo yatırımı (Lockett ve ark., 2012), elektrokimyasal çökelme (Kim ve ark., 2012) ve (Shpaisman ve ark., 2010) yöntemleri ile yapılır. Fiziksel ve kimyasal yöntemler arasında, sıvıdaki nanorodların üretimi için ark deşarjı, aparat oluşturma kolaylığı, düşük safsızlık girişi, karmaşıklık gerektirmemesi sebebiyle cazip bir yöntem olduğu belirlendi. Yüksek üretim ve düşük maliyetli nanokompozitler üretmek için ark deşarj yöntemi kullanıldı. Bu yöntem sadeliği sayesinde, seri üretim için kullanılabilirliği mümkün kılmıştır. Ark-deşarj tarafından başarı ile kullanılmıştır (Ashkarran ve ark., 2009) ve (Ashkarran ve ark., 2010). (Dong ve ark., 1997), (Fang ve ark., 2009), (Eskizeybek ve ark., 2011a), (Eskizeybek ve ark., 2011b), (Eskizeybek ve ark., 2011c) ve (Eskizeybek ve ark., 2012).

Güneş pilleri bu yüzyılda en umut verici yenilenebilir teknolojilerden birisi olarak görülmektedir, çünkü tüm dünyadaki yetersiz enerji problemlerini çözme imkanı sunmuştur. Ayrıca güneş pillerinin kullanımı çevresel uygulamalar için uygundur. Fotovoltaik cihazlar son 20 yılda (Sater, 1980) ve (Steglich ve ark., 2012) çok iyi denilebilecek düzeyde geliştirilmiştir. Fakat bununla birlikte yaygın kullanımı halen 2 önemli zorlukla karşılaşmaktadır. Bu zorluklar, dönüşüm etkinliği ve maliyet değerleridir (Xi ve ark., 2012), (Bagnall ve Boreland, 2008), (Watters ve ark., 2012). Geleneksel tek kristal güneş pilleri ile karşılaştırıldığında silikon bazlı, bileşik yarı iletken ince film güneş pilleri ve boya hassaslaştırılmış güneş pillerinin (DSSC) daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Çünkü fotovoltaik bir cihaz için verimlilik ve maliyet etkili olur. Bugüne kadar başarılı DSSC' ler elde edildiği belirlenmiştir. TiO_2 nano kristalin film üzerinde bir rutenyum-poliridin, Oregan ve Gratzel tarafından üretilen ilk karmaşık boyadır (Oregan ve Gratzel, 1991). Bu fikri takiben toplam dönüşüm etkinliği %10.4 olan bir TiO_2 –RuL (NCS) 3('siyah boya') sistemi üzerine, kompleks boyanın spektral tepkisi, yakın kristal bölge ve olay ışığının etkileri araştırılmıştır (Gratzel, 2001) ve (Gratzel ve Photoch, 2003).

Nanokristalin yapıdaki TiO_2'nin gözenekli yapısı ve sahip olduğu geniş yüzey sayesinde DSSC' lerde kullanımları avantajlı olduğu görülmüştür. Boya molekülünün absorbsiyonu için mevcut alan sağladığı belirlenmiştir. TiO_2' nin iletim bant kenarı konumundaki enerji, uyarılmış durum enerjisinden daha düşüktür. (Nelson ve Chandler, 2004). Filmler, geniş yüzeylere sahip olduğu için DSSC' lerde kullanımları oldukça avantajlı olduğu görülmüştür. Filmlerin boya molekülünün adsorbsiyonu için mevcut alan oluşturduğu belirlenmiştir. Bu arada uygun yarı iletken-sensitizör ara yüzeyinde nispi enerji seviyeleri yani TiO_2 nin band konumunda sahip olduğu enerji, durum enerjisinden

daha düşüktür. Boya moleküllerinden elektronların etkili enjeksiyon işlemi sonucunda yarı iletken oluşur.

Dönüştürme verimliliğinin sağlanması, DSSC nin yüksek maliyetle mücadele etme kabiliyetine büyük bir güven oluşturduğu belirlenmiştir. Silikon veya birleşik bazlı piyasada bulunan güneş pilleri yarı iletkendirler. Bununla birlikte dönüşüm verimliliğindeki artış rekombinasyona bağlı enerji kaybına bağlıdır. Elektronlar ve oksitlenmiş boya molekülleri arasında elektron yük nakli sırasında elektrolit içindeki bileşenleri kabul edilmesi işlemi gerçekleşir. Böyle bir rekombinasyon baskın olarak nitelendirilir. TiO_2, nanokristalit yüzeyi üzerinde bir tükenme tabakasının bulunmaması nedeniyle kalınlık arttıkça bir miktar bozunmaya uğrar. Foto elektrolit filmin kalınlığı bir süre sonra artar. Bunu anlamak için ZnO' ya dayanan DSSC teknolojisi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. ZnO geniş bant aralıklı enerji bandı olan bir yarı iletkendir. TiO_2 nin enerji bandı yapısı ve fiziksel özellikleri ZnO ya benzer ancak TiO_2 daha yüksek elektron hareketliğine sahiptir. Elektron taşıma için, kullanıldıklarında azaltılmış rekombinasyon kaybıyla DSSC lerde kullanılabilir olduğunu belirlendi.

Dönüşüm verimliliği %0.4-5.8 lük ZnO için %11 den çok daha düşüktür. ZnO, TiO_2 için cazip bir alternatif olarak düşünülmektedir. ZnO nun sahip olduğu kristalleşme kolaylığı ve anizotropik büyüme özellikleri, TiO_2 ye alternatif olmasını sağlamıştır. Bu özellikler ZnO nun çok çeşitli nano yapılar içerisinde üretilmesine izin vererek elektronik yapı temelli DSSC için yeni kavramlar sunmuştur(Mendel ve Driscoll, 2007) ve (Tornow ve Schwarzburg, 2007). Elde edilen bu veriler, fotoelektrokimyasal olarak temel enerji dönüşümünün daha iyi anlaşılmasını sağladı. Buda DSSC lerin gelişimini hızlandıracaktır. Bu çalışmada de-iyonize suda ark deşarj yöntemi ile ZnO nanorodları eklenmiş boya hassaslaştırılmış güneş pillerinin fotovoltaik performansı üzerine odaklanılmıştır. Diğer kullanılan bileşenler N719, N3(veya siyah boya) ve N907 dir. Sensitörler olarak boyalar, sıvı elektrolit olarak Fe^{+2}/Fe^{+3} (ferrosen) kullanılmıştır.

Günümüzde artan nüfus, özellikle yüzey ve yeraltı sularının kirlenesine neden olmuştur. Tekstil ve gıda endüstrisinde organik boyalar kullanılmaktadır. Bu boyalar kimyasal olarak zararlı olmaları nedeniyle suda yaşayan canlılara karşı yüksek toksisite ve insanlar üzerinde kanserojen etkileri vardır (Adams ve ark., 2007) ve (Linz ve ark., 2006).

Kimyasal formülü $C_{23}H_{25}N_2Cl$ olan IUPAC ismi 4-[4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-H, N-dimetilanilin olarak bazik yeşil renk verir. Viktorikgreen B olarak da ifade edilen malahit yeşili (MG) (Renkli indeks no 42000) yeşil metalik parlak renge sahiptir. Kristal toz olarak, suda yüksek çözünürlüğü sayesinde etanol ile mavi yeşil çözeltiler

oluşturur (Sarmah ve Kumah, 2011). Metilen mavisi (MB) (Renkli dizin no 52015) bir heterosiyalik aromatik kimyasal bileşiktir. IUPAC ismi 3.7 (dimetilamino)-fenotiozin-5-

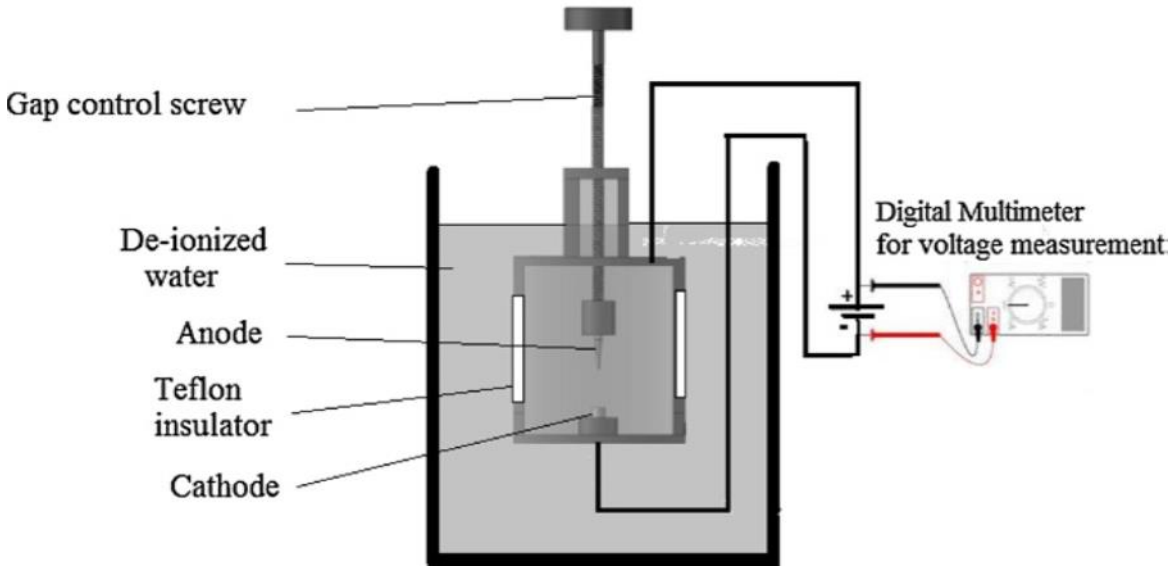
ium chloride $C_{16}H_{18}N_3SCl$, yapılan reaksiyonlar sonucunda hazırlanabilir. Örneğin biyoloji ve kimya gibi çok farklı alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir. Oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil bir toz görünümüne sahiptir ve suda eritildiğinde mavi bir solisyon ortaya çıkar (Adams ve ark., 2007) ve (Linz ve ark., 2006).

