

Sulu Ortamda Anodik Yükseltgenmeyle Elde Edilen Nanotüp Yapılı TiO₂ Elektrotların Fotoelektrokimyasal Performansı

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 05.06.2023

Kabul/Accepted: 06.05.2024

Yayımlandı/Published: 27.06.2024

Photoelectrochemical Performance of Nanotube Structured TiO₂ Electrodes Produced by Anodic Oxidation in Aqueous Medium

Levent ÖZCAN *, 

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Levha halindeki titanyum metalinin yüzeyinde iki farklı yöntemle TiO₂ oluşturulmuştur. Kullanılan ilk yöntem termal yükseltgenme ikincisi ise anodik yükseltgenmedir. Termal yükseltgenme ile TiO₂ eldesi, Ti levhanın hava ortamında laboratuvar fırınında 3 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Anodik yükseltgenme HF içeren sulu elektrolit içerisinde 20 V sabit gerilimin Ti levhaya uygulanmasıyla yapılmıştır. Anodik yükseltgenme yöntemi ile Ti levha yüzeyinde nanotüp yapılı amorf TiO₂ elde edilmektedir. Amorf yapının kristallenmesi için hava ortamında laboratuvar fırınında 3 saat ısıtma uygulanmıştır. Her iki yöntemde de elektrotlar 400, 500, 550, 600, 650 ve 700 °C'de ısı muameleye tabi tutulmuştur. Elde edilen elektrotlar XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, 500 °C'ye kadar kalsine edilen elektrotların yüzeyindeki TiO₂'nin çoğunun amorf yapıda olduğunu, 600 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilenlerin çok büyük oranda kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Hazırlanan elektrotların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde UV ışığı altında fotoakım değerleri ölçülmüş ve fotoelektrokimyasal performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Farklı yöntemler kullanılarak ve farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrotların performansları karşılaştırıldığında en yüksek fotoakım değeri, Ti levha yüzeyinde 20 dakikalık anodik yükseltgenmeyle üretilen ve 650 °C'de kalsine edilen elektrotla (TiNT-HF-650-20dk) elde edilmiştir. Anodik yükseltgenme yöntemiyle hazırlanan nanotüp yapılı TiO₂'nin UV ışığı altında elde edilen fotoakım değerinin termal yükseltgenme ile elde edilene kıyasla 1,5 kata yakın daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 20 dakikalık kısa bir sürede anodik yükseltgenme ile sulu ortamda nanotüp yapılı olarak elde edilebilen TiO₂ elektrodunun fotoelektrokimyasal performansında kayda değer bir iyileşme olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO₂; Fotoakım; Termal Yükseltgenme; Anodik Yükseltgenme; Nanotüp Yapılı TiO₂; Fotoelektrokimya.

Abstract

TiO₂ was formed on the surface of the titanium plate by two different methods. The first method used is thermal oxidation and the second is anodic oxidation. The production of TiO₂ by thermal oxidation was carried out by heating the Ti plate in an air environment in a laboratory oven for 3 hours. The anodic oxidation was carried out by applying a constant voltage of 20 V to the Ti Plate in an aqueous electrolyte containing HF. Nanotube-structured amorphous TiO₂ is obtained on the Ti plate by anodic oxidation method. To crystallize the amorphous structure, it was heated in the laboratory oven for 3 hours in an air environment. The electrodes were heat treated at 400, 500, 550, 600, 650, and 700 °C in both methods. The obtained electrodes were characterized using XRD and SEM methods. XRD results showed that most of the TiO₂ on the surface of the electrodes calcined up to 500 °C was amorphous, while those calcined at 600 °C and higher temperatures were largely crystalline. Photocurrent values of the prepared electrodes in 0.5 M Na₂SO₄ solution were measured under UV light and their photoelectrochemical performances were examined comparatively. When the performances of the electrodes obtained by using different methods and at different temperatures were compared, the highest photocurrent value was obtained with the electrode (TiNT-HF-650-20min) produced by anodic oxidation for 20 minutes on the Ti plate surface and calcined at 650 °C. It was determined that the photocurrent value obtained under UV light of nanotube-structured TiO₂ prepared by the anodic oxidation method was approximately 1.5 times higher than that obtained by thermal oxidation. It has been determined that there is a remarkable improvement in the photoelectrochemical performance of the TiO₂ electrode, which can be obtained as a nanotube structure in an aqueous medium by anodic oxidation in a short time of 20 minutes.

Keywords: TiO₂; Photocurrent; Thermal Oxidation; Anodic Oxidation; Nanotube Structured TiO₂; Photoelectrochemistry.

1. Giriş

Pek çok alanda yaygın olarak kullanılan TiO₂'nin fotoelektrokimyasal sistemlerde kullanımıyla ilgili çalışmalarda dikkate değer bir artış vardır. Fotoelektrokimyasal sensör uygulamaları (Özcan and Efe 2019, Syrek et al. 2019, Wang et al. 2022), organik

kirliticilerin bozundurulması (Yılmaz et al. 2021, Zheng et al. 2022), güneş hücreleri (Sabzi and Mousavi Anijdan 2019, Vural et al. 2023) ve fotokatalizör (Tekin vd. 2016, Özcan et al. 2018) çalışmaları öne çıkan alanlar olarak görülmektedir. Fotoelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan malzemeler arasında TiO₂'nin ayrı bir önemi

