



Atıf için / For Citation: B. Esencan Türkaslan, M. Aktaş, S. Akar, "Fonksiyonlaştırılmış Titanyum Dioksit Nanotüp Sentezi", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 15(1), 167-176, 2020.

Fonksiyonlaştırılmış Titanyum Dioksit Nanotüp Sentezi

Banu ESENCAN TÜRKASLAN^{*1}, Melek AKTAŞ¹, Sultan AKAR¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 12345, Isparta, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: banaturkaslan@sdu.edu.tr

(Alınış / Received: 27.12.2020, Kabul / Accepted: 21.05.2020, Yayınlanma / Published: 31.05.2020)

Özet: TiO₂ nanotüp sentezi ile ilgili yapılan çalışmalarda belirtilen koşullarda nanotüplerin oluştuğu yönünde sonuçlar verilirken, karakterizasyon sonuçlarının nano malzemenin toz formuna ait olduğu, tübüler yapılara ait formların oluşmadığı görülmektedir. Bu çalışmada titanyum dioksit (TiO₂) tozundan hidrotermal sentez yöntemi ile TiO₂ nanotüpleri elde edildi. Nanotüp sentezi için deney şartları optimize edildikten sonra elde edilen TiO₂ nanotüplerin metakrilik asit ile fonksiyonlaştırma işlemi gerçekleştirildi. TiO₂ tozunun yapısı, hidrotermal koşullar (sıcaklık, reaktiflerin konsantrasyonu ve hidrotermal süresi) ve sonraki yıkama işlemleri, TiO₂ nanotüp yapısını (kristalografi ve morfoloji) ve fiziksel-kimyasal özelliklerini belirlemede önemli bir rol aldığı gözlemlendi. Sentezlenen nanotüp yapıları, Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Fonksiyonlaştırılmış Titanyum Dioksit, Nanotüp, Hidrotermal sentez

Synthesis of Functionalized Titanium Dioxide Nanotube

Abstract: Several studies related on TiO₂ nanotubes synthesis show that nanotubes do not occur under the specified conditions, while the characterization results belong to the powder form of the nanomaterials. In this study, titanium dioxide (TiO₂) nanotubes were synthesized via hydrothermal process from commercial TiO₂ powder. After optimizing the experimental conditions for nanotube synthesis, the obtained TiO₂ nanotubes were functionalized with methacrylic acid. The structure of TiO₂ powder, hydrothermal conditions (temperature, concentration of reagents and hydrothermal time) and subsequent washing processes were observed to play an important role in determining the TiO₂ nanotube structure (crystallography and morphology) and physical-chemical properties. The morphology of the nanotubes were characterized by Energy Dispersion Spectrometry (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words: Functionalized Titanium Dioxide, Nanotube, Hydrothermal synthesis

1. Giriş

Küçük-boyutlu materyaller yığın haldeki malzemelerle karşılaştırıldığı zaman yeni fizikokimyasal özellikleri ile dikkat çekicidir. Nanotüp, nanotel ve nanoçubuk gibi nanoyapılar büyüklük ve şekillerine dayanan önemli özellikleri ve aynı zamanda potansiyel uygulamaları için son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [1]. Nanotüpler, bir boyutlu nano yapılar olup boşluklu iç yapılı nanofiberler olarak da

isimlendirilmektedir. Nanomalzemeler arasında TiO_2 nanotüpler, hem makro hem de mikro ölçekli kullanılabilirlerinden dolayı çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [2].

TiO_2 UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen bu özelliği ile kendi kendini temizleyebilen yüzeylerin elde edilmesinde, havanın temizlenmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında kullanılan yarı iletken bir malzemedir. Bununla birlikte; titanyum nanoparçacıkları, geliştirilmiş aşınma direnci ve mekanik dayanımları ve biyouyumlu yapısı ile biyomedikal malzeme araştırmalarında kompozit malzemelerde takviye edici (doldurucu) olarak sıkça tercih edilmektedir [3-7]. Bu uygulamaların hepsinde farklı nano geometriye sahip nanotüp, nanotel yapıları nanopartikül kullanımına kıyasla yüzey alanını daha fazla genişlettiği için malzemenin fiziksel ve kimyasal davranışı üzerinde daha yüksek kontrol yeteneği sağladığı için tercih edilmektedir [8-10].