Esasında bir boya olarak kullanılan metilen mavisi oldukça toksik bir kimyasaldır. Organik boyaların neden olduğu hasarı azaltmak için çevreye ve insanlar, kirlilik, kirlenmiş hava ve sudaki organik bileşiklerin bozunması veya zararsız kimyasallara dönüştürülmesi için fotokatalizör kullanımını yaptıkları çalışmalarda yaygın olarak incelemiştir. ZnO (Singh, 2010), TiO_2 (Ray ve Biswas, 2000), (Ameen ve ark., 2011), (Saravanan ve ark., 2011) ve (Gupta ve ark., 2011).

Metal oksit nanoparçacıkları, fotokatalitik yollarla biyolojik olarak bozunmayan boyaları indirgemek için yaygın şekilde kullanılabileceği belirlendi. Bu nedenle inorganik maddeler, iletken polimerlerle kombine edilmesi ile kirleticilerin bozunma hızı arttırılması sağlanmıştır (Ameen ve ark., 2009), (Sharma ve ark., 2009), (Shaolin ve Jinqing, 2002) ve (Mandic ve Duic, 1996).

İletken polimerler, metallerlerle veya yarı iletken nanopartiküllerle kombine edildiğinde bir stabilizör veya yüzey kaplama ajanları olarak görev yaptığı görülmüştür. ZnO; 60 meV exciton bağlanma enerjisine sahip geniş bant aralıklı yarı iletkendir (3.37 Ev) ve oda sıcaklığında lazer emisyonuna izin verir (Ferrere ve ark., 1997), (Zaban ve Gregg, 1997), (Shaheen ve ark., 2001), (Mbhele ve ark., 2003), (Karim ve ark., 2006) ve (Zhang ve Han, 2003).

ZnO nun sahip olduğu geniş bant aralığı, yüksek enerjili fotonları (UV ışığı) toplamak uygun bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Khanna ve ark., 2004). ZnO sahip olduğu özelliklerinden dolayı, fotovoltaik cihazlar, güneş pilleri, dönüştürücüler vb. gibi çeşitli optik ve elektronik uygulamalar için bir potansiyele sahip olduğu belirlendi. PANI polimer yüksek öneme sahip polimerlerden biridir (Ozgur ve ark., 2005), (Bae ve ark., 2003) ve (Van de pol, 1990). Yüksek iletkenlik, basit sentez prosedürü, yüksek çevresel kararlılık (Jin ve ark., 1988) ve (Spanhel ve Anderson, 1991) ve çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğini sağlayan, korozyona karşı koruma boya ve elektrostatik deşarj koruması özelliklerine sahiptir (Gustafsson ve ark., 1992), (Sailor ve ark., 1990) ve (Gangopadhyay ve De, 2000).



Şekil 1.5. Ark-deşarj sisteminin şematik görünüşü (Eskizeybek ve ark., 2012)

BÖLÜM 2
MATERYAL VE YÖNTEM

Nanokompozitleri sentezlemek için en uygun, basit ve düşük maliyetli yöntemlerden biri de ark deşarj yöntemidir. Nanokompozit sisteminin sentezi sırasındaki ark deşarjını, anot olarak çalışan Zn elektrot ile katot gibi davranan saf Ti elektrodu arasında kendini gösterecektir. Anot ve katot arasında üretilen ark deşarjı için elektrotlar, 5L izole Pyrex beher ile 4L deiyonize su kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki titanyum çubuk, deney esnasında arkı düzgün tutmak için 10 mm çap ve 20 mm uzunluk boyutlarında ve düz bir yüzeye sahip olmalıdır. (Avcı ve ark., 2013).

11 mm çapında, 62 mm uzunluğunda başka bir titanyum çubuğa delik açılmış ve 3 mm çaplı 3 adet yüksek saflıkta Zn çubuk titanyum çubuğuna yerleştirilmiştir. Bu kompozit çubuk ark sırasında anot elektrodu gibi davranmıştır. Ark deşarj elektrodlara dokunularak başlatılmıştır. Bir voltaj dengeleyecisi sabit bir gerilim elde etmek için gerilimi 20-30 V arasında tuttu. Deşarj işlemi anodun 36 mm uzunluğu tükenene kadar sürdürülmüştür. Elde edilen tozu, silikon levhalar üzerinde toplandı ve 80 ^{0}C de kurutuldu. Daha sonra vakum altında (0.7 mbar), 24 saat tutuldu (Avcı ve ark., 2013).

Karakterizasyon işlemi, X ışını difraktometresinde kaydedildi. Çalışma koşulları 40 eV, 30 Ma ve radyasyon (k=0.15418 nm) olarak seçildi. Görüntüler, geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) JEOL 2100 HRTM iletimiyle alındı. TEM 300 kV de çalıştı. UV-VİS ve elektron fotolüminesans spektrumları Ocean Optics HR4000 UV-VIS ve Hitachi FL-2710 kullanılarak araştırıldı (Avcı ve ark., 2013).

Metilen mavisinin fotokatalitik renk giderimi, UV ışınlaması altında gerçekleştirildi. Filtrelenmiş bir bölümde bulunan model GI5T8(Phılıps, HOLLANDA) UV ışın kaynağı (k=254 nm) ve UV-C boru lambası (15 W, uzunluk 41 cm çap 2.5 cm) kullanıldı. Metilen mavisi boyasının başlangıç konsantrasyonu (1.5 . 10^-5 M) olarak kullanıldı. Daha sonra 0.4 mg/mL katalizör ile karıştırıldı (Avcı ve ark., 2013).

Süspansiyon, 30 dakika karanlıkta karıştırıldı. Deneyin ilk aşamasında katalizör varlığında adsorbsiyon-desorbsiyon dengesi vardı. Bundan sonra süspansiyonlar karıştırılmadan ışınlandı. Fotokatalitik özellikteki metilen mavisi boya çözeltisinin renk giderilmesi oda sıcaklığında ışınlanma altında, katalizör olmadan ve verilen zaman aralığında karanlıkta gerçekleştirilmiştir (Avcı ve ark., 2013).

Boya bozunma verimi aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\text{Bozunma (\%)} = [\ (C_0 - C) / C_0\ ] \ .\ 100 \qquad (1.15)$$

Formüldeki C_0, ışınlanma öncesi boyanın başlangıç konsantrasyonudur ve C, ışınlanma süresinden sonraki belirli bir konsantrasyondur. (Arico ve ark., 2005).

2.1. Karakterizasyon Teknikleri

XRD analizi PanAnalytic Empryan X ray difraktometresi ile Cu Ka radyasyon (a=0.15418 nm) kullanarak gerçekleştirildi. Çalışma koşulları; 40 kV ve 30 mA, tarama aralığı 20-70 derece ve oran 2 min^{-1} olarak kullanıldı. TEM fotoğrafları JEOL 2100 kullanarak 300 kV de alındı. Optik absorbsiyon spektrumları kaydedildi. UV vis spektrometre (Ocean Optics HR4000) ve fotolüminesans (PL) spektrumları kayıt altına alındı. Perkin Almer LS55 spektrometre parametrelerinden biri olan eksitasyon dalga boyu 325 nm olarak kullanıldı. Ürettiğimiz DSSC nin akım voltaj (I-V) eğrilerini Keitley 4200 - SCS yarı iletken analizörü ile kaydettik. Işık kaynağı; AM 1.5 spektrumundaki verileri yakalamak için Oriel filtreli 100 $mWcm^2$ Xenon lamba (Oriel) kullanıldı. Dalga boyuna bağlı fotonun akım-kuantum verimliliği (IPCE), 75 W Xenon ark lambası kaynağı ile bir PTI Quanto Master florimetresi kullanılarak ölçüldü (Sönmezoğlu ve ark., 2013).

Her numune için boya konsantrasyonlarını analiz edildi. UV vis spektroskopisi metodu ile boyaların soğurulması karakteristik dalga boyunda ölçüldü. Boyaların konsantrasyonları kalibrasyon eğrileri ile hesaplandı. Boyaların renk giderme verimlilikleri aşağıdaki eşitlik ile belirlenir (Eskizeybek ve ark., 2012).

$$\text{Bozunma (\%)} = [\ (C_0 - C) / C_0\ ] \ .\ 100 \qquad (1.15)$$

Burada C_0, ışınlanma öncesi boyanın başlangıç konsantrasyonudur ve C, ışınlanma süresinden sonra belirli bir konsantrasyondur (Eskizeybek ve ark., 2012).

2.2. ZnO Nanoparçacıklarının Sentezi

ZnO nanopartiküllerini sentezlemek için literatürde daha önce yapılmış olan yöntem (Eskizeybek ve ark., 2012) detayları kullanıldı. Deiyonize su içerisinde ark deşarj sistemi kullanıldı. Ark deşarj sistemini genellikle benzer çalışmalarda olduğu gibi iki Zn

elektrodun anot ve katot olarak konumlandırılması ile oluşturulur (Eskizeybek ve ark., 2012).

Deiyonize suda, ark deşarj anottan, katot'a geçer ve elektrotlar arasındaki boşluk sabit ark deşarjını sağlamak için elle yaklaşık 1 mm ye sabitlenir. Elektrotlar arasındaki deşarj voltajı ölçülür ve gerekli-yeterli değerin sabit kalması için boşluk kontrol edilerek ayarlanır (Eskizeybek ve ark., 2012).

