

T.C
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜMÜŞ İLE DOPLAMIŞ NANO-TiO₂' İN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YILDIZ BENLİ

DOKTORA TEZİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF.DR. ULVİ AVCIATA

İSTANBUL,2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜMÜŞ İLE DOPLAMIŞ NANO-TiO₂' İN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yıldız BENLİ tarafından hazırlanan tez çalışması 18.02.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet GÜL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. M.Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2012-01-02-DOP06 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya, deneysel çalışmalarımda yanımda olan ve tecrübelerini benimle paylaşan Yrd. Doç.Dr Oğuzhan Avcıata'ya, Prof.Dr Ahmet Altındal'a, Yrd. Doç.Dr Yeliz GENÇ'e

Tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım...

Her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan anneme, babama ve eşime teşekkür ederim.

şubat, 2014

Yıldız BENLİ

Sevgili İkiizlerim Melek ve İpek'e.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	6
1.3 Hipotez	7
BÖLÜM 2	
NANOTEKNOLOJİ	9
2.1 Nanoteknoloji Tanımı.....	9
2.2 Nanopartiküller ve Oluşumu.....	14
2.3 Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri.....	15
BÖLÜM 3	
FOTOKATALİZÖR VE NANO TiO ₂	18
3.1 Fotokatalizör.....	18
3.1.1 Fotokatalitik Sistem ve Etki Mekanizması	21
3.1.2 Yarı iletken Fotokatalizörler.....	23
3.1.3 Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler	24
3.2 TiO ₂ Yapısı ve Özellikleri	26

3.2.1	Fotokatalizör TiO_2 'nin Etki Mekanizması	28
3.3.2	Yarı İletken Fotokatalizörlerin Sentez Yöntemleri.....	31
3.3.2.1	Sol-Jel Yöntemi	32
3.3.2.2	Hidrotermal Yöntem	34
3.3	Gümüş Nanopartikülleri ve Özellikleri	36
3.4	TiO_2 'e Gümüş Doplama ($Ag-TiO_2$).....	37
BÖLÜM 4		
KAPLAMA TEKNİKLERİ		39
4.1	Sol-jel Prosesine Dayalı Kaplama Teknikleri	39
4.1.1	Daldırma ile Kaplama Tekniği	39
4.1.2	Döndürerek Kaplama Tekniği.....	40
4.1.3	Püskürterek Kaplama Tekniği	41
BÖLÜM 5		
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ.....		42
5.1	Giriş	42
5.2	Doğru Akım İletkenliği.....	43
5.2.1	Tünelleme Modeli	43
5.2.2	Hoplama Modeli	43
5.3	Alternatif Akım İletkenliği	44
BÖLÜM 6		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		45
6.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	45
6.1.1	Kullanılan Kimyasallar	45
6.1.2	Kullanılan Cihazlar	46
6.2	DeneySEL Yöntemler	47
6.2.1	Hidrotermal Yöntem ile Ag Doplanmış Nano TiO_2 Sentezi.....	47
6.2.2	Kaplama Prosesi	50
6.2.2.1	Seramik Boncukların ve Düz Camların Temizlenmesi	51
6.2.2.2	Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması	51
6.2.2.3	Daldırma Yöntemiyle Seramik Boncukların ve Cam Yüzeylerin Kaplanması	52
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		54
7.1	Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları.....	54
7.1.1	XRD Analizleri	54
7.1.2	Kristal boyut Analizleri	58
7.1.3	SEM Analizleri	61
7.1.4	EDS Analizleri	66
7.1.5	Yüzey Alanı Analizi (BET).....	69
7.1.6	TEM Analizleri	71

7.1.7	FT-IR Analizleri	72
7.2	Kaplamaların Karakterizasyonu	74
7.2.1	Kaplanan Seramik Boncukların ve Düz Camların SEM ve EDS Analizleri	74
7.3	Uygulama	77
7.3.1	UV Spektroskopisi ile İndigo Boyar Maddesinin Parçalanmasının incelenmesi.....	77
7.3.2	Antibakteriyel Aktivite	80
7.3.3	Antifungal Aktivite	83
7.3.4	İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi	85
7.3.4.1	Doğru Akım İletkenlik Ölçümleri	86
7.3.4.2	Alternatif Akım İletkenlik Ölçümleri.....	88
	KAYNAKLAR	94
	ÖZGEÇMİŞ	103

SİMGE LİSTESİ

Ag	Gümüş
D_p	Nanometre cinsinden kristal boyutu
e^-	Elektron
h^+	Bant boşluğu
O	Yükseltgenme
R	İndirgenme
V	Çekiş hızı
θ	Kırınım açısı
α	Alfa
μ	Mikro
λ	Dalga boyu

KISALTMA LİSTESİ

AOT	Gelişmiş Yükseltgenme Teknolojileri
atm	Atmosfer basınç
BET	Yüzey Alan Ölçümü
dak	Dakika
EDS	Enerji Dağılım Spektroskobu
eV	Elektronvolt
FT-IR	Kızılötesi Fourier Dönüşümü Spektroskobu
GHz	Gigahertz
HT	Hidrotermal
ICDD	Uluslararası Toz Kırınımı Bilgi Merkezi
JCPDS	Toz Kırınımı Standartları Komitesi Birliği
ml	Mililitre
MPa	Megapaskal
M(OR) _n	Metal Alkoksit
nm	Nanometre
PVA	Polivinil Alkol
pH	Ortamın asitlik-bazlık derecesi
PEG	Polietilenglikol
PVP	Polivinil Prolidon
ppm	Milyonda bir
psi	İnç kare başına düşen basınç
PTFE	Politetrafloroetilen
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	Morötesi (ultraviole)
VIS	Görünür
XRD	X-Işınları Kırınımı
316L	Paslanmaz çelik

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Farklı skaladaki maddelerin metre ölçeği baz alınarak kıyaslanması	10
Şekil 2. 2	Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	11
Şekil 2. 3	Geleneksel tedaviyle, nanoteknolojik tedavinin karşılaştırılması.....	11
Şekil 2. 4	TiO ₂ kaplanmış kumaşların ışık altında kendi-kendini temizleme	12
Şekil 2. 5	Nano boyutta partikül üretiminde kullanılan başlıca yöntemler	15
Şekil 3. 1	Bir kristalin karakteristik enerji bantları	19
Şekil 3. 2	Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması	20
Şekil 3. 3	Fotokataliz ve fotosentez arasındaki ilişki	21
Şekil 3. 4	Işık ile etkileşme sonucu meydana gelen reaksiyonlar	22
Şekil 3. 5	Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi	23
Şekil 3. 6	TiO ₂ yarı iletkene ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c) rutil π	26
Şekil 3. 7	TiO ₂ ' nin iletkenlik bandı elektron geçişi	29
Şekil 3. 8	TiO ₂ Katalizör yüzeyinde süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu ...	39
Şekil 3. 9	Sol-Jel Yöntemi ile fotokatalitik TiO ₂ taneciklerinin sentezi	33
Şekil 3. 10	Hidrotermal yöntem ile fotokatalitik TiO ₂ taneciklerinin sentezi.....	35
Şekil 3. 11	Hidrotermal reaktör ve reaktörün içi kısmı	35
Şekil 3. 12	TiO ₂ ' e gümüş dop edilmesi ile etkin elektron transferi	38
Şekil 4. 1	Daldırma ile kaplama tekniği	40
Şekil 4. 2	Döndürme ile kaplama tekniği.....	41
Şekil 6. 1	Hidrotermal yöntem ile Ag doplanmış nano TiO ₂ sentezi için çözelti hazırlanması	49
Şekil 6. 2	Hidrotermal yöntem ile tozların sentezlenmesi	49
Şekil 6. 3	Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlar	50
Şekil 6. 4	Fotokatalitik Ag doplanmış nano boyutlu TiO ₂ ile camlara kaplanması , kaplanmış camlar ve kaplanmış seramik boncuklar	53
Şekil 7. 1	A-1 tozuna ait XRD sonucu	54
Şekil 7.2	A-2 tozuna ait XRD sonucu.....	55
Şekil 7. 3	H-1 tozuna ait XRD sonucu	55
Şekil 7. 4	H-2 tozuna ait XRD sonucu	55
Şekil 7. 5	P-1 tozuna ait XRD sonucu	56
Şekil 7. 6	P-2 tozuna ait XRD sonucu	56
Şekil 7. 7	N-1 tozuna ait XRD sonucu	56
Şekil 7. 8	N-2 tozuna ait XRD sonucu	57

Şekil 7. 9	T-1 tozuna ait XRD sonucu	57
Şekil 7. 10	Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı	59
Şekil 7.11	A-1 tozuna ait SEM görüntüsü	61
Şekil 7.12	A-2 tozuna ait SEM görüntüsü	61
Şekil 7.13	H-1 tozuna ait SEM görüntüsü	62
Şekil 7.14	H-2 tozuna ait SEM görüntüsü	62
Şekil 7.15	P-1 tozuna ait SEM görüntüsü	62
Şekil 7.16	P-2 tozuna ait SEM görüntüsü	63
Şekil 7.17	N-1 tozuna ait SEM görüntüsü	63
Şekil 7.18	N-2 tozuna ait SEM görüntüsü	63
Şekil 7.19	T-1 tozuna ait SEM görüntüsü	64
Şekil 7.20	A-1 Tozunun EDS sonucu	66
Şekil 7.21	A-2 Tozunun EDS sonucu	66
Şekil 7.22	H-1 Tozunun EDS sonucu	67
Şekil 7.23	H-2 Tozunun EDS sonucu	67
Şekil 7.24	P-1 Tozunun EDS sonucu.....	67
Şekil 7.25	P-2 Tozunun EDS sonucu.....	68
Şekil 7.26	N-1 Tozunun EDS sonucu	68
Şekil 7.27	N-2 Tozunun EDS sonucu	68
Şekil 7.28	T1 Tozunun EDS sonucu.....	69
Şekil 7.29	TEM görüntüleri a) Ticari TiO ₂ nin TEM görüntüsü(100 nm),P-1 Tozunun TEM görüntüsü b)100 nm c)50 nm d)20 nm.....	71
Şekil 7.30	TiO ₂ çözeltisinin FT-IR spektrumu	73
Şekil 7.31	AgNO ₃ FT-IR spekturmu	73
Şekil 7.32	P-1 Tozunun FTIR spektrumu	73
Şekil 7.33	Seramik boncukların kaplanmadan önceki SEM görüntüsü	74
Şekil 7.34	34 Seramik boncukların kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü sırasıyla T-1 ve P-1	74
Şekil 7.35	Seramik boncukların kaplanmadan önceki EDS analizi	75
Şekil 7.36	Seramik boncukların kaplandıktan sonraki EDS analizi sırasıyla T-1 ve P-1	75
Şekil 7.37	Kaplanmış düz camların SEM görüntüsü.....	76
Şekil 7.38	Kaplanmış düz camların EDS görüntüsü	76
Şekil 7.39	İndigo mavisi tekstil boyası için fotokatalitik uygulama	77
Şekil 7.40	P-1 numunesi ile yapılan fotokatalitik parçalanma	78
Şekil 7.41	T-1 Ve P-1 tozları ile kaplanmış boncuklarla giderim karşılaştırılması	78
Şekil 7.42	Ag doplanmış TiO ₂ tozlarının E.coli sistemindeki fotoğrafları a) mikro dilüsyon plaklarındaki üreme b) üreme kontrolü	81
Şekil 7.43	Kontroldeki ve toz kullanılan numunelerdeki üreme	84
Şekil 7.44	Doplanmış ve doplanmamış TiO ₂ tabletlerin doğru akım iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi... ..	87
Şekil 7.45	TiO ₂ tabletlerin oda sıcaklığında ölçülen alternatif akım iletkenliklerinin frekansa bağlılığı.....	89
Şekil 7.46	P1 Numunesinde gösterilen sıcaklıklarda ölçülen alternatif akım iletkenliklerinin frekansa bağlılığı	90
Şekil 7.47	Tabletlerin Oda sıcaklığında ölçülen empedans spektrumları	91
Şekil 7.48	Numunelerin 450 K'de ölçülen empedans spektrumları.....	92

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1	Kullanılan kimyasal maddeler 45
Çizelge 6. 2	Hidrotermal yöntem ile sentezlenen farklı numuneler için hesaplanan değerler..... 48
Çizelge 6. 3	Kaplama prosesinde kullanılan kimyasallar ve miktarları 52
Çizelge 7. 1	Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki Ag doplanmış TiO ₂ tozların kristal boyut değerleri 69
Çizelge 7. 2	Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki Ag doplanmış TiO ₂ tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri..... 70
Çizelge 7. 3	Çalışılan kompozisyonlara ait MIC değerleri 82
Çizelge 7. 4	Kompozisyonlar ve zon çaplarındaki azalma 84
Çizelge 7. 5	TiO ₂ tabletlerin doğru akım iletkenlik ve Aktivasyon Enerji değerleri ... 88

GÜMÜŞ İLE DOPLANMIŞ NANO TiO₂'İN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yıldız BENLİ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Fotokatalizörlerin yüksek kimyasal aktivitelerinden dolayı, çevresel uygulamaları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Çalışılan fotokatalizörler arasında nano boyutlu TiO₂ en çok kullanılan fotokatalizördür. Nano boyutlu TiO₂, havadaki ve sudaki organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirdiği gibi, suyun iyonlarına ayrıştırılarak hidrojen elde edilmesine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Bu özelliklere sahip diğer maddelere göre fiyatının daha düşük olması, düşük zehirlilik, yüksek ısıya ve kimyasallara dayanma özelliklerinden dolayı kullanımı yaygındır. Ancak fotokatalizör olarak görünür ışığa duyarlılığının düşük olması TiO₂'in sınırlayıcı özelliklerinden biridir. Bu nedenle son yıllarda, yapılan birçok çalışmada TiO₂'in görünür ışıktaki aktivitesini artırmak, elektronik ve yüzey yapısını iyileştirmek için geçiş metali katma, metal iyon yükleme, katyonik ve anyonik doplama gibi yüzey modifiyecileri kullanılmaktadır. Yüzey modifiye edicileri, TiO₂'nin özelliklerini iki şekilde etkileyerek fotokatalitik aktivitesini artırmaktadırlar:

1-yüklü taneciklerin yeniden birleşmesini önleyerek

2- kullanılan dalga boyu aralığını artırarak.

Fotokatalitik aktiviteyi artırmak için Pt, Au, Ag, Zn, Cu, Mn, Mg, Fe, Sn gibi metaller dop edilmektedir. Doplanan metaller arasında, gümüş metali iyi birer dezenfeksiyon aracı olması sebebiyle hem suyun hemde havanın dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı, çeşitli özelliklerinden dolayı özellikle medikal ve kozmetik sektöründe ve biyosensör uygulamalarında günden güne kullanımı artan nanoyapılı gümüş partiküllerinin, yine çevresel arıtma ve enerji üretimi alanlarında köklü

değişikliklerle gelişen teknolojiler de üzerinde en çok araştırma yapılan yarı iletken oksitlerden biri olan Titanyum dioksit (TiO_2),’e doplanması amaçlanmaktadır. TiO_2 solü içerisine farklı konsantrasyonlar da gümüş eklenmiş ve bu arada polietilenglikol, askorbik asit, sodyum borhidrür ve hidrazin indirgeme ajanı ile beraber yüzey aktif maddeleri kullanılmış ve bunların yapıyı nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Yöntem olarak hidrotermal yöntem tercih edilmiştir. Tozların morfolojik yüzey yapısı ve kompozisyonu SEM, BET, FT-IR, TEM ve XRD kullanılarak incelenmiştir. Yapılan SEM ölçümleri sonucunda yapıların küresel olduğu gözlemlenmiştir. XRD analizleri, $180^\circ C$ ’de hidrotermal yöntemle üretilen tozların anataz TiO_2 ve elementel gümüş formunda olduklarını göstermiştir. EDS analizleri tozların yapısında TiO_2 ve elementel gümüş olduğunu doğrulamıştır. Elde edilen nanopartiküllerle fotokatalitik, antifungal, antibakteriyel ve elektriksel özellikleri ile uygulama yapılmıştır. Fotokatalitik parçalanma için model molekül olarak tekstil endüstrisinde çokça kullanılan indigo mavisini seçilmiş ve bunun içinde bir akvaryum sistemi tasarlanmıştır. Seramik boncukların yüzeyi daldırma tekniği ile kaplanarak uzun dalga boylu UV ışığı (365 nm) altında fotokatalitik performansı incelenmiştir. Sonuç da Ag dop edilmiş TiO_2 kaplı seramik boncukların katkısız TiO_2 kaplı seramik boncuklara kıyasla UV ışın altında indigo mavisini boyar maddesine karşı daha iyi fotokatalitik performans sergilediği gözlemlenmiştir. Tozların antibakteriyel etkinliği, MIC difüzyon yöntemi ve model bakteri olarak Escherichia coli ATCC 25922 ve Staphylococcus aureus ATCC 25923 bakterileri kullanılarak araştırılmıştır. Antifungal performans için ise Aspergillus parasiticus NRRL 465 küfü üzerinde çalışma yapılmıştır. İletkenlik özelliklerini incelemek için tozların doğru akım ve alternatif akım elektriksel ölçümleri yapılmıştır. İletkenlik ölçümlerinden tozların potansiyel uygulama alanı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nano- TiO_2 , hidrotermal yöntem, geçiş metali ilavesi, fotokataliz, indigo mavisini parçalanması, Ag dop edilmiş titanyum dioksit, iletkenlik, antifungal, Escherichia coli, Aspergillus parasiticus

THE STUDY OF SPECIFICATIONS OF NANO TiO₂ DOPED SILVER

Yıldız BENLİ

Department of Chemistry

PhD. Thesis

The Thesis Adviser: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

There are many studies for environmental applications due to the high chemical activities of photocatalysts. Nano sized TiO₂ is one of the most widely used photocatalyst of the working photocatalysts. The nano-sized TiO₂ has found extensive applications for removing organic pollutants from air and water and also in hydrogen production from ionisation of water. The use of nano-sized TiO₂ is popular because of its low cost, low toxicity, high chemical and thermal stability. But, one of the critical limitations of TiO₂ as photocatalyst is its poor response to visible light. In the most of studies, TiO₂ is used to enhance its activity in the visible light region such as adding transition metal, metal ion loading, cationic and anionic doping and sensitisation, in the recent years. Surface modifiers are improving photocatalytic activities of TiO₂ by effecting in two ways:

- 1- By preventing recombine of loaded particles
- 2- By increasing the used wavelength range

To improve photocatalytic activity metals such as Pt, Au, Ag, Zn, Cu, Mn, Mg, Fe, Sn should be doped on TiO₂. The Ag metal out of doping metals is used to disinfect both air and water due to its good disinfection property. The main purpose of this study is doping of nano sized silver particles on semiconductor TiO₂ that is one of the semiconductor oxide used mostly in the studies on developing technologies with drastic changes in the field of environmental purification and energy production. The use of Nano sized silver particles increases day by day especially in the area of medical and

cosmetic sector and in biosensor applications due to their various properties. The silver is added into TiO₂ sol at different concentrations, and surfactants is used together with reducing agents polyethyleneglycole, ascorbic acid, sodyum bor hydride and hydrazine and the change of the structure is investigated. The TiO₂ photocatalyst was synthesized by the hydrothermal route. The morphological surface structure and the structure of the photocatalyst were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurements, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), TEM and x-ray diffraction (XRD). SEM results show the synthesized particles have spherical morphology. XRD studies indicate the form of the synthesized powder by the thermal route at 180°C, as anatase TiO₂ and elemental silver form. The EDS spectrum confirm that the anatase TiO₂ and elemental Ag are in the structure of the powder. The photocatalytic, antifungal, antibacterial and conductivity properties of the obtained nano-sized powders were studied. The indigo blue dye, which is used widely in the textie industry, is used as model molecule for photocatalytic degradation and aquarium system was designed. Photocatalytic performance of the coated ceramic beads was investigated under long wavelength uv lighth (365 nm). Dipping technique was used to coat the surfaces of the ceramic beads . The ceramic beads coated with Ag-doped TiO₂ indicate better photocatalytic performance under UV light against the indigo blue dye comparing to the ceramic beads that coated with undoped TiO₂. The antimicrobial activity of powder was investigated against both Escherichia coli ATCC 25922 and Staphylococcus aureus ATCC 25923 bacteria and MIC diffusion method was performed. To investigate the antifungal activity of powders Aspergergilus parasiticus NRRL 465 fungus was used. For conductivity , they are measured in AC and DC electricity. By conductivity measures , the best conductive powder has been identified.

