



Karbon nanotüp katkılanmış TiO₂'in elektriksel ve optik özellikleri The electrical and optical properties of TiO₂ reinforced by carbon nanotubes

Seval Hale GÜLER^{1*}, Ömer GÜLER²

¹Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye.
sevalhale@gmail.com

²Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Mersin, Türkiye
oguler@mersin.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 03.06.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 01.02.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.49358

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, kimyasal buhar çöktürme metodu (CVD) ile sentezlenen karbon nanotüpler (KNT) titanyum dioksit (TiO₂) matrisine içerisine ağırlıkça %0.1, 0.2, 1 ve 2 oranlarında takviye edilmişlerdir. Elde edilen numunelerin yapısal karakterizasyonu Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. UV-VIS spektrometresi kullanılarak optik özellikleri tespit edilmiştir. Kompozitteki karbon nanotüp miktarının artışı gerek oda sıcaklığında gerekse artan sıcaklıklarda elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmuştur. Ayrıca, KNT'ler TiO₂'in UV ışınlarını absorbe etme özelliğini arttırmış, yasak enerji aralığının (E_g) azalmasına sebep olmuştur.

Anahtar kelimeler: Titanyum dioksit, Karbon nanotüp, Optik özellikler

Abstract

In this study, Carbon Nanotubes (CNT) synthesized with Chemical Vapour Deposition (CVD) were reinforced with 0.1, 0.2, 1 and 2% weight in Titanium dioxide (TiO₂). Structural characterization of samples was analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM). Electrical conductivities of samples, based on temperature, were surveyed. Optical properties were determined using UV-VIS spectrometer. Increase in CNT rate in composites caused electrical conductivity both room and rising temperature. Furthermore, CNT caused the increases in ability of TiO₂'s to absorb UV beam, and the reduces on forbidden energy gap (E_g).

Keywords: Titanium dioxide, Carbon nanotube, Optical properties

1 Giriş

Titanyum dioksit (TiO₂), güneş panellerinde, katalizörlerde, kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi farklı pek çok alanda uygulama potansiyeli olan bir malzemedir [1],[2]. Bu durum, TiO₂'in sergilemiş olduğu üstün özelliklerinden kaynaklanmaktadır. TiO₂'in farklı fazları mevcut olup, bu fazlar arasında en çok bilineni anataz fazı ve rutil fazıdır. Anataz fazı 80 cm²V⁻¹s⁻¹'lik yük taşıyıcı kapasitesine sahiptir [3]. Bu yük taşıyıcı sayısı rutilin yük taşıyıcı sayısından 89 kat daha fazladır [4]. Anatazın UV-ışını altında band aralığı 3.2 eV (λ<387 nm). Bu da, TiO₂'in elektron-boşluk çiftlerinin görünür ışık altında bile kolay bir şekilde aktive edilmesi anlamına gelir [5]. Bu özelliğinden dolayı, anataz fazının fotokatalitik aktivitesi rutil fazından daha iyidir [6]. Organik kirleticilerin fotokatalitik bozulmasında fotokatalizör olarak anataz kullanıldığında, uyarılmış elektron-boşluk çiftleri fotokatalitik bozulmada yetersiz kalmaktadır [7]. Karbon nanotüpler (KNT), yüksek mekanik özelliklerinden, yüksek kimyasal stabilitelelerinden, mezo-poroz karakterlerinden dolayı, fotokatalitik malzemelere iyi bir katkı malzemesi olarak düşünülmektedir [8]. Ayrıca, KNT'lerin elektron yakalama ve iletkenliklerinin iyi olması sayesinde fotoaktifleştirilmiş elektronların tutulmasında KNT'leri ideal bir malzeme haline getirir. Böylece, TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi artmış olur. Bunların dışında, KNT'lerin yüksek yüzey alanına (>150 m²g⁻¹) sahip olmaları TiO₂ ile KNT'lerin karıştırıldığında kirleticileri absorbe edebilecek yüksek yüzey alanına sahip olmasına olanak tanır. Ayrıca, KNT'lerin yüzeylerinin kimyasal modifikasyonlara müsaade etmesi TiO₂ ile karıştırıldıklarında bir birlerine kimyasal veya Van der Waals bağlarıyla bağlanmasına olanak tanır. Yine bu

durum da TiO₂'in fotokatalitik aktivitesinin artmasına sebep olur.