Uygulanan ark akımı; daha önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere birkaç denemeden sonra optimum olarak yaklaşık 50 A e sabitlenmiştir. Ark akımı, bir doğru akım (DC) güç kaynağı ile sağlanır. Ark deşarjı sırasında elektrotlar arasındaki sıcaklık anlık olarak 4500 ^{0}K dan daha fazla seviyelere çıkabilmektedir (Eskizeybek ve ark., 2012).

Gerekli prosedür süreçlerinden sonra yapılan karakterizasyonlar göstermiştir ki nano boyutta parçacıklar üretilebilmektedir. Ark deşarj işlemi yaklaşık 3 dakika sürdürülmektedir (Eskizeybek ve ark., 2012). Ortaya çıkan parçacıklar oda sıcaklığında tutuldu ve reaksiyon kabının tabanına çökelme işlemi 24 saatte tamamlanır. Sentezlenen partiküller 500 ml lik bir behere dökülerek dikkatli bir şekilde toplandı. Toplanan partiküllerdeki iyonları temizlemek için deiyonize su ve saf etanol ile yıkanır (Eskizeybek ve ark., 2012).

BÖLÜM 3
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

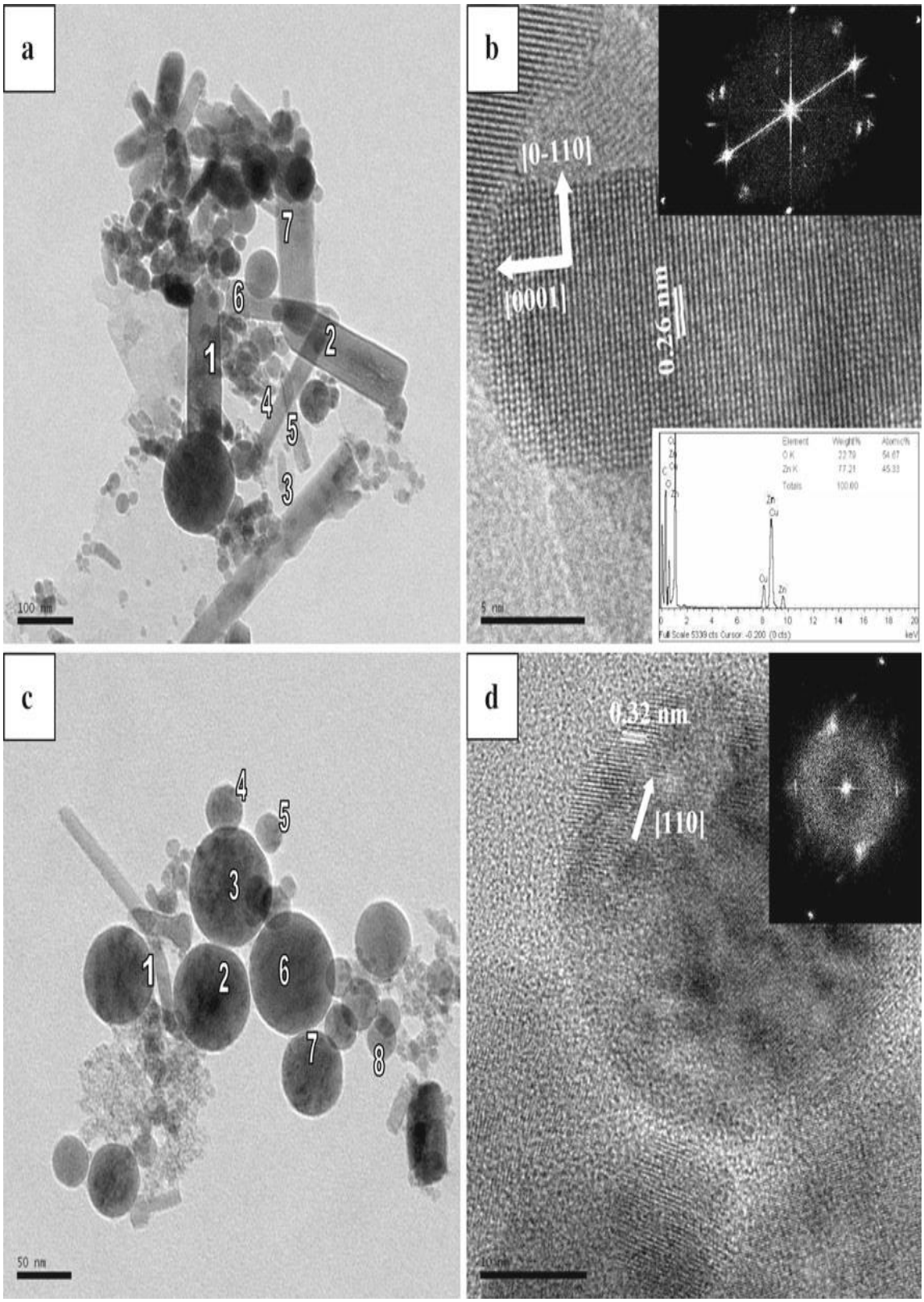
Şekil 3.1'deki TEM görüntüsü ile nanokompozit sistemin içeriği görülebildiği ve İki yapının homojen dağılımı görselleştirildiği çalışmalar mevcuttur. (Avcı ve ark., 2013).

ZnO'nun altıgen wurtzit yapısının ve TiO_2'nin rutil yapısının birlikte varlığını gösteren nanokompozit yapının XRD paterni gösterilmiştir (Huang ve Pan, 2007). ZnO-TiO_2 nin absorbsiyon spektrumunu gösterilmektedir. 350 ile 900 nm dalga boyundaki nanokompozitleri belirlenmiştir(Huang ve Pan, 2007). Soğurma spekturumu iki geniş eksitonik soğurma sergilemektedir. 360 ile 408 nm merkezli bantlar yer almaktadır. (Huang ve Pan, 2007).

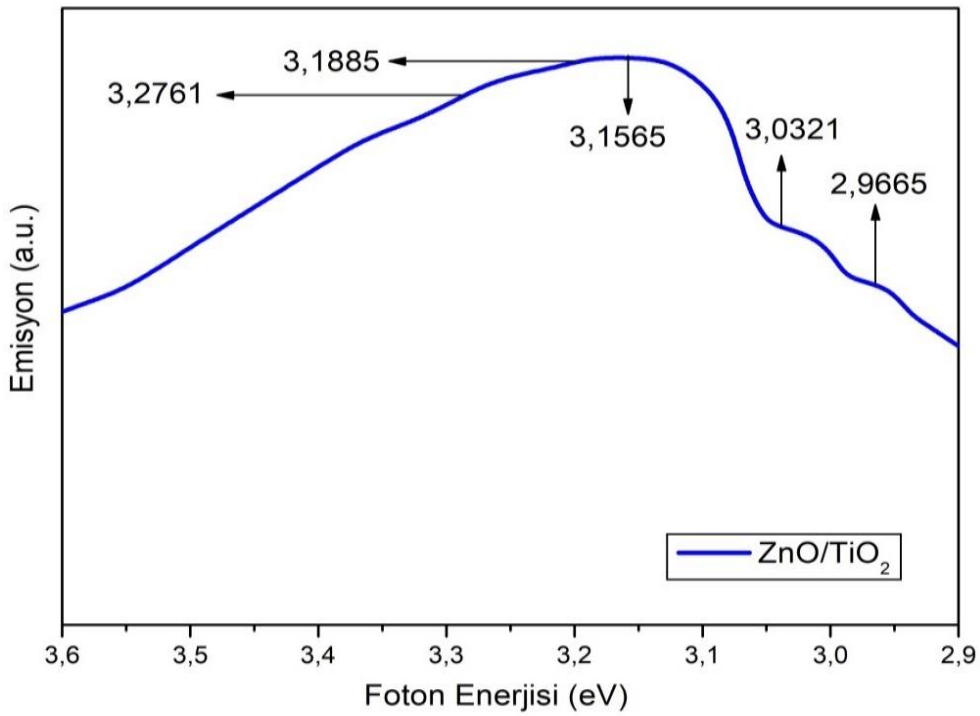
XRD paterninde ZnO nanoparçacıklarının tercihli yönlenme tepelerinin varlığı nedeniyle, nanokor morfolojisi a-TiO_2 fazına atfedilir. Bu gözlemi kanıtlamak için, yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüleri alındı ve kafes parametreleri XRD analizi ile karşılaştırıldı. ZnO nanoparçacıklarının, farklı alan nanorod morfolojisi şekil 3.1 da görüldüğü gibidir, 70 nm ye kadar çaplara ve 500 nm ye kadar uzunluklara sahiptir(Avcı ve ark., 2013). Ek olarak önceki yapılan çalışmalarda nanorodların uçlarının eliptik şekilde olduğu ve bu gözlemin, (101) düzlemindeki XRD pikinin yoğunluğunu açıkladığı rapor edilmiştir. (Avcı ve ark., 2013).

Şekil 3.2, tek bir ZnO nanorodundan alınan, iyi bir tek kristal yapıyı gösteren bir HRTEM görüntüsüdür. ZnO nanorodu a=0.324 nm dir. ZnO nanorodunun Würzit yapıya sahip olduğunu teyit edildiği raporlanmıştır. (002) düzlemi, d aralık değerine yakındır. Bu elde edilen nanorodların iyi kristallik özelliklerine sahip olduğu literatürde mevcuttur.(Liu, 2005). Önceki çalışmalarda ZnO nanorodlarının kimyasal bileşimi; elektron difraksiyon spektroskopisi (EDS) ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. (Avcı ve ark., 2013).