Keywords: Nano-TiO₂, hydrothermal method, Addition transitional metal, photocatalysis, Índigo blue degradation, Ag doped TiO₂, conductivity, antifungal, Escherichia coli, Aspergergillus parasiticus

1.1 Literatür Özeti

Her geçen gün artan dünya nüfusu ve sonucunda oluşan çevresel kirlenme bilim adamlarını yeni arayışlara yöneltmekte, ekonomik, daha az enerji ve zaman gerektiren ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı teknolojilere olan ilgiyi artırmaktadır. Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı boyarmaddeler, kötü kokular, bakteriler, virüsler gibi organik kirlilikler son derece etkin olan yeni teknolojiler sayesinde uygun mekanizmalarla temizlenebilir duruma getirilebilmektedir. Klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların buldukları ortamların temizlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması (ozonlama, oksidasyon) ve “ikincil bir kirlilik ortamı” oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olamamaktadırlar. Biyolojik prosesler ise ancak çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacimli sulara uygulanabilmektedir [1], [2]. Çevresel kirlenmenin diğer bir boyutu olan Biyokirlenme için ise yükseltgen kimyasallar kullanılarak antibakteriyel etkiye sahip iyonların ortamda bulunması sağlanarak bakterilerin üremesi kontrol altına alınmaktadır [3].

Bu nedenlerden; gerek endüstriyel atıklardaki canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için gerekse biyokirlenme için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur. Nanoteknoloji bu nokta da devreye girerek, ekonomik yüksek teknolojiler arasında en hızlı ilerleyen alanlardan biri olarak yerini almaktadır. Materyallerin kütleli boyutları

ile kıyaslandığında nanomalzemeler eşsiz elektriksel, optik, manyetik ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Ancak nanopartiküllerin en önemli özellikleri küçük boyutlarına kıyasla sahip oldukları geniş yüzey alanlarıdır. Bu özellikleri sayesinde nanopartiküller temas halinde buldukları yüzeylerle ciddi bir biçimde etkileşime girerler. Bu özelliklerinden yararlanılarak, farklı nanopartiküller elektrik-elektronik, biyomedikal, kimya ve otomotiv sektörü başta olmak üzere farklı endüstriyel alanlarda kullanılmakta ve kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Kullanılan nanopartiküller arasında TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO gibi nanopartiküller sayılabilir [4], [5], [6], [7], [8], [9].

Alternatif degradasyon sistemlerinden biri olan fotokatalitik parçalama, ışık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile çevre dostu sistemlerin geliştirilmesinde büyük önem taşımaktadır [10]. Fotokatalizlenme olarak da adlandırılan bu sistemler, ışığın ve yarı iletkenlerin, organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanmaktadır. Bu şekilde sudaki ve havadaki organik kirlilikler parçalanabilmektedir. Yöntem güneş ışığının nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma yapmasından esinlenerek geliştirilmiştir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO_2 , H_2O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar [11].

Fotokataliz başta olmak üzere, elektronik, bilgi depolama, fotonik ve antibakteriyel uygulamalarda metal nano partiküllerin kullanımı geniş yer tutmaktadır [12]. Fotokataliz çalışmalarında birçok metal oksit yarı iletkenin, katalitik amaçla kullanılmasına çalışılmış olmasına rağmen, 1970'li yıllardan itibaren en fazla ilgi çeken ve üzerinde en fazla çalışılan fotokatalizörün TiO_2 olduğu bilinmektedir [13], [14], [15]. Buradaki en önemli etken, ilerde de bahsedileceği gibi, yarı iletkenlerin sahip olduğu "bant boşluk" enerjisidir. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, Fujishima ve arkadaşlarının UV ışınları etkisi ile TiO_2 partiküllerinin bulunduğu bir ortamda, sudan hidrojen elde etmeye yönelik yaptıkları bir çalışmada tesadüfen ortaya çıkarılmıştır. "Honda-Fujishima" etkisi olarak bilinen bu çalışma, fotokataliz tarihinin de başlangıcını oluşturmuştur. Bu nedenle, bu özelliğinden dolayı fotokatalitik giderim çalışmaların da sıklıkla kullanılmıştır [2], [16], [17], [18], [19], [20].

TiO₂ brookit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal yapıya sahip bir yarı iletkenidir. Ancak, hem bant boşluğu enerjisinin değeri hem de bu enerji aralığının konumu, fotokatalitik uygulamalarda, anataz kristal yapıdaki titanyum dioksitin yarı iletken olarak en fazla çalışılan bileşikler arasında yer almasına neden olmuştur. Aynı zaman da TiO₂; ekonomik oluşu, yüksek foto iletkenliği, kolay elde edilebilmesi, yüksek kırılma indisi gibi özelliklerinden dolayı fotokatalizde kullanılmasının yanısıra, yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot olarak, antibakteriyel malzemeler, koku giderici ajan, gıda endüstrisinde katkı maddesi ve koruyucu ajan, kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [4], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28]. Ultraviyole veya görünür bölge ışınlarının kullanıldığı ve sulu ortamda yarı iletken titanyum dioksitin (TiO₂) katalizör olarak davrandığı sistemler “TiO₂-Fotokatalitik sistemler” olarak bilinmektedir [11], [29]. Literatürde TiO₂'nin fotokatalitik mekanizması ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Kabul edilen mekanizmaya göre ışık etkisi ile yarı iletken yüzeyinde elektron boşluk çiftlerinin üretimi ve değerlik elektronlarının göçüdür. Bu şekilde oluşan elektron boşluk çiftleri yarı iletkenin yüzeyinde adsorbe edilen organik kirlilikleri radikaller oluşturarak parçalamaktadır. Fotokatalitik giderimin yanısıra Titanyum dioksitin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerine de birçok çalışma yapılmıştır. Seramik ve inşaat endüstrisi, TiO₂'in fotobakterisidal etkileri ile özellikle ilgilenmektedir. Çünkü mikrobiyolojik olarak duyarlı çevrelerde (hastane, üretim ya da deney çevreleri gibi) TiO₂'in kullanılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Buralarda, biyolojik kirliliğin önlenmesi büyük önem taşımaktadır [29], [30], [31]. Çalışmaların birçoğunun da model bakteri olması açısından E.coli üzerinde fotokatalitik dezenfeksiyon gerçekleştirilmiştir. UV ya da Görünür bölge ışınları ile ışınlamanın ardından oluşan güçlü oksijen türleri (ROS: hidroksit iyonu, süperoksit iyonları ve hidrojen peroksit) antibakteriyel inhibisyonu sağlamaktadır. Ayrıca bakteri, mantar, alg ve kanser üzerinde de titanyum dioksitin kullanımı çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalarda titanyum dioksit toz, süspansiyon ya da kaplama yapılarak kullanılmıştır [32].

Nano boyuta sahip TiO₂ partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır. Hidrotermal

yöntem hariç diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyuta sahip TiO₂ partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (>500 °C). Yukarıda sayılan yöntemlerle karşılaştırıldığında, tamamen saf ve kristal yapıda, homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano TiO₂ partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesini sağlayan yöntem olduğu söylenebilir.

TiO₂'nin sayılan bütün bu pozitif özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe sahiptir.

1- TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0- 3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) veya görülmür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır.

2-TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO₂ fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır [11].

Bu nedenlerde dolayı TiO₂' in fotoaktivitesini artırmak amacıyla içerisine Pt, Au, Ag, Zn, Cu, Mn, Mg, Fe, Sn gibi metaller dop edilmesi yada yüzeyde biriktirilmesi, katyonik ve anyonik doplama, katalizör yüzeyinin yüzey aktif maddelerle modifiye edilmesi, organik polimerlerin katılması, katalizöre metal iyonu aşılması gibi yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [3], [5], [20], [29], [33], [34], [35]. Bu yöntemler ile yüzey davranışı değiştirilerek TiO₂ 'nin fotokatalitik reaktivitesi artırmakla beraber, optik, iletkenlik ve redoks özellikleri gibi birçok özelliği iyileştirilebilmektedir. Bu ilaveler elektronların hızla birleşmesini engelleyerek elektronları esir almakta ve fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır. Kullanılan elementler TiO₂'nin bant aralığının değişmesi ile beraber normal güneş ışığında da fonksiyonel olarak görevini yerine getirebilmesini sağlarlar [11],[30],[36], [37], [38], [39].

Doplanan metaller arasında Ag, UV-Vis bölgede absorpsiyon, katalitik, elektrik, optik ve biyosensör özelliklerinin yanısıra antibakteriyel, antifungal, fotokatalitik, sensör ve medikal uygulamalarda ilgi çekmekte ve yapılan çalışmalar da daha çok tercih

edilmektedir [14], [21], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], [47]. TiO₂'e gümüş doplama, yarı iletkenin band geçiş enerjisini azaltması ve iletken band elektronlarını yakalayarak tepkime oranını artırması için yapılmaktadır. Ek olarak, bilindiği gibi metal iyonlarının mikroorganizmalara karşı gösterdikleri direnç sıralaması Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn şeklindedir. Buradan da anlaşılacağı gibi gümüş nanopartikülleri ve iyonları güçlü antibakteriyel aktiviteye sahiptir. Bu nedenle özellikle antibakteriyel ve antifungal uygulamalarda tercih edilmektedir. Gümüşün kabul edilen antibakteriyel mekanizması; mikroorganizmaların kükürt, oksijen ve azot molekülleri ile etkileşerek protein moleküllerini inaktive etmekte ve sonunda hücre ölümüne sebep olmaktadır [3]. Gümüşün antibakteriyel özelliğine dayanan birçok uygulama da gümüş nanopartiküller veya kompozitler kullanılmaktadır [4], [32], [48], [49], [50], [51].

Gümüş nanopartiküllerin çözelti ortamında sentezi için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar arasında kimyasal indirgeme, poliöl, sol-jel, mikro emülsiyon, fotokimyasal indirgenme, mikrodalga, UV ve lazer elektron ışınları, elektrokimyasal sonokimyasal ve ultrasonik sistem sayılabilir. [14], [38], [40], [42], [53], [54], [55], [56], [57], [58],[60], [61]. Kimyasal indirgeme yönteminde; kimyasal indirgeme ajanı olarak polietilen glikol (PEG) , Polivinilprolidon (PVP) , sodyum sitrat, sodyum borhidrür, hidrazin, glikoz, formaldehit gibi maddeler kullanılmaktadır [38], [54], [62], [63], [64], [65]. Bu çalışmalarda, elde edilen gümüş nanopartiküllerin belirli bir büyüklüğe ve şekle sahip olmalarını hedeflemektedir. Gümüş nanopartiküllerin çapları stabilizör ajanlarla kontrol edilmektedir. En çok kullanılan ajanlar: cetyl trimetil amonyum bromid (ctab) , sodyum dodesil sülfat (SDS) polivinilprolidon (PVP), polivinilalkol (PVA), polianilin, sodyum sitrat, poliglikol, kitosan ve nişastadır.

Bu çalışma da kullanılan gümüş dop edilmiş Titanyum dioksit nanopartikülleri hem fotokatalitik hemde antibakteriyel ve antifungal uygulamalarından dolayı son yıllarda çalışma yapılan tanecikler haline gelmiştir [13], [21], [30] , [38], [40], [47], [53], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [75], [76]. Gümüş dop edilmiş TiO₂ güneş ışığını absorplama özelliğinden dolayı elektronları daha uzun süre yüzeyde transfer etmekte ve dalga boyunu görünür bölgeye çekmektedir. Bu özelliğinden dolayı hem

fotokatalitik hemde antibakteriyel tekstiller, mühendislik ve medikal araçlar, yiyeceklerin korunması hava filtreleri ve hijenik kaplar çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır [33], [38], [43], [69], [70], [77], [78],[79]. Ag dop edilmiş titanyum dioksit partiküllerini oluşturmak için ise geleneksel metod sol-jel yöntemi ile birlikte gümüş iyonlarının termal ya da fotokimyasal indirgenmesidir [38].Diğer bir yöntem ise TiO₂ süspansiyonunu içinde Ag⁺ fotoindirgenmesi ve TiO₂ yüzeyinde Ag elektrokimyasal depozisyonu ya da sonokimyasal prosesle hazırlanmasıdır [80]. Teknik kolay olmasına rağmen morfolojiyi ve Ag/ TiO₂ çapını kontrol etmek zordur. Bu durumlarda stabilitesi, fotokatalitik ve antibakteriyel aktivitesi üretilen tozların yüzey kimyasına bağlıdır [67]. Bu nedenle sadece yüzey kimyasını ve etkilerini belirlemek için bile çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Diğer yandan TiO₂ fotokatalizörünün etkin bir şekilde kullanılıyor olmasına rağmen fotokatalitik parçalanma çalışmalarının çoğunda nanopartiküllerin suya partikül şeklinde eklenmesi bazı problemler yaratmıştır. Bu problemler arasında;

1. Yüksek maliyetteki ışığa ihtiyaç duyulması,
2. Her reaksiyon sonunda katalistin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması,
3. Reaksiyon boyunca katalistin homojen dağılımının sağlanması,

sayılabılır [29]. Bu sorunun aşılabilmesinin en uygun yolu, ince film fotokatalizörlerin kullanılması ya da bir materyale kaplanması olmuştur. Bu materyaller, UV ışını ile ışınlandığında, yüzeye tutunan organik kirliliklerin parçalanmasını ve su moleküllerinin yüzeye ince film şeklinde dağılmasından dolayı yüzeyden kolayca akarak uzaklaşmalarını sağlayarak, yüzeyin kendi kendini temizleyebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle ileri düzeyde etkin fotokatalitik aktivite göstermesi istenen şeffaf ince filmlerin oluşturulabilmesi için, öncelikle en uygun bir sentez yöntemi bulmak ve nano boyuta sahip saf kristal formda TiO₂ partiküllerinin sentezlenmesi gerekmektedir [2], [81], [82], [83], [84] ,[85]. Literatürde Ag doplanmış nano TiO₂ cam ve seramik gibi birçok malzemelere kaplanmışken seramik boncuklara kaplanması ve fotokatalitik parçalanma sistemlerinde kullanılmasına rastlanmamıştır. Buna ilave Ag doplanmış Nano-TiO₂ nanopartiküllerinin patojen mantarlardan biri olan Aspergillus parasiticus ile ilgili antifungal özelliklerinin incelenmesine de literatürde rastlanmamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, fotokatalitik parçalanma başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılan nano TiO_2 'e Ag doplama işlemi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntemle daha düşük sıcaklıklarda, kristal formda nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi kolayca sentezlenebilmektedir. Bu nedenle, tez çalışmasında, nano boyuta sahip Ag dop edilmiş TiO_2 partiküllerinin sentezi için "hidrotermal yöntem" seçilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sentez, kaplama ve uygulama olmak üzere 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar kısaca özetlenecek olursa:

Sentez bölümünde; Hidrotermal yöntemle farklı indirgeme ajanları ve yüzey aktif maddelerle beraber farklı miktarlarda gümüş kullanılarak nano boyutlu Ag doplanmış TiO_2 tozlarının farklı kompozisyonlarının sentezi hedeflenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD, SEM, BET, TEM ve FT-IR karakterizasyon cihazları ile analizleri yapılmış. Kompozisyonların yapıyı nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Bunlar neticesinde hidrotermal yöntemle sentezlenen nano boyutlu tozlar arasından kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamalar için en iyi toz yapısı belirlenmiştir.

Kaplama bölümünde; Sentezlenen tozlar arasından fotokatalitik uygulamalarda en iyi performansı sergilemesi amacıyla belirlenen nano boyutlu Ag doplanmış TiO_2 tozunun kaplama çözeltisi hazırlanmış, seramik boncuklar ve düz camlar daldırma yöntemi ile kaplanmışlardır. Kaplanan malzemelerin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

Uygulama bölümünde; Fotokatalitik uygulama için, UV ışığına maruz kalabilecek şekilde camdan sirkülasyonlu akvaryum tipi bir sistem tasarlanmıştır. Ag doplanmış anataz yapıdaki nano TiO_2 ile kaplanmış seramik boncukların yerleştirildiği bu cam akvaryumun içi önceden hazırlanmış çevreye zararlı tekstil atık sularına model olması açısından indigo mavisini ile doldurulmuştur. UV ışığı altında Ag doplanmış TiO_2 ve doplanmamış TiO_2 ile kaplanan seramik boncuklar indigo mavisinin UV-Visible Spektrometre ile zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanmaları incelenmiştir. Sentezlenen tozların Antibakteriyel aktivitesi için *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 bakterileri üzerinde MİK yöntemi kullanılarak minimum inhibisyon konsantrasyonu hesaplanmıştır. Antifungal etki için *Aspergillus parasiticus* NRRL 465 küfü üzerinde çalışma yapılmıştır. İletkenlik özelliklerini incelemek için tozların doğru akım ve alternatif akım elektriksel ölçümleri yapılmıştır.

iletkenlik ölçümlerinden tozlardan en iyi iletkenlik değerine sahip olan toz belirlenmiştir. Kısaca bu çalışmada; Ag doplanmış nano TiO₂ partikülleri farklı indirgeme ajanları kullanılarak sentezlenmesi, bunların karakterizasyonu ve potansiyel uygulama alanları belirlenerek literatüre kazandırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

TiO₂; fotokatalitik özelliğinden dolayı, sudaki ve havadaki organik kirliliklerin parçalanmasının yanısıra, antibakteriyel, antifungal, iletkenlik, özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Yarı iletken titanyum dioksit sulu ortamda ışıkla etkileştiğinde suyun fotokatalitik parçalanmasıyla bilinen ve güçlü yükseltgen tür olan hidroksil radikalleri (HO•) oluşur ve bulunduğu ortamdaki organik türleri yükseltgeyerek parçalar. Ayrıca tüm yükseltgenme olayı katı yarı iletken parçacıklar üzerinde olduğundan TiO₂ rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilir. TiO₂' in fotoaktivitesini artırmak amacıyla içerisine çeşitli metaller ilave edilebilmektedir. Bu elementler TiO₂'nin bant aralığının değişmesi ve normal güneş ışığında da fonksiyonel olarak görevini yerine getirebilmesini sağlarlar.

Tezin ilk kısmında; yüksek yüzey alanına ve düşük nano boyuta sahip Ag dop edilmiş TiO₂ nanopartiküllerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla TiO₂ içerisine gümüşün indirgenmesi amacıyla indirgenme ajanı ve yüzey aktif maddeler farklı oranlarda ilave edilmiştir. Böylece yapının nasıl değiştiğinin gözlemlenmesi ve üretilen tozların karakterizasyonu hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında ise karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilecek olan yüksek yüzey alanına sahip tozun seramik boncuklar ve camlara kaplanması düşünülmüştür.

Tezin son kısmında ise üretilen tozların özelliklerinin incelemek amacıyla uygulama bölümünde; fotokatalitik aktivite, antifungal ve antibakteriyel aktivite ile iletkenlik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

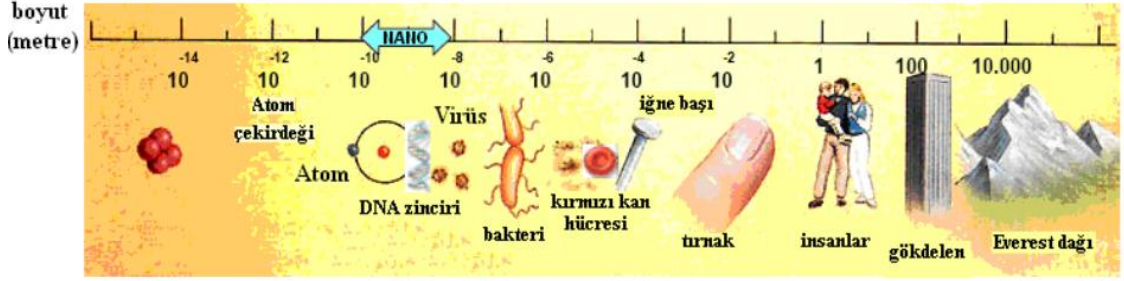
NANOTEKNOLOJİ

2.1 Nanoteknoloji Tanımı

Nanoteknoloji, maddenin atom veya molekülleri üzerinde yapılan uygulamalarla günümüzün en ileri üretim teknolojisi olarak kabul edilmektedir [86]. 60'lı yıllarda başladığı yolculuğuna hızlı bir şekilde devam etmiş ve günümüze kadar sürekli gelişerek gelmiştir. Nanoteknolojinin hızlı gelişimi onu hayatımızın birçok alanına dâhil etmekte, yedigimiz besinlerden, giydiğimiz kıyafetlere, kullandığımız ilaçlar ve medikal ürünlerden, bilgisayarlarımızın gücüne, sürdürdüğümüz otomobillerden, yaşadığımız evlere kadar varlığını göstermektedir [9]. Bu nedenle Bilim adamları nanoteknolojinin yeni bir sanayi ve bilgi devrimi olarak 21. yüzyıla damgasını vuracağına inanmaktadırlar. Yakın bir gelecekte, bir ülkenin nanoteknolojideki seviyesi o ülkenin gücünün bir göstergesi olabilecektir [87].