Doldurucu partiküllerin şekilleri, boyutları ve miktarları kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin ana belirleyicisidir. Nanokompozit materyallerin sentezinde matriks ve doldurucu arasında optimum bağlanmayı sağlamak için, doldurucu olarak kullanılan nanomateryallerin kümeleşme eğilimini azaltarak çözücü içerisinde dispersiyonunu arttırmak için fonksiyonelleştirme işlemi yapılmaktadır. Bu işlem inorganik faz ile organik matriks faz karıştırılmadan önce, doldurucu partiküllerin yüzeyine bağlayıcı ajanın uygulanması ile sağlanır. Bağlayıcı ajanlar içerisinde bifonksiyonel yapıda olan metakrilik asit ($C_4H_6O_2$) sahip olduğu karboksilik gruplar ile titanyum yapısına bağlanırken, ayrıca $C=C$ vinil bandlarının kopolimerizasyonu ile termal açıdan daha kararlı ve daha yüksek dayanıma sahip polimetilmetakrilat (PMMA) sentezi gerçekleştirilmektedir [11].

Nanotüp sentezlenmesinde en sık kullanılan yöntemler sol-jel, hidrotermal, solvotermal ve elektrokimyasal yöntemlerdir [12-24]. Alkali hidrotermal yöntem, yüksek reaktivite, düşük enerji gereksinimi ve sulu çözeltinin basit kontrolü gibi birçok avantaj nedeniyle en popüler yöntemdir [25].

Hidrotermal proses parametrelerinden TiO_2 tozunun özellikleri, alkali çözeltinin yapısı ve özellikleri, reaksiyon süresi ve sıcaklık oluşan TiO_2 nanotüp morfolojisi üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Hidrotermal reaksiyondan sonra yapıdaki safsızlık iyonlarını gidermek için yıkama aşaması gereklidir. Yıkama zamanları, asidin derişimi ve uygulama süresi ile etkileşim şekli nanotüp yapısını kontrol eden diğer önemli parametrelerdir [26-31].

Bu çalışmada anataz formunda TiO_2 tozundan hidrotermal sentez yöntemi ile TiO_2 nanotüp elde edilmiştir. Sentezin en önemli kısmı olan TiO_2 tozunun tübüler formu aldığı asit ile etkileşimi için HCl ile yıkama ve 24 saat HCl içerisinde bekletme şeklinde iki farklı parametre çalışılmış ve sentez koşulları optimize edilmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda belirtildiği gibi sadece asit ile yıkama yoluyla tübüler nanotüp yapılarının oluşmadığı gözlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilip kurutulan TiO_2 nanotüplerin biyomedikal alanda kompozit malzeme uygulamalarında kullanılabilmesi için metakrilik asit ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanarak, fonksiyonlaştırılmış TiO_2 nanotüp sentezi gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Hammadde

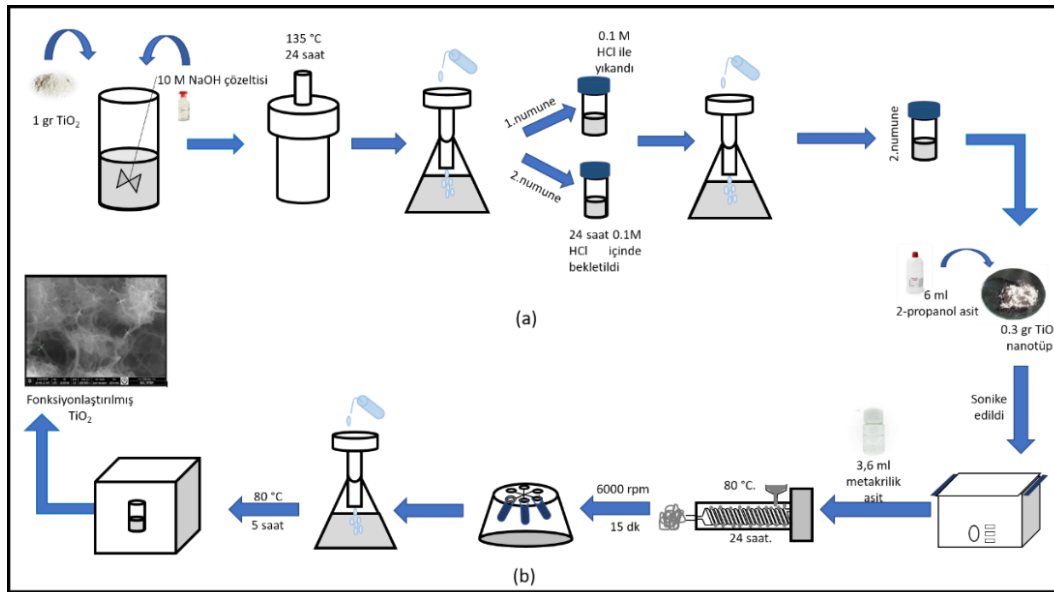
Bu çalışmadaki deneylerde; 13 nm çapında, %99,5 saflık derecesinde ve anataz formunda TiO_2 tozu (Nanografi, ODTÜ Teknokent), sodyum hidroksit (NaOH) (Isolab GmbH, Wertheim, Almanya), 2-propanol (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Almanya), hidroklorik asit (HCl) (%32 w/w, Sigma-Aldrich) ve metakrilik asit (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Almanya) kullanılmıştır.