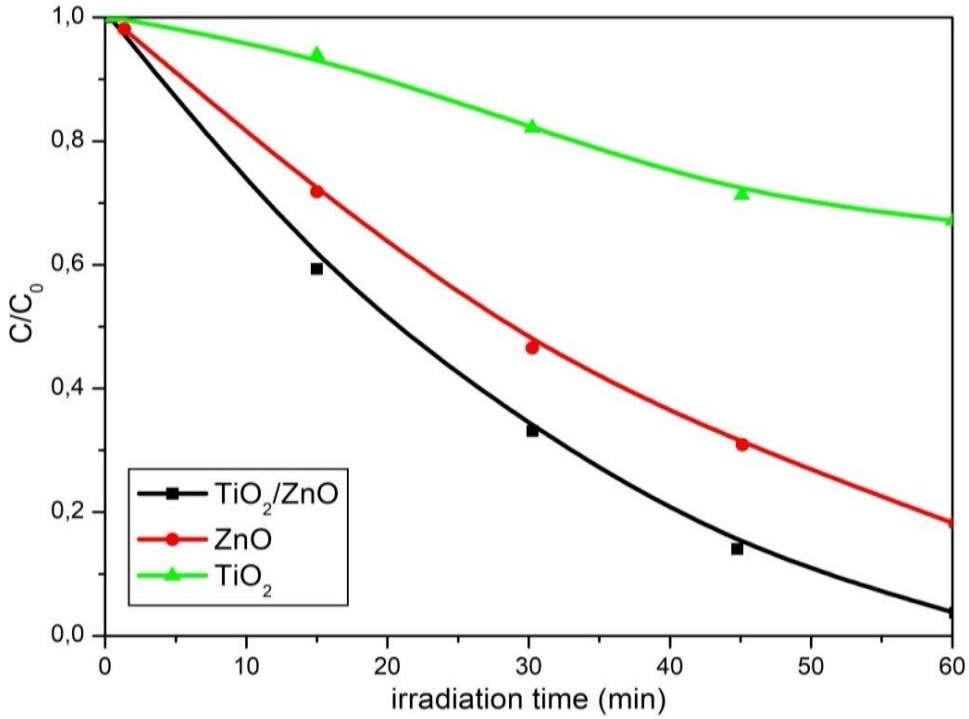
EDS spekturumu sadece Cu, Zn ve O elementlerinden oluşmaktadır(Sano, 2004). Nanorodların 1:1 oranında Zn ve O dan oluştuğu gösterildi ve a-TiO_2 nanosferleri küresel şekilli yapıya sahiptir ve nanosferlerin çapları 5 ile 70 nm arasında değişir. Şekil 3.2'de [110] doğrultusunda 0.32 nm olarak ölçülmüştür (Sano, 2004). SAED paterni (şeklin sağ üst köşesi), tek bir kristalin niteliğini görüntüler ve saf rutil TiO_2 fazına endekslenebilir (Sano, 2004).



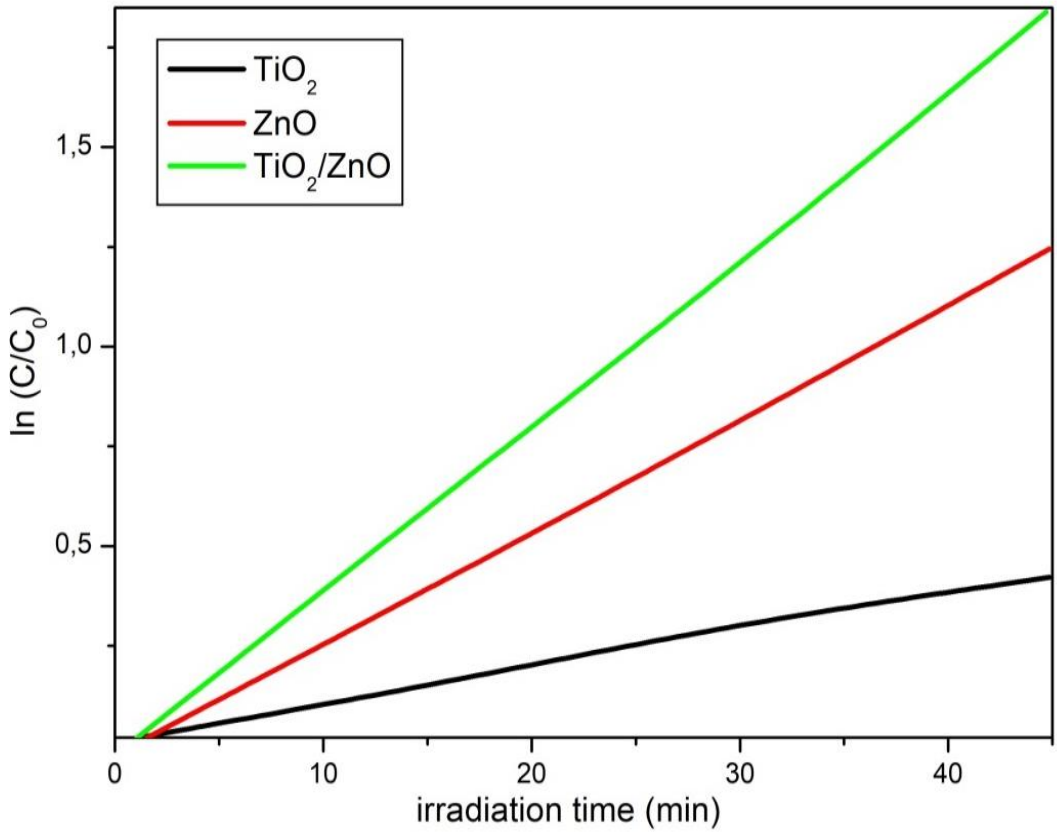
Şekil 3.1. Nanosferle çevrili ZnO nanoçubukların tipik TEM görüntüsüdür, numaralarla gösterilen ZnO nanoçubukların ölçtüğümüz genişlikleri sırasıyla 62, 66, 47, 29, 21, 31,70 nm'dir (Avcı ve ark., 2013)



Şekil 3.2. ZnO-TiO_2 nanokompozitinin fotolüminasans spekturumu



Şekil 3.3. UV ışığı ışınlaması altındaki zaman aralıklarına göre ZnO, TiO_2 ve ZnO-TiO_2 nanokompoziti üzerindeki MB'nin ayrışma karşılaştırması (katalizör konsantrasyonu: 0.42 mg / ml, başlangıç boya konsantrasyonu: 1.53 x 10^{-5} M) (Avcı ve ark., 2013)



Şekil 3.4. UV ışınlaması altındaki ZnO, TiO_2 ve ZnO-TiO_2 nanokompozit fotokatalizörlerinin görünür hız sabitlerinin karşılaştırılması (katalizör konsantrasyonu: 0.42 mg / ml, başlangıç konsantrasyonu: 1.53 x 10^{-5} M) (Avcı ve ark., 2013)

ZnO-TiO_2 nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi, UV ışınlaması sırasında sulu metilen mavisi boyanın sıvı fazlı renk giderimi ile değerlendirildi. Katalizör ve ışık kaynağı olmadan yapılan deneyler, düşük seviyede fotokatalitik aktivite göstermektedir. Bozunma reaksiyonlarının tespit edilmesi fotokatalitik bir sürece dayanmaktadır. UV ışınlaması altındaki metilen mavisi boyanın konsantrasyonun azalması gerçekleşmiştir. 60 dakika sonra, ZnO-TiO_2 nanokompozit katalizör, ZnO ve TiO_2 nanoparçacıklarının bazı kısımlarına fevkalede üstün fotokatalitik etkinlik sergilediği bulunmuştur (Carina Chun Pei, 2013), (Karunakaran, 2011), (Xiao, 2012) ve (Zheng, 2009).

Genel olarak, yarı iletken oksit üzerinde organik kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunduğu belirlenmiştir. Bu durum basitleştirilmiş Longmuir-Hindswood modelini örnek alan birinci dereceden reaksiyona atfedilmiştir.

In(Co/Ct)=Kapp.t dir. (1.16)

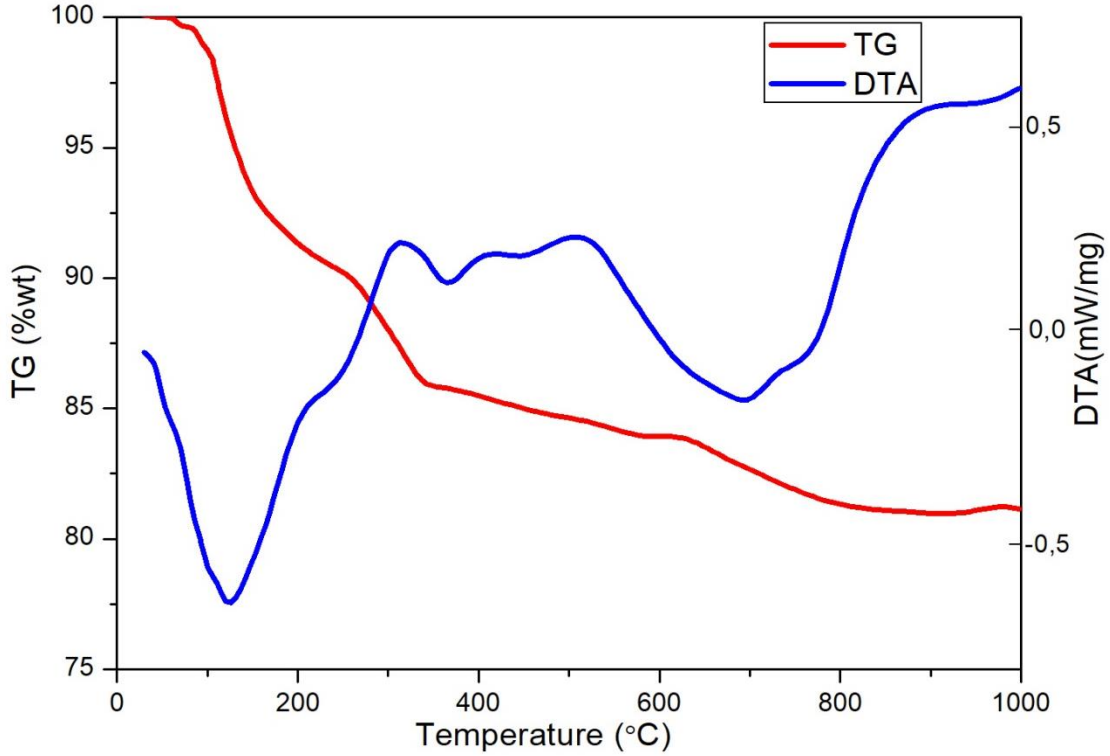
Burada; Kapp belirgin hız sabiti, Co karanlık absorbsiyondan sonra 30 dakika süreyle boyaların konsantrasyonu ve t zamandır. ZnO-TiO_2 nanokompozit katalizörün fotokatalitik performansının, ZnO dan daha iyi olduğu bulunmuştur.