vardır. Çünkü TiO₂ UV ışığı altında yüksek fotoelektrokimyasal aktivite göstermekte ve ışıkla uyarıldığında kuvvetli yükseltgeme gücüne sahip olmaktadır (Wang *et al.* 2009). Bu durum, TiO₂'nin bant aralığı enerjisi ile açıklanabilir. TiO₂'nin anataz, rutil ve brukit fazdaki yapılarının bant aralıkları sırasıyla 3,2 eV, 3,0 eV ve 3,1 eV'tur (Mahlambi *et al.* 2015). Geniş bant aralıklı bir yarı iletken olan TiO₂ (3,0–3,2 eV) UV ışığı altında iyi çalışır (Arora *et al.* 2022). TiO₂ yarı iletkeni, boş bir iletkenlik bandı (İB) ve dolu bir değerlik bandı (DB) ile karakterize edilen elektronik yapısı nedeniyle farklı dalga boylarındaki ışığı absorplayan bir katalizör olarak kullanılır. Foto(elektro)katalitik süreçte, yarı iletkenin bant aralığına eşit veya bunu aşacak ışın enerjisiyle uyarılması, bir elektronun DB'den İB'ye uyarılmasıyla sonuçlanır (Malato *et al.* 2009). Bu durumda, katalizörün yüzeyine göç edebilen, yüzeysel bölgelerde sıkışıp kalan ve adsorbe edilen türlerle reaksiyona girebilen elektron-boşluk çiftleri (e⁻/h⁺) oluşur [Herrmann 1999]. TiO₂'in DB'inde oluşan boşluklar, katalizörün yüzeyine bağlı su molekülleri veya hidroksil iyonları gibi elektron veren türlerle reaksiyona girerek, karşılaştıkları organik molekül vb. türlerin yükseltgenmesinden sorumlu olan hidroksil radikallerini ([•]OH) oluşturur (Zhang and Itoh 2006).

Ayrıca TiO₂'in biyolojik uyumluluğunun iyi olması, pahalı olmaması, çevre açısından güvenli oluşu, kimyasal ve termal olarak kararlı olması onu biyomolekül immobilizasyonu için de uygun bir elektrot malzemesi yapmaktadır (Chen *et al.* 2010). Bu özelliklerinden dolayı TiO₂ fotoelektrokimyasal çalışmalarda büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle de TiO₂ temelli elektrotların performansının geliştirilmesi üzerine yoğun çaba sarf edilmektedir. Özellikle yüzey alanlarının artırılması bu elektrotların performansını arttırmaktadır. Yüzey alanının artırılması için nanoboyutta üretime imkân veren yöntemlerin kullanılması ve geliştirilmesi üzerine son yıllarda daha fazla çalışılmaktadır (Ma *et al.* 2020, Çetinkaya *et al.* 2022, Durdu *et al.* 2023). Literatürde anodik yükseltgenme yoluyla nanotüp yapıları TiO₂ eldesi etilen glikol (Alijani *et al.* 2021), gliserin, dimetil sülfoksit (Su *et al.* 2009) gibi organik çözücüler içinde yapılmaktadır. Ayrıca, sulu ortamda elde edilen nanotüp yapıları TiO₂'nin kullanıldığı farklı disiplinler ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır (Albu *et al.* 2008, Xing *et al.* 2010, Rios *et al.* 2022). Bu çalışmada, kolay ulaşılması ve ucuzluğu gibi etkenler dikkate alınmış ve nanotüp yapıları TiO₂ eldesi için HF içeren sulu elektrolit ortamı tercih edilmiştir. Ayrıca farklı alanlardaki fotoelektrokimyasal temelli çalışmalarda kullanılmasına yönelik bilgiler elde etmek amacıyla, Ti levha yüzeyinde nanotüp şeklinde üretilen TiO₂ elektrotlar ile nanoyapılı olmayanların UV

ışığı altındaki fotoelektrokimyasal performansı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Cihaz ve malzemeler

Analitik saflıktaki kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından satın alınmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize suyun direnci 18,2 MΩ'dur. Fotoelektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl), karşıt elektrot olarak 1cmx1cm boyutlu Pt levha kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ise elde edilen TiO₂ elektrotların 1cmx1cm'lik kısımları kullanılmıştır. Ölçümlerden önce elektrolit çözeltilerden 5 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Fotoelektrokimyasal ölçümler potansiyostat-galvanostat cihazı ile (Ivium marka, Vertex model) üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). UV ışık kaynağı olarak yan yana konumlandırılmış 8 W'lık 3 tane floresan lambadan (Philips) yararlanılmıştır.

Levha halindeki Ti elektrotların temizlenmesi ultrasonik banyo (LC30, Elma) kullanılarak yapılmıştır. Düzenli bir karıştırma sağlanması gerektiğinde ve elektrot hazırlama işlemlerinde manyetik karıştırıcı (IKA) kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elektrotların hazırlanması sıcaklık programlamalı laboratuvar fırını (Protherm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anodik yükseltgeme ile elektrot hazırlaması doğru akım (DC) güç kaynağı (Meili, MCH-305D-II model, MCH Instrument) kullanılarak iki elektrotlu sistemde yapılmıştır. Elektrot karakterizasyonları için yapılan XRD analizleri Bruker marka D8 Advance model cihazla ve SEM ölçümleri FEI marka Nova NanoSEM 650 model cihazla yapılmıştır.

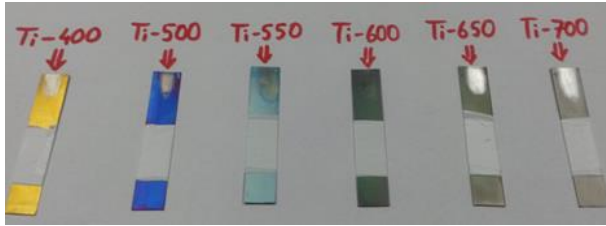


Şekil 1. Fotoelektrokimyasal ölçüm sistemi.