Fikir olarak 1959'da Feynman tarafından yapılan bir konuşmaya dayandırılan nanoteknoloji, terim olarak ilk defa 1974 yılında bir Japon bilim adamı tarafından kullanılmıştır [88]. Fizikçi Richard Feynman'ın Amerikan Fizik Derneğinde 1959'da yaptığı 'Dipte çok miktarda boşluk var (There's Plenty of Room at the Bottom)' başlıklı konuşmasında ilk kez nanoteknoloji yaklaşımları konusu gündeme gelmiştir. Bununla birlikte, "nanoteknoloji" terimi ilk kez Tokyo Science Üniversitesi'nden Profesör Norio Taniguchi'nin 1974'de yayımladığı makalede 'Nanoteknoloji, maddenin tek bir atom veya tek bir molekül düzeyinde ayrılması, birleştirilmesi ve deforme edilmesi süreçlerinden oluşur' şeklinde tanımlanmıştır [86].

Bir nanometre (1 nm veya 10^{-9} m) milimetrenin milyonda biridir. Bu büyüklük bir atomun çapının yaklaşık 8 katını, bir bakterinin ise yaklaşık yüz kat daha küçüğünü ifade eder. Bu ölçekte maddeler farklı davranmaktadır. Genellikle daha reaktiftirler ve kuantum etkileri şaşırtıcı sonuçlar yaratabilir. Şekil 2.1' de, atom çekirdeği gibi bilinen en küçük yapıdan, Everest dağı gibi çok büyük yapılara kadar farklı skaladaki yapıların metre olarak ölçümü verilmiştir.



Şekil 2.1 Farklı skaladaki maddelerin metre ölçeği baz alınarak kıyaslanması

Nanoteknoloji uygulamalarının temelinde materyal boyutlarının küçültülmesi sonucu fiziksel özelliklerin değişmesi vardır. Örneğin nanopartiküller çok büyük yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler. Nanopartiküller kullanılarak yapılan malzemelerde sertlik ve elastikiyet özellikleri değişir. Geleneksel polimer yapıların nanopartiküller kullanılarak güçlendirilmesi mümkündür. Böyle nanoteknolojik olarak güçlendirilmiş materyallerin ağırlığı azalırken dayanıklılık ve fonksiyon çeşitliliği artmaktadır. Bugüne kadar yapılan araştırmalar sonucunda geliştirilen pek çok ürün piyasaya sunulmuştur. Biyolojik uyumlu tıbbi implantlar, bilgisayarlar için yüksek performanslı harddiskler, çizilmeye dayanıklı boyalar ve kendi kendini sterilize eden yüzeyler bu tip ürünlerin örnekleridir [9], [86].

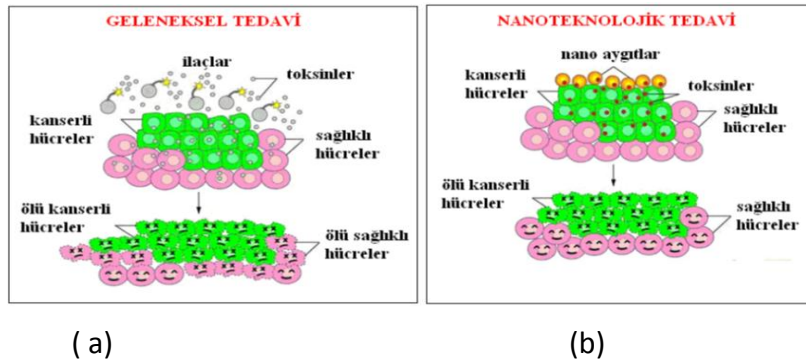
Nanoteknolojinin, yakın gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatının her yönüne şekil vermesi beklenmektedir. Şekil 2.2'de nano teknolojinin kullanım alanları verilmektedir.



Şekil 2.2 Nanoteknolojinin kullanım alanları

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi günümüzde nanoteknoloji kimyadan fizige, malzeme biliminden biyoteknolojiye, gıda sektöründen elektroniğe kadar birçok alanda eş benzeri olmayan özellikteki yeni malzemelerin üretiminde söz sahibi olmuştur ve hayatımızdaki önemi giderek artmaktadır. Bu malzemelerin bir kısmı günlük hayatımızda kullanım alanı olarak yerini almışken, bir kısmı ise araştırmacılar tarafından, problemlere çözüm olabilmek amacıyla araştırma aşamasındadır [9.]

Nanoteknolojinin birçok alanda faydası olmasına karşın, insanlar için en büyük yararlarından biri medikal alanda olmuştur. Geleneksel yöntemlerle tedavisi mümkün olmayan hastalıklar, nanoteknoloji ile çok kolay bir şekilde tedavi edilebilmektedir. Nano boyutta malzemelerin ve cihazların geliştirilmesiyle oluşturulan moleküler aletler, insan vücuduna gönderilerek, sağlıklı ve sağlıklı dokular teşhis edilebilir ve gerekli tedavi yapılabilir. Şekil 2.3' de geleneksel kanser tedavisi ile nanoteknolojik kanser tedavisi karşılaştırılmaktadır.

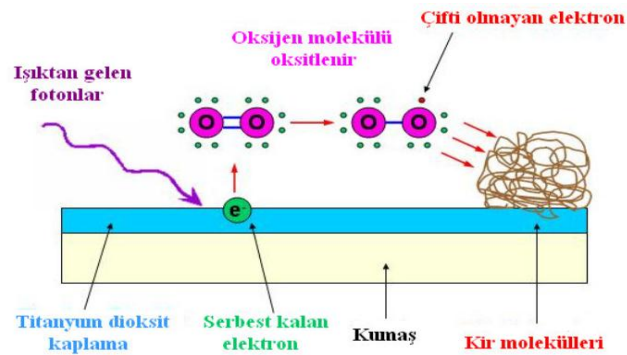


Şekil 2.3 Geleneksel tedaviyle, nanoteknolojik tedavinin karşılaştırılması:

(a) geleneksel tedavi, (b) nano-teknolojik tedavi

Böylece nanoteknoloji ile sağlıklı hücrelere dokunmadan, onların yok edilmesi hedeflenmektedir. Bunun yanı sıra ilaç üretimi için nanoteknoloji uygulamaları ile ilaç tüketimi ve yan etkiler azaltılabilmekte, yüksek seçicilik nedeniyle daha iyi uygulamalar yapılabilmektedir. Hedeflenmiş veya kişiye özel ilaç üretimleri de nanoteknoloji sayesinde mümkün olmaktadır.

Tekstil sektöründe ise nano-teknolojiden antibakteriyel, alev almayan, kendi kendini temizleyen, üzerinde su tutmayan ve renk değiştiren kumaşların eldesinde faydalanılmaktadır. Kendi kendini temizleyen kumaşlarda titanyum gibi fotokatalitik etkiye sahip malzemeler kullanılmaktadır. Güneş ya da suni ışık kaynağından gelen fotonların, TiO_2 tabakası üzerindeki elektronları uarması sonucu oluşan reaktif türler kirleri parçalayarak lekenin kendiliğinden yok olmasını sağlamaktadır. Şekil 2.4' de TiO_2 kaplanmış kumaşların ışık altında kendi-kendini temizleme mekanizması verilmektedir [87].



Şekil 2.4 TiO_2 kaplanmış kumaşların ışık altında kendi-kendini temizleme.

Antibakteriyel kumaşlar için genellikle gümüş iyonu, Alev almayan kumaşlar için halojenler ve antimon, üzerinde su tutmayan kumaşlar için ise florokarbonlar kullanılmaktadır.

Günümüzde nanoteknolojinin en çok kullanıldığı alanlardan biri de kozmetik endüstrisidir. Nanoteknoloji ile geliştirilen pudra gibi kozmetik ürünlerinin cildin gözeneklerine kadar nüfuz ederek daha iyi sonuçlar verdiği, cildin daha pürüzsüz ve doğal görünmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Nano boyutta silisyum tozu ve oksit tozu karışımı kuru ciltlere karşı kullanılan nemlendirici kremlerde bulunur. Çinko oksit nano tozları ise ışığı dağıtarak cildi korur. Bunların yanında, ultra-ince titanyum dioksit tozu

ve %1'den az mangan tozu karışımı ise diğer güneş losyonlarının ortaya çıkardığı serbest radikalleri katalize ederek zararsız kimyasal bileşenlere dönüştürür.

Gıda alanında ise yiyeceklerin üretimi, işlenmesi, güvenliği ve paketlenmesinde nanoteknolojiden yararlanılmaktadır. Nanokompozit materyaller antimikrobiyal ajanların kaplama filmlerine yerleştirilmesinde, ürünün ihtiyacına göre gaz geçirgenliğinin azaltılması veya artırılmasında, oksijen aktarım hızının azaltılmasında, ısıya dayanma özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabilmektedir.

Kimyasal kataliz ve filtrasyon teknikleri nanoteknolojinin diğer öne çıkan uygulamalarıdır. Atık-su arıtılması, hava temizlenmesi ve enerji depolama aygıtlarının geliştirilmesi üzerine de nanokimyanın önemli katkıları olmaktadır. Magnetik nanopartiküller magnetik ayırma tekniklerini kullanarak atık sudan ağır metal kirleticilerini uzaklaştırmak için etkili ve güvenilir bir yöntem oluştururlar. Nanoboyuttaki partiküllerin kullanılması kirleticilerin absorblanmasındaki verimi artırdığı gibi geleneksel çöktürme ve filtrasyon yöntemleri ile kıyaslandığında daha ucuz çözüm sunmaktadır [86].

Nanoteknoloji ile yapılan son yeni keşifler, savunma ve güvenlik alanında yeni buluşların öncüsü olmuştur. Savunma sanayisini yakından ilgilendiren bu yeni buluşlar sayesinde kıyafetlerin içine yerleştirilebilen mikroçip boyutunda sensörler, kimyasal ve biyolojik tehditleri tespit etmede kullanılmaktadır. Ayrıca sudan ve havadan gelebilecek zehirli maddeler için sensör uygulamalarında nano kristallerin eşsiz adsorbent özelliklerinden yararlanarak mümkündür. Savunma ve güvenlik alanında yapılan diğer büyük gelişmelerden bazıları ise şunlardır;

- ✓ İnsan vücudunu kurşun, sarapnel parçalarından ve patlamalardan koruyan çok hafif malzemeler(zırh, yelek vb.),
- ✓ İtfaiyecileri alevlerden koruyan giysiler,
- ✓ Otomatik yara iyileştiricilerde, yapay kas güçlendiricilerde ya da akıllı zırh sistemlerin de kullanılan malzemeler,
- ✓ Ülke savunmasında ön planda olan askeri personel, polis, ajan gibi şahısları korumaya yönelik teknolojiler [72], [74]

Nanoteknoloji tabanlı yeni ürünler artan şekilde üretilmeye devam etmekte ve Fizikçiler, kimyagerler, biyologlar ve mühendisler yenilikçi çözümler bulmak konusunda gittikçe artan sayıda ortak çalışmalar yapmaktadırlar [9], [87], [88].

2.2 Nanopartiküller ve Oluşumu

Nanopartiküller 100 nm'den daha küçük boyutlardaki, boyutlarına kıyasla oldukça geniş yüzey alanlarına sahip çözünmeyen partiküllerdir ve kütleli materyallerle atomik yapılar arasında bulunan ara yapılardır.

Nanopartiküllerin özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

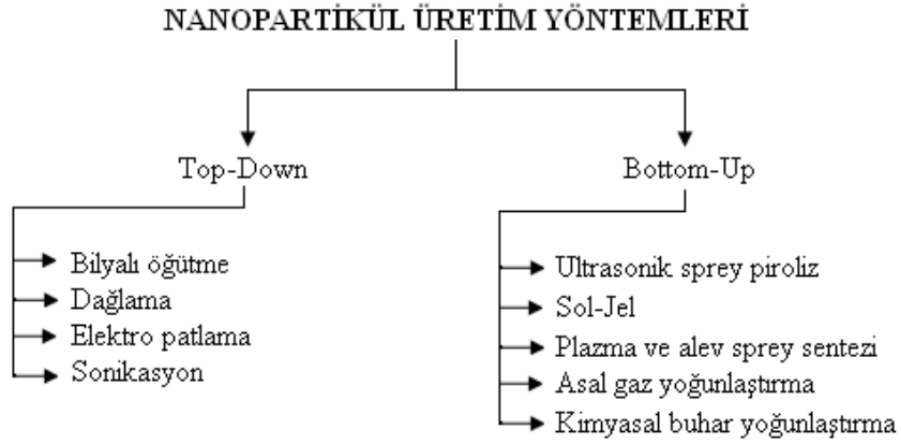
- 10^{-9} m (1-100 nm) tane boyutu,
- Oldukça büyük yüzey alanı,
- Elektrik, optik, manyetik ve mekanik özellikler
- Yapısal ve yapısal olmayan uygulama alanları
- Kimyasal olarak oldukça aktif malzemeler

Nanopartiküllerin özelliklerinin bu denli üstün olmasında onların boyutlarının yanı sıra kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin de etkisi vardır. Nanopartiküllerin oluşumu; bir çözelti içinde partikül sentezi, kararlı çekirdek oluşumu ve sonrasında partikül büyümesi ile gelişen bir kimyasal reaksiyon ile meydana gelmektedir. Reaktanları içeren çözeltilere indirgeme veya yükseltgeme ajanları gibi reaktiflerin ilavesi üzerine kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve ürün çekirdeğinin kondenzasyonu ile partiküller oluşmuş olur. Partiküllerin yapısı ve kristalinitesi reaksiyon hızı, safsızlık, çekirdeklenme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, tekrar kristallenme ve bekleme süreci gibi faktörlerden etkilenmektedir. Özellikle bu noktada aglomerasyon etkilidir. Aglomera olmayan partikülleri üretmek veya üretilmiş aglomera ince partikülleri dağıtmak için kimyasal sentez boyunca dispersiyonun kontrolünü sağlayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Bu katkı ilaveleri ile partiküller arasında koagülasyon ve agregasyona karşı stabilizasyon sağlanmaktadır. Yüzey aktif maddeler çözündüğü ortamın yüzey veya arayüzey gerilimini düşüren maddelerdir. Bunlar tamamen çözünebilir olması gerekmeyen ve yüzeye yayılarak yüzey ve arayüzey gerilimi düşürebilecek ajanlardır. Çözücüyü iten bir liyofobik ve çözeltiyi çeken liyofilik

gruba sahiptir. Yüze aktif maddeler anyonik, katyonik, zwitter iyon veya non-iyonik olarak sınıflandırılır. Yüze aktif madde, iki sıvı arasındaki sınırdaki yer alır ve bu sınırı belirler [9], [87].

2.3 Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri

Nanomateriyallerin performansı sırasıyla; sentez prosesi tarafından kontrol edilen atomik yapıya, bileşime, mikro yapıya ve arayüze bağlıdır. Bunlar dikkate alınarak nanopartiküllerin üretilmesinde iki yaklaşım kullanılmaktadır. İlk yaklaşımda bütün halindeki malzeme ile işleme başlanır ve malzeme küçük parçalara ayrılır (topdown). Diğer yaklaşımda ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenerek elde edilir(bottom-up) . Şekil 2.5.'de partikül üretim yöntemleri gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Nano boyutta partikül üretiminde kullanılan başlıca yöntemler

Top-down ve bottom-up yöntemleri aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

1- Top-down yaklaşımı

Top down (yukarıdan aşağıya) yönteminde küçük özelliklere ulaşmak için daha büyük malzemelerden başlanır. Hacimsel malzemelerden nanopartikül üretiminde birçok yöntemden faydalanılır. Bu yöntemlerden başlıca olanları: yüksek enerjili bilyalı öğütme, meka-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlama, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu yöntemleridir. Bu işlemler genelde inert atmosferde ya da vakum ortamında gerçekleştirilir. Nanopartiküller işlemlerden hemen sonra reaksiyona girip aglomera olabilirler. Eğer ortamda herhangi bir reaktif gaz bulunursa ek reaksiyonlar da oluşabilir.

2-Bottom-up yaklaşımı

Nanopartiküllerin atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir ve başlangıç malzemesi olarak çözeltilerden faydalanılır. Sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, hidrotermal, atomik ya da moleküler yoğunlaşma başlıca bottom-up yaklaşımında kullanılan yöntemlerdir.

Materyal sentezi için kullanılan diğer bir yaklaşım kimyasal reaksiyonların buhar, sıvı ve katı fazdan başlayan farklı hazırlama metotları ile gerçekleştirilebilmesidir.

• Buhar yöntemleri

- Asal Gaz yoğunlaşması
- Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)
- Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)
- Plazma Fazı Sentezleme

• Sıvı yöntemleri

- Hızlı katılaştırma
- Elektrodopolama
- Sol-jel Tekniği ile Üretim
- Kimyasal Reaksiyonlar
- Hidrotermal Sentez
- Mikroemülsiyon Tekniği

• Katı yöntemler

- Mekanik Aşındırma
- Devitrifikasyon

En bilinen katı hal sentezi; katı çıkış maddesinin (prekürsör) öğütülüp karıştırılarak yüzey temas alanının büyütülmesi ile başlar ve sonra bu karışıma yüksek sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemler ile atom veya iyonların difüzyonu kolaylaştırılır. Atomların difüzyonu reaksiyon sıcaklığına ve tane sınırı temasına bağlıdır. Tane sınırları arasındaki geçiş ortamda bulunan safsızlıklardan ve hatalardan etkilenmektedir. Tanecik gelişimini

durduracak bir inhibitör kullanılmayan sistemlerde genellikle büyük tanecik boyutuna sahip katılar elde edilmektedir.

Katı hal sentezi ile kıyaslandığında, sıvı ve gaz fazda maddelerin difüzyonu çok daha etkin olup, avantajlı birçok büyüklük düzenlemesi katı fazdan daha kolay olarak yapılmakta ve böylece nano yapılı materyallerin sentezi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca düşük reaksiyon sıcaklıkları zararlı tanecik büyümesinin de önüne geçmektedir. Birçok materyal sulu ve susuz çözeltilerde sentezlenebilmektedir. Örneğin, su çözücülerin en iyi bilineni ve en çok kullanılanıdır. Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen işlemlerin üç genel sınıf olup bunlar; asit-baz reaksiyonları, çöktürme ve redoks tepkimleridir [9], [87], [88], [89].

FOTOKATALİZÖR VE NANO TiO₂

3.1 Fotokatalizör

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Işık ve katı yarı iletken parçacıkların etkileşimini temel alan nanoteknoloji hedefli sistemlere ise fotokataliz denir [10].

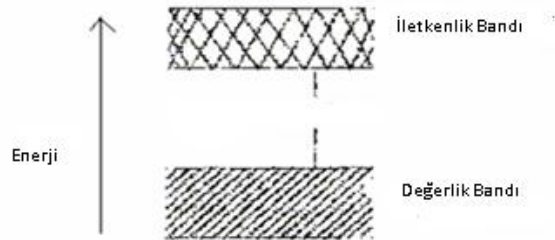
İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara

yüzeyde gerçekleşir. Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies– AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler [1], [2], [3], [90].

Yarı iletken maddeler, "bant teorisi" ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bir kristali oluşturmak üzere aynı cins pek çok sayıda atom bir araya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar. Bu teoriye göre, bir katı kristalin elektronik yapısı atomdaki enerji düzeylerinden farklı olarak "enerji band"larından oluşmuştur. Elektronlar ile tamamen dolu olan band "valens bandı" ya da değerlik bandı olarak isimlendirilir. Bu banddaki elektronlar serbestçe hareket edemezler, çünkü bunlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmuşlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan banda ise "iletkenlik bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler. Şekil 3.1'de enerji düzeyleri verilmiştir.