ZnO-TiO_2 nanokompozit ve saf ZnO, saf TiO_2 nanopatikülleri için hesaplanan Kapp değerleri sırasıyla 0,043, 0,030, 0,011 olarak bulunmuştur ZnO-TiO_2 nanokompozit bireysel fazlara göre daha iyi fotokatalitik etkinlik göstermiştir (Karunakaran, 2011), (Xiao, 2012) ve (Zheng, 2009), (Carina Chun Pei, 2013).

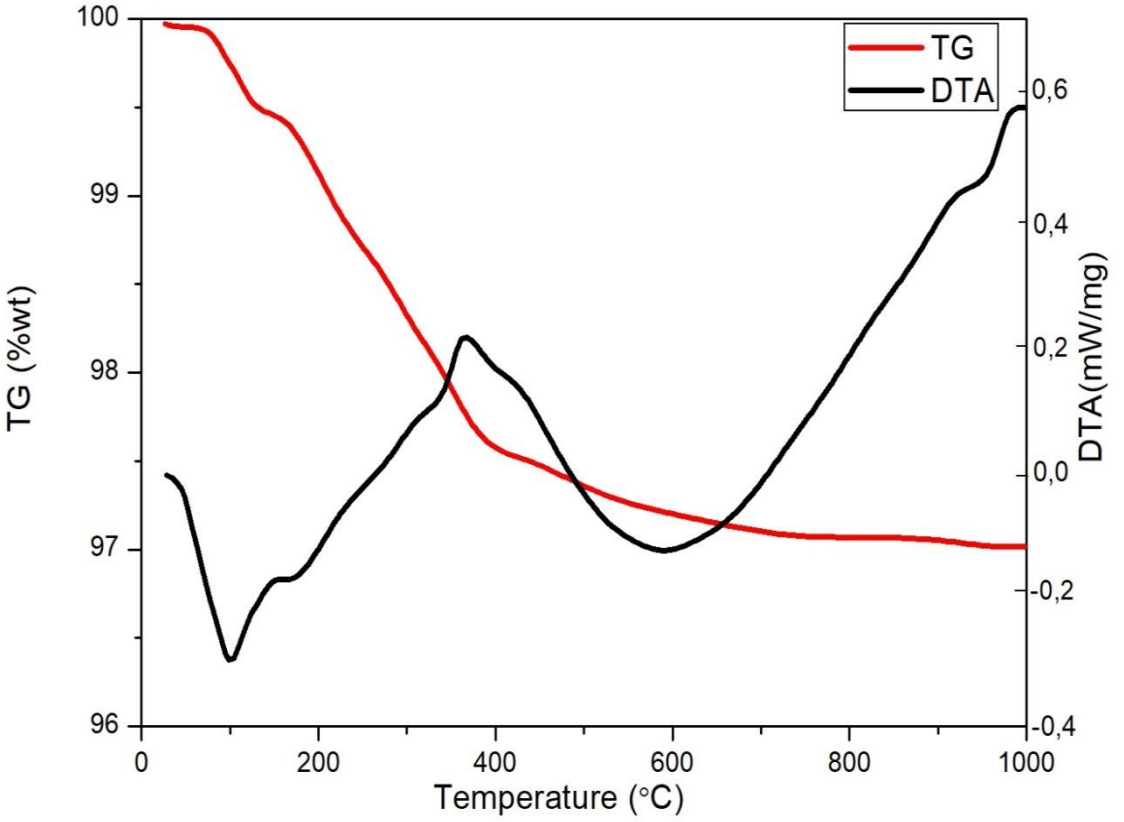
Özetle; Altıgen würzit ZnO-a-TiO_2 nanokompozitinin, deiyonize suda ark deşarj yöntemi kullanılarak kolay ve ucuz üretimi gösterilmiştir. Altıgen würzit ZnO nun ve tetragonal TiO_2 nin oluşturduğu nanokompozit sistemdeki rutil yapıya sahip TiO_2 fazları, XRD ve EDS cihazları ile değerlendirilmiştir. UV görünür analiz ve absorbsiyon eğrisi, ZnO-TiO_2 nanopartiküllerinin iki tane birbirinden farklı genişlikte bant içerdiğini ortaya koymuştur. ZnO/a-TiO_2 nanokompozit, mor ötesi ışık ışınlaması altında metilen mavisi boyanın renginin giderilmesi için üstün fotokatalitik performans sergilemektedir. Elektron çifti kombinasyonun azalması nedeniyle nano boyutlu ZnO, TiO_2 fazları ile altıgen würzit ZnO, rutil TiO_2 fazları arasında sinerjik etkiler ortaya çıkmaktadır (Avcı ve ark., 2013).

3.1. Termal Analizler

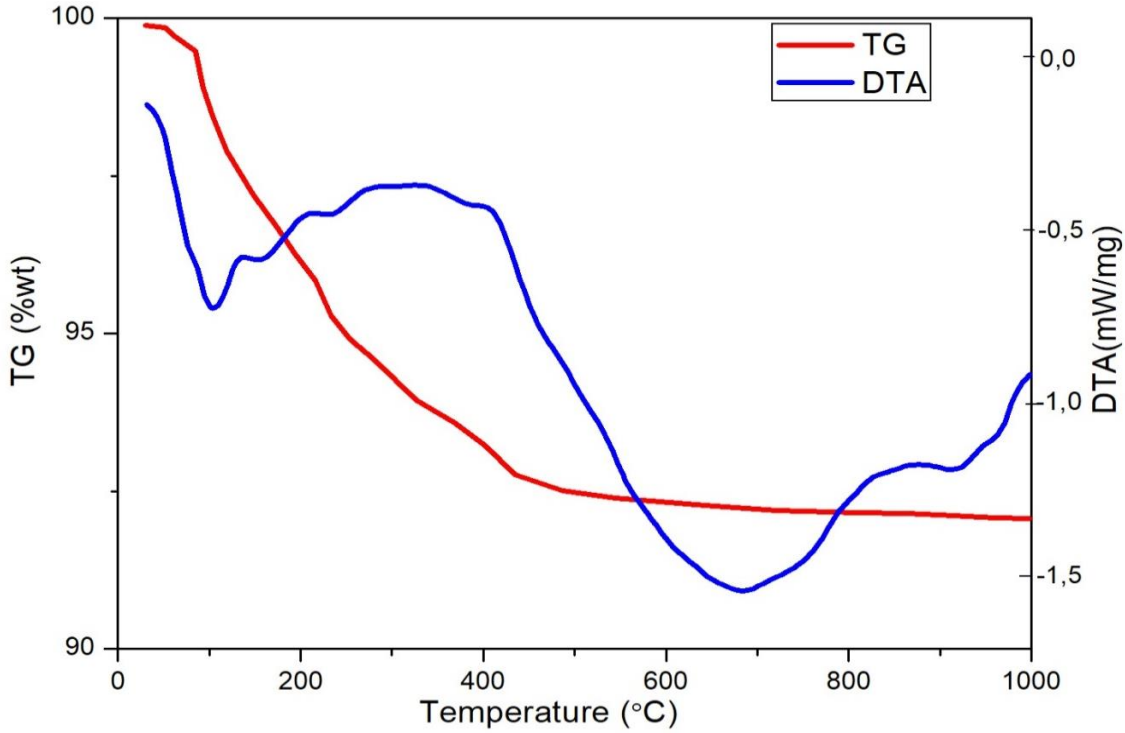
ZnO, TiO_2 ve ZnO/TiO_2 nanokompozitine ait TG-DTA grafikleri incelendiğinde; ZnO ya ait termal grafikte 3 aşamalı bir kütle kaybı görülmektedir. Bu piklerden 98.1 ve 161.8 deki kütle kayıpları su ve muhtemel solvent buharlaşmasını gösteriyor olabilir. 350 ve 400 arasındaki ekzotermik pik numunedeki organik bileşen bozulmasına aittir. Son olarak 587.6 deki endotermik pik ise ZnO kristalinize oluşuna işaret etmektedir. Görüldüğü üzere ZnO daki toplam kütle kaybı yaklaşık olarak 3.03%. olarak verilebilir. Benzer şekilde TiO_2 i de 3 aşamalı bir kütle kaybı grafiği ile karakterize edilebilir: 120 endotermik pik, , 360.4 eksotermik pik ve 690.4 deki endotermik pik ile kütle kayıpları tarif edilebilir. Birinci pikteki kayıp su ve solvent esaslı olabilir, ikincisi organik bileşiklerin oksidasyonuna ve sonuncusu TiO_2 nin kristalinize oluşuna işaret eder. TiO_2 nin toplam kütle kayıbı yaklaşık olarak %19 civarındadır. ZnO/TiO_2 nanokompozitide yine 3 aşamalı bir kütle kayıbı göstermektedir, 100.5 derecedeki endotermik pik muhtemel su kaybına karşılık gelen kütle azalmasıdır. 225.6 deki eksotermik pik organik bileşen parçalanmaları kaynaklı olabilir. Son olarak 678.9 deki endotermik pik ZnO ve TiO_2 nin kristalize olmasına işaret eder. Toplam kütle kaybı ise ZnO/TiO_2 de yaklaşık %8 civarındadır.



