

## Karbon Nanotüp Katkılı Anataz Fazındaki TiO<sub>2</sub>'in Optik Ve Elektriksel Özelliklerine Rutil Fazının Etkisi

Ömer GÜLER<sup>1\*</sup>, Seval Hale GÜLER<sup>2</sup>, Ertan EVİN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ, 23119.

<sup>2</sup>Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, MERSİN, 33100.

\*oguler@firat.edu.tr

(Geliş/Received:29.04.2016; Kabul/Accepted:30.06.2016)

### Özet

Bu çalışmada karbon nanotüp takviyeli titanyum oksit (anataz) esaslı kompozit malzemeye değişen miktarlarda rutil fazına sahip titanyum oksit etkisi incelenmiştir ve elde edilen numunelerin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Karbon nanotüpler bir altlık kullanılarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Daha sonra, elde edilen nanotüpler ticari olarak temin edilen titanyum oksit (anataz) içerisine ağırlıkça % 0.5 oranında takviye edilmiştir. Elde edilen bu numunelere % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında rutil fazı eklenmiştir. Sentezlenen karbon nanotüpler TEM'de incelenmiştir. Elde edilen nanotüplerin yapısal analizi XRD incelemesi ile yapılmıştır. Son olarak elde edilen kompozitler SEM altında incelenmiş, sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği incelenmiş ve UV-vis spektrometresi kullanılarak optik özellikleri tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon Nanotüp, Kompozit, Optik Özellikler, Titanyum Oksit.

## The Effect of Rutile Phase to Electrical and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> with Anataze Phase Reinforced Carbon Nanotube

### Abstract

In this study, composite materials reinforced with carbon nanotubes (CNT) containing titanium oxide (anatase) were investigated the effect of changing ratio of titanium oxide having rutil phase and studied optical and electrical properties of them. Carbon nanotubes which used support materials were synthesized by chemical vapor deposition. Then, they were reinforced (% 0.5 wt) into the titanium oxides which were sold by commercial. In % wt 5, 10, 15 and 20 ratio, rutile phase was added to obtained samples. Synthesized CNT's were subjected to TEM investigation. Obtained carbon nanotubes were also subjected to XRD as structural. After those, gained composite samples were investigated for both electrical conductivity, changing temperatures and optical properties by UV-vis spectrometers.

**Keywords:** Carbon Nanotubes, Composites, Optical Properties, Titanium Oxide.

### 1. Giriş

Metal oksit yarıiletkenler, pek çok pratik uygulama kullanım alanı bulması açısından yarıiletken malzemeler arasında önemli bir yere sahiptirler. Metal oksit yarı iletken malzemeler arasında ise toksik olmamasından dolayı, yüksek kimyasal stabiliteye sahip olması, düşük fiyatlı olması ve yüksek reaktif indekse sahip olmasından dolayı son yıllarda üzerinde çok çalışılan malzeme Titanyum dioksittir (TiO<sub>2</sub>) [1-4].

Titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>), UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzemedir. TiO<sub>2</sub>, ışığa maruz bırakıldığında,

suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir [5].

Tek sıra karbon atomundan oluşan bir grafen katmanının, silindirik şekilde bükülerek uçlarının birleştirilmesi ile oluşan yapılar karbon nanotüplerdir (KNT) [6].

Karbon nanotüpler iyi mekanik, kimyasal stabilite mezoporoz karakterlerinden dolayı ve KNT'lerin elektron alma ve iletkenlik kapasitesi gibi eşsiz karakteristiği, foto üretici elektronları ayırt etmesi gibi özellikleri fotokatalizör malzemesi olarak tercih edilmesini sağlamaktadır [7, 8].