2.2. TiO_2 Nanotüp Sentez Koşullarının Optimizasyonu

İki adet 1 gr anataz kristal yapısına sahip TiO_2 tozu tartıldıktan sonra her biri üzerine 10 M NaOH (%99,5 w/w) çözeltisi eklendi ve homojen hale gelmesi için 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 24 saatin sonunda karışım, otomatik su beslemeli yüksek basınç buhar sterilizatörü (Systec V-55, Wettenberg, Almanya) kullanılarak 135 °C’de 24 saat bekletildi. Otoklavdan alınan numuneler, pH=7 olana kadar saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra birinci numune 0.1 M HCl ile yıkanırken, ikinci numune 24 saat 0.1 M HCl içerisinde bekletildi. Tüm numuneler saf su ile pH=7 oluncaya kadar tekrar yıkanıp filtrelendi. Tüp oluşumun gözlemlendiği 24 saat asitte bekleyen numune için 400 °C’de kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 1a).

2.3. Optimize Edilen Koşullarda Sentezlenen TiO_2 Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması

İki farklı yöntemle asitle muamele edilen numune sonuçlarından TiO_2 tüp formuna sahip olan 24 saat asitte bekletilen kurutulmuş haldeki TiO_2 nanotüp tozlarından 0.3 gr tartılıp, üzerine 6 ml 2-propanol asit eklenerek ultrasonik banyoda (Elmasonic S 80 H, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Almanya) yarım saat sonike edildi. Daha sonra karışıma 3.6 ml metakrilik asit eklenerek, 80 °C’de, geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen solüsyon 6000 rpm’de 15 dk süreyle santrifüjlendi. Saf su ile yıkandı. Yıkanan fonksiyonel TiO_2 nanotüpler, 80 °C’de vakum altında 5 saat süreyle kurutuldu (Şekil 1b).

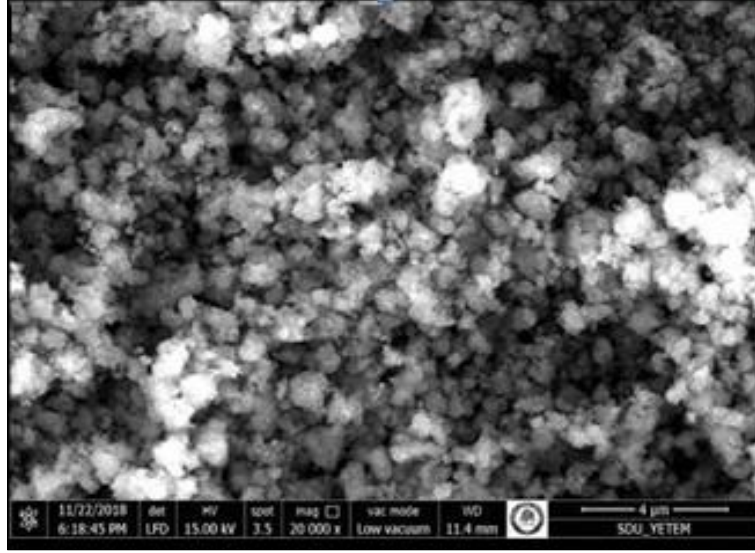


Şekil 1. Fonksiyonlaştırılmış TiO_2 Nanotüp Sentezi

3. Bulgular

3.1. TiO_2 Tozunun SEM Analizi

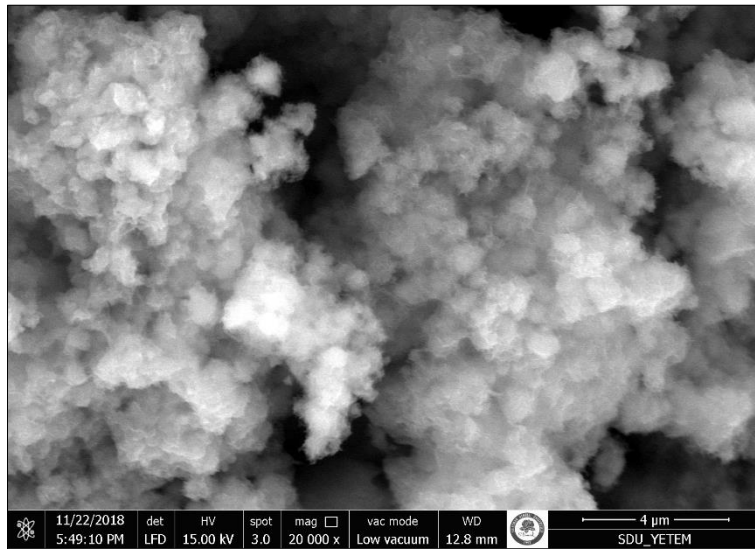
TiO_2 tozunun ve nanotüplerin morfolojik olarak karakterizasyonu SEM (Quanta Feg 250, FEI, Hollanda) kullanılarak 12.7-13.2 mm mesafede gerçekleştirildi. TiO_2 tozunun X 20000 büyütmede SEM görüntüsü incelendiğinde bütünüyle homojen bir şekilde dağılmadığı, TiO_2 tozunun kararlı olmayan yapısından kaynaklı yapıda yer yer kümeleşmiş taneciklerin varlığı gözlemlendi (Şekil 2) [32].