2.2 Termal yükseltgeme ile Ti levha yüzeyinde TiO₂ hazırlanması

Ticari olarak satın alınan Ti levhalar (0,127 mm kalınlıkta, % 99,7 saflıkta) 1cmx5cm boyutlarında kesilmiş ve ultrasonik su banyosunda sırasıyla aseton, etanol ve saf su

içinde onar dakika temizlenmiştir. Oda sıcaklığında kurutulan bu elektrotlar kapalı bir ortamda muhafaza edilmişlerdir. Termal yükseltgeme işlemi Özcan vd. (2017)'nin çalışması temel alınarak yapılmıştır. Ti levha (1cmx5cm), yüzeylerinin termal yükseltgeme yöntemiyle ince bir TiO₂ tabakasıyla kaplanması için hava atmosferinde 400 ile 700 °C arasında değişen sıcaklıklarda ısı muameleye tabi tutulmuşlardır. Isıl muamelenin yapılacağı sıcaklığa dakikada 3 °C'lik artışla ulaşılmış ve sonrasında bu sıcaklıkta 3 saat bekletilmişlerdir. Fırın içindeki sıcaklık ortam sıcaklığına gelinceye kadar elektrotlar fırında bekletilmiştir (Özcan *et al.* 2017). Hazırlanan elektrotlar Ti-X olarak adlandırılmış olup burada 'X' uygulanan sıcaklığı °C cinsinden ifade etmektedir. Örneğin elektrot 600 °C'de hazırlanmış ise Ti-600 olarak isimlendirilmiştir. Şekil 2'de bu yöntemle farklı sıcaklıklarda hazırlanan elektrotlar görülmektedir. Elde edilen elektrotların UV ışığı altında sadece 1cmx1cm'lik kısmından sinyal elde edilmesini sağlamak amacıyla Şekil 2'de görüldüğü gibi elektrotların çözeltiye dalan diğer kısmı teflon bant ile sarılmıştır.



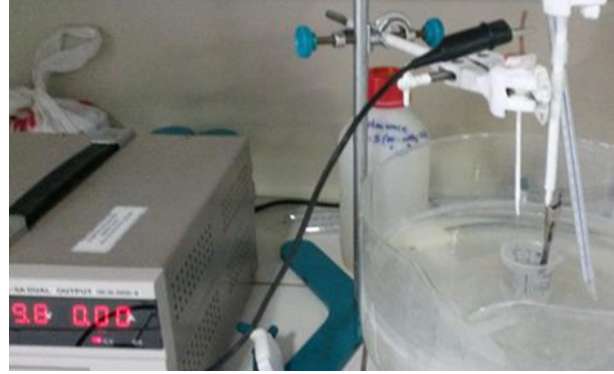
Şekil 2. Termal yükseltgenme ile Ti yüzeyinde farklı sıcaklıklarda hazırlanmış TiO₂ elektrotlar.

2.3 Anodik yükseltgenme ile Ti levha yüzeyinde nanotüp yapısında TiO₂ hazırlanması

Anodik yükseltgeme, doğru akım güç kaynağı kullanılarak iki elektrotlu sistemde yapılmıştır. Anot olarak yükseltgenmenin gerçekleşeceği Ti metali ve katot olarak Pt levha kullanılmıştır. Anot ve katot arasındaki mesafe 2,0 cm'dir. Literatürde anodik yükseltgenme yöntemiyle nanotüp şeklinde TiO₂ eldesi farklı çözücü sistemlerinde gerçekleştirilmektedir (Su *et al.* 2009, Alijani *et al.* 2021). Bu çalışmada çözücü olarak sulu elektrolit ortam tercih edilmiştir. Şekil 3'te anodik yükseltgenme işleminin gerçekleştirildiği sistem görülmektedir. Anodik oksidasyon sırasında elektrolitin karıştırılma hızı 200 devir/dakikadır.

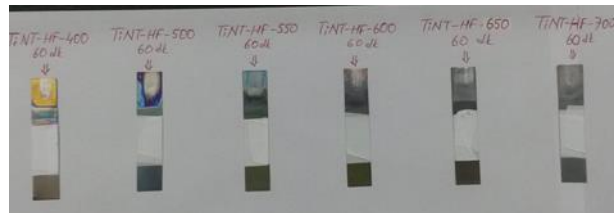
Anodik yükseltgeme, Xing vd. (2010) ve Özcan vd. (2017)'nin çalışmalarından faydalanılarak gerçekleştirilmiş olup işlemin uygulanışına ait ayrıntılı bilgiler şu şekildedir: Ti levhalar (1cmx5cm) ultrasonik su banyosunda sırasıyla aseton, etanol ve saf su içinde onar dakika temizlenip kurutulmuştur. Kurutulan Ti levhalar

hacimce % 10 HF, % 40 HNO₃ ve % 50 su içeren çözeltide 30 saniye bekletilip çıkarılmış ve saf su ile temizlenmiştir. Ardından ultrasonik olarak saf su içinde 5 dakika temizlenerek oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Yukarıdaki gibi temizlenip kurutulan Ti levhalara 0,15 M HF sulu çözeltisinde 20 V sabit gerilim belli bir süreyle uygulanmış ve levha yüzeyinde nanotüp şeklinde amorf yapıda TiO₂ oluşturulmuştur.



Şekil 3. Anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem.

