

Anodik Oksidasyon ile TiO₂ Nanotüp Oluşumuna Su Katkısının Etkileri

Burcu Bozkurt Çırak^{1*} , Ergin Kavaklı² 

¹Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Meslek yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü, Erzincan Türkiye

²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, Türkiye

Geliş / Received: 21/10/2019, Kabul / Accepted: 26/12/2019

Öz

Bu tez çalışmasında, anodik oksidasyon (anodizasyon) yöntemi kullanılarak, TiO₂ nanotüp dizileri (TND) titanyum folyo üzerine büyütülmüştür. TiO₂ nanotüp dizilerine, elektrolit içindeki suyun etkisini anlamak için, çözeltilere farklı miktarlarda su eklenmiştir. Elde edilen TiO₂ nanotüp dizilerinin kristal yapısı ve yüzey morfolojisi XRD ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Farklı su katkıları içeren elektrolitlerde büyütülen, TND'lerin foto-elektrokatalitik aktiviteleri ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) incelenmiştir. Elektrolit içerisindeki su miktarı arttıkça nanotüp morfolojisi bozulmuş fakat kristal yapısı iyileşme gözlemlenmiştir. Ayrıca, su katkısı arttıkça, TND'ler daha iyi foto-elektrokatalitik performans göstermiştir. Bununla doğru orantılı olarak, su katkısı arttıkça TND'lerin yüzeyindeki yük transfer direncinin azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Anodizasyon, TiO₂, nanotüp, foto-elektrokataliz

The Effect of Water Content on TiO₂ nanotube Formation by Anodic Oxidation

Abstract

In this thesis, TiO₂ nanotube arrays (TND) were grown on titanium foil using anodic oxidation (anodization) method. To understand the effect of water in the electrolyte, different amounts of water were added to the TiO₂ nanotube arrays. The crystal structure and surface morphology of the obtained TiO₂ nanotube arrays were examined by XRD and SEM techniques. Photo-electrocatalytic activities and electrochemical impedance spectra (EIS) of TNDs grown in electrolytes containing different water additives were investigated. As the amount of water in the electrolyte increased, the nanotube morphology deteriorated, but the crystal structure improved. Furthermore, as the water additive increased, TNDs showed better photo-electrocatalytic performance. In direct proportion to this, it was observed that the load transfer resistance on the surface of the TND decreased as the water contribution increased.

Keywords: Anodization, TiO₂, Nanotube, photo-electrocatalysis

1. Giriş

TiO₂ malzemesi, geniş bant aralığı, inert bir malzeme olması, çevreye zarar vermemesi, kimyasal kararlılığı, kristal yapısı, düşük maliyetli olması, yüzey ve morfolojik özellikleri nedeniyle en iyi fotovoltaiik performans gösteren malzemeler arasında yer almaktadır. Optiksel, elektriksel ve foto-elektrokimyasal özelliklere sahip olduğundan TiO₂ malzemeler, boyaya karşı duyarlı güneş pilleri, süperhidrofobik/süperhidrofilik yüzeyler, veri depolama cihazları, medikal uygulamalar, gaz sensörleri, foto-katalizörler ve süperkapasitörler gibi birçok uygulama alanı mevcuttur.

TiO₂ nano malzemeler, izlenen kimyasal veya fiziksel işleme dayalı olarak çeşitli kategorilere ayrılan sayısız yöntem kullanılarak hazırlanabilmektedir. TiO₂ nanotüpler oluşturmak için, kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon demeti yöntemi, sol-gel ve anodizasyon (anodik oksidasyon) gibi birçok yöntem kullanılmaktadır.

Bir boyutlu (1D) TiO₂ nanoyapıları sentezlenebilmesi için sol-gel, hidro/solvotermal ve elektrokimyasal gibi metotlar literatürde sıklıkla kullanılmaktadır (Xia vd., 2003). Bunların içerisinde elektrokimyasal Anodizasyon, 1D TiO₂ nanotüpleri üretmek için en kolay ve ucuz metottur. Zwillig vd. (1999) tarafından ilk kez titanyum üzerine, kendiliğinden organize olmuş anodik oksitler, flor içeren elektrolit içerisinde elektrokimyasal yöntemle büyütülmüştür. Nanotüplerin boyları, çapları ve duvar kalınlıkları gibi morfolojik özellikleri, elektrolit bileşenleri, gerilim, süre ve sıcaklık gibi anodizasyon parametreleri ile