Şekil 2. TiO_2 tozuna ait örneğin X 20000 büyütme SEM Görüntüsü

3.2. Numunelerin SEM Analizleri

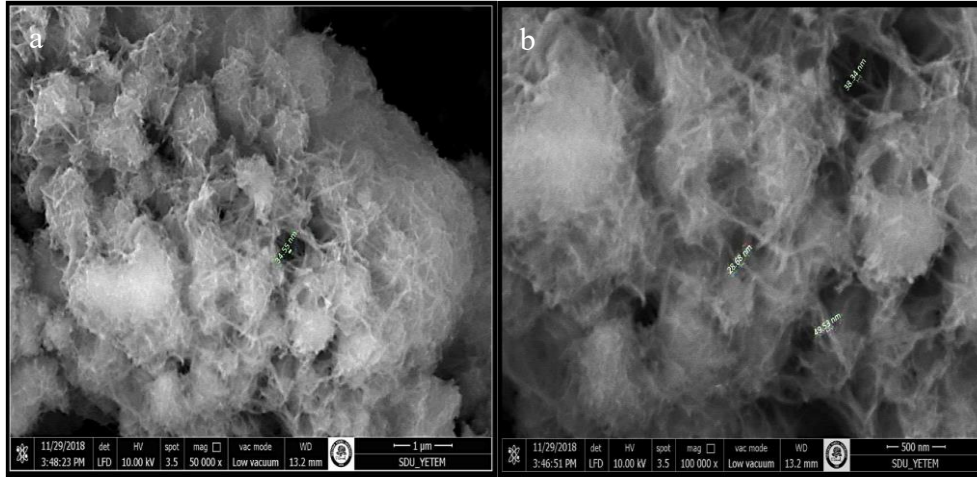
Otoklavdan alındıktan sonra HCl ile yıkanan numuneye ait SEM görüntüsü incelendiğinde, tübüler yapının oluşmadığı, TiO_2 tozuna benzer, kümeleşmiş tanecikli yapı görülmektedir (Şekil 3).



Şekil 3. HCl ile yıkanan TiO_2 tozuna ait örneğin X 20000 büyütme SEM Görüntüsü

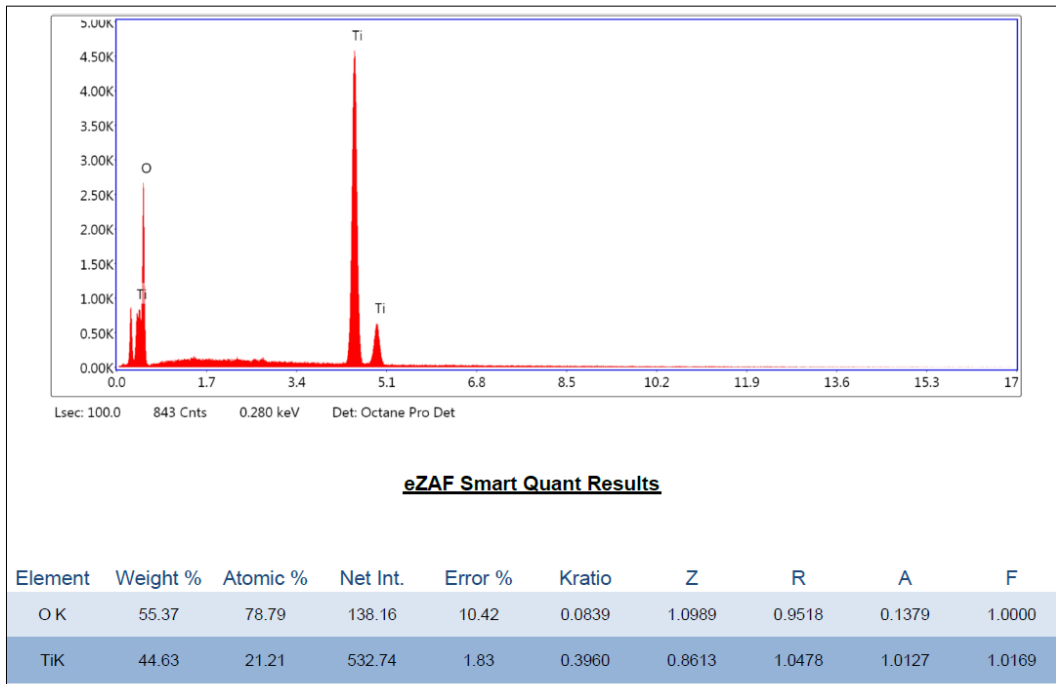
3.2. TiO_2 Nanotüpüne ait SEM/EDS ve XRD Analizleri