KNT/anataz TiO<sub>2</sub> kompozitinin birçok uygulamada kullanımları yaygındır. Bunun sebebi KNT/anataz TiO<sub>2</sub> kompozitlerin fotokatalitik, uzun süre termal stabilite ve non toksolojik özellik göstermesinden dolayıdır [4]. KNT'lerin bu özelliği elektron-boşluk birleştirmesine engel olur ve böylece Ti'un fotokatalitik aktivitesinin artmasını sağlar. Ek olarak TiO<sub>2</sub>'de boşluk-elektron yeniden birleşmesinin önlenmesi kuru hassas güneş hücrelerinin etkisini geliştirmek için kullanılır [9, 10]. KNT/TiO<sub>2</sub> nano kompozitler farklı tekniklerle üretilir. Bu teknikler sol-gel, hidrothermal işlem, elektrodepozit, elektrospinning metotlarıdır. Bu metotların çoğu KNT'lerin oksidasyonuna bağlıdır [6]. Çalışmalar özellikle TiO<sub>2</sub>'in görünür ışıktaki aktive olabilmesi özelliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Katkılandırma işlemi ile TiO<sub>2</sub>'in fotoaktivitesinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır [6,8,11]. Bu çalışmada da TiO<sub>2</sub>'in KNT ve katkılandırılmasının elektrik ve optik özelliklere etkisi incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada matris olarak kullanılan TiO<sub>2</sub> anataz ve rutil fazında olarak temin edilmiştir. Takviye olarak kullanılan karbon nanotüpler kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Karbon nanotüp sentezi için tek kristal bir silisyum (100) altlık kullanılmıştır. Altlık ultrasonik bir banyo içerisinde ilk olarak aseton ile sonra etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra bu altlık bir botun üzerinde bir tüp fırının ortasına yerleştirilmiştir. Tüp fırının içi bir pompa ile vakumlanmış ve havadan arındırılmış ve fırın 650 °C'e ısıtılmıştır. Isıtma sırasında Argon atmosferi kullanılmıştır. Ar sisteme 1 lt/dk akış hızı ile verilmiştir. Tüp fırın 650 °C'e ulaştıktan sonra Ar gazının akışı kesilmiş ve 40 dakika boyunca asetilen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) gazı verilmiştir. 40 dakika sonunda asetilen gazı kesilmiş ve fırın oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar Ar gazı tekrar sisteme verilmiştir. Elde edilen nanotüplerin karakterizasyonu Jeol Jem 2100 F marka geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır.

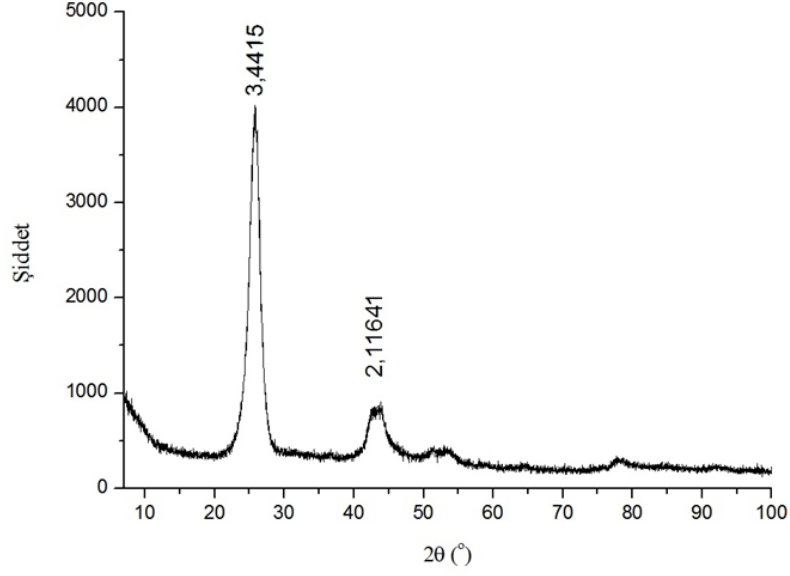
Üretilen kompozitlerde ağırlıkça % 0.5 karbon nanotüp sabit olarak kullanılmış rutil oranı ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 olarak değiştirilmiştir. Kompozitin geri kalanı ise anataz fazından oluşmaktadır. Kompozitin üretimi için uygun ağırlıktaki karbon nanotüp tartılıp bir beher içerisine alınmış ve üzerine alkol eklenmiştir. Homojen bir karışım için alkol karbon nanotüp karışımı ultrasonik bir karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından uygun miktardaki anataz ve rutil formunda olan TiO<sub>2</sub> eklenmiştir. Alkol buharlaşınca kadar manyetik balıklı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen toz karışımı 600 MPa basınçta preslenerek pelet haline getirilmiş ve ardından 1000 °C'de sinterlenmiştir.