kontrol edilebilmektedir (Regonini vd., 2013). Bu kontrol edilebilir fiziksel ve yüzey özelliklerine sahip 1D TiO₂ nanotüpler, güneş pilleri (Çırak vd., 2019; Wang vd., 2016; Zhang vd., 2013), enerji depolama (Reddy vd., 2013), fotokataliz (Yang vd., 2014), sensörler (Nisar vd., 2013) ve tıp (Li vd., 2011) gibi uygulamalarda olağanüstü bir performans ve kullanılabilirlik göstermişlerdir. TiO₂, periyodik tabloda IV. grup elementi titanyum elementi ile VI. grup oksijen elementinin bağ yapmasıyla oluşan yarıiletken bir malzemedir. Anataz, rutil ve brokit fazları olmak üzere TiO₂ malzemeler doğada üç farklı fazda bulunmaktadır. Anataz ve rutil fazları tetragonal yapıda, brokit fazı ise ortorombik yapıdadır. Anataz ve brokit yarı kararlı halde, rutil fazı ise kararlı haldedir. Titanyumun farklı elektrolitler içerisinde anot olarak uygulanması (anodizasyon) yolu ile yüzeylerinde kalın oksit katmanları ile bir yüzey işleme oluşturulmaktadır. Nano gözenekli bir anodik oksit yapısının titanyum yüzeyi üzerinde oluşturulması, bu malzemenin birçok nanoteknolojik alanda yeni uygulama alanlarına sahip olması demektir.

TiO₂'nin anataz yapısı rutil yapıya göre daha yüksek foto katalitik aktiviteye sahiptir. Anataz TiO₂'nin iletkenlik bant seviyesinin redoks potansiyeli rutil TiO₂'den daha negatif olmasının da bu durumda etkisi olmaktadır. Rutil TiO₂'nin iletkenlik bant elektronları O₂'yi süper oksit radikallerine (O₂^{·-}) indirgeyemezken anataz TiO₂'nin iletkenlik bant elektronları indirgeyebilir. Rutildeki bu durum, daha yüksek derecede elektron-boşluk çiftinin birleşmesiyle sonuçlanır (Demeestere vd., 2007).

Tablo 2.1. TiO₂ malzemenin kristal özellikleri (Eden, 2019).

TiO ₂	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri	a = 4,584 Å b = 4,584 Å c = 2,953 Å	a = 3,782 Å b = 3,782 Å c = 9,502 Å	a = 9,166 Å b = 5,436 Å c = 5,135 Å
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül	31,2160 Å ³	34,061 Å ³	32,172 Å ³
Yoğunluk	4,13 g/cm ³	3,79 g/cm ³	3,99 g/cm ³
Enerji Boşluğu	3,0 eV	3,2 eV	

TiO₂ malzemenin anataz fazı için bant boşluk enerjisi (band gap) 3,2 eV ve rutil fazı için ise için 3,0 eV değerinde olup, ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. 413 nm'ye karşılık gelen rutil kristal fazının, görünür olan bölgede fotokatalitik olarak etkinlik göstermesi bir üstünlük gibi görünse de, kristal yapıdaki bozuklukların anataz fazda olan TiO₂ ile kıyaslanamayacak kadar fazla olmasından dolayı, iletkenlik bandında uyarılan elektronun kalma süresinin kısa olmasından dolayı, etkin bir fotokatalizör malzeme olarak kullanılamamasına sebep olmaktadır. Anataz fazındaki TiO₂ malzemenin iletkenlik bant elektronlarının rutil fazdaki TiO₂' den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelmektedir. Rutil kristal yapısındaki bozukluk, buradaki en önemli etkidir. Bu bozukluklar nedeniyle, rutil fazın yüzeyde adsorbe olma miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır. Fotokatalitik aktivitenin iyi olması kristal yapının düzenli olmasına bağlıdır. Anodizasyon yöntemi, muntazam nanoyapılar oluşturmak için en basit ve en ucuz yöntemdir ve doğru koşullar altında son derece düzgün yapıda boşluklu yapılar elde edilebilmektedir. Metal bir malzeme yüzeyinde koruyucu ya

da dekoratif oksit film oluşturma işlemi olan bu yöntem, elektrolitik bir prosestir. Anodizasyon yöntemi, metal bir malzemenin yüzeyinde meydana getirilen oksit tabakasının hem kalınlığını hem de yoğunluğunu arttırmaktadır.