Hidrotermal sentez sonunda elde edilen TiO_2 nanotüpüne ait SEM morfolojileri X 50.000 ve X 100.000 büyütme ölçeklerinde incelendiğinde uzun silindir şekilli, ağ şeklinde birbirine dolanmış, uzamış tübüler yapıların varlığı görülmektedir (Şekil 4 a,b). 10 farklı noktadan yapılan ölçümlerde, tübüler yapıların çapları 28.68-59.90 nm arasında ölçüldü (Şekil 4b).



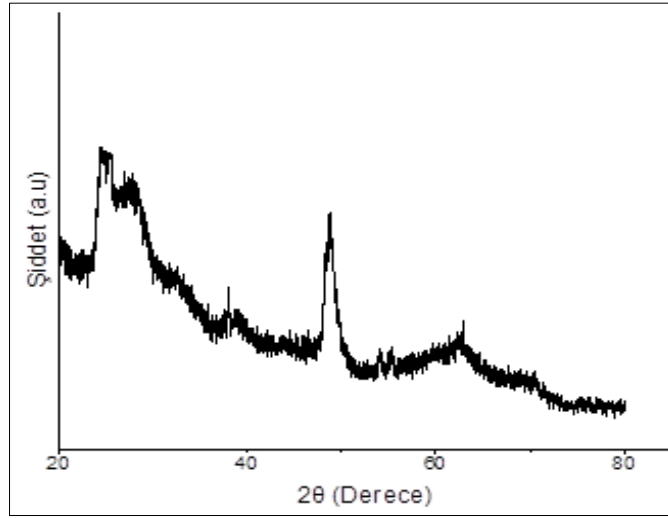
Şekil 4. TiO_2 nanotübe ait örneğin SEM görüntüleri a) X 50.000 büyütme, b) X 100.000 büyütme

TiO_2 nanotüplerine ait EDS analizleri incelendiğinde ise yapıda titanyum (Ti) elementinin ağırlıkça %55.37, Oksijen (O) elementinin ise ağırlıkça %44.63 oranında olduğu belirlenmiştir. Bunlara ilaveten elementel analiz sonuçlarında TiO_2 yapısına tutunan sodyum iyonlarının HCl ile muamele ve su ile yıkama işlemi sonrasında yapıdan uzaklaştırıldığı görülmüştür (Şekil 5) [33].



Şekil 5. TiO_2 nanotübe ait EDS analiz sonuçları

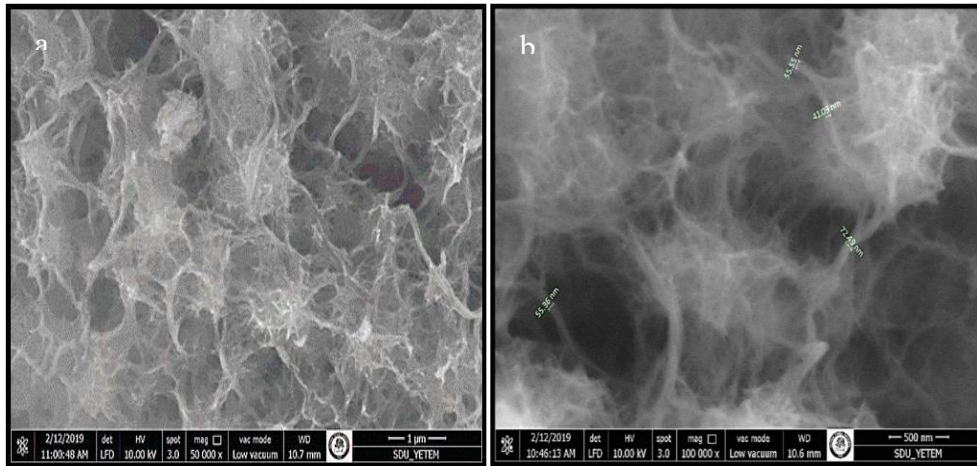
24 saat HCl içerisinde bekletildikten sonra kalsine edilen TiO₂ nanotüplerine ait XRD (Bruker D8 Advance Twin-Twin, Karlsruhe, Almanya) analizleri incelendiğinde 2 θ = 24.8 °, 48.7 ° ve 39 °'de ve 62.8 ° 'de gözlenen pikler anataz yapıdaki TiO₂ nanotüp formuna ait karakteristik piklerdir (Şekil 6) [34].