Elde edilen kompozitlerin içyapılarını Jeol Jsm 7001 F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak tespit edilmiştir. Kompozitlerin içyapı karakterizasyonu için Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter marka cihaz ile iki prob yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikler alınmıştır. Ayrıca numunelerin optik özellikleri karakterize edilmiştir. Bunun için, Shimadzu UV-3600 PC marka Uv-Vis spektrometre kullanılmıştır.

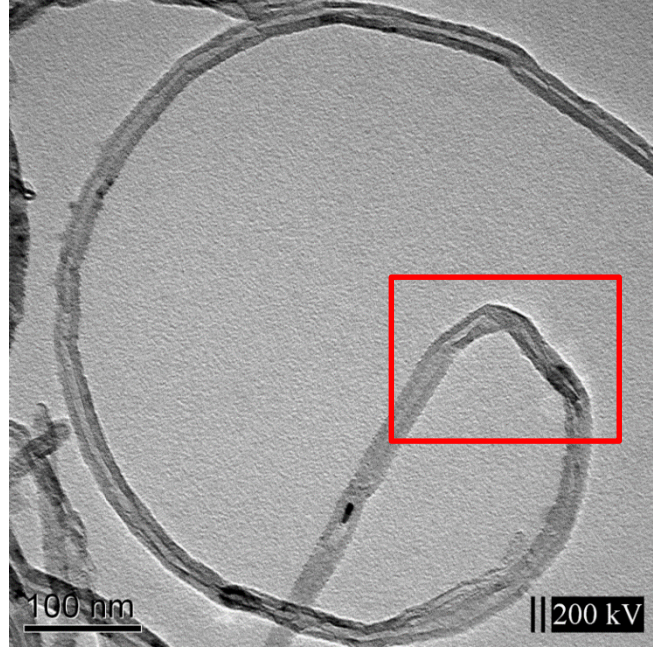
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1'de Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile üretilen karbon nanotüplere ait XRD analizi verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi tozlar yaklaşık 26°'de kuvvetli bir pik vermiştir. Bu pik yaklaşık 4000 cps şiddetinde aynı zamanda geniş bir piktir. Pik XRD cihazının pdf kartlarında (Piklerin analizi Diffraction Evaluation Software ICDD künye no 00-058-1638) karbon nanotüplerin pikleriyle örtüşmektedir [12].

Şekil 2.'de üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi elde edilen yapılar karbon nanotüplerdir. Şekildeki bu nanotüpler paralel çok duvarlı ve düzgün (smooth) morfolojidedir [13]. Üretilmiş olan karbon nanotüplerin çapları 15-20 nm arasında oldukça ince olup boyları ise 1-5 µm arasında değişim göstermektedir. Şekildeki TEM görüntüsünde işaretlendiği gibi KNT 'ler deneysel olarak tespit edilen mukavemetlerinin yanında oldukça esnek yapılarıdır [14,15].