Bu çalışmada, farklı su katkıları içeren elektrolitler kullanılarak, anodik oksidasyon yöntemine ile oluşturulan TiO₂ nanotüp dizileri yüzey morfolojileri ve kristal yapısı karakterize edilmiştir. Bunun yanında, farklı su katkılarının, nanotüp dizilerinin foto-elektrokatalitik aktivitelerine etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

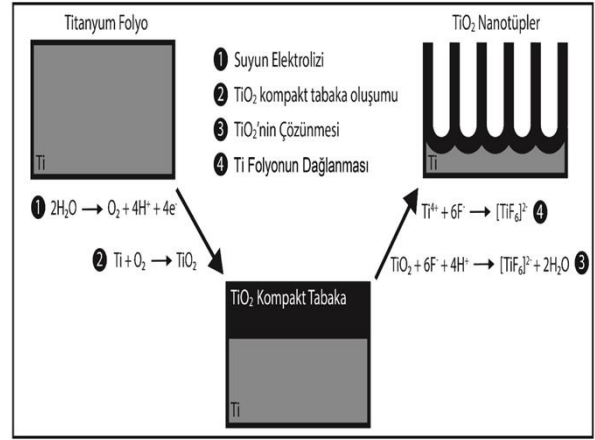
Bu çalışmada Ti folyo üzerine anodizasyon yöntemi ile TiO₂ nanotüp dizileri (TND) büyütülmesi amaçlanmıştır. Ti folyolar belirli gerilim ve süre zarfında farklı su katkıları içeren elektrolitler kullanılarak anodizasyon işlemine tabi tutulmuş, TiO₂ nanotüp dizileri oluşturulmuş ve tavlama işlemi sonucunda anataz forma sahip TiO₂ nanotüp dizileri elde edilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra farklı su konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan TiO₂ nanotüplerin elektro-fotokatalitik aktiviteleri, Rodamin B boyar maddesinin parçalanması üzerinden belirlenmiştir.

Ayrıca, büyütülen TND'lerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelenmiştir.

Anodizasyon işleminde gerekli olan titanyum folyolar (0,25 kalınlık, %99,7 saflık, Sigma Aldrich) 1,3x2,5 cm. boyutlarında kesilmiştir ve sırasıyla aseton, 2-propanol ve deiyonize su kullanılarak ultrasonik banyo cihazında 30'ar dakika süresince ile temizlenmiştir. Titanyum folyolar, temizleme işlemi sonrası azot gazı kullanılarak kurutulmuş ve anodizasyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. Anodizasyon işlemi için gerekli olan etilen glikol, NH₄F ve farklı oranlarda deiyonize su içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltileri, kütlece %0, %10, %30 ve %50 su, her çözeltide sabit kütlece %0,4 NH₄F (%98 saflıkta Sigma Aldrich) ve etilen glikol (%99,8 saflıkta, Sigma Aldrich) içermektedir. Hazırlanan çözelti teflon kaba konulup, manyetik karıştırıcıda hızı 500 rpm de 25 dakika karıştırılmıştır. İlk olarak, her bir farklı su katkısı için hazırlanan elektrolit çözeltiler teflon behere doldurulup, çalışma elektrotu olan titanyum folyo ve karşıt elektrot olan Pt ağ (%99,9 saflık, Sigma Aldrich) bu elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca 30 V gerilim altında anodizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon süresince manyetik karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Anodizasyon işlemi sonrasında, TiO₂ nanotüp dizileri, ultrasonik banyoda, üzerindeki kalıntıları ortadan kaldırmak için 2 dk metanol ile temizlenmiş ve azot gazı ile kurutulmuştur.