Şekil 6. TiO₂ nanotübe ait XRD görüntüsü

3.3. Fonksiyonlaştırılmış TiO₂ Nanotüplerine ait SEM/EDS ve FTIR Analizleri

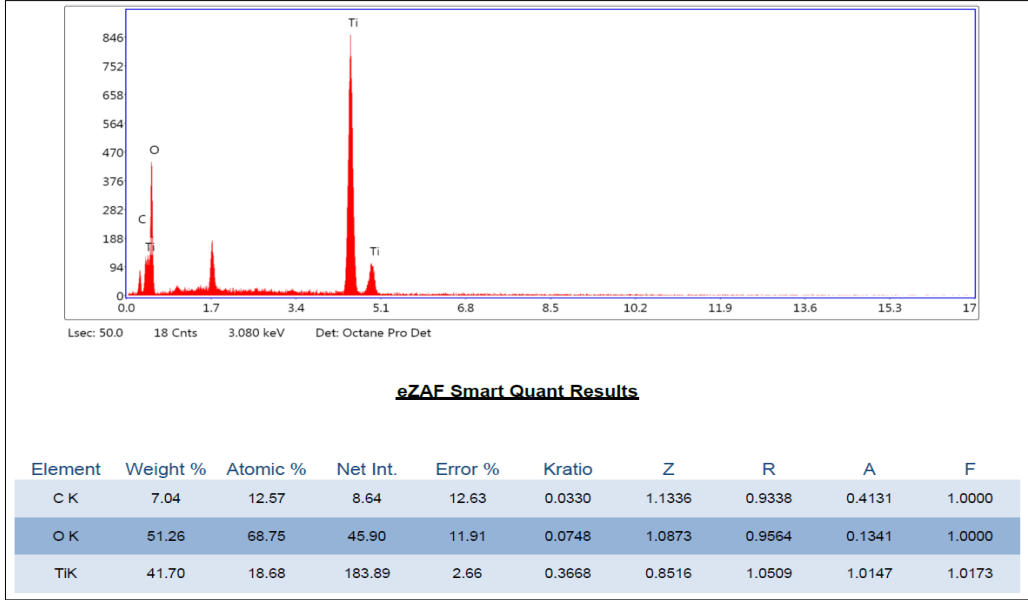
Nanotüplerin metakrilik asit ile fonksiyonlaştırma işleminden sonra SEM görüntülerinde; merkezinde içi boş oyuk bulunan, uzun silindirik şekilli, uzamış tübüler yapıların sayısının arttığı ve ağ yapısının belirginleştiği görüntüldü (Şekil 7a,b). Tübüler yapıların çapları 41.09-72.49 nm arasında ölçüldü (Şekil 7b).



Şekil 7. Fonksiyonlaştırılmış TiO₂ nanotübe ait örneğin yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri,

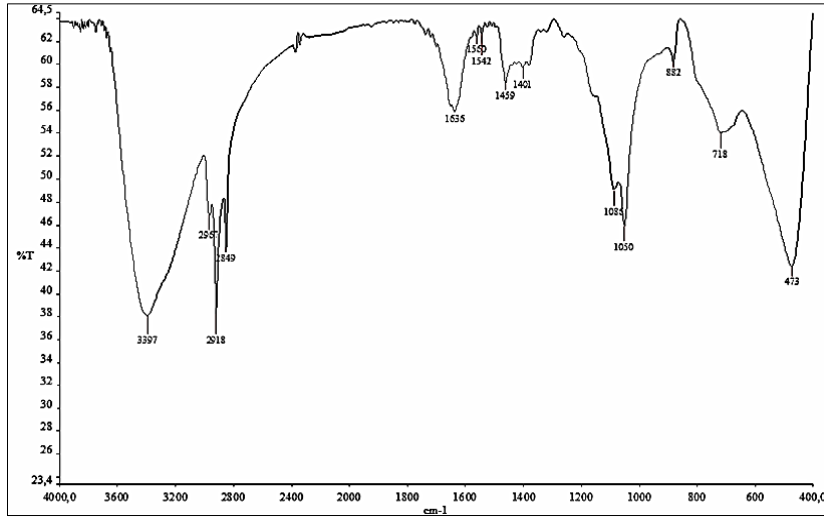
a) X 50.000 büyütme b) X 100.000 büyütme

Metakrilik asit kullanılarak yapılan fonksiyonlaştırma sonrası EDS analizi sonucunda, titanyum ve oksijen'in yanısıra düşük miktarda karbon yüzdesi elde edildi (Şekil 8).