Bu çalışmada, anataz formundaki TiO₂'e farklı oranlarda KNT'ler ilave edilmiştir. KNT'lerin değişimine göre TiO₂'in UV ışınlarını soğurma kabiliyeti tespit edilmiş, TiO₂'in band aralığındaki değişime KNT'lerin etkisi ortaya konmuştur. Ayrıca, KNT'lerin değişimine göre TiO₂'in değişen sıcaklık ile elektriksel iletkenliklerindeki değişimler ortaya konmuştur.

2 Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada matris olarak kullanılan TiO₂anataz fazında (Sigma-Aldrich 248576, %99 saflık, ~44µm partikül boyutu) ticari olarak temin edilmiştir. Takviye olarak kullanılan karbon nanotüpler ise kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Karbon nanotüp sentezi tek kristal bir silisyum (100) altlık kullanılmıştır. Bu altlık ultrasonik bir banyo içerisinde önce 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 arındırılmıştır. Daha sonra fırın 650 °C'e ısıtılmıştır. Isıtma sırasında Argon atmosferi kullanılmıştır. Ar sisteme 1 l/dk akış hızı ile verilmiştir. Tüp fırın 650 °C'e ulaştıktan sonra Ar gazının akışı kesilmiş ve 40 dk. boyunca asetilen (C₂H₂) gazı verilmiştir. 40 dk. sonunda asetilen gazı kesilmiş ve fırın oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar Ar gazı tekrar sisteme verilmiştir. Elde edilen nanotüplerin karakterizasyonu Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Jeol Jem 2100 F marka TEM cihazı kullanılmıştır.

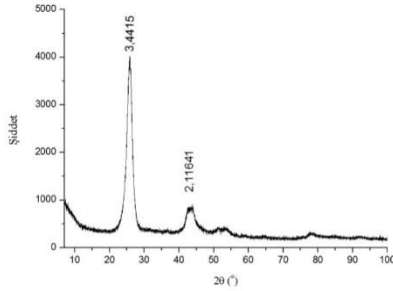
Karbon nanotüplerin sentezinden sonra kompozit numunelerin üretimine başlanmıştır. İlk olarak, anataz formundaki TiO₂'e ağırlıkça %0.1, 0.2, 1 ve 2 oranlarında karbon nanotüp ilave edilmiştir. Kompozitin üretimi için uygun

ağırlıktaki karbon nanotüp tartılıp bir beher içerisine alınmış ve üzerine alkol eklenmiştir. Homojen bir karışım için alkol karbon nanotüp karışımı ultrasonik bir karıştırıcıda 30 dk boyunca karıştırılmış ve ardından uygun miktardaki anataz formunda olan TiO_2 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 Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan Jeol Jsm 7001 F marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kompozitlerin içyapı karakterizasyonundan sonra sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri tespit edilmiştir. Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter marka cihaz ile iki prob yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikler alınmıştır. Elektriksel iletkenlik testlerinden sonra numunelerin optik özellikleri karakterize edilmiştir. Bunun için, Shimadzu UV-3600 PC marka UV-VIS spektrometre kullanılmıştır.

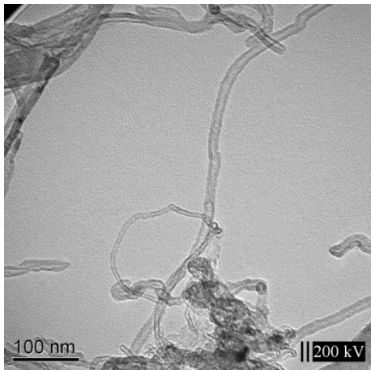
3 Deneysel sonuçlar ve tartışma

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 hem şiddetli hemde geniş bir piktir. Bu pik XRD cihazının database'de (Piklerin analizi Diffrac Evaluation Software ICDD künye No 00-058-1638) de karbon nanotüplerin pikleriyle örtüşmektedir.



Şekil 1: Üretilen karbon nanotüplere ait XRD analiz sonuçları.