Amorf yapıda elde ettiğimiz TND'lerin 1 saat boyunca 450 °C'de anataz fazına geçmeleri için kül fırınında tavlansmıştır. İlk 30 dakika süresince 450 °C'ye kadar

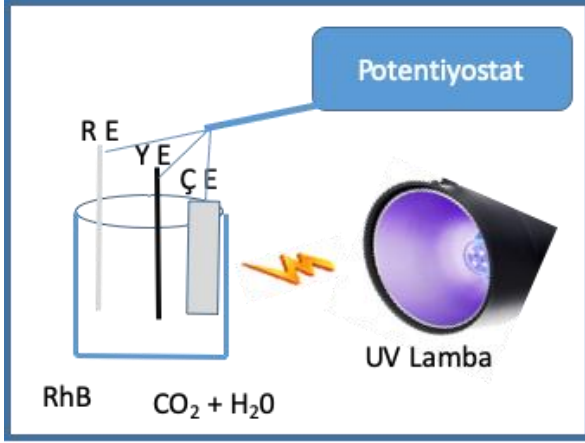
ısıtılmış, 450 °C' de bir saat bekletilmiş ve daha sonra 30 dakika süresince soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 1. TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması (Çırak,2007)

Şekil 1'de TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması görülmektedir. İlk adımda, suyun elektrolizi olayı gerçekleşmektedir. 2. adımda, TiO₂ kompakt tabaka oluşumu meydana gelmektedir. 3. Adımda, TiO₂ tabakasının çözünmesi olayı gerçekleşmektedir. 4. adımda ise Ti' nin folyodan koparılması olayı meydana gelmektedir.

Foto-elektrokataliz denemeleri model boya olarak kabul edilen rodamin B boya maddesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve kullanılan deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir. Tipik bir deney düzeneğinde ışık kaynağı olarak 100 W gücünde 365 nm dalga boyunda ışıma yapan UV lamba kullanılmıştır. Elektrokimyasal potansiyel ise Gamry 1000 cihazı ve geleneksel üçlü elektrot sistemi yardımıyla uygulanmıştır.



Şekil 2. Foto-elektrokataliz deney düzeneği şematik gösterimi

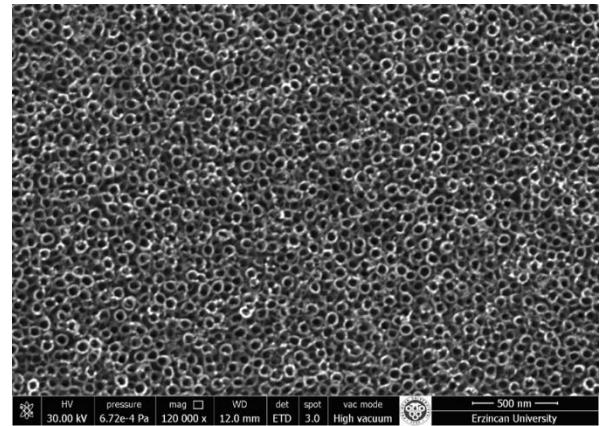
Deney düzeneği kurulurken, farklı su yüzdeleri ile hazırlanmış nanotüp dizileri potentiostat'ın çalışma elektrodu ucuna bağlanmış ve platin ve gümüş/gümüş klorür elektrotları sırasıyla, yardımcı ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Daha sonra ışık kaynağı çalışma elektroduna hizalanarak çalışma elektrodunun yüzeyi UV lamba ile tam olarak aydınlatılmıştır. Elektrot yüzeyinde hidroksil ve süperoksit radikallerinin oluşması için çalışma elektroduna 0,2 V uygulanmış ve oluşan radikal türlerin çözeltideki tüm rodamin B molekülleriyle etkileşebilmesi için çözelti 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların foto-elektrokatalitik etkinliği Rodamin B boyasının 575 nm' deki absorbansı UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Her denemeden önce örnek alınarak başlangıç absorbansı kaydedilmiş ve daha sonra bu değerlerdeki zamanla azalma takip edilmiştir. Şekil 3' de foto-elektrokataliz deney düzeneği görülmektedir.