Şekil 8. Fonksiyonlaştırılmış TiO₂ nanotübe ait EDS analiz sonuçları

Fonksiyonlaştırılmış TiO₂ nanotüplerine ait FTIR (Perkin Elmer Spectrum BX, Waltham, MA 02451, ABD) spektrumunda 1542, 1459 ve 1401 cm⁻¹ dalga boylarında titanyum ile metakrilik asitin (C₄ H₆ O₁₂) karboksilik grubu arasında güçlü pikler görüldü [35]. Metakrilik asit ile TiO₂ arasındaki bağlanmadan kaynaklı 1636 cm⁻¹ dalga boyundaki C=C vinil bandlarının varlığı metakrilik asidin TiO₂ nanotüpler ile başarılı bir şekilde bağlandığını gösterdi (Şekil 9) [36].



Şekil 9. Fonksiyonlaştırılmış TiO₂ nanotübe ait FTIR spektrumu

4. Sonuç ve Yorum

Uygulanan hidrotermal sentezde toz formdaki TiO₂'nin, TiO₂ nanotüpe dönüşümünde ilk olarak, NaOH çözeltisi içerisinde TiO₂'deki Ti-O-Ti bağları kırılarak, sodyum titanat (Na₂Ti₃O₇) nanotabakaları oluşturuldu. Daha sonra Na₂Ti₃O₇, hidroklorik asit (HCl) kullanılarak iyon değişimi ile hidrojen titanata (H₂Ti₃O₇) dönüştürülürken yapının da tübüler forma dönüştüğü görüldü. Bu aşamada sadece asit ile yıkamanın tübüler formun oluşumu için yeterli olmadığı gözlenmiştir.

Son olarak, $H_2Ti_3O_7$, anataz yapıdaki TiO_2 nanotüpleri oluşturmak için kalsine edildi. Sentezi gerçekleştirilip kurutulan TiO_2 nanotüplerin metakrilik asit ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanarak, fonksiyonlaştırılmış TiO_2 nanotüp sentezi gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonlaştırılmış grupların band aralıkları FTIR ile analiz edilmiştir.

TiO_2 tozunun yapısı, hidrotermal koşullar, hidrotermal reaksiyondan sonra yapıdaki safsızlık iyonlarını gidermek için yapılan yıkama aşaması ve en önemlisi uygulanan asidin derişimi, uygulama süresi ile etkileşim şekli nanotüp yapısını ve fiziksel-kimyasal özelliklerini belirlemede önemli bir rol aldığı gözlemlendi.

Çalışmamız yüksek maliyetine ilaveten yüksek safsızlık oranına sahip nanotüplerin sentez koşullarını optimize etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte inorganik nano yapıya sahip materyaller, farklı bilim dalları arasında yeni bir ilgi alanı oluşturmuştur. Toz formda bulunan nanomalzemelerin farklı formları ile ilgili yüksek maliyet ve içerdikleri safsızlıklar sebebi ile yeterli ilerleme sağlanamamıştır.

Literatür çalışmalarında belirtilen tüm koşullarda nanotüplerin oluştuğu yönünde sonuçlar verilirken, karakterizasyon sonuçlarının nanomalzemenin toz yapısına ait olduğu, tübüler yapılara ait formların oluşumunu gösteren karakterizasyon görüntülerine rastlanılmamaktadır. Dolayısıyla hem doğru formda nanotüp yapısı hem de istenilen saflıkta titanyum dioksit yapılarının eldesi ve deney koşullarının optimize edilmesi ile sentezlenen fonksiyonlaştırılmış TiO_2 nanotüp çalışması ile literatüre doğru bilgi şeklinde katkı sağlayacağını düşünmekteyiz.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Banu ESENCAN TÜRKASLAN: Proje Yönetimi, Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı, Kaynak/Materyal/Malzeme Temini, Denetim/Gözlem/Tavsiye.

Melek AKTAŞ: Araştırma, Doğrulama, İnceleme ve Düzenleme.

Sultan AKAR: Araştırma, Doğrulama, İnceleme ve Düzenleme.

Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir destek ve teşekkür beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] M. Naquib, Y. Gogotsi, "Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction," *Acc. Chem. Res.*, 48(4), 128-135, 2014.
- [2] T. Öztürk, "Production and characterization of TiO_2 nanotubes on CP titanium surface," M.S. thesis, Dept. Mater. Eng., Istanbul Univ., Istanbul, Turkey, 2012.
- [3] K. Jukk, N. Kongi, "Electrochemical oxygen reduction behaviour of platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotube/titanium dioxide composites," *J. Electroanal. Chem.*, 735, 68-76, 2014.
- [4] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, " TiO_2 photocatalysis: A historical overview and future prospects," *Jpn. Appl. Phys.*, 44(12), 8269-8285, 2005.