Bu yöntemle elde edilen elektrot Ti-NT-HF olarak gösterilmiştir. Oluşan amorf yapının kristallenmesi için elektrotlara 400 ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmıştır (Özcan *et al.* 2017). Uygulanan ısı işlem sonucu elde edilen elektrotlar Ti-NT-HF-X-Ydk şeklinde isimlendirilmiş olup burada 'X' °C cinsinden uygulanan kalsinasyon sıcaklığını, Y ise dakika cinsinden elektroda uygulanan elektroliz süresini ifade etmektedir. Örneğin Ti-NT-HF-500-60dk, sulu çözeltide 60 dakika boyunca 20 V gerilim uygulanarak elde edilen ve sonra 500 °C'de ısı muameleye tabi tutularak (3 saat) hazırlanan elektrotu ifade etmektedir. Şekil 4'te anodik yükseltgenmeyle hazırlanıp farklı sıcaklıklarda ısı muamele uygulanan elektrotlar görülmektedir.



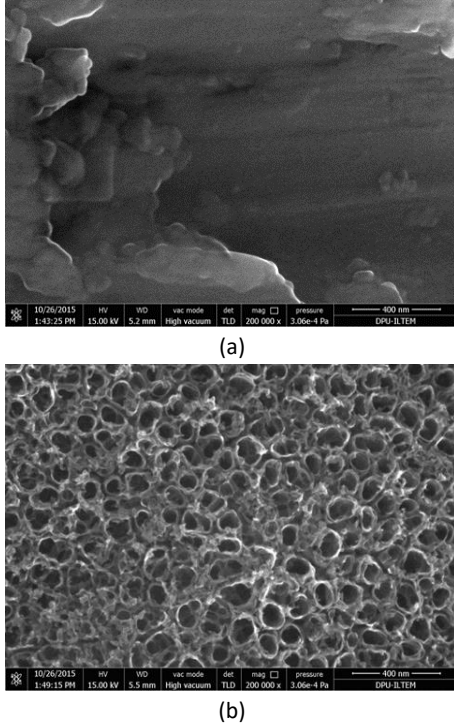
Şekil 4. Anodik yükseltgenme ile 60 dakika elektrolizle hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş elektrotlar.

3. Bulgular

3.1. Nanotüp yapıları TiO₂ morfolojisi

Şekil 5(a)'daki SEM görüntüsü, anodik yükseltgenme işlemi öncesinde HF/HNO₃ çözeltisinde işlem görmüş Ti levha yüzeyine aittir. Anodik yükseltgenme öncesi ve sonrası arasındaki fark Şekil 5(a) ve 5(b)'nin

karşılaştırılmasıyla net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5(b)'deki SEM görüntüsü anodik yükseltgenme sonrası Ti levha yüzeyinde oluşan nanotüp yapıları amorf TiO_2 'ye aittir. Nanotüp çapları 65-100 nm arasında ve nanotüp et kalınlığı ise 6-13 nm arasında değişmektedir.

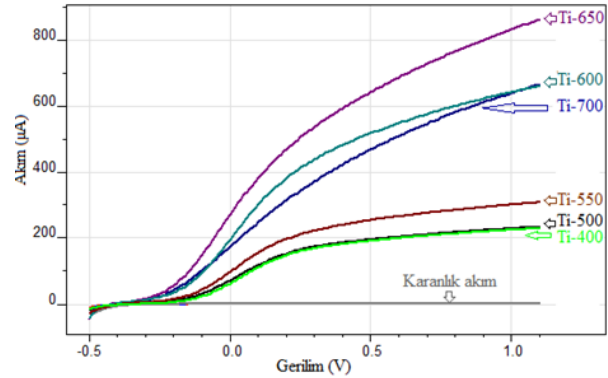


Şekil 5. Anodik yükseltgenme öncesi Ti levha yüzeyinin (a) ve Ti-NT-HF-60dk-amorf elektrot yüzeyinin (b) SEM görüntüleri.

3.2. Termal yükseltgenmeyle elde edilen TiO_2 elektrotların fotoelektrokimyasal performansları

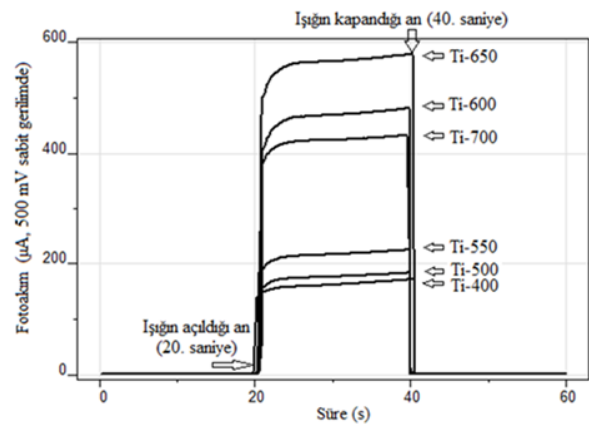
Ti bir levha yüzeyinde TiO_2 oluşturulması için uygulanabilecek basit bir yöntem Ti metalinin yüzeyine oksijen varlığında belli bir süre için ısı işlemi uygulanmasıdır. Belli bir süre uygulanan bu işlem sonucu yüzeyde ince bir tabaka halinde TiO_2 oluşur. Oluşan TiO_2 , alttaki Ti ile sağlam bir şekilde bağlı olup özellikle fotoelektrokimyasal çalışmalarda rahatlıkla kullanılabilir. Fotoelektrokimyasal performansın iyileşmesini sağlamak için sıcaklık muamelesinden önce Ti metalinin yüzeyi farklı işlemlere tabi tutularak modifiye edilebilir. Özellikle yüzey alanının artmasını sağlamak amacıyla nanotüp şeklinde TiO_2 oluşturulması önemli iyileşmeler sunabilecektir. Bu nedenle bu çalışmada ilk olarak termal yükseltgenme yöntemiyle elde edilen elektrotların fotoakım değerleri ölçülmüş ve ardından nanotüp yapıları elde edilenlerin fotoakım değerleri de belirlenerek sonuçlar kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla termal yükseltgenme yöntemiyle farklı sıcaklıklarda hazırlanan elektrotlar (Ti-X) kullanılarak 0,50 M Na_2SO_4 çözeltisinde UV ışığı altında doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapılmıştır (Şekil