Şekil 3.5. ZnO'nun TG-DTA grafiği



Şekil 3.6. TiO_2'nin TG-DTA grafiği

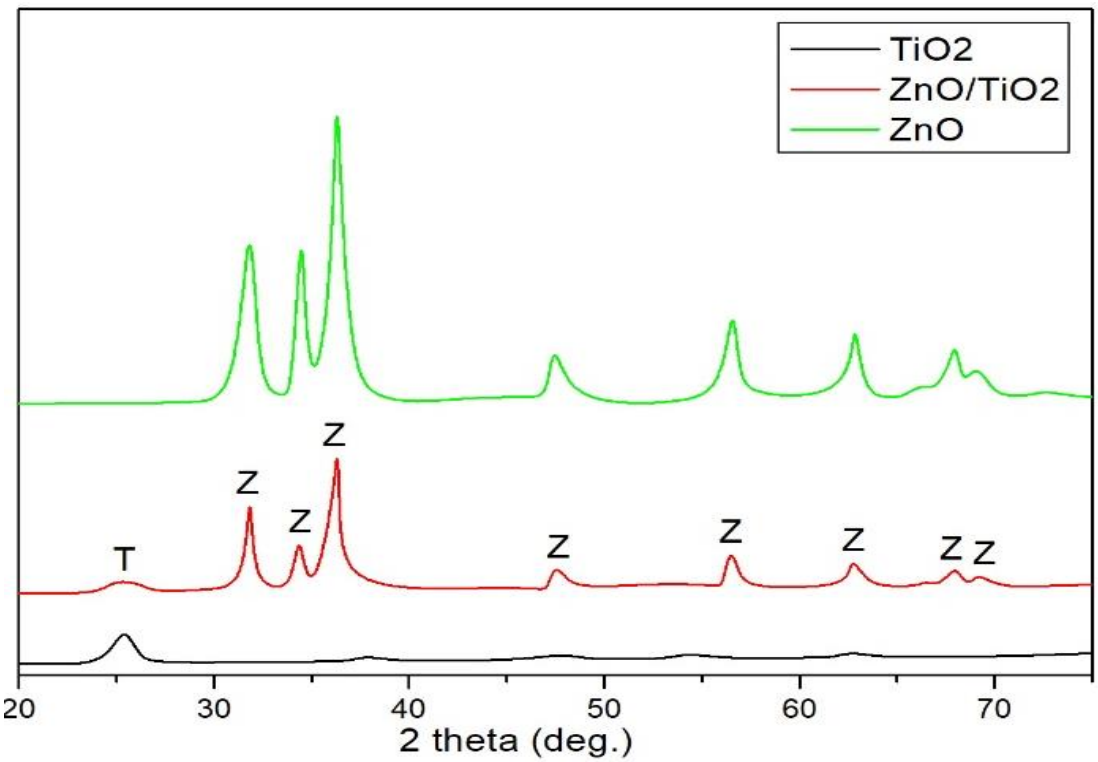


Şekil 3.7. ZnO/TiO_2 nanokompozitinin TG-DTA grafiği

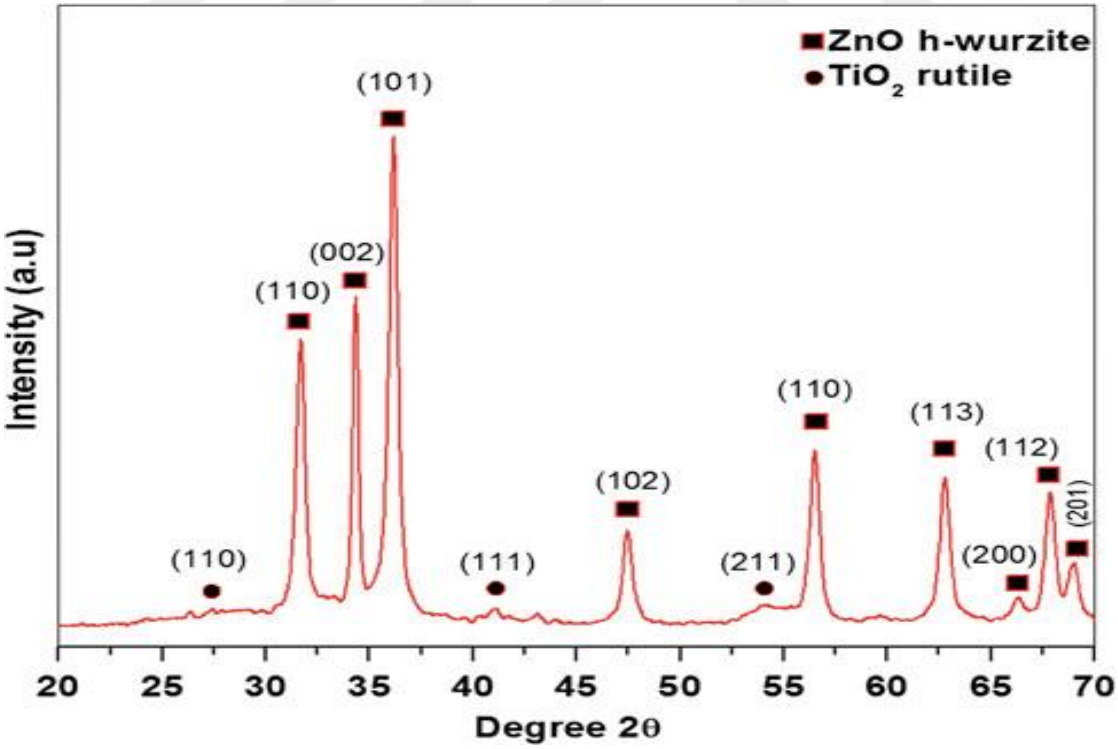
3.2. XRD Çalışmaları

XRD desenindeki 2θ= 31.50, 34.16, 36.67, 47.48, 56.52, 62.79, 66.34, 67.88, 69.04, 72.51 ve 76.89 pikleri ZnO nun altıgen wurtzid haline işaret eder. (JCPDS card No. 36-1451). Bununla birlikte 2θ= 25.24, 37.82, 47.91, 53.92, 62.78, 68.87 ve 75.17 açıları da TiO_2 in anataz fazına aittir. (JCPDS card No. 21-1272). Yapılan çalışmalar litaretür ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Sentezlenen parçacıkların kristal yapıları; XRD analizi kullanılarak ve önceki çalışmalara uygun şekilde olduğu görülmüştür, Şekilden anlaşıldığı gibi üretilen ZnO/TiO_2 nanokompozitlerinin tüm kırınım tepeleri altıgen würzit ZnO fazına (JPDS No. 30-1451) ve tetragonal TiO_2 fazına (JPDS No. 88-1175) karşılık gelen zirvelere endekslenebilir,. ZnO nanoparçacıklarının (101) düzleminde daha yoğun tercihli yönelmeyi sergilediğini, XRD paterninden görüldü. (101) düzlemindeki pikin şiddeti, (002) düzlemindeki pikin şiddetinden daha yüksektir.

TiO_2 zirvelerinin genişliği ve zayıflığı, küçük tanecik boyutları ve sentezlenen TiO_2 nanoyapılarının düşük kristalliği ile açıklanabilir (Avcı ve ark., 2013). Bunun bir örneği aşağıda Avcı ve ark. tarafından yapılan çalışmanın xrd grafiğinde görülmektedir.



Şekil 3.8. TiO_2, ZnO, ve ZnO/TiO_2 nanokompozitinin XRD paterni



Şekil 3.9. ZnO'nun altıgen wurtzit yapısının ve TiO_2'nin rutil yapısının birlikte varlığını gösteren nanokompozit yapının XRD paterni (Avcı ve ark., 2013)

3.3. Kristal Büyüklükleri

Kristalize büyüklükleri Debye- Scherrer denklemi ile hesaplanır;