Şekil 3.1 bir kristalin karakteristik enerji bantları

Katılar elektronik yapılarına göre üç farklı gruba ayrılırlar. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar. Bunlar arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bantları ve değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir. Şekil 3.2'de elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması verilmiştir. İletken maddelerde değerlik bandı

ile iletkenlik bandı örtüşmektedir. Bunun sonucunda, değerlik bandında bulunan elektronlar katı içerisinde serbestçe dolaşabilmektedir. Yalıtkan maddeler de ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı oldukça büyük bir band boşluğu ile birbirlerinden ayrılmaktadır. İki band arasındaki enerji farkı, çok büyüktür. Bu nedenle; değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçemezler ve iletkenlik sağlanamaz.



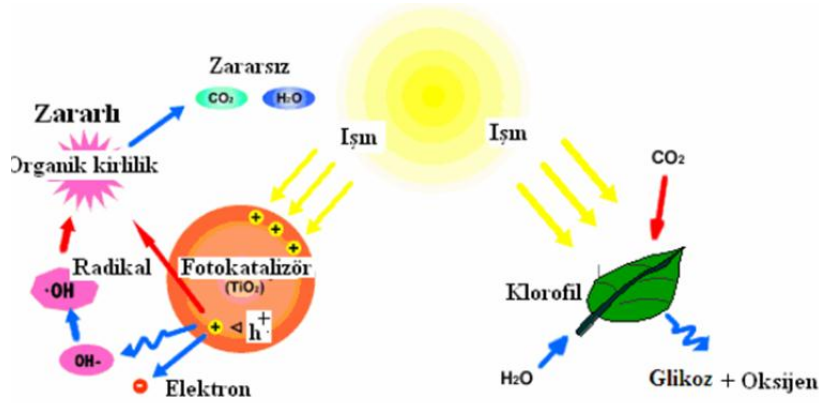
Şekil 3. 2. Bant yapısı a) yalıtkan b) yarı iletken c) iletken (metal)

Yarı iletken maddeler iletkenliği yalıtkanlarınkı ile iletkenlerinkı arasında yer alan maddelerdir. Yarı iletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu küçük olduğundan, oda sıcaklığında yarı iletkenin değerlik bandında bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttıan diğeriine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir [2],[11].

3.1.1 Fotokatalitik Sistem ve Etki Mekanizması

Fotokatalitik sistem 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlar da bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) uzaklaştırmak için öne sürülmüştür. Esas olarak sistem suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviole ışığın ya da görünür ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır [10].

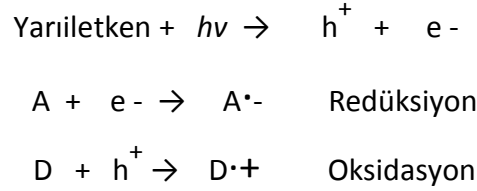
Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen mekanizma, fotosentez mekanizmasına benzetilebilir. Bitkilerdeki klorofil de bir çeşit fotokatalizör görevi görmektedir. Çünkü klorofil, üzerine düşen güneş ışınlarını absorplayarak, su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürürken, fotokatalizör absorpladığı güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksite, peroksit ve hidroksil) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlerin oluşmasını sağlar. Bu şekilde birbirine benzetilen fotokataliz ve fotosentez olayları basitçe Şekil 3.3' de gösterilmektedir [2].



Şekil 3.3 Fotokataliz ve fotosentez arasındaki ilişki

Fotokatalitik sistemde; bir katalizör yani yarı iletken aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferi gerçekleşir. Fotokatalizin temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttırmaktır [29]. Yukarı da bahsedildiği gibi, bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir değerlik bandına (DB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (İB) sahiptir. Yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^- İB) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+

DB) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar şekil 3.4'te gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar.



Şekil 3.4 Işık ile etkileşme sonucu meydana gelen reaksiyonlar

İletken metallerde, oluşan yük taşıyıcıları yani elektron-boşluk çiftleri hemen birleşir. Fakat yarı iletken malzemelerde oluşan elektron-boşluk çifti katalist parçacığının yüzeyine diffüz ederek adsorbe olan donör (D) veya akseptör (A) moleküllerinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında yer alırlar. Uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletken elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

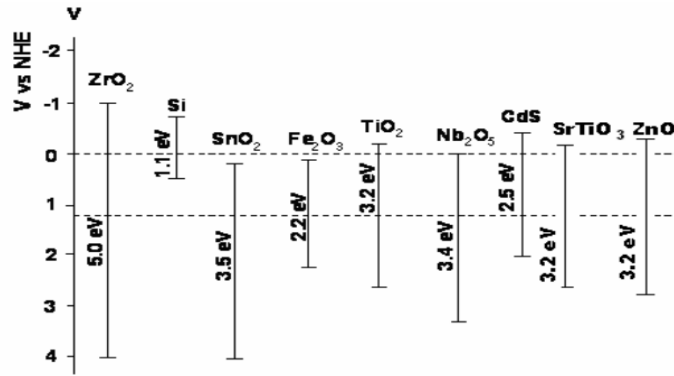
Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder.

Ancak redoks reaksiyonları dışında, e^-_{IB} ve h^+_{DB} birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olmakta ve katalizörün aktivitesini düşürmektedir. Buna ilave olarak uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da

etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron–boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir [2], [10], [11], [29], [90].

3.1.2 Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik parçalanma sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksitler ve sülfürler kullanılır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Şekil 3.5’ de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir.



Şekil 3.5 Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin; ZrO_2 ' in bant boşluk enerjisi indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır. CdS'ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır. Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma

süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.

Aynı maddenin parçalanması, değişik yarı iletkenlerin kullanımı ile aynı koşullarda incelendiğinde titanyum dioksitin genellikle en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. ZnO'inde TiO₂'e benzer bir aktivite gösterdiği keşfedildikten sonra fotokatalitik çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Fakat ZnO, asidik çözeltilerde çözündüğü için teknik açıdan kullanıma uygun değildir.

Tüm bu faktörle göz önüne alındığında yarı iletkenler arasında TiO₂' nin çevresel uygulamalar için çok uygun olduğu kanıtlanmıştır. Bunların dışında fotokatalizör olarak TiO₂'nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir; TiO₂'nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı olması, zehirsiz olması, suda çözünmeyişi, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması. İlave olarak Oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için pahalı kimyasal maddelerin kullanımına gerek yoktur. Ancak yöntemin olumsuz yanı suda çözünmeyen bir fotokatalizörün kullanılmasıdır. İşlem sonunda yarı iletkeni sudan ayırmak ve daha sonra sisteme yeniden gönderme gerekir [10], [11].

3.1.3 Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler

Yarı iletken bir maddenin çok geniş bir yelpazede fotokatalitik etki gösterebilmesi için sadece UV ışınının kullanılması, "fotokataliz" in ekonomik bir yöntem olmasını engellemektedir. Güneşten gelen ışınların çok büyük bir kesrinin "görünür bölge ışınları" olduğu düşünülürse, bu ışınlarla etkin bir fotokatalitik aktivite gösterecek yarı iletkenlerin elde edilmesi, önemli sorunu ortadan kaldıracaktır. Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekmektedir. Bunun için, genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında değişik geçiş metal iyonları veya ametaller, değişik oranlarda ortama ilave edilmektedir. Böylece kristal yapıda oluşturulan ikinci bir madde, yarı iletkenin katalitik aktivitesini, olumlu ve/veya olumsuz yönde önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu tür yarı iletkenler arasında yine en fazla sentez edilerek çalışılanı titanyum dioksit olmuştur.

Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi;

- yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu,
- kristal boyutu ve kristal türü
- ilave edilen metal iyonunun türü ve miktarı
- uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi,
- ortam sıcaklığı,
- kirlilik derişimi,
- safsızlık ve pH

gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hepsi;

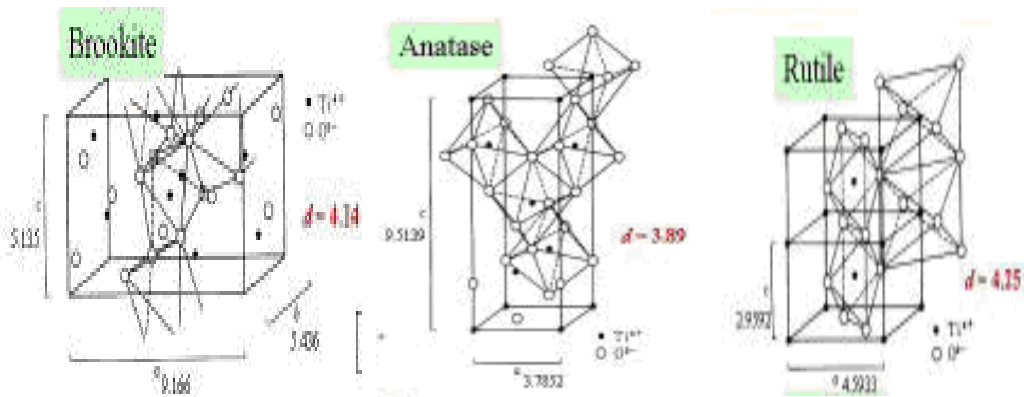
- katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı,
- elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi
- katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı

ile yakından ilişkilidir. Bilindiği gibi elektronların fotokatalizör-çözelti (veya gaz) ara yüzeyine transferi ve e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesine ilişkin yarışmalı reaksiyon özellikle, katalizörün tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı ile son derece bağlantılıdır. Özellikle ilave edilen metal iyonu elektronların hızla birleşmesini engelleyerek elektronları esir almakta ve fotokatalitik aktivite süresini artırmaktadır. Ayrıca kristal yapıda meydana gelebilecek kusurların az olması veya hiç olmaması yük taşıyıcılarının birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların oluşmasına neden olur. Böylece ışın etkisi ile oluşmuş e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin birbirinden ayrı kalma süresinin uzatılması sağlanır ve yüzeyde adsorbe olan molekülün yükseltgenerek ve/veya indirgenerek parçalanmasını sağlayan elektronun transfer olasılığı artırılmış olur [2], [21], [30], [70], [81].

3.2 TiO₂ Yapısı ve Özellikleri

Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesine ait bir üyedir. 20.yy' nin başlarında beyaz pigment malzemesi olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlanması endüstriyel önemini arttırmıştır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır. Fujishima ve Honda (1972) tarafından TiO₂'in fotokatalitik aktivite özelliği ortaya atıldıktan sonra, dünya için ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına karşı çözüm yaratabileceği düşüncesiyle bu konu üzerinde yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır [1], [11].

TiO₂ kristalleri doğada brookit, anataz ve rutil olmak üzere üç formda bulunmaktadır. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO₂' nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmekte ve çalışmalar bu yönde olmaktadır [92], [93] . Yüksek sıcaklıklarda, yaklaşık 915°C, anataz otomatik olarak rutil'e dönüşmektedir. Birçok özellik bakımından; sertlik, yoğunluk, parlaklık vs. anataz rutille benzerlikler göstermektedir. Buna karşın temel farklılıkları, çatlama dayanımı ve kristal yapısındaki farklılıktır. Her ikisi de aynı kristal simetriye (tetragonal) sahip olmalarına karşın bağ açılarından dolayı farklı yapıdadırlar [29]. Şekil 3.6 sırayla, brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini göstermektedir.



Şekil 3.6 TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c) rutil

Rutil TiO_2 'nin yüksek sıcaklıkta anataz TiO_2 'den daha kararlı olduğundan, TiO_2 'nin bu formu pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Anataz TiO_2 için bant boşluk enerjisi 3.2 eV ve rutil TiO_2 için ise 3.0 eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 387 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz- TiO_2 ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır [2]. TiO_2 'in kullanım avantajları şu şekilde özetlenebilir.

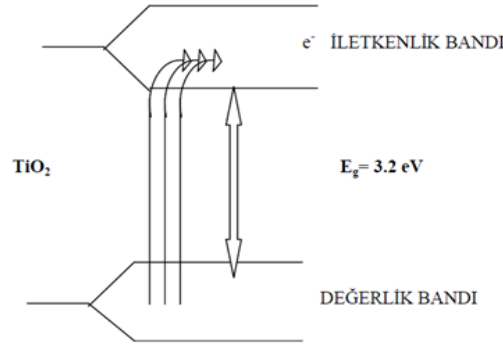
- Organik bileşenlerin parçalanmasını sağlar.
- Ucuz bir materyaldir.
- Toksik değildir.
- Kimyasal olarak stabildir.
- Yüksek miktarlarda kolaylıkla üretilebilir.
- TiO_2 'in birçok moleküle karşı yüksek affinitesi yüzey modifikasyonunun kolaylaştırılmasını sağlar.
- Yüksek porozite; yüzey alanını artırır.
- Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince-film optik aletlerde kullanılır.
- Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O_2 ve CO/CH_4 oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır.
- TiO_2 insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır [11].

Bu kullanım alanlarına ilave olarak, bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler", yüksek kırılma indeksi (2,6-2,9) değerine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesinde dolayısıyla pigment endüstrisinde, NO'ü NO₂'ye ve neticede NO₃'e okside ederek NO'ü havadan uzaklaştırılmasını sağlayarak hava temizleyici olarak ve atık suların temizlenmesinde kullanılmaktadır [3], [18],[20], [29], [77], [93], [94], [95], [96], [98].

TiO₂ yarı iletkeninin diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, sahip olduğu bant boşluk enerji değeri ile görünür ışığın kullanımının kısıtlanması ve elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, TiO₂'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin askorbik asit, 5-sülfosalisilik asit, polietilen glikol (PEG) veya bir polimer kullanılarak modifiye edilmesi, katalizöre bir geçiş metalinin dop edilmesi, katalizöre metal iyonu aşılması gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [11]. Bunlar arasında dop edilmiş metalin görevi, fotoindüklenmiş elektronları yakalamak ve neticede onları TiO₂ yüzeyine taşımaktır. Ayrıca dop edilmiş metaller TiO₂'in özelliklerini etkilemekte ve bant aralık enerjisinin düşmesine yol açarak absorpsiyon açısını görünür ışık spektrumuna doğru kaydırmaktadırlar. Böylece fotokatalitik aktivitenin artışına sebep olmaktadır [29].

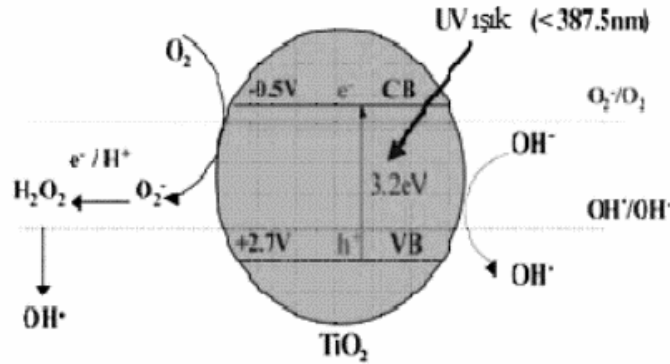
3.2.1 Fotokatalizör TiO₂'nin Etki Mekanizması

TiO₂ fotokatalizörleri, Şekil 3.7'de gösterilen yaklaşık 3,2 eV sahip olduğundan 387 nm'den düşük dalga boylu UV ile ışınlandıklarında, güçlü bir oksidasyon yeteneği meydana getirmektedirler. Bunun sonucunda değerlik bandından iletkenlik bandına bir elektron transferi gerçekleşir ve böylece e⁻-h⁺ çiftleri üretilmiş olur.



3.7 TiO₂' nin İletkenlik bandı elektron geçişi

Yarı iletkende oluşan boşluklar (h⁺) son derece yükseltgen özelliğe sahiptir ve H₂O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH⁻ iyonları ile reaksiyona girerek aktif OH[·] radikallerini oluşturur. Yapılan çalışmalarda, fotokatalitik parçalanmada süperoksit(O₂⁻) ve hidroksil (OH⁻) radikallerinin etkin bir şekilde rol aldığı belirlenmiştir. İletkenlik bandındaki elektronlar ise ortamda bulunan O₂ molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi doğrudan karbon dioksit oluşmasına neden olur. Bu radikallerin TiO₂ partikülü yüzeyindeki oluşumları şekil 3.8' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 TiO₂ Katalizör yüzeyinde süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu

Sulu çözelti içerisindeki fotokatalitik reaksiyonlarda TiO₂ fotokatalizörünün ışınlanmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan aşamalar aşağıda verilmiştir [29],[2].

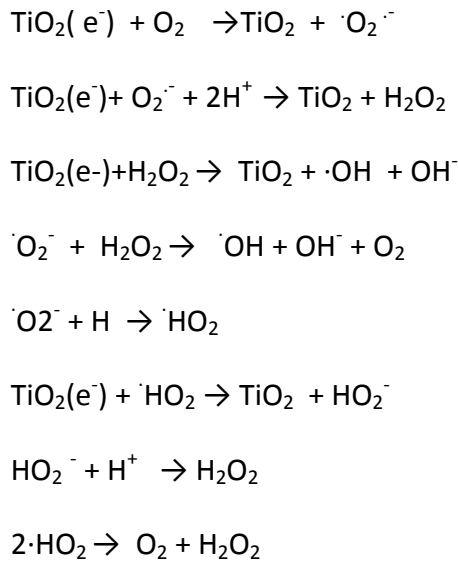
- Elektron-Boşluk çiftlerinin oluşumu

$$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$$
- Değerlik (Valens) bandındaki boşlukların reaksiyonları

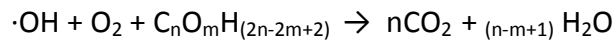
$$\text{TiO}_2(h^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$$

$$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}$$

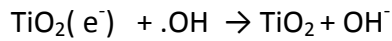
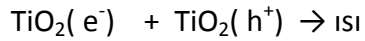
$$\text{TiO}_2(h^+) + \text{R} \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{R}^+$$
- İletkenlik bandından ayrılan elektronların reaksiyonları



- Organik kirliliklerin yükseltgenme reaksiyonları



- Taşıyıcıların birleşmesi reaksiyonu



Bu basamaklarda oluşan hidroksil radikalleri zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatır ve kısa süre içinde organik molekül, karbon dioksit ve suya kadar parçalar [2], [17] [99], [100], [101], [102], [103], [104].

TiO₂ fotokatalistinin diğer bir etkisi ise; UV ışık altında, antibakteriyel etkiye sahip olmasıdır. Fotokatalitik dezenfeksiyon olarak adlandırılan bu çalışmaların pek çoğu

bakteri ve kanser hücreleri üzerine yoğunlaşmış olup mantar, maya, virüs ve diğer hücrelerle ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Çoğu çalışma su arıtımı yönünden düşünüldüğü için sulu fazda yapılmış olmasına karşın nemli ortam da katı materyaller için de çalışmalar mevcuttur. E-coli, çalışma kolaylığı ve mikrobiyal kirlenmenin belirtici olması nedeniyle en çok çalışılan mikroorganizmadır [10], [40], [63]. Birçok çalışmada belirtildiği gibi, TiO_2 'nin fotokatalitik etkisinin fotokatalitik koşullar altında reaktif oksijen türlerinin (ROS) yani hidroksit radikali ($OH\cdot$), süper oksit anyon radikali ($O_2^{\cdot-}$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ortaya çıkmasına bağlamışlardır. Buna göre E. coli hücrelerinin ölümü iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, UV ışığa maruz kalan TiO_2 yüzeylerinde oluşan reaktif oksijen türleri E. coli hücrelerinin dıştaki membranını, kısmen parçalar. Oluşan bu radikaller hücre membranının yapısını bozarlar. Hücre membranının geçirgen hale gelmesiyle TiO_2 nanopartikülleri de hücre içine girerek halen hücrede bulunan komponentlere sıkı bir biçimde bağlanırlar ve hücrenin ölümüne öncülük ederler.

Bununla birlikte UV ışığın insan doku ve hücreleri üzerinde zararlı oldukları dikkate alınarak, TiO_2 nanopartiküllerinin ışık absorpsiyon aralığını görünür aralığa çekebilmek için genellikle antibakteriyel etkiye sahip olan metaller doplanmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılanı Ag metalidir. Ag ilavesi ile bant enerji aralığı azalmakta ve ROS güneş ışığı altında da oluşmaktadır. Hem UV ışık hemde görünür ışık altında, Ag ile kaplı TiO_2 'in, TiO_2 'e göre, çok daha fazla miktarda antibakteriyel etki gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Ag miktarının artması ile birlikte antibakteriyel aktivitelerinin de arttığını tespit etmiştir. Buna ilave olarak bazı çalışmalarda da TiO_2 anataz miktarının antibakteriyel aktiviteyi güçlü bir biçimde etkilediği vurgulanmıştır [66], [91].