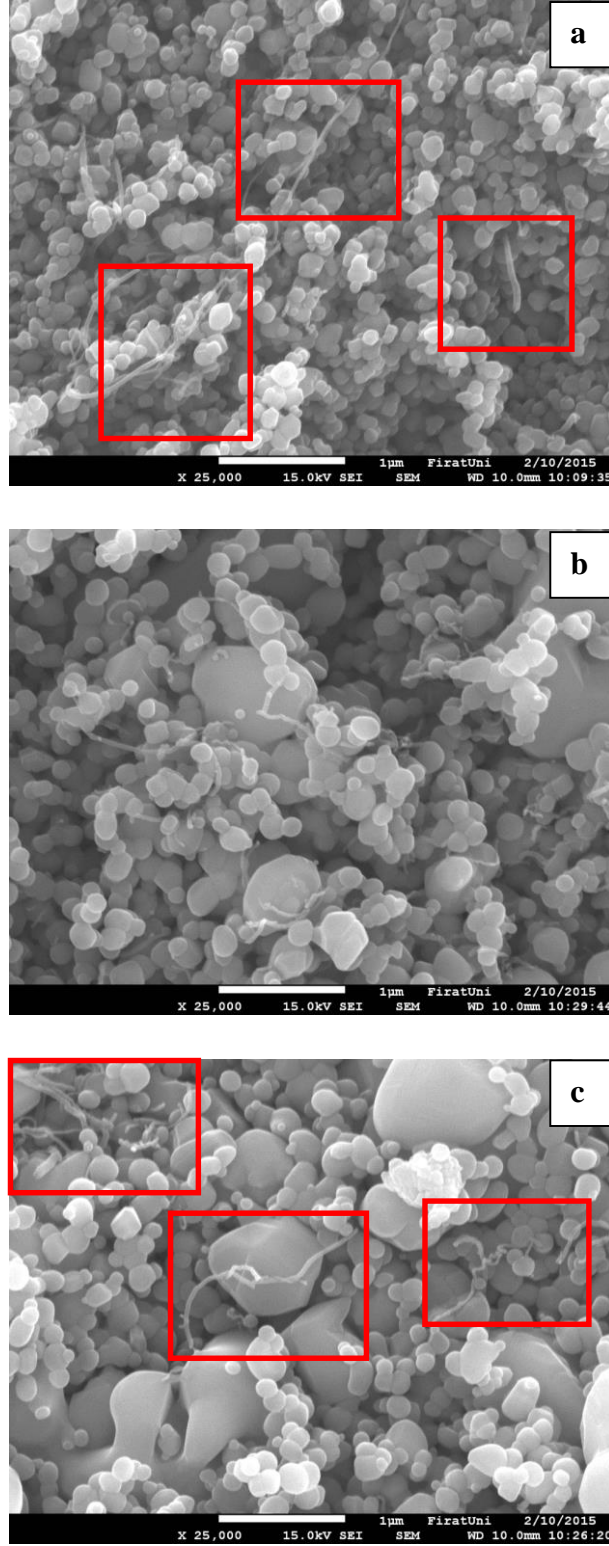
Şekil 1. Üretilen karbon nanotüplere ait XRD analiz sonuçları.



Şekil 2. Üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüsü.

Şekil 3’de rutil takviye edilmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.a.’da rutil ilave edilmemiş % 0.5 KNT içeren kompozitin SEM görüntüsü verilmiştir. Yapı içerisindeki nanotüp bölgeleri şekil üzerinde gösterilmiştir. Önceki kısımda verilen  $TiO_2$ -KNT kompozitlerinin görüntülerine benzer bir görüntüdür. Şekil 3.b, c.’de ise sırasıyla % 5 ve

% 20 rutil ilaveli kompozitin SEM görüntüleri verilmiştir ve aynı şekilde rutil bölgeleri şekil üzerinde işaretlenmiştir. Şekillerde görülen fiber yapılar karbon nanotüplerdir. Boyutları  $1 \mu m$ ’nin altında olan partiküller anataz fazına aittir. Boyutları nispeten büyük olan partiküller ise rutil fazıdır.