$$t = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (1.17)$$

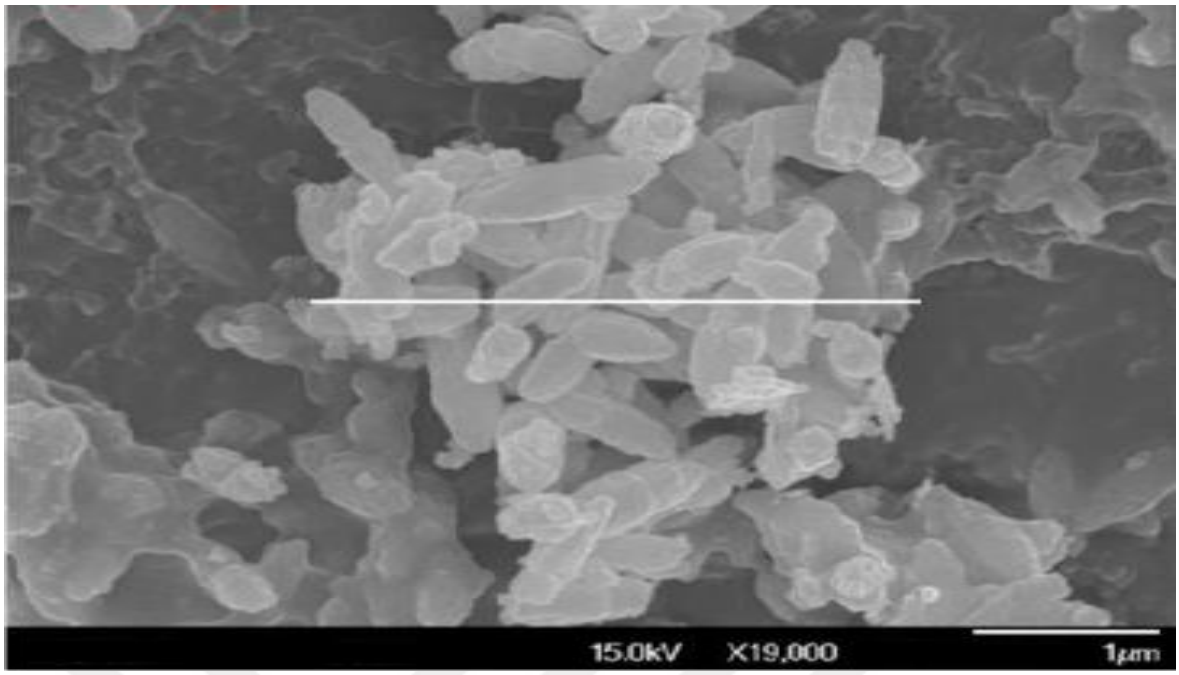
Formüldeki; t, k, λ, β ve θ sırası ile kristalite büyüklüğü (nm), Scherrer sabiti =0.94, CuKα ışımasının dalga boyu (1.54059Å), yarı maksimum genişliği (FWHM) ve Bragg kırılma açısıdır. Aşağıda tabloda yapılan xrd çalışmaları sonucu elde edilen dataların Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandığı kristal boyutları verilmektedir. Bu sonuçların da diğer karakterizasyon sonuçları ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.1. TiO2, ZnO ve ZnO/TiO2 Nanokompozitinin kristal büyüklükleri

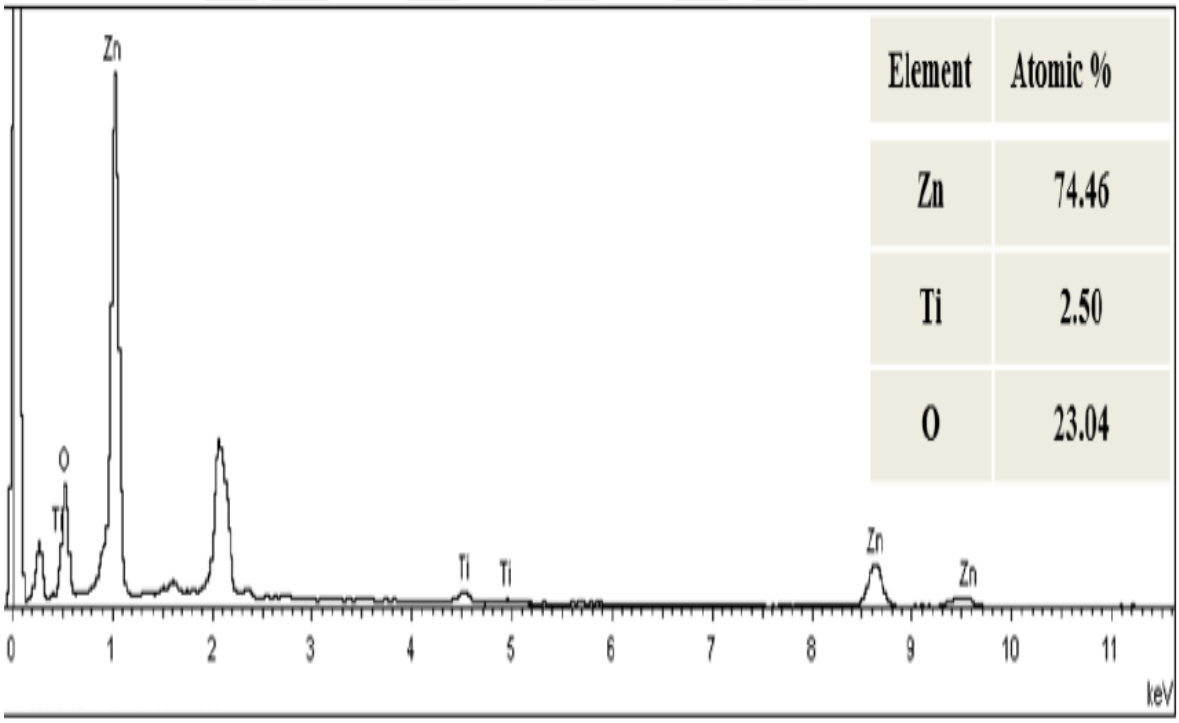
Örnek	Yarı Maksimum Genişliği FWHM	Kristalite Büyüklüğü (nm)
ZnO	0,3250	24,3
TiO_2	0,7311	10,4
TiO_2/ZnO	0,2695	29,3

3.4. SEM Analizi

ZnO/TiO_2 nanokompozitinin SEM görüntüsü şekil 3.11'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere nanokompozitin küresel TiO_2 ile ZnO'nun çubuk benzeri parçacıklar oluştuğunu göstermektedir. TiO_2 partikülleri, çubuk benzeri ZnO yüzeyine birleşmiştir yaklaşımı yanlış olmayacaktır. ZnO / TiO_2 nanokompozitine ait mikroyapı bileşimi ve elemental oluşumu "Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX)" ile şekil 3.12'de verilmektedir. EDX mikroanaliz sonuçları, ZnO / TiO_2 nanokompozitinde yalnızca Zn, O ve Ti bulunduğunu göstermiştir. EDX analizine göre yüzde olarak ZnO / TiO_2 nanokompozitinde içerik Zn (74.46), O (23.04) ve Ti (2.50) şeklindedir.



Şekil 3.10. ZnO/TiO_2 nanokompozitine ait SEM görüntüsü

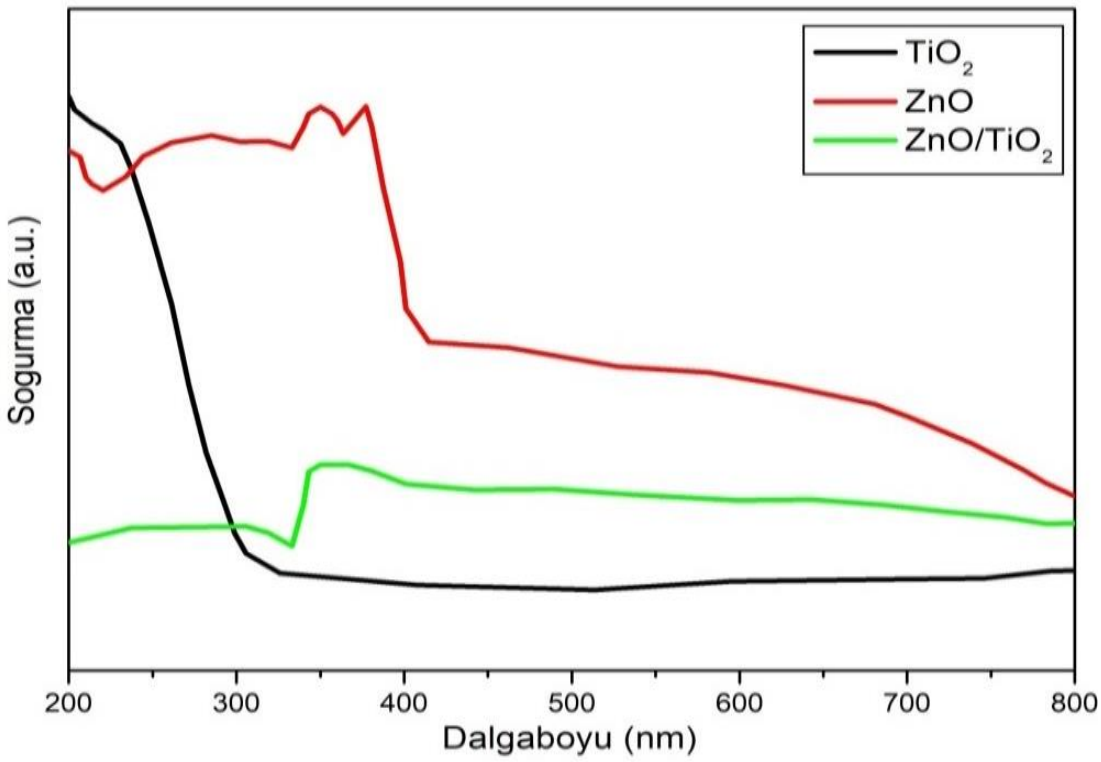


Element	Atomic %
Zn	74.46
Ti	2.50
O	23.04

Şekil 3.11. ZnO/TiO_2 nanokompozitine ait EDX görüntüsü

3.5. Optik Özellik Çalışmaları

Şekil 3.13'de saf ZnO, TiO_2, ve ZnO/TiO_2 nanokompozitinin UV-vis soğurma spektrumu görülmektedir. ZnO/TiO_2 nanokompoziti 300-350 nm aralığında güçlü bir soğurma göstermektedir. Bununla birlikte, ZnO 'in bant aralığı soğurmasına denk gelecek şekilde 370 ve 390 nm arasında güçlü soğurma piki göstermektedir. TiO_2 ise 240 ve 260 nm arasında güçlü bir soğurma piki göstermiştir ve Yaklaşık 350 nm'de büyük geniş dip 3.2 eV foton enerjisine atfedilmiştir. Saf ZnO ve TiO_2 ile karşılaştırıldığında, ZnO/TiO_2 nanokompozitinin optik soğurmasında bir artış olduğu göze çarpmaktadır; optik soğurma yaklaşık 400 nm'den daha büyük dalga boylarına kadar uzatılmıştır.