6). Şekil 6 incelendiğinde en yüksek fotoakım değerine (0,50 V'ta 643 μA) Ti-650 elektrotu ile ulaşılmıştır. Şekil 6'daki voltamogramlar incelendiğinde Ti-X elektrotların fotoakım değerlerinin 300 mV'a kadar daha hızlı arttığı ve daha yüksek gerilimlere gidildikçe artış devam etmekle beraber artış hızında bir yavaşlama gerçekleştiği görülmektedir. Hem çok yüksek olmayan bir gerilim değeri olması hem de fotoakım değerinin makul bir seviyede belirlenebilmesi nedeniyle Ti-X elektrotlar ile sabit gerilimdeki (kronoamperometrik) fotoakım ölçümleri için 500 mV değerinin uygun olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 6. Termal yükseltgenme ile elde edilen elektrotlar ile 0,50 M Na_2SO_4 çözeltisinde karanlıkta ve UV ışığında elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.

Şekil 7'de ise 500 mV sabit gerilimde Ti-X elektrotlar ile UV ışığı altında gerçekleştirilen kronoamperometrik ölçümler görülmektedir. Bu ölçümlerde, başlangıçta karanlıkta ölçülen akım değeri çok düşük seviyelerde iken UV ışığı açılınca oluşan fotoakım nedeniyle sinyal değerinde ani bir artış meydana gelmektedir. Doğrusal taramalı voltametrik sonuçlar (Şekil 6) ile kronoamperometrik sonuçların (Şekil 7) uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 7 incelendiğinde 500 mV sabit gerilimde en yüksek fotoakım değerine Ti-650 ile (30. saniyede 566 μA) ulaşılmıştır.

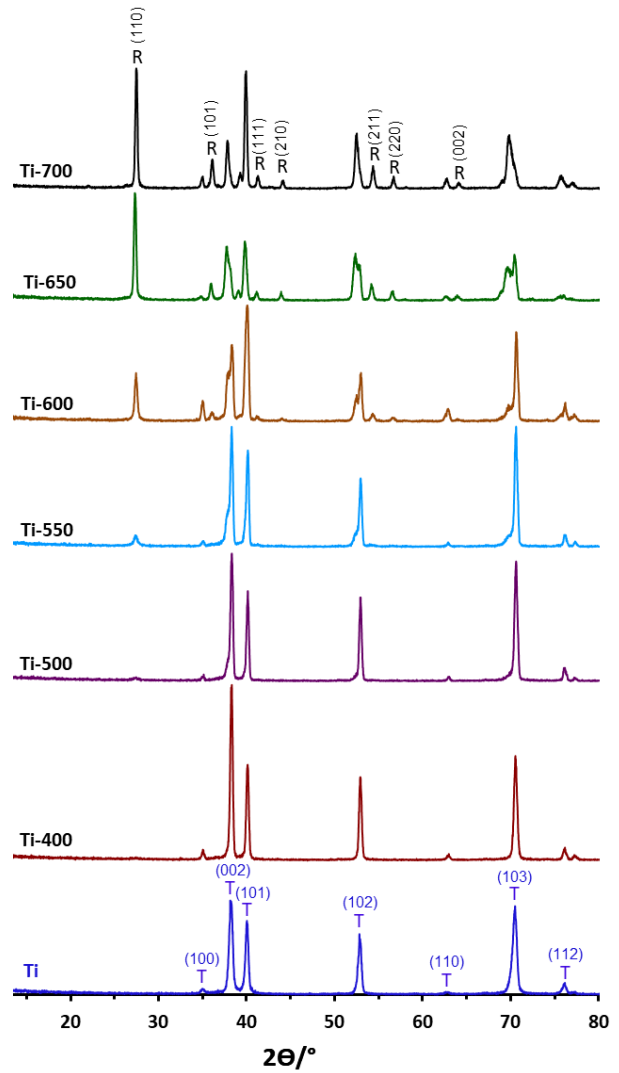


Şekil 7. Termal yükseltgenme ile elde edilen elektrotlar ile 500 mV sabit gerilimde 0,50 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen kronoamperogramlar.