3.2.2 Yarı İletken Fotokatalizör TiO_2 'nin Sentez Yöntemleri

Hem temel hem de endüstriye yönelik uygulamalı çalışmalarda en önemli faktör, birçok amaca hizmet eden bir yarı iletkenin ekonomik olan bir sentez yöntemi ile sentezlenerek uygulanmasıdır. Çünkü fotokatalitik çalışmalarda geniş özelliklere sahip, üstelik görünür bölge ışınları ile fotokataliz tepkimelerinde kullanılabilecek uygun bir katalizör elde etmek oldukça zordur. Örneğin hangi yöntemle sentezlenmiş olursa olsunlar bu yarı iletkenler, tanecik büyüklüğü, yüzey alanları, kristal formları, sentez

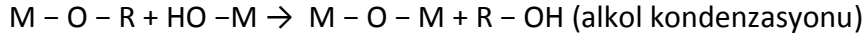
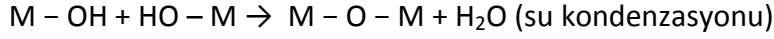
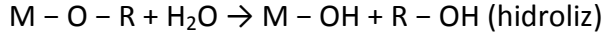
aşamalarında ortama ilave edilen metal iyonları veya metal oksitlerinin türü ve ilave edilen miktarları, kaplandıkları yüzeylere kazandırdıkları özellikler bakımından birbirlerinden farklı özelliklere sahiptirler. Bahsedilen bütün bu özellikler, son yıllarda en aktif fotokatalizör olarak kullanıldığı bilinen ve nano boyuta sahip olan titanyum dioksit için de geçerlidir [2].

Fotokatalitik TiO_2 'nin senteziyle ilgili sülfat yöntemi, klörür yöntemi, mikroplazma yöntemi, ultrasonik yöntem, sol-jel ve hidrotermal yöntemler gibi sentez yöntemleri kullanılmaktadır [92], [104], [105]. Tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntem kullanıldığından burada hidrotermal yöntem ve temeli olan sol-jel yöntemi açıklanacaktır.

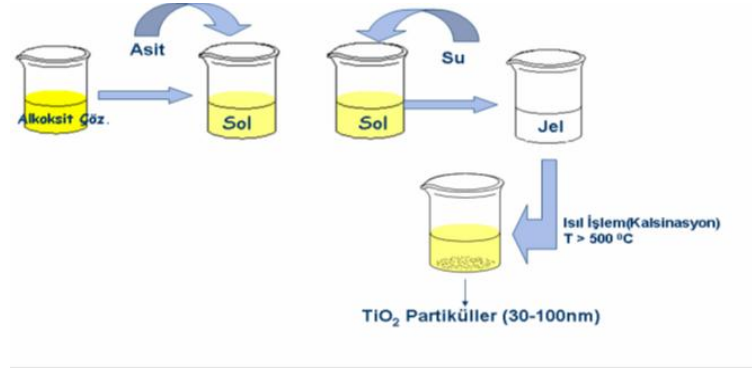
3.2.2.1 Sol-Jel yöntemi

Sol –jel kavramını açıklamak gerekirse; sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Solü meydana getiren malzemeler, Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için dibe çökmezler. Molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir.

Sol-Jel yöntemi özellikle TiO_2 yarı iletkeninin sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Proses, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkânı vermesidir. Başlangıç maddesi olarak tüm çalışmalarda, metal alkoksitler kullanılmakta olup, tepkimenin esası, oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Alkoksitler, geleneksel organometalik başlangıç maddeleridir. Tipik alkoksitler: Tetraetil ortosilikat ($Si(OC_2H_5)_4$ veya TEOS), Tetrametil ortosilikat ($Si(OCH_3)_4$ veya TMOS), Zr(IV)-propoksit, ve Ti(IV)-butoksit. Reaksiyon, su-alkol karışım çözeltisi içindeki alkoksitin hidrolizi ile başlar ve bunu poli kondenzasyon reaksiyonu takip eder. Çözelti pH değerinde yapılacak değişikliklerle hidroliz tetiklenebilir. Asidik çözeltilerde genelde şeffaf olan ortam bazik pH değerlerinde opaklaşır [28], [29], [87].



Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik özelliğe sahip TiO_2 taneciklerinin sentezi basitçe şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.9 Sol-Jel Yöntemi ile fotokatalitik TiO_2 taneciklerinin sentezi

Sol-jel yöntemi;

- Yüksek saflıkta ürün eldesi
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterli olacağından; enerji tasarrufu sağlanması
- Proses ortamından kaynaklanan herhangi kirlenme oluşmaması
- Başlangıç kolloid partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesi; istenen şekil, boyut, boyut dağılımını sağlayacak şekilde kontrol edilebilmesi
- Nano boyutta toz elde edilebildiğinden sinterleme sıcaklıklarının düşmesi
- Karışık oksit sistemlerinde çalışıldığında kimyasal olarak homojen malzeme eldesi
- Ham maddelere göre daha iyi homojenlik
- Organik çözücülerin kullanılabilmesi

gibi avantajlar sağlamaktadır.

Alkoksit hidroksit yapısına sahip ürünün, fotokatalitik çalışmalarda en fazla kullanılan anataz kristal yapısındaki TiO_2 'e dönüştürülebilmesi için, ürünün oksijen atmosferinde min $450-500^{\circ}C$ 'nin üzerinde, kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Böylece elde edilen ürün, saf TiO_2 şeklinde, toz olarak kullanılabilir. Ancak bu durumda, çözelti fazında fotokataliz gerçekleştirildikten sonra, gerekli ölçümlerin

yapılabilmesi için ortamdan süzülerek ayrılması gerekmekte ve her bir ölçümden sonra yeniden ortama konması gerekmektedir. Ortamdan ayrıldıktan sonra, katalizörün yüzey özelliği değişebileceği gibi, başlangıç miktarında da azalmalar olacaktır. Bu durumun üstesinden gelmek için özellikle fotokatalitik uygulamalar için “fotokatalitik ince filmler” üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

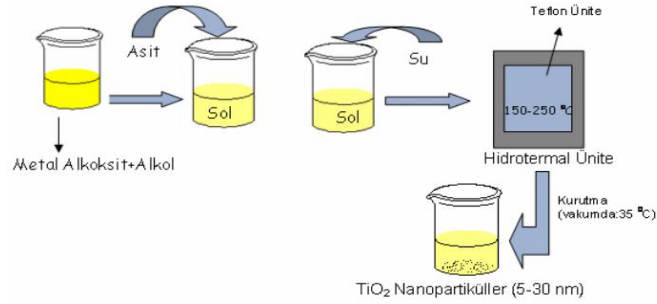
Sol-Jel yöntemiyle nanopartikül üretimi dışında yoğun malzemelerin, fiberlerin üretiminde ve ince film yüzey kaplamalarında da tercih edilmektedir. Sol-jel prosesiyle elde edilen çeşitli kaplamalar arasında antirefleksif (düşük yansıtımlı), reflektif (yansıtımlı), fotokromik (ışıkla etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik ve hidrofobik kaplamalar sayılabilir [2], [29], [69],[106].

3.2.2.2 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal terimi yüksek sıcaklık ve su basıncını konu alan bir bilim dalıdır. Hidrotermal yöntemle madde sentezi için “otoklav” veya “bomb” denilen yüksek sıcaklık ve yüksek basınç cihazları kullanılmaktadır. Bu yöntem “sol-jel” yönteminin modifiye edilmiş hali olarak kabul edilebilir. Çünkü bu yöntemin temel esası da “sol-jel” reaksiyonlarına dayanmaktadır. En önemli farkı, yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin, jelleşmeye geçmeden, yüksek basınçta ve 150-250°C gibi düşük sıcaklıklarda tepkimenin sonlandırılmasıdır. Avantajları; nihai ürün genelde nano boyut mertebesinde ve homojendir. Proses süresi kısadır. Tepkimelerde reaksiyon sıcaklığının artmasıyla beraber, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımının azaldığı gözlenir. Bunun başlıca nedeni sıcaklığın artmasıyla beraber ortaya çıkan hızlı genleşme ile partiküllerin çok küçük parçalara bölünebilmesidir. Böylece sıcaklığın artmasıyla beraber bu çok ince birincil partiküllerin birbirlerine temas ederek bağlanmaları ve sert aglomerler oluşturmaları söz konusu olacaktır. Bu da spesifik yüzey alanının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında düşük sıcaklıklarda partiküllerin birleşmesi oldukça yavaş olup, oluşan aglomerler yumuşak, spesifik yüzey alanı ise yüksek olacaktır [9].Bu nedenle, hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar, aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmektedir ve oldukça

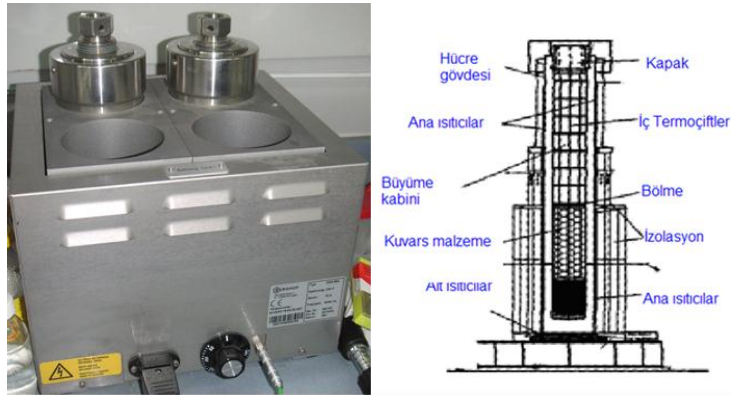
küçük tanecik dağılımına sahip oldukları için de istenen amaca uygun ince filmler için gereken özelliğe sahiptir.

Hidrotermal yöntem ile fotokatalitik özelliğe sahip TiO_2 taneciklerinin sentezi basitçe şekil 3.10'da olduğu gibi gösterilebilir.



Şekil 3.10 Hidrotermal yöntem ile fotokatalitik TiO_2 taneciklerinin sentezi

Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Kullanılan hidrotermal sistem örneği şekil 3.11'de verilmektedir.



Şekil 3.11 Hidrotermal reaktör ve reaktörün içi kısmı

Pahalı otoklav sisteminin getirdiği dezavantajı da ortadan kaldıracak en büyük avantajı, sentezlenen nano boyuta sahip taneciklerin "amfifilik" özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında $150-250^{\circ}C$ sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde polar ya da apolar şeffaf sollar oluşturabilmektedir. Bu sayede fotokatalitik şeffaf ince filmler, antibakteriyel özellikli filmler ve kırılma indisi yüksek malzemeler yapımına olanak sağlayabilmektedir [29], [69].

3.3 Gümüş Nanopartikülleri ve Özellikleri

Gümüş nanopartiküller 1'den 100 nm'ye kadar çapında olan gümüş atomu kümeleridir. Gümüş; katalitik, elektrik, optik ve biyosensör özelliklerinin yanısıra antibakteriyel, antifungal, fotokatalitik, gaz sensör performansı ve medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle antibakteriyel, antifungal ve antiviral özellikleri ile geniş spektrumlu bir antimikrobiyal madde olarak, metalik gümüş, gümüş nitrat ve gümüş sülfadiazin formlarında uzun yıllardır yanıkların, yaraların ve çok sayıda bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. Gümüşün, çoğu insan hastalıkları ile ilgili olan 650 kadar mikro organizmayı öldürdüğü bildirilmiştir. Alerjiler, apandisit, mafsal iltihabı, ayak hastalıkları, kan parazitleri, kan zehirlenmeleri, haşlanmalar, yanıklar, kanser, kandida, kolera, kalınbağırsak iltihabı (kolit), konjunktivit, sistit (mesane iltihabı), deri yanığı, şeker hastalığı, dizanteri, egzama, lif dokusu iltihabı (fibrozit), gastrit bunlar arasında sayılabilir [87]. Bir dönem antibiyotiklerin keşfi ile kullanımı azalmış ancak antibiyotiklere karşı mikroorganizmaların direnç kazanması nedeni ile tekrar gümüşe olan ilgi artmıştır [91]. Bakır, çinko, titanyum, altın gibi diğer metal iyonlarının da antimikrobiyal özellikte oldukları bilinmektedir, ancak bakterilere, virüslere ve diğer ökaryotik mikroorganizmalara karşı en iyi etkinliği gümüş göstermektedir [107]. Bu nedenle antibakteriyel, antimikrobiyal ajanlar olarak medikal uygulamalarda ve fotokatalitik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır [55], [109], [110]. Gümüş nanopartikülleri antibakteriyel uygulamalarının yanı sıra, biyosensör uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedir. Yüksek iletkenliğe sahip gümüş nanopartiküllerinin biyosensörlerin içindeki elektron transferini hızlandırarak biyosensörlerin hassasiyetini arttırdığı tespit edilmiştir [9].

Gümüşün antibakteriyel etkisinin mekanizması ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Metalik gümüşün, gümüş iyonlarının ve gümüş nano partiküllerin bakteri hücresinde meydana getirdiği morfolojik ve yapısal değişiklikler incelenerek mekanizma daha net anlaşılmasına çalışılmaktadır. Bu çalışmaların bazılarında gümüşün bakteri hücre duvarına ve hücre zarına bağlandığı, tiyol grupları ile etkileşerek solunum enzimlerini inhibe ettiği ve böylece mikroorganizmanın ölümüne yol açtığı bilinmektedir. Gümüş nanopartiküllerin etki mekanizması ile ilgili çalışmaların çoğunda model bakteri olan

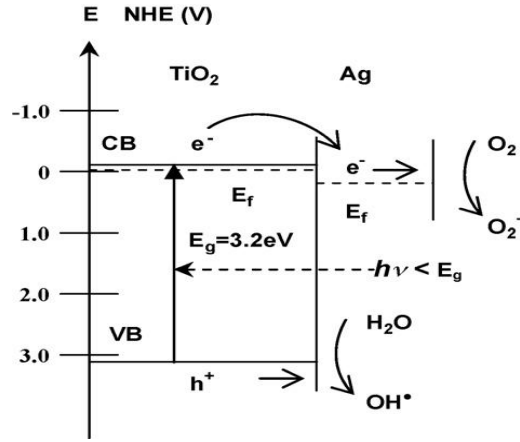
E.Coli kullanılmıştır. Yapılan diğer bir çalışmaya göre gümüş nanopartiküllerinin etki mekanizmasının 3 aşamalı olduğu önerilmektedir. Birinci aşamada bakteri hücreleri ile etkileşim halinde olan gümüş nanopartikülleri hücre içine girerek bakterinin yaşamı için oldukça önemli olan solunum ve permeabilite gibi fonksiyonları bozmakta, ikinci aşama olarak ise nanopartiküller DNA ve proteinlere bağlanarak onların da yapılarını bozmaktadırlar. Son aşamada ise nanopartiküller gümüş iyonlarını serbest bırakarak ve reaktif oksijen türlerini oluşturarak hücre ölümüne katkıda bulunmaktadır [54], [58].

Gümüş nanopartikülleri günümüze kadar çeşitli toz sentezleme yöntemleriyle üretilmeye çalışılmıştır. Son yıllarda yapılan akademik çalışmalara bakıldığında nano-gümüş partikülleri elektron ışın buharlaştırma yöntemi, sol-jel yöntemi, mikro dalga prosesi, kimyasal indirgeme, lazer sentezleme yöntemi, biyosentez (bitki özütlerinin kullanılması), yeşil sentez, asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ve yaş sentezleme gibi farklı yöntemlerle üretilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlar arasında en çok tercih edileni kimyasal indirgemedir. Bu çalışmalarda genellikle gümüşün küresel yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca nanopartiküllerin stabilizasyonu sıklıkla yüzey aktif madde kullanılarak yapılmakta ve bu sayede nanopartiküllerin kümeleşmeye olan eğilimleri engellenmiş olmaktadır [55], [56],[57], [58], [61], [91].

3.4 TiO₂'e Gümüş Doplama (Ag-TiO₂)

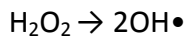
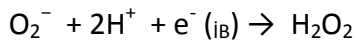
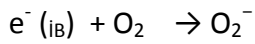
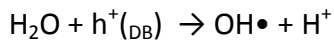
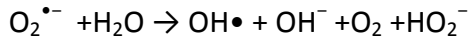
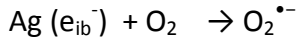
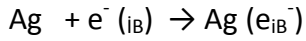
TiO₂'e gümüş doplama, yarı iletkenin band geçiş enerjisini azaltması ve iletken band elektronlarını yakalayıp tepkime oranını artırması için yapılmaktadır. Bu özelliğinden yararlanılarak çeşitli kirliliklerin giderilmesi ile ilgili fotokatalitik etkinliğinin yanı sıra antibakteriyel, antifungal, iletkenlik, sensör özellikleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır [21], [30], [70], [78], [112] ,[113]. Gümüşün enerji düzeyi -0,24 volta karşılık gelmektedir. Bu düzey TiO₂'in iletkenlik bandından bariz derecede yüksek bir seviyeye ve solüsyon içerisindeki oksijen redüksiyonunun elektrokimyasal potansiyeline yakın bir seviyeye karşılık gelmektedir. Bu nedenle TiO₂ üzerine dop edilmiş gümüşün, TiO₂ iletkenlik bandı içerisinde suda çözülmüş olan O₂'e doğru elektron transferini kolaylaştırmaktadır. Bunun sonucu olarak hidroksil radikalleri gibi oksitleyici türlerin oluşumunda artış olacaktır. Ayrıca doplama ile yarı iletkenin yüzeyinde oluşan elektron-boşluk birleşmesi engellenecektir. Gümüş doplanmasının

TiO₂'nin etkinliğini artırmasında önerilen mekanizma basitçe Şekil 3.12'de gösterilmektedir [10], [29].



Şekil 3.12 TiO₂ 'e gümüş dop edilmesi ile etkin elektron transferi [68]

Fotokatalitik olarak gerçekleşen etkin elektron transfer reaksiyonlarının oluşumu şu şekilde gerçekleşir:



Böylece fotokatalitik parçalanma reaksiyonlarda etkin olan oksit radikalleri daha fazla oluşmuş olur [3], [50], [68].

KAPLAMA TEKNİKLERİ

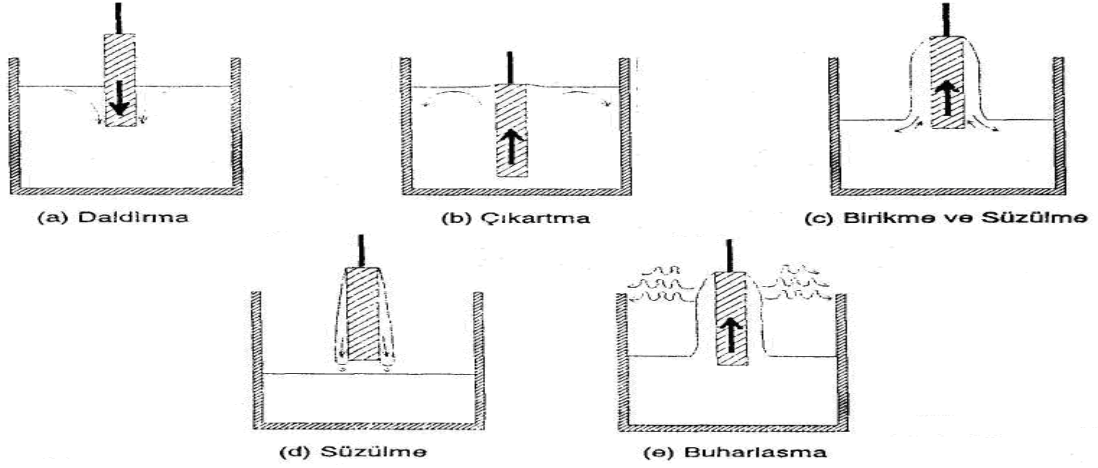
4.1 Sol-Jel Prosesine Dayalı Kaplama Teknikleri

İstenilen özellikte ve kullanım özelliklerine uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. TiO_2 kaplamalar kimyasal buhar deposizyonu, kimyasal sprey pirolizi, elektrodeposizyon ve sol-jel metodu gibi farklı teknikler kullanımıyla hazırlanabilir. Her metodun kendine özgü avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Son yıllarda sol-jel teknolojisindeki gelişmelerden dolayı bu kaplama prosesi daha fazla dikkat çekmektedir. Sol-jel prosesinde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine püskürtme, akıtma, döndürerek, sabit rulo, baskı, daldırarak, elektroforezis vb. kaplama teknikleriyle ince film şeklinde kaplanabilmektedir [106],[29].