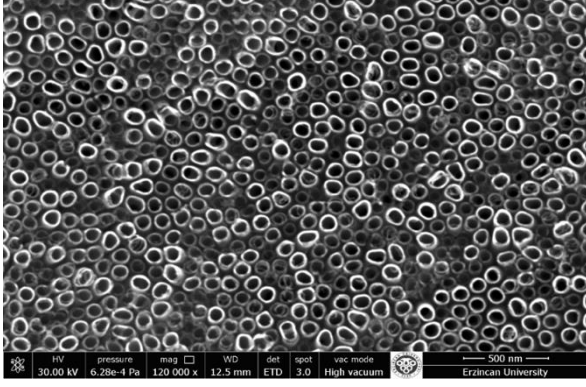
Şekil 3. Foto-elektrokataliz deney düzeneği

3. Araştırma Bulgular ve Tartışma

Kütlece %0 su katkılı elektrolit kullanılarak elde edilen nanotüp dizileri şekilde gösterilmektedir. Çözelti içerisine su eklenmemiş olsa da, NH₄F ve etilen glikol'ün safsızlıklarından kaynaklanan su içermesinden dolayı bir miktar nanotüp oluşumu gözlenmiştir. Nanotüp formu şekilde belirgin olsa da oluşan nanotüplerin morfolojisinin düzenli olmadığı şekilde görünmektedir.

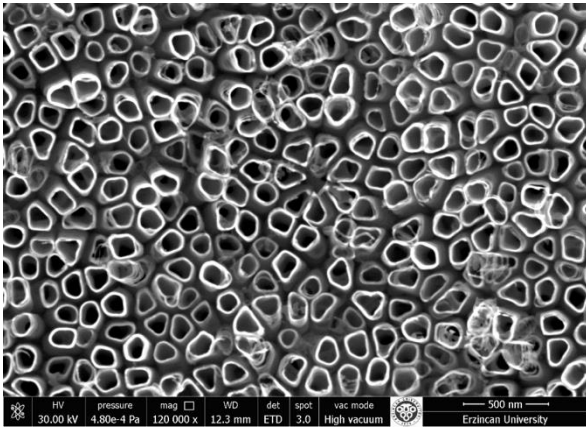


Şekil 4. %0 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü

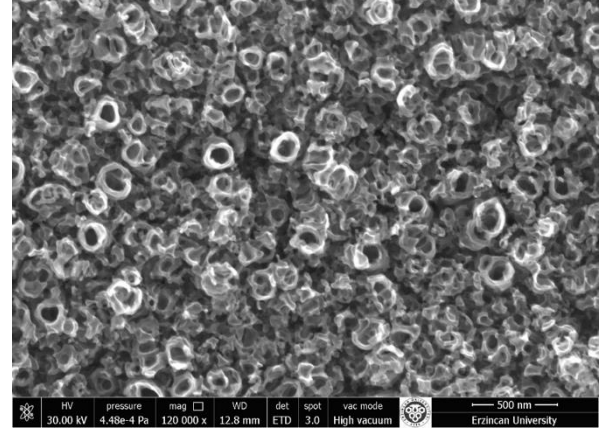


Şekil 5. %10 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü

Şekil 5’ de %10 su katkısı ile hazırlanan TiO₂ nanotüp dizilerinin düzenli bir şekilde oluştuğu görülmektedir. %10 su katkısı ile elde edilen nanotüp dizilerinin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir.



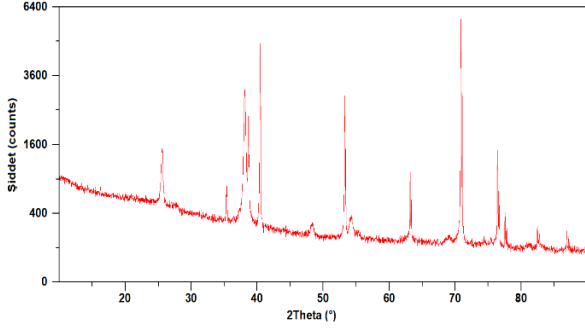
Şekil 6. %30 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü



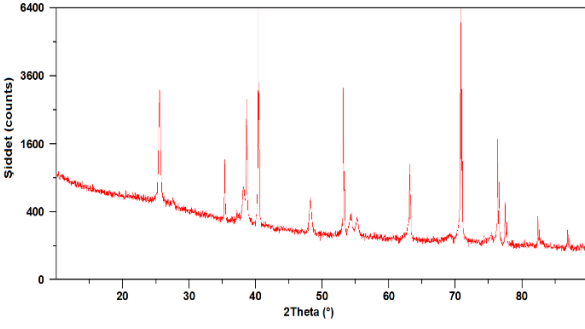
Şekil 7. %50 su katkılı TiO₂ nanotüp dizileri SEM görüntüsü