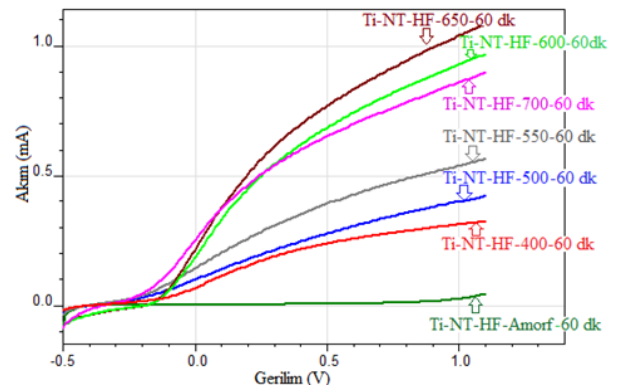
Ti ve Ti-X elektrotlar için yapılan XRD ölçümleriyle düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça nasıl bir değişim gerçekleştiği Şekil 8'de görülmektedir. XRD sonuçları, TiO_2 oluşturmak için uygulanan sıcaklık arttırıldıkça amorf yapıdan kristal yapıya dönüşüm gerçekleştiği ve kristalinitenin giderek arttığını göstermektedir. TiO_2 için $2\theta = 27,46^\circ, 36,06^\circ, 41,23^\circ, 44,05^\circ, 54,36^\circ, 56,64^\circ$ ve $62,76^\circ$ açıları için elde edilen pikler, rutil fazının (110), (101), (111), (210), (211), (220) ve (002) kristal düzlemlerine (JCPDS No: 00-004-0551) karşılık gelmektedir. Ti metali için $2\theta = 34,98^\circ, 38,14^\circ, 40,04^\circ, 52,90^\circ, 62,90^\circ, 70,50^\circ$ ve $76,16^\circ$ de elde edilen pikler ise titanyumun 00-044-1294 nolu JCPDS kart numarası ile uyumlu olup bu değerlere karşılık gelen hkl parametreleri (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112)'dir. Ti-X numuneleri rutil fazını içermekte olup ısı işlem sıcaklığının artmasıyla rutil faza ait pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Ti-400 ve Ti-500 eser miktarda, Ti-550 ise az miktarda rutil faz piki içerir. 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin (Ti-600, Ti650 ve Ti-700) rutil pikleri keskin ve belirgindir. Ti-X elektrotların hazırlanma sıcaklığı arttıkça rutil faza ait pikler giderek keskinleşmekte ve belirginleşmektedir (Özcan *et al.* 2013). Bir başka deyişle Ti yüzeyinde oluşan TiO_2 'ler, sıcaklık artışıyla amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmektedir. Öyleki Ti-400 ve Ti-500 elektrotların yüzeyindeki TiO_2 'nin amorf karakteri yüksek iken Ti-600 ve daha yüksek sıcaklıkta üretilen elektrotların yüzeyindeki TiO_2 çok büyük oranda kristal yapıdadır.

3.3. Anodik yükseltgenmeyle nanotüp yapısında elde edilen TiO_2 elektrotların fotoelektrokimyasal performansı

Literatürde Ti metalinin yüzeyinde TiO_2 farklı morfolojik yapılarda da elde edilmektedir (Çetinkaya *et al.* 2022). Bunlar arasında nanotüp morfolojisinde elde edilen yapılar yaygınlık kazanmaktadır. Nanotüp yapısının elde edilmesi için özellikle anodik yükseltgenme yöntemi etkin ve yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Anodik yükseltgenme yönteminde elektrolit ortamı sulu veya susuz çözeltiler olabilmektedir (Smith *et al.* 2013). Bu çalışmada kolay ulaşılması, ucuzluğu ve yaygın kullanımı nedeniyle sulu elektrolitte çalışma tercih edilmiştir. Anodik yükseltgenme ile elde edilip 400-700 °C arası sıcaklıklarda ısı muamale uygulanarak hazırlanan Ti-NT-HF-X-60dk elektrotların fotoelektrokimyasal performansları da 0,50 M Na_2SO_4 çözeltisinde UV ışığı altında doğrusal taramalı voltametri ile belirlenmiştir (Şekil 9).



Şekil 8. Ti ve Ti-X elektrotların XRD difraktogramları. R: Rutil Fazı; T:Titanyum.



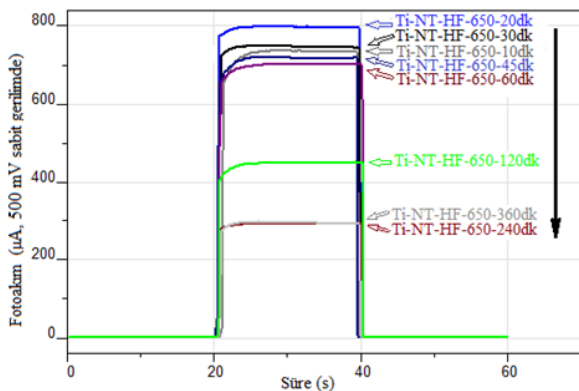
Şekil 9. Anodik yükseltgenme ile elde edilen nanotüp yapıları elektrotlar ile 0,50 M Na_2SO_4 çözeltisinde UV ışığında elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.

Şekil 9 incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığı 400 °C'den 650 °C'ye yükselirken fotoakım değerinde de artış gözlenmekte ve en yüksek fotoakıma Ti-NT-HF-650-60dk ile (0,50 V'ta 777 μA) ulaşıldığı görülmektedir. Sıcaklık 650 °C'nin üzerine çıkarıldığında ise fotoakım değerinde azalma olmuştur. Sıcaklık artışıyla beraber oluşan rutil faz

miktarı ve kristalinite artmakta olup, 650 °C'ye kadarki sıcaklık değerine kadar bu artışın fotoakım değerinin de artmasına katkıda bulunduğu görülmektedir. Ancak 650 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen ve daha yüksek kristaliniteye sahip TiO₂ oluşumunun fotoakım değerlerini daha fazla artırmayacağı değerlendirilmiştir. Şekil 9'daki değerler 60 dakikalık sabit elektroliz süresinde elde edilen Ti-NT-HF-X-60dk elektrotlarına aittir. Nanotüp elde etmek için uygulanan elektroliz süresi de fotoakım değerini etkileyecek önemli bir parametredir. Bu nedenle elektroliz süresinin akıma etkisini incelemek amacıyla en yüksek fotoakımın elde edildiği sıcaklık olan 650 °C için farklı elektroliz süreleri uygulanarak elektrotlar (Ti-NT-HF-650-Ydk) hazırlanmıştır.