4.1.1 Daldırma ile Kaplama (Dip-Coating) Tekniği

Daldırma yöntemiyle kaplama, homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemidir. Bu yöntem TiO_2 kaplanılacak yüzeyin çözeltinin içerisine daldırılarak belirli bir hızla geri çekilmesine ve kontrollü sıcaklıkta kurutulmasına dayanmaktadır. Malzemenin yüzeyinde oluşan sıvı film, malzeme yukarı doğru çekildikçe akar ve hazneye dökülmektedir. Aynı anda akış bölgesinde çözelti buharlaşmaktadır. Bu döngü bir dengeye ulaştıktan sonra parçanın çözülden çıkarılması sırasında yüzeyde oluşan bu film sabit bir kalınlık düzeyine ulaşmaktadır. Bu filmlerin kalınlığı, malzemenin çözülden çıkarılma hızına ve haznedeki çözeltinin akışkanlığına bağlı olmaktadır. Akışkanlığın sıcaklıktaki değişimi iyi bilindiğinden, işlem sırasında sıcaklık sabit tutulmalıdır. Kaplamanın kalınlığı; kaplanılacak malzemenin

çözeltiden geri çekilme hızına, yüzey ile sıvı temas açısı, havanın nemi, çözelti konsantrasyonu, viskozite ve sinterleme işlemine bağlıdır. Kaplama yapılmadan önce kaplanılacak yüzey öncelikle temizlenmelidir. Uygulanan daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 Daldırma ile kaplama tekniği

Bu yöntemin avantajları:

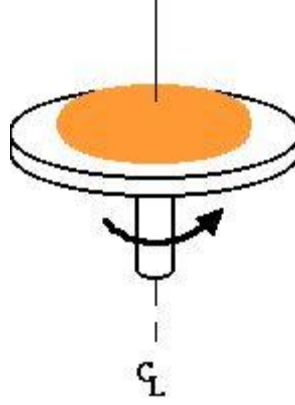
- Bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- İyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,
- Çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi (dış mekân kullanımı),
- Kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,

Farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesidir [2],[106].

4.1.2 Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği, uzun zamanlardan beri ince film oluşturmada kullanılmaktadır. Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken çözeltinin yüzeye damlatılması ve çözeltinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Döndürme ile kaplama, şekil 4.2’ de

verilmiştir. Döndürme hızı, hızlandırma, döndürme süresi ve buhar çıkışının bitmesi (uçucu malzemeler için) gibi faktörler filmin özelliklerini ve kalitesini belirler. Döndürme ile kaplamada en önemli faktörlerden birisi tekrarlanabilirliktir. Parametrelerdeki küçük bir değişiklik kaplamada çok fazla değişikliğe neden olabilir. Döndürme yöntemiyle kaplama mikroelektronik, optik lensler ve gözlük camların kaplamasında kullanılmaktadır.



Şekil 4.2 Döndürme ile kaplama

4.1.3 Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği

Bu teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, sprej tabancalarıyla püskürtülmesiyle kaplama yapılır. Kaplamanın kalınlığı, kullanılan tabancanın ağız büyüklüğü, çözelti viskozitesi, atış hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Özellikle, daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntemle kaplama tercih edilmektedir. Kaplama kalınlığının yüzeyin her tarafında aynı olmaması ve kaplanan yüzeylerde pürüzlülüğe neden olmasından dolayı her yüzeye (amaca bağlı olarak) uygulanamamaktadır [2], [106].

İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

5.1 Giriş

Teknolojideki gelişmelere paralel olarak ortaya çıkan, alışılmışın dışında elektriksel, manyetik ve optik özelliklere sahip malzemelere olan gereksinim metal-oksit nano parçacıkları çalışmaların odağına taşımıştır. Metal-oksit nano malzemeler arasında Titanyum dioksit'in (TiO_2), dielektrik sabitinin yüksek olması nedeniyle Silisyuma dayalı günümüz elektronik teknolojisinin vazgeçilmezi gibi görünen SiO_2 'in en güçlü alternatiflerinden birisi gözüyle bakılmaktadır. TiO_2 gibi birçok metal-oksit nano malzemenin gerek elektronik gerekse optik özelliklerinin doplama yoluyla büyük oranda değiştirilebileceği bilinmektedir. Dolayısıyla, gerek katkı malzemesinin türünün seçimi gerekse doplama oranı istenen özelliklerde malzeme üretimi için kritik bir öneme sahiptir. Üretilen metal-oksit nano parçacık malzemelerde, gerek parçacık boyutunun gerekse katkı malzemesi ve katkı oranının üretilen malzemenin elektronik, optik ve kimyasal özelliklerine etkisinin belirlenmesi son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardandır. Bu malzemelerin potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi için bu malzemelerin doğru akım (dc) ve alternatif akım (ac) iletkenlik mekanizmalarının anlaşılması son derece büyük bir öneme sahiptir. Elektriksel karakterizasyon özellikle belirli bir amaca yönelik olarak geliştirilmiş malzemelerin değişik koşullarda verilen bir elektriksel uyarıma karşı tepkilerinin belirlenmesi esasına dayanır. Bu nedenle, tez kapsamında çalışılan doplanmamış ve Ag doplanmış TiO_2 nano parçacıkların potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi amacıyla doğru akım ve alternatif akım elektriksel ölçümler gerçekleştirilmiştir. Aşağıda elektriksel ölçümleri

yapılan malzemelerde gözlemlenen dc ve ac iletim mekanizmaları hakkında kısaca bilgiler verilmiştir.

5.2 Doğru Akım (Dc) İletkenliği

Doğru Akım (dc) iletkenliği malzemenin uçları arasına zamanla değişmeyen (sabit) bir gerilim uygulanarak malzeme üzerinden geçen akımın, uygulanan gerilim ile değişiminin belirlenmesi esasına dayanır. Serbest elektron modeline göre doğru akım (dc) iletkenliği σ_{dc} , iletim elektronlarının konsantrasyonu, n , Fermi yüzeyindeki bir elektron için ortalama iki çarpışma arasındaki süre, τ_F , elektronun etkin kütlesi, m^* , Fermi hızı, v_F , ve Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu, $g(E_F)$ 'ye bağlıdır. Bant modelinin gösterdiği iletkenlik ifadesi, tek elektron yaklaşımı olarak bilinen, bir elektronun periyodik potansiyelde bulunduğu ve elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınabileceği varsayımlarından elde edilir. Bu varsayımlar, taşıyıcı hareketliliğinin $100 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ 'den daha büyük olduğu durumlarda geçerlidir [111]. Metal-oksitler gibi çoğu inorganik yarı iletkenlerde taşıyıcı hareketliliği çok küçüktür. Bu elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınamayacağı dolayısıyla bant modelinin kabullerinin geçersiz sayılması demektir. Bu durumda elektriksel iletim, hoplama veya tünelleme mekanizmalarından birisi sayesinde gerçekleşir.

5.2.1 Tünelleme Modeli

Kuantum mekaniğine göre, bir parçacığın kendisinden daha yüksek enerjili bir engelden geçme olasılığı sıfır değildir. Bu geçiş olayına tünelleme denir. Bu modele göre; başlangıçta taban durumunda bulunan bir elektron; ΔE kadar enerji alarak, bulunduğu orbitale bir boşluk bırakarak $(n/2 + 1)$ inci uyarılmış seviyesine çıkar ve oradan tünelleme yaparak komşu moleküle geçer. Ayrıca bu modelde tünelleme esnasında enerjinin korunduğu kabul edilir. Bununla beraber uyarılmış bir elektronun birkaç molekül uzaklığa kadar tünelleme yoluyla gidebileceği kabul edilir.

5.2.2 Hoplama Modeli

Bu modelde, bir elektronun yeterli enerjiyi kazanmadığı halde moleküller arasındaki potansiyel engelinin üzerinden geçebileceği kabul edilir. Bant ortasında yerleşmiş

durumlar arasında taşıyıcı hoptaması ya düşük sıcaklıklarda veya kusur durum yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda da gözlenen bir mekanizmadır. Bir elektronun bir lokalize durumundan daha yüksek enerjili bir başka lokalize duruma hoptama yoluyla geçme ihtimali, W_2 iki durum arasındaki enerji farkı olmak üzere $\exp(-W_2/kT)$ ye, r iki lokalize durum arasındaki uzaklık olmak üzere, dalga fonksiyonlarının üst üste binmesine yani $\exp(-2\alpha_L r)$ 'ye ve fonon spektrumu v_{ph} 'ye bağlıdır.

5.3 Alternatif Akım (Ac) iletkenliği

Düzensiz katılarda iletkenliğin frekans ve sıcaklığa bağlılığının incelenmesi malzemedeki kusur seviyelerini belirlemenin en etkin yoludur. Bu nedenle, oldukça geniş bir malzeme grubunda iletkenliğin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiş ve toplam ac iletkenliğin,

$$\sigma(\omega, T) = \sigma(0, T) + \sigma(\omega, T) \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilebileceği görülmüştür [112]. $\sigma(0, T)$ d.c iletkenlik iken, $\sigma(\omega, T)$ iletkenliğin frekansa bağlı olan kısmıdır. İletkenliğin frekansa bağlı kısmı $\sigma(\omega, T)$,

$$\sigma(\omega, T) = A(T) \omega^{s(T)} \quad (5.2)$$

şeklinde verilir. Burada $A(T)$ ve s sıcaklığa bağlı parametreler ω ise açısal frekanstır. İletkenliğin bu şekildeki davranışını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller;

- a.)Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT)
- b.)Küçük Polaron Tünellemesi (KPT)
- c.)Büyük Polaron Tünellemesi (BPT)
- d.)İlişkilendirilmiş Engel Hoptama (İEH)

olarak özetlenebilir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

6.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 6. 1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Safılık	Temin Edinilen Firma
Titanyum (IV) izopropoksit	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	%100	Fluka
2-Propanol	C_3H_7OH	>%99.5	Merck
Hidroklorik asit	HCl	%37	Merck
Saf su	H_2O	%100	Millipore saf su cihazı
Tetraetilortosilikat	$(Si(OC_2H_5)_4$	%99	Merck
Etanol	C_2H_5OH	%99	Merck
Etilen glikol monobutil eter	$C_6H_{14}O_2$	%99	Merck
Askorbik Asit	$C_6H_8O_6$	%100	Fluka
Polietilen glikol(600)	$HO(CH_2CH_2O)_nH$	>%99.5	Merck
Sodyum borhidrür	$NaBH_4$	%100	Merck
Hidrazin Hidrat	N_2H_4	%100	Merck
Oleik asit	$C_{17}H_{33}COOH$	%100	Merck

Glasiyel asetik asit	CH ₃ COOH	%99	Merck
Aseton	C ₃ H ₆ O	%99	Merck
Gümüş nitrat	AgNO ₃	%99	Merck
Sodyum dodesil sülfat	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	%100	Merck
İndigo mavisi	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	%100	Merck

Çizelge 6. 1 Kullanılan kimyasal maddeler (devam)

6.1.2 Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen tozları oluşturmak amacı ile hidrotermal sentez için, Hidrotermal Reaktör (DAB-3, Bergof) kullanıldı.

Sentezlenen nano boyutlu tozların kristal fazlarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için Rigaku marka D-Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanıldı.

Infrared spektrumları (FT-IR) 'Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR)' spektrofotometresinde alındı.

Çevreye zararlı organik yapıların nano boyutlu tozlar aracılığı ile fotokatalitik parçalanmalarını tespit edebilmek amacı ile Agilent Technologies marka UV-Visible Spectrometer cihazı kullanıldı.

Sentezlenen ve kaplanan nano boyutlu tozların x20000 e kadar büyütmelelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol marka JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı(SEM) kullanıldı.

Tozların bölgesel elementel analizi için Jeol JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu ile entegre çalışan Oxford Instruments marka EDS cihazı kullanıldı.

Sentezlenen nano boyutlu tozların 1 gramının homojen bir şekilde m² olarak yayılabildiği yüzey alanının teorik olarak hesaplanması amacıyla Quantachrome Instruments marka Autosorp-1 MP/Kr cihazı(BET) kullanıldı.

Sentezlenen nano boyutlu tozların atomik yapılarının görüntülenmesi amacı ile Jeol marka TEM-2100 geçirimli elektron mikroskobu cihazı kullanıldı.

Kaplama prosesi için Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Technologies) kullanıldı.

6.2 Deneysel Yöntemler

6.2.1 Hidrotermal Yöntem ile Ag doplanmış Nano TiO₂ Sentezi

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ile Ag doplanmış anataz yapıdaki TiO₂ nanopartikülleri oluşturmak için farklı kompozisyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Sentezler indirgeme ajanları ve miktarlarına bağlı olarak sırası ile A-1, A-2, H-1, H-2, P-1, P-2, ve N-1, N-2 olarak adlandırılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan, Alkoksit: alkol: asit: su: gümüş mol oranları sırasıyla 0,07: 0,386: 0,15: 0,05: 0,014 /0,007 şeklindedir. A-1/2 numaralı numuneler hazırlanırken 0,02 M Askorbik asit çözeltisi ve 0,01 M SDS çözeltisi kullanılmıştır[27].H-1/2 numaralı numuneler hazırlanırken ise hidrazin ve 0,01 M SDS çözeltisi kullanılmıştır [67.]P-1/2 numaralı numuneler hazırlanırken PEG(600) indirgeme ajanı ve aynı zamanda stabilizötör olarak kullanılmıştır [64].N-1/2 numaralı numuneler hazırlanırken ise 0,04 M Sodyum borhidrür(NaBH₄) ve oleik asit kullanılmıştır [66].T-1 numunesi Yrd. Doç.Dr Oğuzhan Avcıta'dan temin edilmiştir. Hesaplara bağlı olarak her bir numune için kullanılan değerler Çizelge 6.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.2 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen farklı numuneler için hesaplanan değerler

Kimyasal Madde Miktarı (ml)				
Kompozisyon Adı	Titanyum(IV) izopropoksit(ml) Ti[OCH(CH ₃) ₄]	2-Propanol/Glasiyel Asetik asit(ml)	AgNO ₃ / 1 ml saf su H ₂ O	İndirgenme ajanı
T-1	21	71/9	–	–
A-1	21	71/9	1 gr	1 ml askorbik asit/2ml SDS
A-2	21	71/9	0,5 gr	1 ml askorbik asit/1ml SDS
H-1	21	71/9	1 gr	1ml hidrazin/2 ml SDS
H-2	21	71/9	0.5 gr	1ml hidrazin/1 ml SDS
P-1	21	71/9	1 gr	2 ml PEG-600
P-2	21	71/9	0,5 gr	1 ml PEG-600
N-1	21	71/9	1 gr	1ml NaBH ₄ / 1ml oleikasit
N-2	21	71/9	0,5 gr	1ml NaBH ₄ / 0.5ml oleikasit

Çizelge 6.2’de belirtilen değerler kullanılarak Titanyum (IV) izopropoksit, 2-propanol içerisinde çoklu manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 15 dak. karıştırılarak çözüldü.

Karışıma büret yardımı ile damla damla glasiyel asetik asit çözeltisi ilave edilerek 15 dak. karıştırıldıktan sonra yine büret yardımı ile deiyonize suda çözülmüş gümüş nitrat damla damla çözeltiye ilave edildi ve 15 dak. karışması sağlandı. Son olarak da indirgenme ajanları ve yüzey aktif madde edilmiştir. Tüm karıştırma işlemleri çoklu manyetik karıştırıcıda 500 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. (Şekil 6.1)



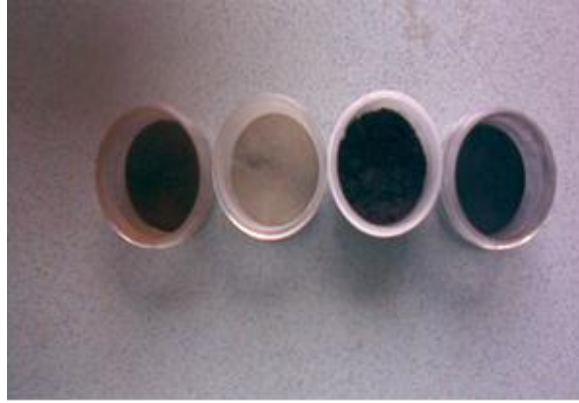
Şekil 6.1 Hidrotermal yöntem ile Ag doplanmış nano TiO₂ sentezi için çözelti hazırlanması

Tüm çözelti 60 dak. karıştırıldıktan sonra hızlı bir şekilde 250 ml. lik teflon kaplar içerisine aktarıldı ve yüksek sıcaklık ve basınç reaktörüne yerleştirildi. Oluşacak basıncın hem verimli olması hem de tehlikesini engellemek için reaktörlerin kapak kısımları özel anahtar aracılığı ile iyice sıkıldı. Reaktörlerdeki reaksiyonun sıcaklığının 180 °C'ye ulaşması için beklenildi ve reaksiyon bu sıcaklıkta 120 dakika bekletildi (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Hidrotermal yöntem ile tozların sentezlenmesi

Reaksiyon süresi sonunda sistemin ısıtıcısı kapatıldı ve reaktörlerin oda sıcaklığına gelmesi için 1 gün beklenildi. Oda sıcaklığına soğumuş olan reaktörlerin kapakları açıldı. Kapaklar açılırken reaksiyon sırasında meydana gelen içeride hapis olmuş gaz çıkışı gözlemlendi. Daha sonra sistemden teflon kaplar çıkarıldı. 2 saatlik hidrotermal reaksiyon sonunda çözeltinin, teflon kap içerisinde çoğunluğu dibe çökelmiş fakat halen asıltı halde de bulunan, kahverengi ile siyah renk arasında değişen toz halindeki katı bir yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil.6.3) [62], [112].



Şekil 6.3 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlar

Sentezlenen toz haldeki katı yapının süspansiyon çözeltisinden ayrıştırılması için 30 dakika süresince evaporatörde kurutulmuştur. Kurutulan tozlar 2-propanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan bu tozlar daha sonra 60 °C de tamamen kuruyuncaya kadar vakum etüvünde bekletilmiştir. Böylelikle, Ag dop edilmiş anataz yapısında olduğu düşünülen nano TiO₂, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş oldu. Kuruduklarında vakum etkisi ile birbirlerine yapışmış ve aglomere olmuş tozlar, kuvars havanda iyice öğütülüp tekrar serbest toz haline getirildikten sonra, daha sonra yapılacak karakterizasyonlar ve uygulamalar için cam kaplarda saklanmıştır.

6.2.2 Kaplama prosesi

Bu çalışmada, seramik boncuklar ve düz camlar, daldırma yöntemi ile Ag doplanmış anataz formdaki nano boyutlu TiO₂ tozu ile kaplanmıştır.

Kaplanacak tozun belirlenmesi amacıyla sentez bölümünde yapılan XRD, SEM, BET ve EDS karakterizasyonlarından yararlanılmıştır. Buna göre kaplama prosesinde, en iyi

kaplama ve fotokatalitik performans sergileyebilecek olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan P-1 tozu ve karşılaştırma yapabilmek amacı ile T-1 tozu kullanılmıştır.

6.2.2.1 Seramik Boncukların ve Düz Camların Temizlenmesi

Kaplama prosesi için 1cm x 1 cm x 0,5 cm dairesel boyutlarındaki seramik boncuklar ve 6.0cm. x 2.5 cm. ebatlı 1 mm. kalınlığa sahip düz camlar kullanılmıştır.

Seramik boncukların ve düz camların yüzeyleri, kaplamalar arasında istenilen nitelikte bir kaplama oluşturulabilmesi için yüzeyin çok temiz olması gerekmektedir. Bunun için öncelikli olarak seramik boncuklar ve camlar ayrı beherler içinde ultrasonik banyoda sırası ile 15 dak. laboratuvar deterjanı ve 15 dak. aseton ile iyice temizlendi. Temizlenen seramik boncuklar 30 dak. süresince 110 °C lik etüvde kurutuldu. Daldırma yöntemi ile kaplanmaya hazır hale gelen camlar ve boncuklar, toz ve nemden etkilenmemesi amacıyla cam petri kaplarında muhafaza edildi.