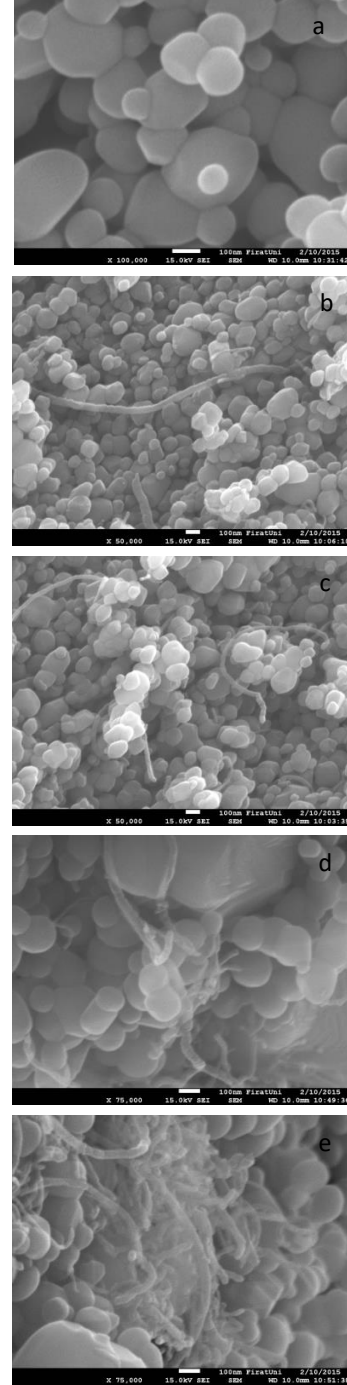
Şekil 2'de üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi elde edilen yapılar karbon nanotüplerdir. Elde edilen yapıların ortalarında bir boşluk mevcut olup, iki yanında belli kalınlıklarda duvarlar bulunmaktadır. Üretilmiş olan karbon nanotüplerin çapları 15-20 nm arasındadır.



Şekil 2: Üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüsü.

Şekil 3'te takviyesiz ve KNT takviye edilmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3a'da içerisine hiçbir katkı

yapılmamış saf TiO_2 (anataz)'in SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi partiküller dairesel kesitli olup, homojen bir partikül dağılımı vardır. Partiküller ortalama 100 nm civarındadır. Şekil 3b ve c'de %0.1 ve %0.2 KNT takviyeli kompozitin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki şekilde görüldüğü gibi KNT'ler yapı içerisine homojen dağılmıştır. Kullanılan KNT miktarının diğer iki numuneye nazaran az olması sebebiyle nanotüp topları TiO_2 kompozitinin içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabilmektedir.

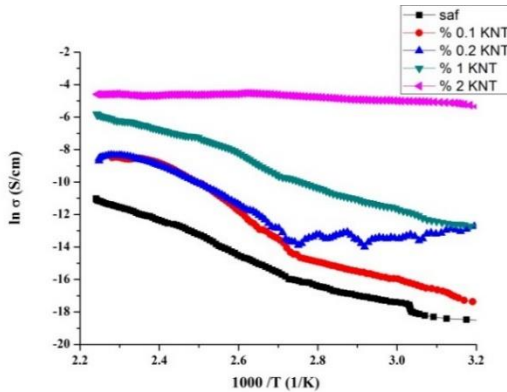


Şekil 3: (a): Takviyesiz TiO_2 , (b): %0.1 KNT, (c): %0.2 KNT, (d): %1 KNT, (e): %2 KNT takviyeli kompozitin SEM görüntüleri.

Şekil 3d ve e'de %1 ve 2 KNT takviyeli kompozitin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi KNT miktarının artışı ile beraber takviyenin matris içerisine homojen dağıtılabilmesi ile ilgili bir takım problemler ortaya çıkmaktadır. Bazı bölgelerde KNT'lerin dağılmadan öbekler halinde kaldığı görülmektedir. Bu durum numunelerin homojenliğini bozmuştur. Ayrıca, KNT öbeklerinin bulunduğu bölgelerin diğer bölgelerden daha farklı özellikler göstereceği aşikardır. Öbeklerin dağılmaması sadece hacimsel olarak yüksek miktardaki KNT varlığına dayandırılmaz. Bu durum KNT'lerin yüzeylerindeki zeta potansiyellerinden de kaynaklanmaktadır. Bir takım kimyasallar kullanılarak KNT'lerin yüzeyleri pasifleştirilebilir. Böylece topaklaşmanın önüne geçilebilir. Bu çalışmada, böyle bir kimyasalın kullanılması numunelerin saflığını etkileyeceği için tercih edilmemiştir.