Bu elektrotlar (Ti-NT-HF-650-Ydk) kullanılarak 500 mV gerilimde elde edilen kronoamperometrik ölçümler Şekil 10'da görülmektedir. Şekil 10 incelendiğinde 500 mV sabit gerilimde en yüksek fotoakım (30. saniyede 791 µA) değerine Ti-NT-HF-650-20dk ile ulaşıldığı görülmektedir. Şekil 10'daki veriler, elektrot hazırlama süresinin 60 dakika kadar uzun olmasına gerek olmadığını çok daha kısa oksidasyon süreleri kullanılarak hazırlanan nanotüp yapıları TiO₂ elektrotları ile de yeterli fotoakım değerlerine ulaşılabilirdiğini göstermektedir.

Ti-NT-HF-650-Ydk elektrotlar ile elde edilen fotoakım değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 11'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde 2 saat ve daha uzun sürelerde elde edilen elektrotların fotoakım değerlerinde ciddi azalmalar meydana gelmiştir. Dolayısıyla HF içeren sulu çözeltide nanotüp yapıları TiO₂ elde ederken bu hususlara dikkat edilmelidir.

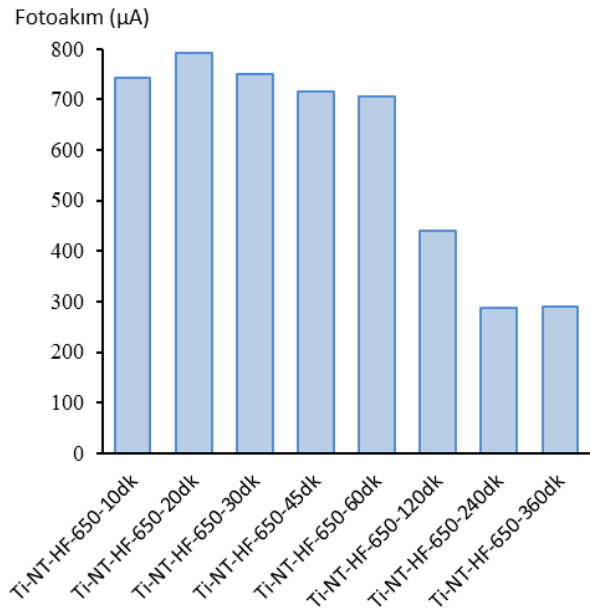


Şekil 10. Ti-NT-HF-650-Ydk elektrotlar ile 500 mV sabit gerilimde elde edilen kronoamperogramlar (0,50 M Na₂SO₄ çözeltisinde, 20. ve 40. saniyeler arası UV ışığı uygulanmıştır).

4. Tartışma ve Sonuç

Ti yüzeyinde TiO₂ oluşturmak için termal yükseltgenme ve anodik yükseltgenme yöntemleri kullanılmış ve bu yöntemlerdeki önemli parametreler optimize edilerek elektrotların fotoelektrokimyasal performansları UV ışığı

altında incelenmiştir. Termal yükseltgenme yöntemiyle hazırlanan elektrotlardan en yüksek fotoakım değerine (566 µA) 650 °C'de oluşturulan Ti-650 ile ulaşılmıştır. Anodik yükseltgenme ile HF içeren sulu çözeltide farklı elektroliz sürelerinde üretilen nanotüp yapısındaki elektrotlardan ise, 20 dakikalık yükseltgenme süresinde ve 650 °C'de elde edilen Ti-NT-HF-650-20dk elektrotu en yüksek fotoakım değerine ulaşmıştır (791 µA). Böylece kullanılan anodik yükseltgenme yönteminin fotoakım değerini arttırdığı tespit edilmiş ve anodik yükseltgenme süresinin de fotoakımı etkileyen önemli bir parametre olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 11. Ti-NT-HF-650-Ydk elektrotlarının 500 mV sabit gerilimde kronoamperometrik yöntemle elde edilen fotoakım değerleri. (0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen veriler üç ölçümün ortalamasıdır).

Bunun yanında 20 dakika gibi kısa bir elektroliz süresinin uygulanmasıyla etkin TiO₂ nanotüplerinin üretilebileceği görülmektedir. Termal yükseltgenme yöntemiyle kıyaslandığında anodik yükseltgenme yönteminin TiO₂'nin UV ışığı altındaki fotoakım değerini 1,5 kata yakın arttırdığı görülmektedir. Dolayısıyla nanotüp yapıları olarak elde edilen bu elektrotların fotoelektrokimyasal çalışmaların çoğunda etkin olarak kullanılması mümkündür. Çevre kirleticilerinin ileri yükseltgenme işlemleriyle zararsız hale getirilmesi, fotoelektrokimyasal sensör ve biyosensörlerin üretilmesi, güneş hücreleri vb. alanlar bu konular arasında yer almaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduklarını beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Fikir Sahibi, Araştırma, Metodoloji, Deney, Analiz ve yorumlama, Yazma

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dâhil edilmiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: 13.FENED.09)

5. Kaynaklar

Albu, S.P., Ghicov, A., Aldabergenova, S., Drechsel, P., LeClere, D., Thompson, G.E., Macak, J.M. and Schmuki, P., 2008. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. *Advanced Materials*, **20(21)**, 4135 – 41393.
<https://doi.org/10.1002/adma.200801189>

Alijani, M., Sopha, H., Ng, S. and Macak, J.M., 2021. High aspect ratio TiO₂ nanotube layers obtained in a very short anodization time. *Electrochimica Acta*, **37620**, Article number 138080.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138080>

Arora, I., Chawla, H., Chandra, A., Sagadevan, S. and Garg, S., 2022. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. *Inorganic Chemistry Communications*, **143**, Article number 109700.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109700>

Chen, D., Zhang, H., Li, X. and Li, J., 2010. Biofunctional titania nanotubes for visible-light-activated photoelectrochemical biosensing. *Analytical Chemistry*, **82**, 2253-2261.
<https://doi.org/10.1021/ac9021055>