6.2.2.2 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Etanol içerisine ilave edilen tetraetilortosilikat, 10 dak. karıştırılarak çözüldükten sonra sırası ile HCl asit ve deiyonize su ilave edilerek 10'ar dak. karıştırılmaları sağlandı. Daha önceden ultrasonik banyoda etanol içerisinde 1 saat süresince iyice disperse edilmiş olan 0,25 gr. P-1 ve T-1 tozları bu karışıma ilave edildi ve 10 dak. karışması sağlandı. En son olarak, etilen glikol monobutil eterin tüm karışıma ilave edilerek çok iyi disperse edilmiş homojen bir kaplama çözeltisi eldesi için 1 gün boyunca karışmaları sağlandı. Etanol, HCl asit, deiyonize suyun, etilen glikol monobutil eterin tetraetilortosilikata mol oranları sırası ile 10, 0.05, 6 ve 0.05 olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.3 kaplama prosesinde kullanılan kimyasalları ve miktarlarını göstermektedir [106].

Çizelge 6.3 Kaplama prosesinde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Safılık	Temin Edinilen Firma	Kaplama Çözeltisi(ml.)
Tetraetilortosilikat	(Si(OC ₂ H ₅) ₄)	%99	Merck	20 ml.
Etanol	C ₂ H ₅ OH	%99	Merck	53,5 ml.
Hidroklorik asit	HCl	%37	Merck	0.2 ml.
Saf su	H ₂ O	%100	Millipore saf su cihazı	10 ml.
Etilenglikolmonobutil eter	C ₆ H ₁₄ O ₂	%99	Merck	0,75 ml.
P-1	Ag/TiO ₂		P-1	0,25 gr.
T-1	TiO ₂		T-1	0,25 gr

6.2.2.3 Daldırma Yöntemiyle Seramik Boncukların ve Cam Yüzeylerin Kaplanması

Bu çalışmada fotokatalitik uygulamalar için seramik boncuklar ve cam yüzeyler kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan daldırarak kaplama (Dip-coating) yöntemi ile kaplanmıştır. Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Dip Master 201) içerisinde askıda tutulan camlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp üç saniye süresince tutulduktan sonra 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) hızla geri çekilerek kaplanmıştır. Seramik boncuklar ise kaplama çözeltisine atılıp 3 sn beklendikten sonra çıkarılmıştır. (Şekil 6.4)



Şekil 6.4 Fotokatalitik Ag doplanmış nano boyutlu TiO_2 ile camlara kaplanması ,
kaplanmış camlar ve kaplanmış seramik boncuklar

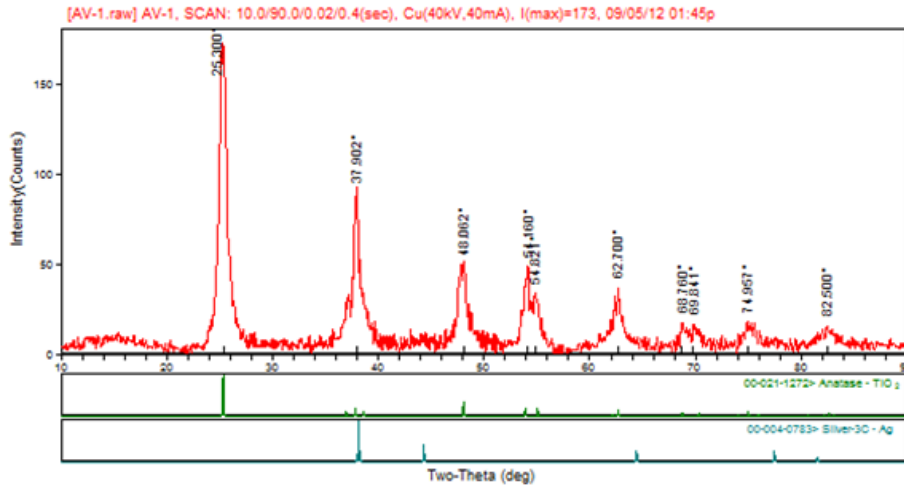
Kaplanmış seramik boncuklar ve camlar $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde 1 saat tutularak kaplamaların yüzeylere kimyasal olarak yapışması sağlanmıştır. Elde edilen kaplamalar karakterizasyon ve fotokatalitik uygulamalar için hava ve nem almayan özel bir kaptaki saklandı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

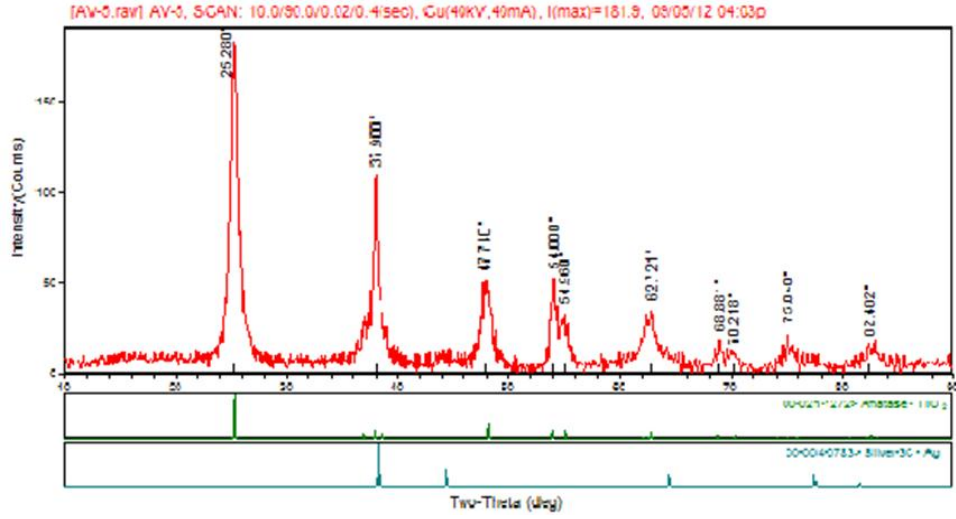
7.1 Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları

7.1.1 XRD Analizleri

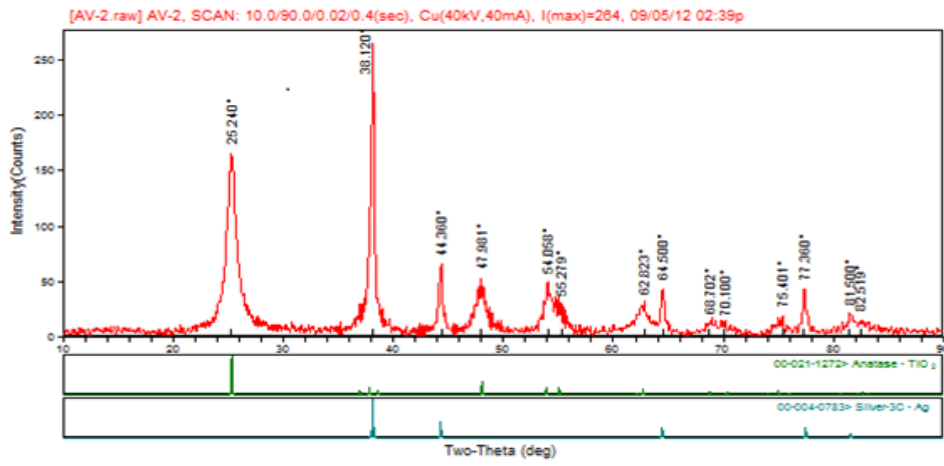
Tez çalışması 3 kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım farklı kompozisyonlar oluşturularak Ag dop edilmiş nano TiO₂ tozlarının sentezlenmesini içermektedir. Sentezlenen tozlar içinde gümüşün hangi yapıda bulunduğu aynı şekilde TiO₂'nin anataz yapıda olup olmadığı çeşitli karakterizasyonlarla belirlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak XRD analizleri yapılmıştır. Analizler neticesinde her bir toza ait XRD analizleri aşağıda verilmiştir.



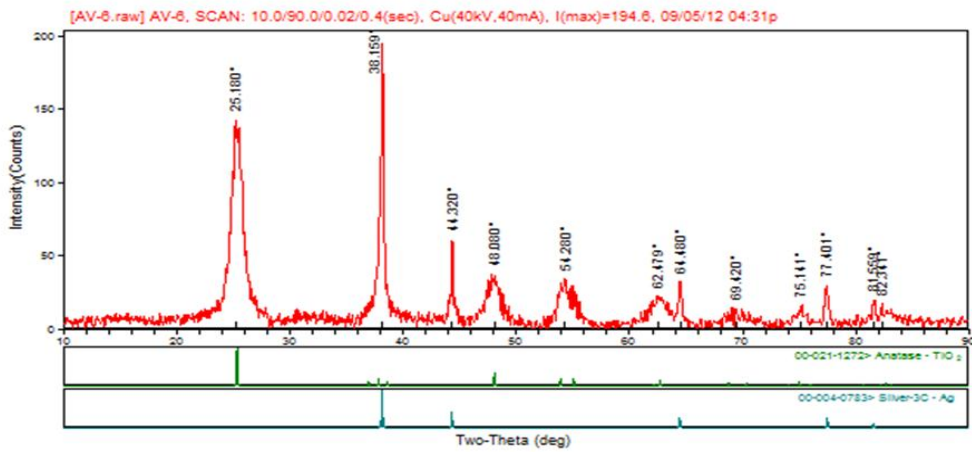
Şekil 7.1 A-1 tozuna ait XRD sonucu



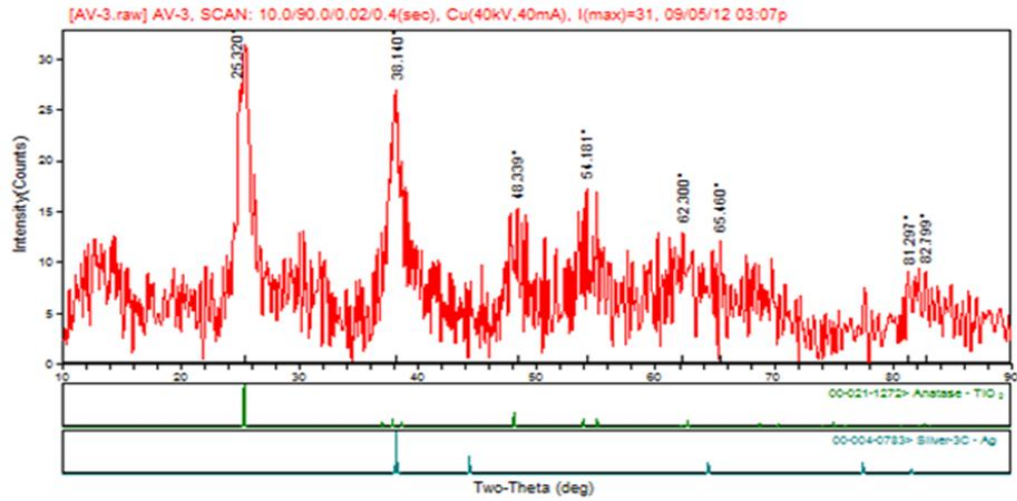
Şekil 7.2 A-2 tozuna ait XRD sonucu



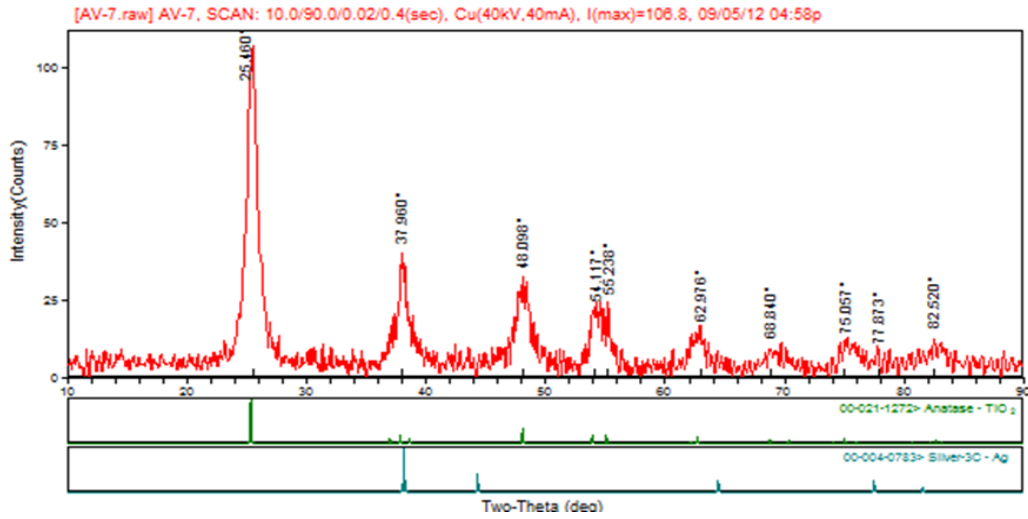
Şekil 7.3 H-1 tozuna ait XRD sonucu



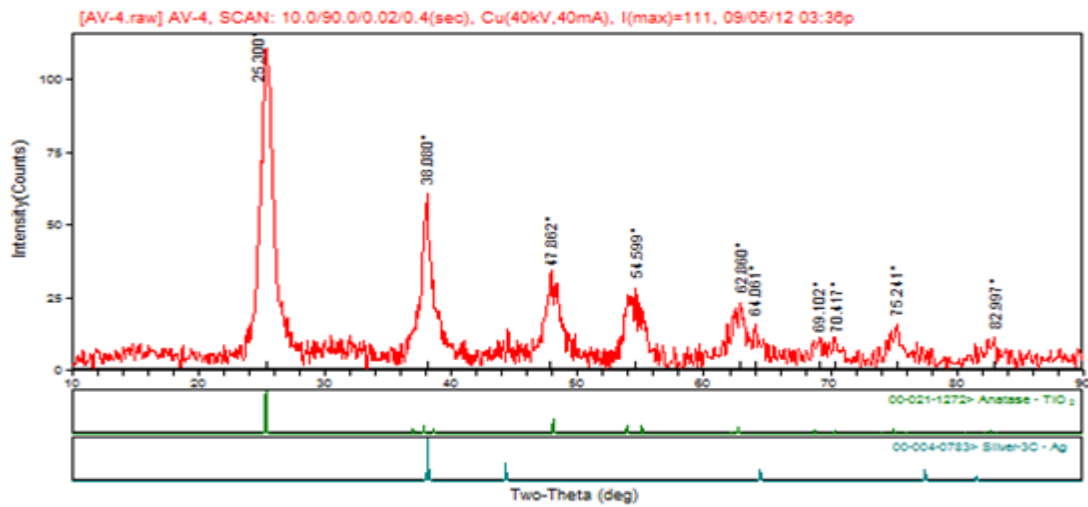
Şekil 7.4 H-2 tozuna ait XRD sonucu



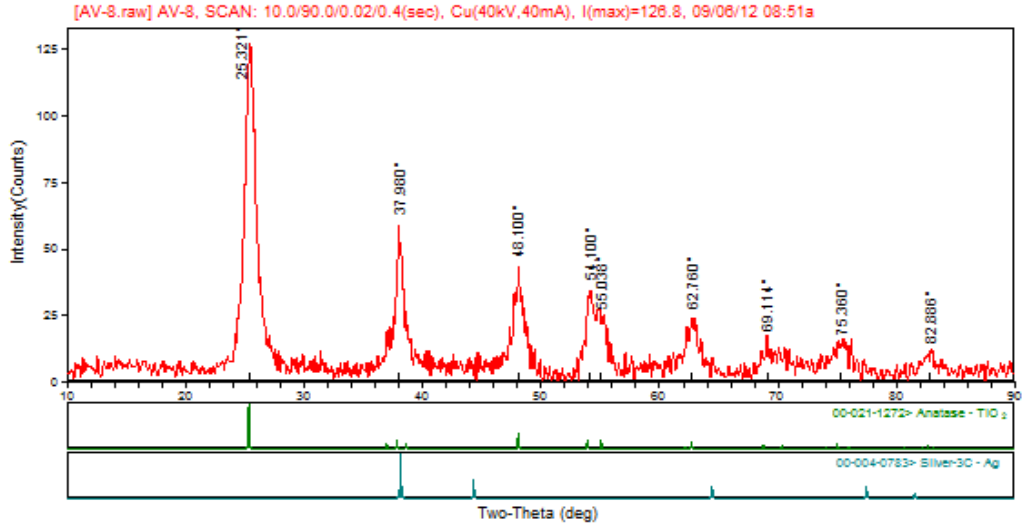
Şekil 7.5 P-1 tozuna ait XRD sonucu



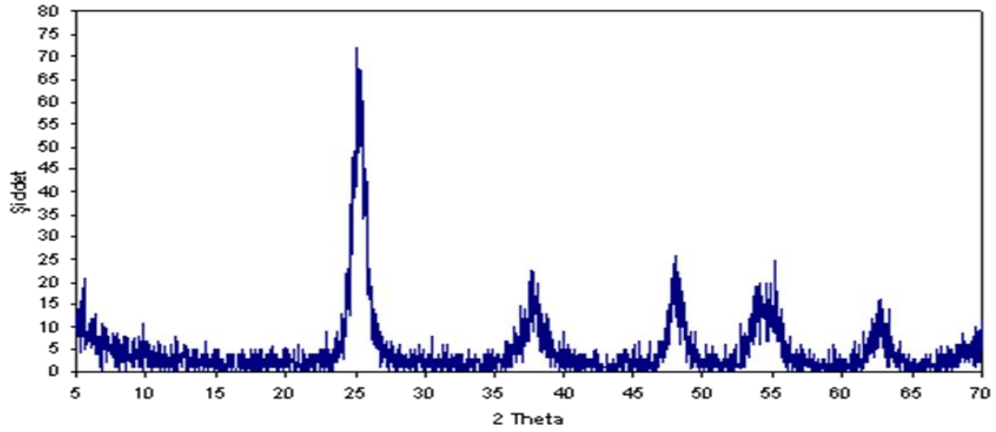
Şekil 7.6 P-2 tozuna ait XRD sonucu



Şekil 7.7 N-1 tozuna ait XRD sonucu



Şekil 7.8 N-2 tozuna ait XRD sonucu



Şekil 7.9 T-1 tozuna ait XRD sonucu

Şekil 7.1-7.9 hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekilden en şiddetli pikin anataz yapıdaki TiO₂ pikleri olduğu ve (101) düzleminde 25.300; (200) düzleminde 48.062; (004) düzleminde 37.801; (105) düzleminde 54,160; (211) düzleminde 55.028 ; (204) düzleminde 62.700 açıları ile ICDD tarafından oluşturulan JCPDS standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarası uyumluluk gösteren değerler olduğu görülmektedir (FSWH Değerleri). Elementel Ag pikleri ise 37,902(111) ; 64,06(220) ve 77,204(311) açıları ile elde edilmiştir [9], [87]. Buna göre, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tüm tozların anataz yapısında TiO₂ ve elementel gümüşten oluştuğu açıkça görülmektedir.

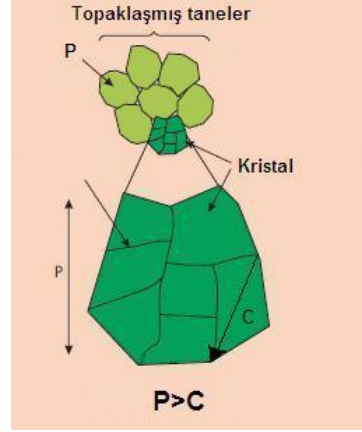
Ayrıca XRD pik genişliklerinin artması kristal ve tane boyutlarının küçük olduğunu göstermektedir. Pik genişledikçe kristal ve tane boyutu küçülmektedir ki, bu durum sentezlenen anataz formdaki TiO₂ in fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır. Yine tozların analiz sonuçları incelendiğinde geniş pik yapısına sahip oldukları görülmektedir.

7.1.2 Kristal Boyut Analizleri

XRD analiz neticelerinden elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri aşağıda verilen Debye-Scherrer denkleminde uygulandığında Çizelge 7.1’de görülen ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

Bu denklemde; D_p , nanometre cinsinden kristal boyutu; λ , Cu-K α ışınması ile elde edilen X-ışınının dalga boyunu (=0.15418 nm.); 0.94; bilinen bir sabit; $\beta_{1/2}$, en yüksek şiddetli pikin tam tepesinin ortasından tabanına çizilen doğrunun yarısının (FWHM) bulunarak buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülerek sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Analizden elde edilen değer 2θ , θ ya oradan da radyana dönüştürülür. Elde edilen değerler yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapılır. Buradan, kristal boyutu ile partikül boyutunun birbirinden farklı olduğu, karıştırılmaması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Pek çok kristal biraraya gelerek partikülü meydana getirmektedir. Yani bir malzemenin kristal boyutu nm. mertebelerinde iken, aynı malzemenin partikül boyutu μ m. mertebelerinde olabilmektedir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı

Çizelge 7.1 Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki Ag doplanmış TiO₂ tozların kristal boyut değerleri

Kompozisyon Adı	Gümüş Miktarı	Kristal Boyut (nm.) Ag-TiO ₂
Ticari TiO ₂	–	60.86 nm.
T-1	–	19 nm
A-1	1 gr	13-19 nm.
A-2	0,5 gr	12-21 nm.
H-1	1 g	11-23 nm.
H-2	0,5 gr	10-26 nm.
P-1	1 gr	10-12 nm.
P-2	0,5 gr	11-16 nm.
N-1	1 gr	11-15 nm.
N-2	0,5 gr	11-19 nm.