- [5] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and select result," *Chem. Rev.*, 95(3), 735-758, 1995.
- [6] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11(1-2), 3-18, 2007.
- [7] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, 48(5-8), 53-229, 2003.
- [8] A. Hagfeldt, M. Graetzel, "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems," *Chem. Rev.*, 95(1), 49-68, 1995.
- [9] A. Mills, S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108(1), 1-35, 1997.
- [10] S. Eustis, M. A. El-Sayed, "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Soc. Rev.*, 35(3), 209-217, 2006.
- [11] N.M Mohsen, R.G. Craig, "Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomersystems," *Jour. of Oral Rehabil.*, 22(3),183-89, 1995.
- [12] X. Chen, S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, 107(7), 2891-2959, 2007.
- [13] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, "Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials synthesis properties and applications," *Adv. Mater.*, 18(21), 2807-2824, 2006.
- [14] A. Ghicov, P. Schmuki, "Self-ordering electrochemistry: A review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO(x) structures," *Chem. Commun.*, 28(20), 2791-2808, 2009.
- [15] M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, and C. P. Tripp, "Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of titania nanotubes with well-controlled dimensions on substrates," *Adv. Mater.*, 16(22), 2052-2057, 2004.
- [16] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, and H. Cheng, "Formation on crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature," *J. Mater. Chem.*, 12(12), 3677-3680, 2002.
- [17] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Titania nanotubes prepared by chemical processing," *Adv. Mater.*, 11(15), 1307-1311, 1999.
- [18] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, and L. M. Peng, "Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, 79(22), 3702-3704, 2001.
- [19] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, and S. Yoshikawa, "Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells," *J. Electrochem. Soc.*, 150(8), 488-493, 2003.
- [20] H. H. Ou, S. L. Lo, "Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application," *Sep. Purif. Technol.*, 58(1), 179-191, 2007.
- [21] S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, and M. Shirai, "Hydrothermal synthesis of titania nanotube and its application for dye-sensitized solar cell," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 70(6), 418, 2002.
- [22] K. S. Raja, M. Misra, and K. Paramguru, "Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium," *Electrochim. Acta*, 51(1),154-165, 2005.
- [23] T. Kisumi, A. Tsujiko, K. Murakoshi, and Y. Nakato, "Crystal-face and illumination intensity dependences of the quantum efficiency of photoelectrochemical etching, in relation to those of water photooxidation, at *n*-TiO₂ (rutile) semiconductor electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, 545, 99-107, 2003.
- [24] J. Yu, H. Yu, "Facile synthesis and characterization of novel nanocomposites of titanate nanotubes and rutile nanocrystals," *Mater. Chem. Phys.*, 100(2-3), 507-512, 2006.
- [25] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, "A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catalysis Today*, 225, 34-51, 2014.
- [26] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, "Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, 18(21), 2807-2824, 2006.
- [27] A. L. Papa, N. Millot, L. Saviot, R. Chassagnon, and O. Heintz, "Effect of reaction parameters on composition and morphology of titanate nanomaterials," *J. Phys. Chem.*, 113(29), 12682-12689, 2009.
- [28] M. Inagaki, N. Kondo, R. Nonaka, E. Ito, M. Toyoda, K. Sogabe, and T. Tsumura, "Structure and photoactivity of titania derived from nanotubes and nanofibers," *J. Hazard Mater.*, 161(2-3), 1514-1521, 2009.
- [29] W. Zhou, H. Liu, R.I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wang, and D. Liu, "One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: Properties, synthesis, modifications and applications," *J. Mater. Chem.*, 20(29), 5993-6008, 2010.
- [30] Z. Y. Yuan, B. L. Su, "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 241(1-3),173-183, 2004.

- [31] S. Thennarasu, K. Rajasekar, and K. Balkis Ameen, "Hydrothermal temperature as a morphological control factor: preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons," *J. Mol. Struct.*, 1049, 446-457, 2013.
- [32] N. Keklikcioğlu Çakmak, G. Topal Canbaz, "TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltiden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu," *Gümüşhane Fen Bil. Ens. Der.*, 10(1), 86-98, 2020.
- [33] T. H. T. Vu, H. T. Au, L. T. Tran, T. M. T. Nguyen, T. T. T. Tran, M. T. Pham, M. H. Do, and D. L. Nguyen, "Synthesis of titanium dioxide nanotubes via one-step dynamic hydrothermal process," *J. Mater. Sci.*, 49(16), 5617-5625, 2014.
- [34] L. Cui, K. N. Hui, K. S. Hui, S. K. Lee, W. Zhou, Z. P. Wan, "Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes," *Mater. Lett.*, 75, 175-178, 2012.
- [35] S.M.Z. Khaled, R. J. Miron, D. W. Hamilton, P. A. Charpentier, A. S. Rizkalla, "Reinforcement of resin based cement with titania nanotubes," *Dental Mat.*, 26, 169-178, 2010.
- [36] K. Goto, J. Tamura, S. Shinzato, S. Fujibayashi, M. Hashimoto, M. Kawashita, T. Kokubo, T. Nakamura, "Bioactive bone cements containing nano-sized titania particles for use as bone substitutes," *Biomaterials*, 26 (33), 6496-505, 2005.