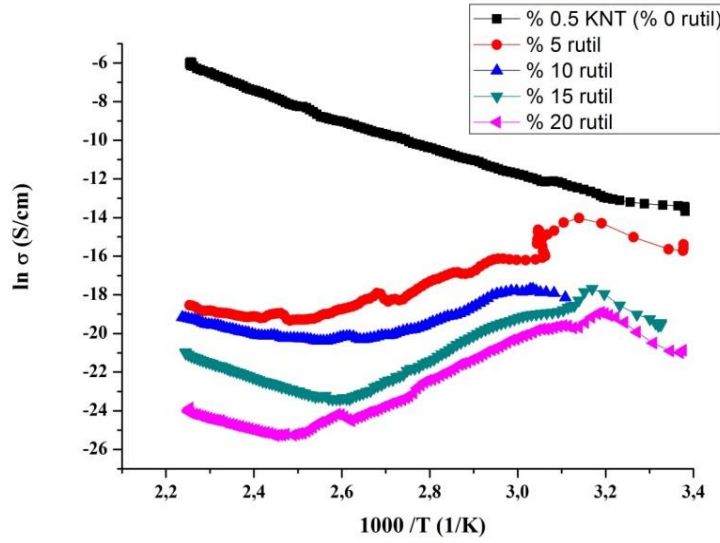
Şekil 3 a) TiO<sub>2</sub> (anataz) - % 0.5 KNT, b) % TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 5 Rutil) - % 0.5 KNT, c) TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 20 Rutil) - % 0.5 KNT kompozitinin SEM görüntüleri.

Şekil 4’de farklı oranlarda rutil fazı ilave edilmiş TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenliğindeki değişimler

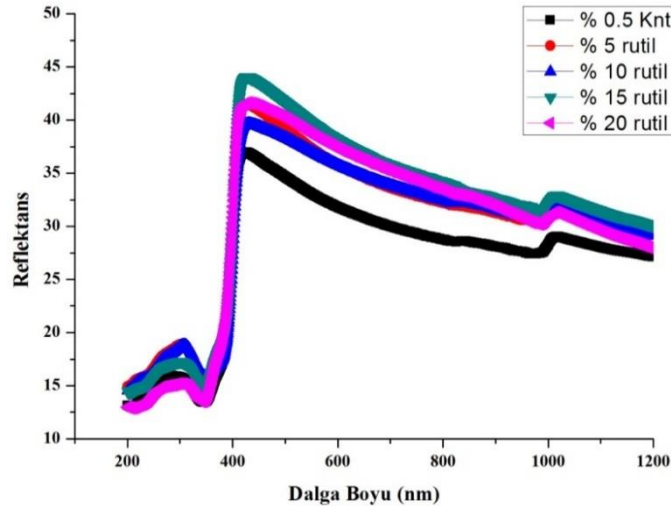
verilmiştir. Hiç rutil katkısı yapılmamış saf TiO<sub>2</sub> -% 0,5 KNT kompozit numunenin elektriksel iletkenliğinde sıcaklığın artışı ile iletkenlikte

artış gözlemlenmiştir. % 5, 10, 15, 20 rutil takviye edilmiş TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenliğindeki değişimler verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi rutil takviyesi ile beraber elektriksel iletkenlikte azalma meydana gelmiştir. Rutil oranında artış ile orantılı olarak, elektriksel iletkenliğinde o nispete düşüş meydana gelmiştir. Rutilsiz TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitinin

elektriksel iletkenliği yarı iletkenlerde karşılaşılan; sıcaklıkla beraber artış gösterme durumuyla örtüşmektedir. Rutil takviyeli numunelerin elektriksel iletkenliği ise, sıcaklığın artışı ile beraber önce bir miktar artış göstermiş daha sonra azalmış ve en son tekrar artış göstermiştir. Rutilli numunelerin tamamında aynı davranış görülmüştür.



**Şekil 4.** TiO<sub>2</sub> (anataz) - % 0.5 KNT, % TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 5 Rutil) - % 0.5 KNT, TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 10 Rutil) - % 0.5 KNT, TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 15 Rutil) - % 0.5 KNT, TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 20 Rutil) - % 0.5 KNT kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.