Şekil 3.12. ZnO, TiO_2 ve ZnO/TiO_2 nanokompozitinin Uv-Vis soğurma spektrumu

3.6. Tartışma

Bu çalışmada, ZnO / TiO_2 nanokompozitinin sentezi ve karakterizasyonu; katkısız ZnO ve TiO_2 özelliklerinin ZnO / TiO_2 nanokompoziti ile karşılaştırılması da incelenmiştir. Hem TiO_2 Anataz, hem de ZnO wurtzite fazlarında herhangi bir safsızlık bileşiği olmadığı XRD deseninde gösterildiği gibi açıktır. XRD dataları kullanılarak Debye-Scherrer Denkleminden kristal boyutları hesaplanmıştır, ZnO için 24,3 nm, TiO_2 için 10,4 nm ve ZnO/TiO_2 nanokompoziti için 29,3 nm olarak hesaplanmıştır. SEM

sonuçları, küresel Ti02 parçaçıkları ve çubuk benzeri ZnO parçacıklarının yeniden oluştuğunu gösterdi. SEM sonuçları, küresel $Ti0_2$ partiküllerinin kafes içine gömülmüş olduğunu ve ayrıca çubuk benzeri bir ZnO yüzeye eklendiğini göstermektedir. Ayrıca nanokompozitin de Zn, Ti ve O elemanlarından oluştuğu da açıkca görülmektedir. ZnO/TiO_2 nanokompoziti 300-350 nm aralığında güçlü bir soğurma gösterdiği ve Bununla birlikte, ZnO 'in bant aralığı soğurmasına denk gelecek şekilde 370 ve 390 nm arasında güçlü soğurma pikine sahip olduğu hesaplanmıştır. TiO_2 ise 240 ve 260 nm arasında güçlü bir soğurma piki göstermiştir ve Yaklaşık 350 nm'de büyük geniş dip 3.2 eV foton enerjisine atfedilmiştir. Saf ZnO ve TiO_2 ile karşılaştırıldığında, ZnO/TiO_2 nanokompozitinin optik soğurmasında bir artış olduğu göze çarpmaktadır; optik soğurma yaklaşık 400 nm'den daha büyük dalga boylarına kadar uzatılmıştır. Nanoçubuklar ve nanokürelerinden oluşan bir nanokompozit formasyonu açıkca gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Adams V., Marley J., 2007. Br. Dent. J. 203: 585‑591.

Akin S., Sonmezoglu S., 2012. Mater. Technol. 27: 342‑349.

Ameen S., Akhtar M.S., Ansari S.G., Yang O., Shin H, 2009. Superlattices Microstruct. 46: 872‑880.

Ameen S., Akhtar M.S., Kim Y.S., Yang O., Shin H., 2011. Colloid Polym. Sci. 289: 415‑421.

Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Van Schalkwijk W., 2005. Nat. Mater. 4: 366‑377.

Ashkarran A.A., 2009. A.I. Zad, S.M. Mahdavi, M.M. Ahadian, Mater. Chem. Phys. 118: 6‑8.

Ashkarran A.A., 2010. A.I. Zad, S.M. Mahdavi, M.M. Ahadian, Appl. Phys. A-Mater. 100: 1097‑1102.

Avcı A., Eskizeybek V., Gülce H., Haspulat B., Şahin Ö.S., 2013. ZnO-TiO_2 Nanocomposites Formed Under Submerced DC Arc Discharge: Preparation, Characterization and Photoctalytic Properties.

Azad A.M., 1994. High-Temperature İmmittance Response in Anatase-Based Sensor Materials. J. Am. Ceram. Soc. 77(12): 3145–3152.

Bae H.S., 2003. Photo Detecting Properties of ZnO-Based Thin-Film Transistors. Appl. Phys. Lett. 83(25): 5313–5315.

Bagnall D.M., Boreland. M.,2008. Energy Policy 36: 4390‑4396.

Beek W.J.E., Wienk M.M., Janssen R.A.J., 2006. Adv. Funct. Mater. 16: 1112‑1116.

Brehm J.U., Winterer M., Hahn H., 2006. Synthesis and Local Structure of Doped Nanocrystalline Zinc Oxides. J. Appl. Phys. 100(6): 064311.

Choi Y.C., Morkoc H., 2000. J. Appl. Phys. 98: 041301/1-041301/100.

Comparelli R., 2004. Photocatalytic Degradation of Methyl-Red by İmmobilised Nanoparticles of TiO_2 and ZnO. Water Sci. Technol. 49(4): 183–188.

Demerchant J., Cocivera M., 1995. Preparation and Doping of Zincoxide Using Spray-Pyrolysis. Chem. Mater. 7(9): 1742–1749.

Eskizeybek V., Demir O., Avci A., Chhowalla M., 2011. Synthesis and Characterization of Cadmium Hydroxide Nanowires by Arc Discharge Method in De-İonized Water. J. Nanopart. Res. 13(10): 4673–4680.

Eskizeybek V., Avci A., Chhowalla M., 2011. Structural and Optical Properties of CdO Nanowires Synthesized from Cd(OH)(2) Precursors by Calcination. Cryst. Res. Tech. 46(10): 1093–1100.

Eskizeybek V., Karabulut E.S., Avci A., 2011. Synthesis of Carbon Nanostructures and CaCO3 Nanoparticles by Arc Discharge in Mineral Water. J. Nano Res. 15: 57–67.

Eskizeybek V., Sarı F., Gülce H., Gülce A., Avcı A., 2012. Preparation of the New Polyaniline/ZnO Nanocomposite and its Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue and Malachite Green Dyes Under UV and Natural Sun Lights İrraditions. App. Cat. B Env. 119–120:197–206

Ferrere S., Zaban A., Gregg B.A., 1997. J. Phys. Chem. B 101: 4490‑4493.

Gratzel M., 2001. Nature 414: 338‑344.

Gratzel M., Photoch J., 2003. Photobio. C 4: 145‑153.

Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N, Heeger A, 1992. Nature 357: 477‑479.

Hellen N., 2017. A Study on the Properties of ZnO/TiO2 Nanocomposite Prepared via the Sol-gel Technique. MSc Dissertation (Yüksek Lisans Tezi). Kangwon National University, Korea.

Hongsith N., Choopun S., 2010. Chiang Mai J. Sci. 37: 48‑54.

Huang X.P., Pan C.X., 2007. Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Rutile TiO_2 Nanorods Via a One-Step Solution Route. J. Cryst. Growth 306(1): 117–122.

Kansal S.K., Singh M., Sud D., 2007. Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts. J. Hazard. Mater. 141(3): 581–590.

Karunakaran C., 2011. Preparation and Characterization of ZnO–TiO_2 Nanocomposite for Photocatalytic Disinfection of Bacteria and Detoxification of Cyanide Under Visible Light. Mater. Res. Bull. 46(10): 1586–1592.

Khanna P.K., Lonker S., Subbarao V.S., Jun K.W., 2004. Mater. Chem. Phys. 87: 49‑52.

Lin C.Y., Lai Y.H., Chen H.W., Chen J.G., Kung C.W, Vittal R., Ho K.C., 2011. Energy.

Linz A.J., Greenham R.K., Fallon L.F., 2006. J. Occup. Environ. Med. 48: 523‑530.

Lizama C., 2002. Optimized Photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO_2 and ZnO Suspensions. Catal. Today 76(2–4): 235–246.

Mahpeykar S.M., Koohsorkhi J., Ghafoori-Fard H., 2012. Nanotechnology 23.

Mandic Z., Duic L., 1996. J. Electroanal. Chem. 403: 133‑141.

Maruyama T., Shionoya J., 1992. Zinc-Oxide Thin-Films Prepared by Chemical Vapor-Deposition from Zinc Acetate. J. Mater. Sci. Lett. 11(3): 170–172.

Nelson J., Chandler R.E., 2004. Coord. Chem. Rev. 248: 1181‑1194.

Ohno T., 2003. Synergism Between Rutile and Anatase TiO_2 particles in Photocatalytic Oxidation of Naphthalene. Appl. Catal A-General 244(2): 383–391.

Ozgur U., 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. J. Appl. Phys. 98(4): 041301.

Ray S.S., Biswas M., 2000. Synth. Met. 108: 231‑236.

Sakthivel S., 2011. Solar Photocatalytic Degradation of Azo dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO_2. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77(1): 65–82.

Sarmah S., Kumar A., 2011. Indian J. Phys. 85: 713‑726.

Schoenhalz A.L., Arantes J.T., Fazzio A., Dalpian G.M., 2010. J. Phys. Chem. C 114: 18293‑18297.

Shaolin M., Jinqing K., 2002. Synth. Met. 132: 29‑33.

Singh D.P., 2010. Sci. Adv. Mater. 2: 245‑272.

Steglich M., Bingel A., Jia G., Falk F.,2012. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 103: 62‑68.

Tornow J., Schwarzburg K., 2007. J. Phys. Chem. C 111: 8692‑8698.

Uzun Ş., 2012. Sol-Gel Yöntemiyle Büyütülen İndiyum Katkılı Çinko-Oksit Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Türkiye.

Wang H., 2004. Large-Scale Synthesis of Single-Walled Carbon Nanohorns by Submerged arc. Nanotechnology 15(5): 546–550.

Xi Y., Wu W.Z., Fang H., Hu C.G., 2012. J. Alloys Comp. 529: 163‑168.

Yazawa M., Koguchi M., Muto A., Ozawa M., Hiruma K., 1992. Appl. Phys. Lett. 61: 2051‑2053.

Zheng L.R., 2009. Network Structured SnO2/ZnO Heterojunction Nanocatalyst with High Photocatalytic Activity. Inorg. Chem. 48(5): 1819–1825.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Doğuş KARACABAĞ

Doğum Yeri : BİGA/ÇANAKKALE

Doğum Tarihi : 26.04.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

b) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi : dkaracabag@gmail.com