Çetinkaya, S., Khamidov, G., Özcan, L., Palmisano, L. and Yurdakal, S., 2022. Selective photoelectrocatalytic oxidation of glycerol by nanotube, nanobelt and nanosponge structured TiO₂ on Ti plates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10(2)**, Article number 107210.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107210>

Durdu, S., Yalçın, E., Altınkök, A. and Çavuşoğlu, K., 2023. Characterization and investigation of electrochemical and biological properties of antibacterial silver nanoparticle-deposited TiO₂ nanotube array surfaces. *Scientific Reports*, **13(1)**, Article number 4699.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-31937-6>

Herrmann J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53**, 115–129.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

Ma, X., Chen, Q. Liu, G., Zhou, Y., Ma, D., Xin, S., Yu, C., Zhang, B. and Xin, Y. 2020. Construction of netlike 3D Z-scheme photoelectrodes with improved photocatalytic performance based on g-C₃N₄ nanosheets modified TiO₂ nanobelt-tubes. *Chemical Engineering Science*, **22623**, Article number 115844.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115844>

Mahlambi M. M., Ngila C. J. and Mamba, B. B., 2015. Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: The case of titanium dioxide nanoparticles-A review. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 790173.
<https://doi.org/10.1155/2015/790173>

Malato S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado M.I., Blanco J. and Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, **147**, 1–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

Özcan L., Yurdakal S., Augugliaro V., Loddo V., Palmas S., Palmisano G. and Palmisano L., 2013. Photoelectrocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water by TiO₂ supported on titanium anodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **(132–133)**, 535–542.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.030>

Özcan L., Yalçın P., Alagöz O. and Yurdakal S., 2017. Selective photoelectrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in water by using Pt loaded nanotube structure of TiO₂ on Ti photoanodes. *Catalysis Today*, **281**, 205–213.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.024>

Özcan, L., Mutlu, T. and Yurdakal, S., 2018. Photoelectrocatalytic degradation of paraquat by Pt loaded TiO₂ nanotubes on Ti anodes. *Materials*, **11(9)**, Article number 1715.
<https://doi.org/10.3390/ma11091715>

Özcan, L. and Efe, E., 2019. Photoelectrochemical determination of paracetamol by using TiO₂ modified FTO Electrodes. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, **11(8)**, 1117-1128.

Rios, J., Santini, V.N., Pereira, K.D., Luchessi, A.D., Lopes, É.S.N., Caram, R. and Cremasco, A., 2022. Self-

- organized TiO₂ nanotubes on Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications: Synthesis and characterization. *Electrochemistry Communications*, **138**, Article number 107280.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107280>
- Sabzi, M. and Mousavi Anijdan, S.H., 2019. Microstructural analysis and optical properties evaluation of sol-gel heterostructured NiO-TiO₂ film used for solar panels. *Ceramics International*, **45(3)**, 3250-3255.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.229>
- Smith, Y.R., Ry, R.S., Carlson, K., Sarma, B. and Misra, M., 2013. Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays: anodic synthesis and their photo/electro-catalytic applications. *Materials*, **6**, 2892-2957.
<https://doi.org/10.3390/ma6072892>
- Su, Y.-L., Zhang, F.-B., Du, Y.-X. and Xiao, Y.-T., 2009. Preparation of TiO₂ nanotubes by anodization and its photocatalytic properties. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **25(11)**, 1994-2002.
- Syrek, K., Skolarczyk, M., Zych, M., Sołtys-Mróz, M. and Sulka G.D., 2019. A photoelectrochemical sensor based on anodic TiO₂ for glucose determination. *Sensors*, **19(222)**, Article number 4981.
<https://doi.org/10.3390/s19224981>
- Tekin, T., Tekin, D. ve Kızıldaş, H., 2016. TiO₂ ve AgS katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, **31(ÖS 2)**, ÖS 181-ÖS 186.
<https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.316757>
- Vural, K.B., Kaderoğlu, Ç. and Ellialtıoğlu, Ş., 2023. Density functional theory investigation of Pr adsorption on the anatase TiO₂(101) surface for photovoltaic applications. *Applied Surface Science*, **613**, Article number 156042.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156042>
- Wang, G.-L., Xu, J.-J., Chen, H.-Y. and Fu, S.-Z., 2009. Label-free photoelectrochemical immunoassay for α -fetoprotein detection based on TiO₂/CdS hybrid. *Biosensors and Bioelectronics*, **25**, 791-796.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.08.027>
- Wang, M., Zhan Y., Wang H., Zhang, C., Li G. and Zou, L., 2022. A photoelectrochemical sensor for glutathione based on Bi₂S₃-modified TiO₂ nanotube arrays. *New Journal of Chemistry*, **46(17)**, 8162-8170.
<https://doi.org/10.1039/D1NJ06045G>
- Xing, L., Jia, J., Wang, Y., Zhang, B. and Dong, S., 2010. Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 12169-12173.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.162>
- Yılmaz, H.Ç., İlhan C., Akgeyik E. and Erdemoğlu S., 2021. Preparation and characterization of Co doped TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of ibuprofen. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, **8(2)** 553-566.
<https://doi.org/10.18596/jotcsa.855107>
- Zhang F.-S. and Itoh, H., 2006. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent. *Chemosphere*, **65**, 125-131.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.027>
- Zheng C., Lin J., Song X., Gan Q. and Lin X., 2022. TiO₂-Nanoparticle-shelled light-driven microcleaner for fast and highly efficient degradation of organic pollutants. *ACS Applied Nano Materials*, **5(11)**, 16573-16583.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03659>