**Şekil 5.** Rutil ilaveli TiO<sub>2</sub> – KNT kompozitlerinin reflektans özellikleri.

Şekil 5’de tüm rutil takviye oranları için TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitinin reflektans özellikleri verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi rutil

fazının artışı ile beraber numunelerin reflektans özelliklerinde rutilsiz numuneye nazaran bir miktar artış meydana gelmiştir. Şekilden de

görüldüğü rutilsiz numune yaklaşık 400 nm civarında görünür ışığın %38'ini yayarken, %20 rutil eklenmiş numune yaklaşık 420 nm civarında görünür ışığın %42'ni %15 rutil eklenmiş numunede yaklaşık %44'ünü yayar.

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton; yarıiletkenin yasak enerji aralığına ( $E_g$ ) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır [16, 17].

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton; yarıiletkenin yasak enerji aralığına ( $E_g$ ) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır. Lineer soğurma katsayısı  $\alpha$ ;

$$\alpha = A/d \quad (1)$$

ifadesi kullanılarak bulunur. Burada A absorpsiyonu ve d malzemenin kalınlığını göstermektedir.  $\alpha$  malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir.

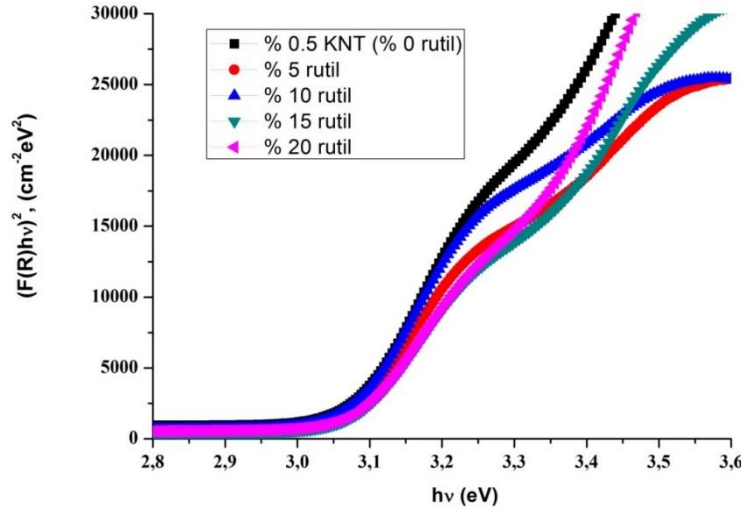
Yarıiletkenlerde dört çeşit soğurma olayı meydana gelir. Bunlar temel soğurma olayı, ışığın eksitonlar tarafından soğurulması, ışığın serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurulması ve katkı atomları tarafından soğurulmasıdır [16,17].

Temel soğurma olayı, yarıiletken üzerine gelen fotonların valans bandındaki elektronlar tarafından soğurulması ile valans bandındaki bu elektronların sökülerek iletim bandına geçmeleri sonucu meydana gelir. Bu durumun gerçekleşebilmesi için yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olması gerekir. Yani;

$$h\nu \geq E_g \quad (2)$$

olmalıdır. Burada  $h\nu$  fotonun enerjisini ve  $E_g$ 'de yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik metot aynı zamanda optik geçişler hakkında da bilgi verir. Bu metotta yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinden belirlenir [18].



**Şekil 6.** TiO<sub>2</sub> (anataz) - % 0.5 KNT, % TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 5 Rutil) - % 0.5 KNT, TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 10 Rutil) - % 0.5 KNT, TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 15 Rutil) - % 0.5 KNT, TiO<sub>2</sub> (anataz+ % 20 Rutil) - % 0.5 KNT kompozitlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6'da rutilsiz ve rutil takviyeli TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitinin tüm KNT takviyeleri için  $(\alpha h\nu)^2$ 'in  $h\nu$  (foton enerjisi)'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının  $h\nu$

enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. Bütün numunelerin enerji aralığı 3.05-3.1 eV aralığında bulunmuştur. TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitine yapılan rutil ilavesi