Şekil 6’daki SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, su katkısının %30 çıkarılmasıyla elde edilen nanotüp dizilerinin morfolojisinde bozulmaya meydana geldiği görülmektedir. Nanotüplerin yüzeyinde kırılmalar olduğu şekilde gözlenmektedir. Şekil 7’de %50 su katkısı ilave edilerek elde edilen nanotüp dizilerinde TiO₂ kompakt tabakanın ve kimyasal çözünme çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu yüzden, nanotüp formunun neredeyse tamamen bozulduğu, yüzeyde TiO₂ nanoyapıların oluştuğu gözlenmektedir.

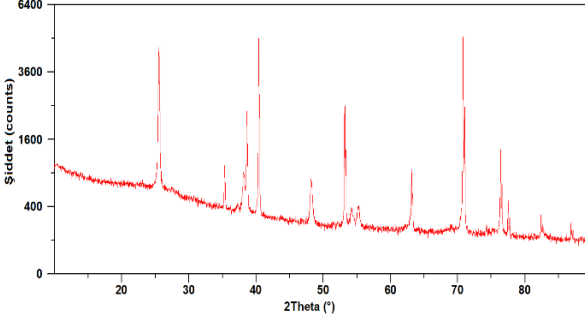
Kütlece %0, 10, 30, ve 50 su katkılı elektrolit kullanılarak elde edilen TND’lerin XRD spektrumları sırası ile Şekil 8, 9, 10, ve 11’de verilmiştir. Tüm spektrumlarda, TiO₂ nanotüplerde, 25.3°, 37.9°, 48.1°, 54.1°, 55.2° ve 63.5° (2θ) deki difraksiyonlar anataz TiO₂’nin sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS No. 21-1272). Atanmamış diğer difraksiyon pikleri titanyum folyo altlıktan kaynaklanmaktadır. XRD spektrumlarına bakıldığında TiO₂ nanotüplerin karakteristik (101) anataz pikinin su katkısı arttıkça şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.



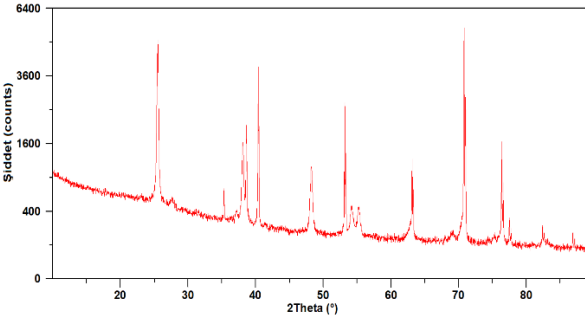
Şekil 9. %0 su katkısı ile büyütülen TiO₂ nanotüp dizilerinin XRD spektrumları



Şekil 9. %10 su katkısı ile büyütülen TiO₂ nanotüp dizilerinin XRD spektrumları

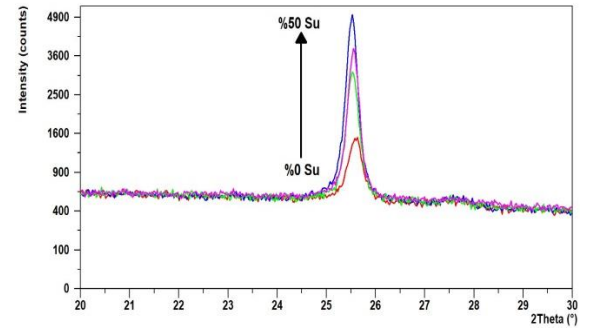


Şekil 10. %30 su katkısı ile büyütülen TiO₂ nanotüp dizilerinin XRD spektrumları.



Şekil 11. %30 su katkısı ile büyütülen TiO₂ nanotüp dizilerinin XRD spektrumları.