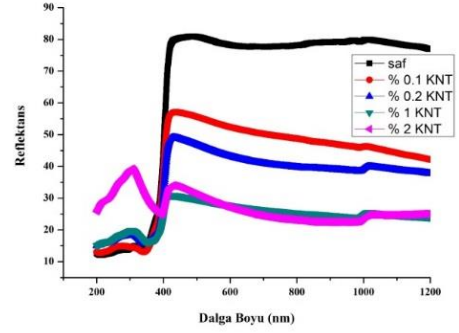
Şekil 4'te TiO₂-KNT kompozitinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenliğindeki değişimler verilmiştir. Takviyelendirilmemiş saf TiO₂'in elektriksel iletkenliği beklediği gibi karakteristik bir yarıiletken davranışı göstermiştir. Sıcaklığın artışı ile beraber saf TiO₂'in elektriksel iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. Aynı karakteristik durum, %0.1 KNT takviyeli numunede de görülmektedir. Fakat, %0.1 KNT takviyeli numunenin elektriksel iletkenliği her sıcaklıkta katkısız numuneden daha yüksektir. %0.2 KNT takviyeli numunenin elektriksel iletkenliği ise nispeten düşük sıcaklıklarda katkısız ve 0.1 katkılı numuneden daha yüksek olmasına karşın, daha yüksek sıcaklıklarda 0.1 KNT takviyeli numunenin elektriksel iletkenliğine eşittir. %1 KNT takviyeli numunenin elektriksel iletkenliği hem düşük sıcaklıklarda hem de nispeten yüksek sıcaklıklarda katkısız numuneden, %0.1 KNT katkılı numuneden ve %0.2 KNT katkılı numuneden daha yüksektir. Fakat sıcaklığın artışı ile iletkenlikteki artış oranı nispeten düşmüştür.

%2 KNT takviyeli numunede en yüksek elektriksel iletkenlik sonuçları elde edilmiştir. Fakat numune yarıiletken karakterini nispeten yitirmeye başlamıştır. %2 KNT takviyeli numunenin sıcaklığa bağımlılığı önemli ölçüde düşmüştür. Diğer numunelerde daha lineer bir eğri görülürken, bu numunede eğri daha yatay bir seyir izlemiştir. Bu durumun karbon nanotüpün artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbon nanotüpün miktarının artması ile birlikte kompozitte hacimsel olarak daha fazla KNT bulunmaktadır. TiO₂ partiküllerinin yüzeyleri KNT'ler tarafından sarılmıştır ve TiO₂'in yarıiletken karakter göstermesini engellemiştir.



Şekil 4: Saf, %0.1, %0.2, %1, %2 KNT takviyeli numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik sonuçları.

Şekil 5'te tüm takviye oranları için TiO₂-KNT kompozitinin reflektans özellikleri verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi karbon nanotüp artışı ile beraber numunelerin reflektans özellikleri azalmıştır. Başka bir deyişle KNT artışı ile beraber kompozitin UV ışınlarını absorblama kabiliyetinde artışlar görülmektedir.



Şekil 5: TiO₂-KNT kompozitinin reflektans özellikleri.

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 α;

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

ifadesi kullanılarak bulunur. Burada A absorpsiyon ve d malzemenin kalınlığını göstermektedir. α 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 [9],[10].

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;

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

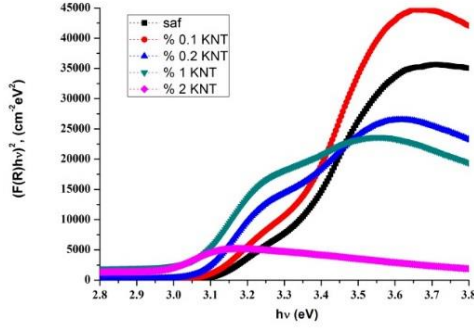
olmalıdır. Burada hν fotonun enerjisini ve E_g'de yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır.

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 (αhν)² ~ hv değişim grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun hv eksenini (αhν)²=0'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [9],[10].

Şekil 6'da TiO₂-KNT kompozitinin tüm KNT takviyeleri için (αhν)²'in hv (foton enerjisi)'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının hv enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır.

Katkısız numunenin yasak enerji aralığı 3.28 eV civarındadır. KNT miktarının artışı ile beraber yasak enerji aralığında da

azalmalar görülmüştür. %0.1 KNT takviyeli numunenin yasak enerji aralığı 3.2 eV, %0.2 KNT takviyeli numunenin yasak enerji aralığı 3.12 eV, %1 KNT takviyeli numunenin yasak enerji aralığı 3.03 eV civarındadır. Yasak enerji aralığındaki en fazla azalma %2 KNT takviyeli numunede görülmüştür. %2 KNT takviyeli numunenin yasak enerji aralığı 2.94 eV civarındadır.