enerji aralığında pek bir etkiye sebep olmamıştır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir [1]. Bu nedenle TiO<sub>2</sub>'in eşik enerjisini azaltılmak ve elektron (e<sup>-</sup>) ve boşluk (h<sup>+</sup>) çiftlerinin birleşmesini önlemek için katkılama yöntemleri uygulanmaktadır [19]. KNT ile yapılan katkılama sonucunda eşik değerin düştüğü görülmektedir. Ancak rutilin bu sonuca önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada TiO<sub>2</sub>-KNT kompozitlerin başarı ile üretilmişleridir. Numunelerin sıcaklığa bağlı elektrik iletkenlikleri rutil katkısının artması ile önce düşmekte sonra az miktar artmaktadır. Bu artış rutilsiz nano kompozitlerin değerine yine de ulaşmamıştır. Reklaktans özelliklerinin rutil katkısıyla arttığı tespit edilmiştir en iyi yansıma %15 rutil katkısında tespit edilmiştir. Soğurma özelliklerinde rutilin ciddi bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen band aralıkları değerleri literatür ile uyumludur.

#### 5. Kaynaklar

1. Yakuphanoglu, F. (2012). Semiconducting and quartz microbalance (QCM) humidity sensor properties of TiO<sub>2</sub> by sol gel calcination method. *Solid State Sciences*, **14**, 673-676.
2. Qin, H., Xu, Y., Kim, J., Hwang, T., Kim, T. (2014). The effect of structure on the photoactivity of a graphene/TiO<sub>2</sub> composite. *Materials Science and Engineering B*, **184**, 72-79.
3. Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W. (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO<sub>2</sub> Composites. *Advanced Materials*, **21**, 2233-2239.
4. Sampaio, M.J., Silva, C.G., Marques, R.R.N., Silva, A.M.T., Faria, J. L. (2011). Carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today*, **161**, 91-96.
5. Şam, E.D., Ürgen, M., Tepehan, F.Z. (2007). TiO<sub>2</sub> fotokatalistleri. *İTÜ Mühendislik Dergisi*, **6**, 81-92.
6. Tettey, K.E., Yee, M.Q., Lee, D. (2010). Photocatalytic and Conductive MWCNT/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films. *Applied Materials Interface*, **2**, 2646-2652.

7. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. (2004). Photo induced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
8. Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpeux, S., Beguin, F., Bonnamy, S. (2004). Synthesis And Characterization of Carbon Nanotubes-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Carbon*, **42**, 1147-1151.
9. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21.
10. Robert, D., Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of The Total Environment*. **291**, 85-97.
11. Sánchez, M., Rincón, M.E. (2009). Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques. *Sensors and Actuators B*, **140**, 17-23.
12. Güler, O., Evin, E., Güler, H.S. (2013). Synthesis Of Carbon Nanotubes With Chemical Vapor Deposition By Using Milled Iron Catalayst. *Optoelectronics And Advanced Materials-Rapid Communications*, **7**, 643-647.
13. Güler, S.H., Aksoy, M. (2013). Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme Ve Tavlama Yöntemi İle BNNT Sentezlenmesi Üzerine Tavlama Süresinin Etkisi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, **1**, 29-35.
14. Chopra, N.G., Zettl, A. (1998). Measurement Of The Elastic Modulus Of A Multi-Wall Boron Nitride Nanotube. *Solid State Communications*, **105**, 297-300.
15. Zhi, C., Bando, Y., Tang, C.C, Golberg, D. (2010). Boron Nitride Nanotubes, *Materials Science Engineering R*, **70**, 92-111.
16. Demir, M. (2005). SnO<sub>2</sub> filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi. *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
17. Ateş, T. (2012). Metal Oksit Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi Ve Kuartz Kristal Mikroterazi Nem Sensörlerinin Hazırlanması. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
18. Aydın, C. (2010). Metal Oksit Katkılı Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
19. Kartal, Ö.E. (2014). Turhan Göksu G.D, Sm 3+/TiO<sub>2</sub> Fotokatalizörünün Sentezi ve Fotokatalitik Etkinliğinin İncelenmesi. *UKMK-11, Eskişehir*.