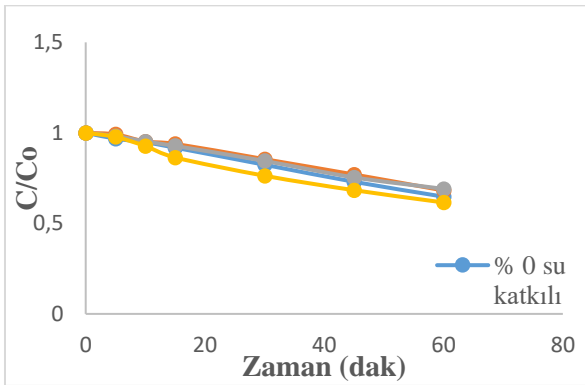
Şekil 12’de görüldüğü gibi, karakteristik anataz (101) pik şiddetinin, elektrolite eklenen su katkısı ile arttığı açık bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu durum %50 su katkısı ile elde edilen TND’lerin daha iyi kristal yapıya sahip olduğunun göstergesidir. SEM görüntülerin tersine %50 su katkılı TND’lerin yüzey morfolojisinin bozulmasına rağmen, (101) pik şiddetinin artması; ortamdaki su katkısı, daha fazla TiO₂ oluşumuna sebep olmasından kaynaklanabilir.



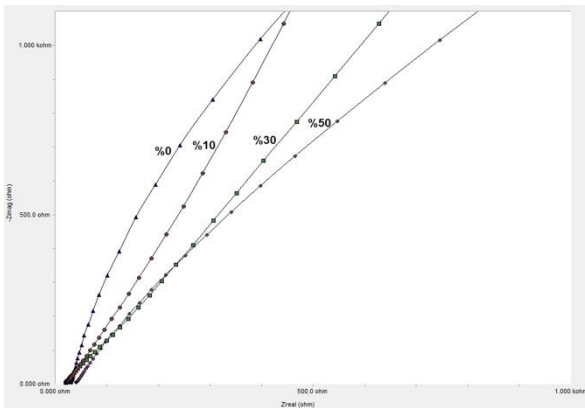
Şekil 12. Karakteristik anataz (101) pikinin farklı su katkılarına göre değişimi.

Su yüzdesinin, malzemenin fotoelektrokatalitik özeliği üzerinde çok belirgin bir etkisi yoktur. Fakat su yüzdesini %50 çıkması fotoelektrokatalitik davranışta düşük de olsa iyileşmeye neden olmuştur (Şekil 13). Bir malzemenin fotoelektrokatalitik performansı, malzemenin aktif yüzey alanıyla orantılı ve yüzeyde elektron-boşluk rekombinasyonu sırasındaki kayıpla ters orantılı olduğu bilinmektedir. (Luo ve Hepel., 2001) Dolayısıyla, malzemelerin benzer fotoelektrokatalitik profil göstermesi benzer rekombinasyon dirençlerinden ve yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 14’teki elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle uyum içindedir. Benzer yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle,

yine yük aktarım direnci en küçük olan %50 su ile hazırlanan nanotüplerin foto-elektrokatalitik performansında az miktarda olsa iyileşme gözlemlenmiştir. EIS sonuçlarından da anlaşıldığı gibi, TND ve elektrolit arasındaki yük transfer direnci, su katkısının artması ile azalmaktadır. Şekil 3.11'deki her bir yarı-daire çapı azalması, yük transfer direncinin azalması anlamına gelmektedir. Bu durum, su katkısının artması ile elektron taşımının arttırıldığı anlamına gelmektedir. Fakat, tüp morfolojisinin korunması söz konusu olduğu durumlarda, %10-%30 arasındaki su katkısı değerlerinin optimum olabileceği söylenebilir.



Şekil 13. Farklı su konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan TiO₂ nanotüp dizileri foto-elektrokatalitik aktivitesi



Şekil 14. Farklı su konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan TiO₂ nanotüp dizilerin elektrokimyasal spektrumları.

4. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, farklı su katkıları içeren elektrolitler kullanılarak, anodik oksidasyon yöntemine ile TiO₂ nanotüp dizileri büyütülmüştür. %0, 10, 30 ve 50 su katkısı ile hazırlanan elektrolitler ile titanyum folyo üzerinde elde edilen nanotüp dizilerinin morfolojileri ve kristal yapısı SEM ve XRD teknikleri ile incelenmiştir. Su katkısının %0 ve %10 olduğu durumlarda nanotüp morfolojisi belirgin bir şekilde görülürken, %30 su katkılı TND'ler de tüp formunun bozulmaya başladığı görülmüştür. Bununla birlikte, %50 su katkılı elektrolit ile hazırlanan TND'ler de tüp morfolojisi tamamen kaybolmuş, kompakt ve farklı nanoyapılarda bir TiO₂ tabaka oluşmuştur. Bu durum, elektrolit içerisindeki su miktarının kompakt TiO₂ tabakası oluşum mekanizmasını hızlandırdığı ve yüzeyde hidroksil tabakalarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, büyütülen nanotüp dizilerin foto-elektrokatalitik performansları RhB boyasının UVA ışık ve 0,2 V gerilim altında parçalanması üzerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, farklı su katkıları ile elde edilen TiO₂ nanotüp dizileri benzer foto-elektrokatalitik performans gösterse de %0'dan %50 su katkısına doğru TND'lerin foto-elektrokatalitik performanslarında bir artış eğilimi vardır. Bu durum TND'lerin EIS ölçümleri ile de desteklenmiştir. EIS verileri, su katkısının artması ile TiO₂ nanotüp yüzeyi ile elektrolit arasındaki yük transfer direncinin azaldığını göstermektedir. Elektronik anlamda, elektrolite eklenen su miktarının TND'de daha iyi elektron taşımını ve daha düşük rekombinasyona sebep olduğuna işaret eder.

5. Açıklama

Bu makale, Ergin Kavaklı'nın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

6. Kaynaklar

Çırak B.B., Demir Z., Eden Ç., Erdoğan Y., Çağlar B., Morkoç Karadeniz S., et al. (2019) "Synthesis of TiO₂ nanotube/ZnO nanorod hybrid nanocomposite photoanodes for dye-sensitized solar cells" *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 30, 6335-6341.

Çırak, Ç. (2016) "Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılan Bazı Boyar Maddelerinin, TiO₂ Nanotüpler Üzerine Adsorpsiyonun İncelenmesi", *BAP FEN-A-220114-0064*, Erzincan, 4-6.

Demeestere, K., Dewulf, J. and Langenhove, H.V. (2007) "Heterogeneous Photocatalysis As an Advanced Oxidation Process For the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art", *Environmental Science and Technology*, 762, 489-538.

Eden, Ç. (2019) "Farklı Sıcaklıklarda Sentezlenen TiO₂/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 1-67.

Li, J., Wang, X., Jiang, H., Lu, X., Zhu, Y. and Chen, B. (2011) "New Strategy of Photodynamic Treatment of TiO₂ Nanofibers Combined With Celastrol for HepG₂ Proliferation in Vitro", *Nanoscale*, 8.

Nisar, J., Topalion, Z., Sarkar, A.D., Österlund, L. And Ahuja, R. (2013) "TiO₂-Based Gas Sensor: A Possible Application to SO₂", *Applied Materials&Interfaces*, 5(17), 8516-8522.

Regonini, D., Bowen, C.R., Jaroenworarluck, A. and Stevens, R. (2013)

"A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes", *Material Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406.

Reddy, M.V., Rao, G.V.S. and Chowdari, B.V.R. (2013) "Metal Oxides and Oxysalts As Anode Materials For Li Ion Batteries", *Chemical Reviews*, 113(7), 5364-5457.

Wang, Q., Chen, C., Liu, W., Gao, S. and Yang, X. (2016) "Recent Progress in All-Solid-State Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Nanotube Array Solar Cells", *Journal of Nanoparticle Research*, 18(7).

Yang, L., Zhai, B., Ma, Q and Huang, Y.M. (2014) "Effect of ZnO Decoration on the Photovoltaic Performance of TiO₂ Based Dye Sensitized Solar Cells", *Journal of Alloys and Compounds*, 605, 109-112.

Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y. and Aucouturier, M. (1999) "Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films On Titanium and TAV6 Alloy", *Surface and Interface Analysis*, DOI:10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7 <629:: AID-SIA551>3.0.CO;2-0.

Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan, H. 2003. "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *Advanced Materials*, 15, 353-389.

Yang, L., Zhai, B., Ma, Q., Huang, Y.M. 2014. "Effect of ZnO decoration on the photovoltaic performance of TiO₂ based dye sensitized solar cells", *Journal of Alloys and Coumpounds*, 605, 109-112.