Şekil 6: Saf, %0.1, %0.2, %1, %2 KNT takviyeli kompozitin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Bu çalışmada, TiO₂'e yapılan KNT takviyesi ile TiO₂'in optik özellikleri gelişmiş, elektriksel iletkenliği artmıştır. Hatta, %2 KNT takviyesinde elektriksel iletkenlik değerleri bariz bir şekilde değişmiştir. Bu da, takviye elemanı olarak kullanılan KNT'lerin metal karakterli olduğunu göstermektedir. KNT'ler yüksek elektron depolama kapasitelerine sahiptirler. Bu değer, her 32 karbon atomu için bir elektrondur [11]. Bundan dolayı, KNT'ler TiO₂ içerisinde elektronları uyaran fotonları kabul edebilir. TiO₂'e UV ışınları ile gelen yüksek enerjili fotonlar, elektronların iletim bandından valans bandına geçmesine sebep olurlar. Uyarılan elektronlar KNT'lere geçerken, boşluklar TiO₂'de kalırlar [12]. Bu çalışmada üretilen numunelerdeki yük taşınım mekanizması basitçe bu şekilde tarif edilebilir. Fakat, bu mekanizma gerçekte daha karmaşıktır. Bu mekanizmada etkili olan unsurlar, KNT'lerin elektronik band yapısı, TiO₂ ile KNT'ler arasındaki bağ yapısı, kompozit içerisinde Ti-C-O atomlarının bir birleriyle olan etkileşimleridir [13].

4 Sonuçlar

Takviye elemanı olarak kullanılan karbon nanotüpler CVD prosesi ile başarıyla üretilmiştir. Elde edilen KNT'ler anataz formundaki TiO₂'e %0.1, 0.2, 1 ve 2 oranlarında takviye edilmiş ve numuneler başarıyla üretilmiştir. Numunelerin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlik davranışları incelenmiştir. KNT miktarının artması ile beraber elektriksel iletkenlikte de artış meydana gelmiştir. Numunelerin UV ışınları altında optik özellikleri incelenmiştir. Artan KNT miktarı ile numunelerin UV ışınlarını yansıtma davranışı azalmıştır. Yine, artan KNT miktarı ile numunelerin yasak enerji aralığında azalma meydana gelmiştir. Sonuç olarak, KNT takviyesi TiO₂'in hem elektrik hem de optik özelliklerini geliştirmiştir.

5 Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Projeler Araştırma Birimi tarafından (Proje No: MF. 14.17) desteklenmiştir.

6 Kaynaklar

- [1] Bougheloum C, Messalhi A. "Photocatalytic degradation of benzene derivatives on TiO₂ catalyst". *Physics Procedia*, 2(3), 1055-1058, 2009.
- [2] Yan N, Zhu Z, Zhang J, Zhao Z, Liu Q. "Preparation and properties of Ce-doped TiO₂ photocatalyst". *Materials Research Bulletin*, 47(8), 1869-1873, 2012.
- [3] Kopidakis N, Schiff EA, Park NG, Lagemaat J, Frank AJ, "Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells". *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8989-8994, 2000.
- [4] Hurum DC, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC. "Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO₂: Surface versus lattice mechanisms". *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(2), 977-980, 2005.
- [5] Li G, Gray KA. "The solid-solid interface: explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials". *Chemical Physics*, 339(1), 173-187, 2007.
- [6] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. "Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites". *Advanced Materials*, 21, 2233-2239, 2009.
- [7] Kwadwo E, Yee MQ, Lee D. "Photocatalytic and conductive MWCNT/TiO₂ nanocomposite thin films". *Applied Materials Interface*, 2(9), 2646-2652, 2010.
- [8] Jitianu J, Cacciaguerra T, Benoit R, Delpeux S, Beguin F, Bonnamy S. "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites". *Carbon*, 42(5-6), 1147-1151, 2004.
- [9] Demir M. SnO₂ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Taban Sıcaklığının Etkisi". Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2005.
- [10] Ateş T. Metal Oksit Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi Ve Kuartz Kristal Mikro terazi Nem Sensörlerinin Hazırlanması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2012.
- [11] Kongkanand A, Kamat PV. "Electron storage in single wall carbon nanotubes. Fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions". *ACS Nano*, 1(1), 13-21, 2007.
- [12] Hoffmann MR, Martin ST, Choi WY, D. Bahnemann W. "Environmental applications of semi conductor photocatalysis". *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96, 1995.
- [13] Pyrgiotakis G, Lee SH, Sigmund WM. "Advanced Photocatalysis with Anatase nano-coated multi-walled carbon nanotubes". MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, 28 March-1 April 2005.