Fotokatalitik uygulamalar için kristal boyutu oldukça önemli bir değer taşımaktadır. Kristal boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından, yarı iletken üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilecektir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olacaktır. Kristal boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorbsiyonun artmasına neden olacağından, yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır. Ancak, kristal boyutunun azalmasının fotokatalitik aktiviteyi her zaman artıracığı anlamına gelmediği de bazı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Kristal boyutu belli bir değerin (örneğin 6 nm'nin) altına düştüğünde, yüzey çiftleşmesinin etkin olmaya başlama ihtimali ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda, elektron ve boşlukların büyük bir kısmı yüzeye yakın bölgelerde oluşmakta ve yüzey çiftleşmesi, yük taşıyıcıların transferinden daha hızlı olmaktadır. Bu nedenle nano-boyuta sahip fotokatalizörler için, uygun boyutta parçacıkların uygun sentez yöntemleri ile sentezi sağlanarak, yüzey rekombinasyon hızındaki artış ve yüzey çiftleşmesi hızındaki azalış arasında bir denge sağlanmalıdır [2], [11].

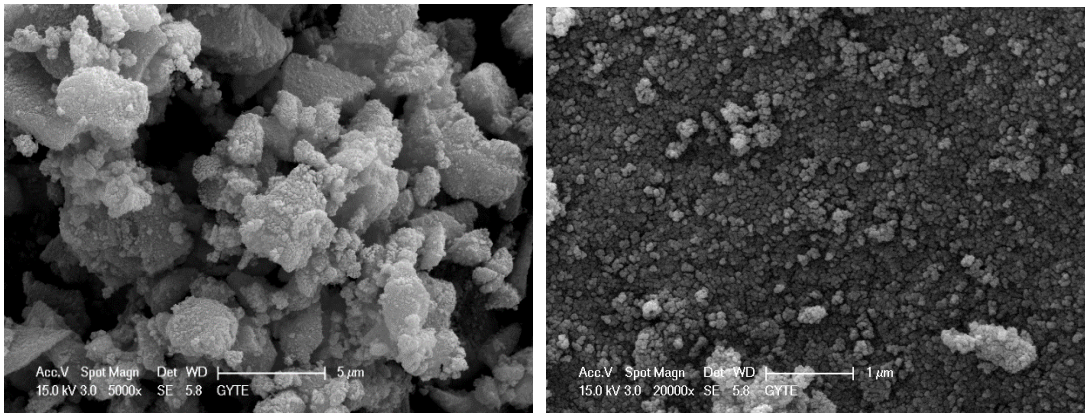
Çizelge 7.1'de hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki tozların kristal boyut değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tüm tozların ticari TiO_2 nin hesaplanan 60.86 nm kristal boyutundan daha düşük değerde olduğu ve buna ilave olarak, hidrotermal yöntem ile sentezlenen Ag dop edilmiş TiO_2 partiküllerinin değerinin 10-26 nm aralığında olduğu görülmektedir. Buda bize hidrotermal yöntemin uygun tanecik boyutu için kullanılabilir bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Sentezlenen Ag doplanmış TiO_2 tozları içerisinde kristal boyutu en küçük olan kompozisyon, Ag- TiO_2 10-12 kristal boyut değeri ile P-1 tozudur.

Yapılan çalışmada gümüş miktarı kristal boyutu değiştirmiştir. Ag ilavesi ile birlikte kullanılan yüzey aktif maddeler anataz yapıdaki titanyum dioksitin kristal boyutunun küçülmesine sebebiyet vermiştir. Burada sentez koşullarının etkili olması ile birlikte olan ana etkenin yüzey aktif madde ve miktarı olduğu düşünülmektedir. Çünkü T-1 numunesinde yüzey aktif madde kullanılmamış ve tanecik boyutu 19 nm olarak ölçülmüştür. Oysa gümüş ilavesi ile birlikte kullanılan yüzey aktif madde tanecik boyutunu azaltarak 10 nm'e kadar düşürmüştür [87]. Gümüş nano yapılarda şekil ve

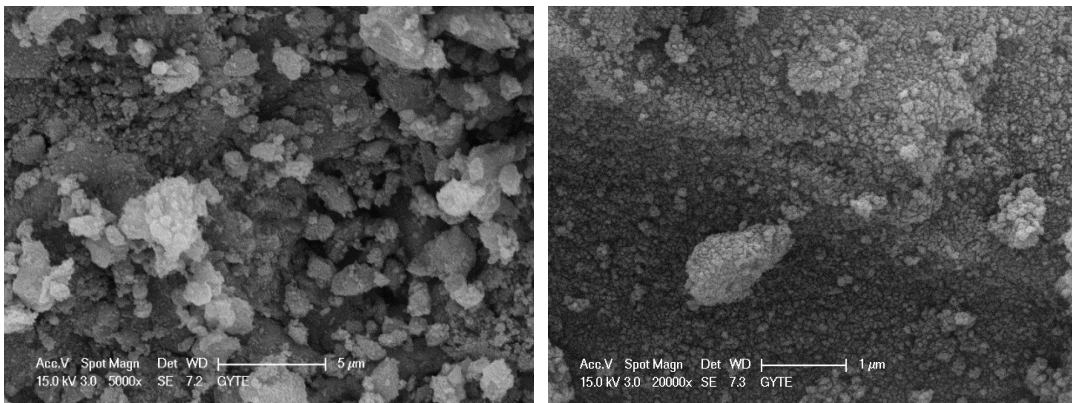
boyutun AgNO_3 ve yüzey aktif madde derişimi gibi deneysel parametrelere bağlı olduğu bir çok çalışmada yer almaktadır.

7.1.3 SEM Analizleri

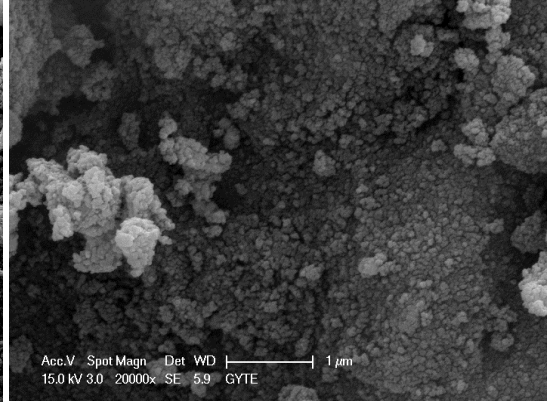
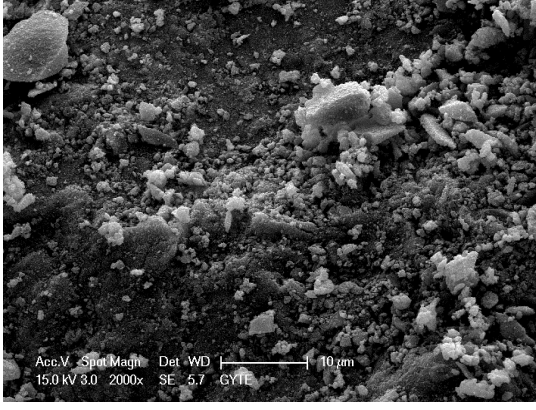
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Ag doplanmış anataz yapıdaki nano boyutlu TiO_2 tozlarının x20000 e kadar büyütmelelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol marka JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.Şekil 7.11-7.19 tüm tozların 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir.



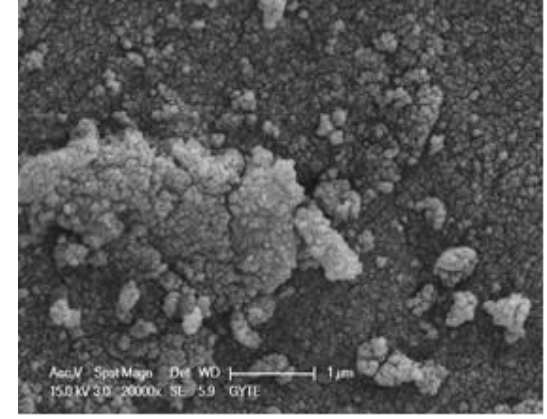
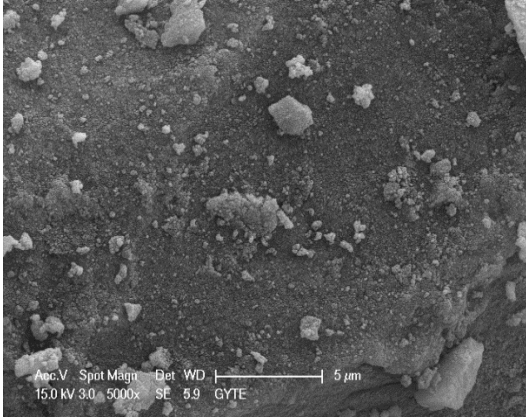
Şekil 7.11 A-1 tozuna ait SEM görüntüsü



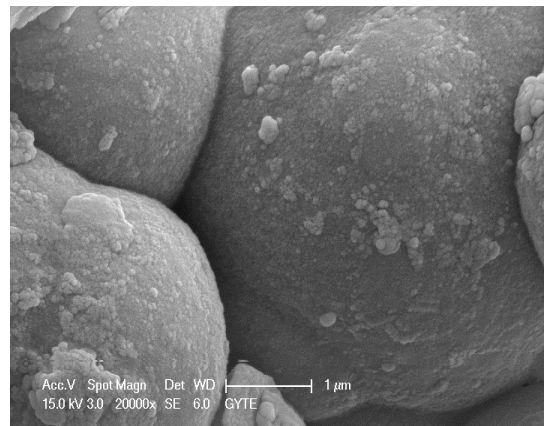
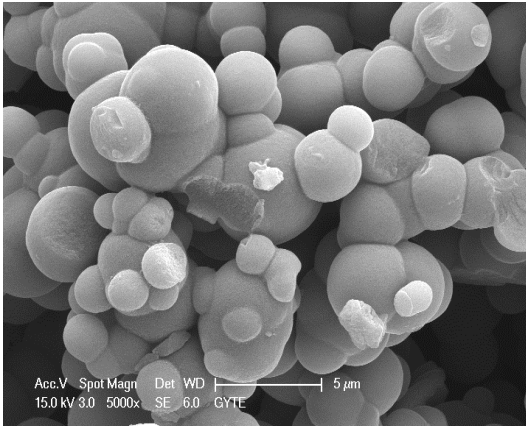
Şekil 7.12 A-2 tozuna ait SEM görüntüsü



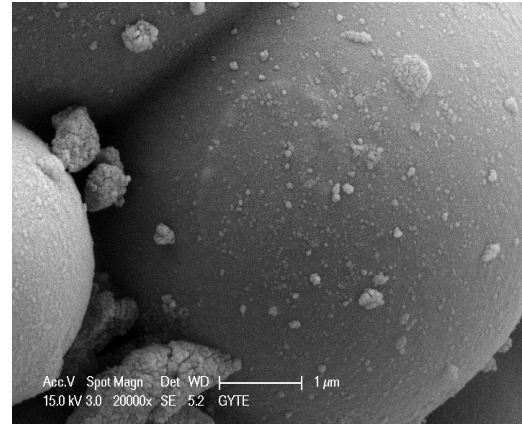
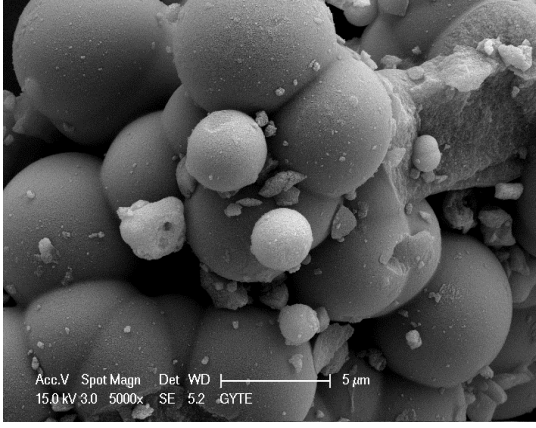
Şekil 7.13 H-1 tozuna ait SEM görüntüsü



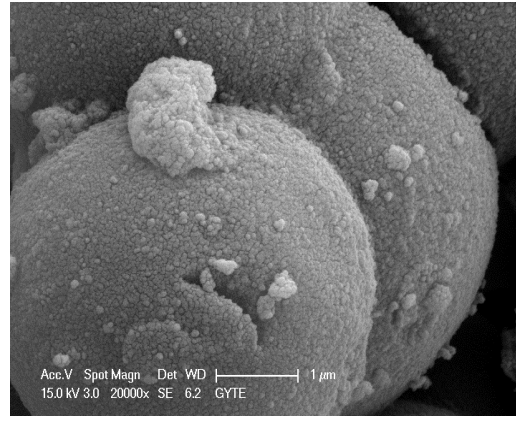
Şekil 7.14 H-2 tozuna ait SEM görüntüsü



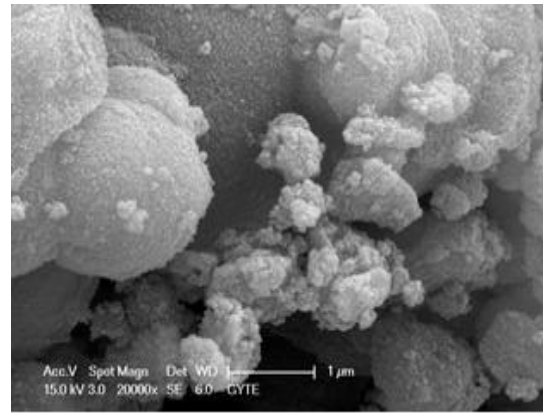
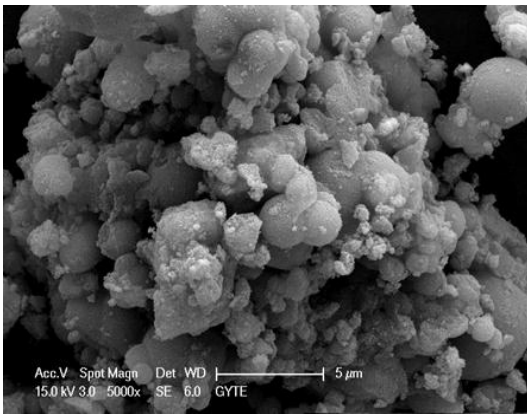
Şekil 7.15 P-1 tozuna ait SEM görüntüsü



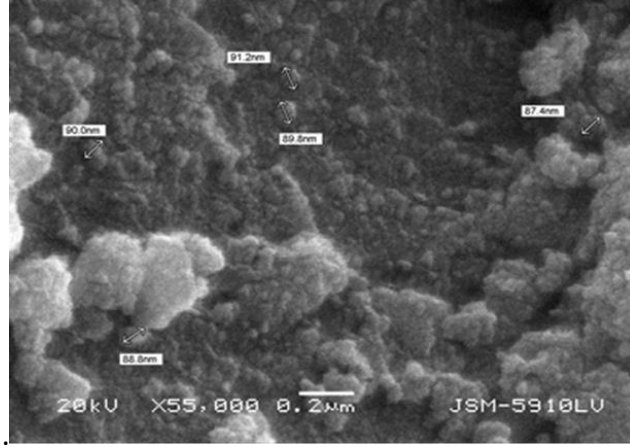
Şekil 7.16 P-2 tozuna ait SEM görüntüsü



Şekil 7.17 N-1 tozuna ait SEM görüntüsü



Şekil 7.18 N-2 tozuna ait SEM görüntüsü



7.19 T-1 tozuna ait SEM görüntüsü

SEM görüntülerinden 1-50 μm den daha küçük boyutta tanecik yapılarının olduğu görülmekte fakat analizlerin gerçekleştiği cihazın kullanım sınırlarının zorlanmasına rağmen görüntü büyütme sınırı olan x20000 değerinin üstüne çıkılamaması nedeni ile bu nanometrik partiküllerin (tane) boyutları hassas bir şekilde tam olarak ölçülememiştir.

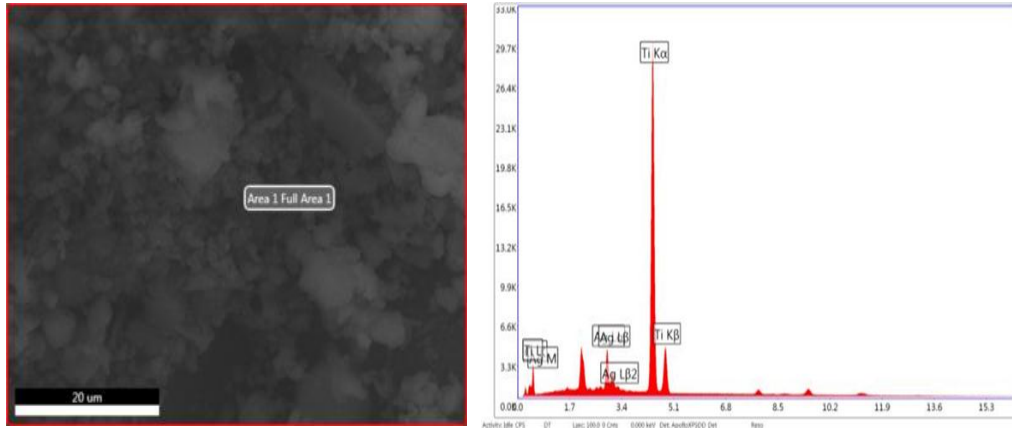
Şekil 7.11-19 SEM analizi görüntüleri morfolojik olarak incelendiğinde, taneciklerin yapı itibarı ile birbirlerine benzedikleri ve genellikle küresel formda oldukları, ancak tanecikler arasında bazı bölgelerde tam küresel yapının oluşmadığı görülmektedir. Taneciklere uygulanan ısıl işlem aglomerasyona sebep olabilmekte, bu da bazı taneciklerin boyutu büyütebileceği gibi, bazılarının tanecik boyutunun ise küçülebilmesini sağlamaktadır. Aglomerasyona sebep veren ise sentez koşulları yani dop edilen metal derişimi, yüzey aktif madde ve uygulanan sentez yönteminin olduğu söylenebilir. Oluşan metalik Ag nano partikülleri topaklanmaya uğramaktan korumak amacıyla SDS, PEG, oleik asit yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddeler oluşan Ag metalini sararak küçük partiküller halinde kalmasını sağlamıştır. Bunun dışında kullanılan indirgen maddeler Askorbik asit, Hidrazin, PEG Ve NaBH_4 , Ag^+ iyonlarını tamamen metalik gümüşe indirgemıştır [87].

Genel olarak ilave edilen metal iyonu derişimi uygun oranlarda arttıkça, absorpsiyon büyük oranda görünür bölgeye kaymakta ve bunun sonucu olarak da absorpsiyon özelliği de değişmektedir. Görünür bölge ışınları ile yüksek aktivite gösteren bir yarı iletken katalizörün elde edilmesindeki en önemli sorunlardan birisi, uygun derişimdeki metal iyonunun katalizör kristal örgüsü içerine yerleştirilmesidir. Her ne kadar geçiş metali iyonu ilaveli nano TiO₂ yarı iletkeni, saf TiO₂ yarı iletkenine göre önemli ölçüde görünür bölge ışınlarını absorplasa da, absorpsiyondaki artış, ilave edilen geçiş metali iyonu miktarı ile , doğru orantılı değildir. Düşük derişimde ilave edilen metal iyonunun, yarı iletkenin tanecik boyutunda ve yapısında herhangi bir bozulmaya neden olmamaktadır. Ancak derişim arttıkça yavaş yavaş artan bir şekilde bozuklukları ortaya çıkmaktadır. Metal iyonu derişiminin artması ile yarı iletken yüzeyine gönderilen ışınların absorplanmasını sağlayan aktif yüzeylerin azalması söz konusu olabilmekte veya ışınla etkileşen geçiş metali iyonları, yarı iletken içerisinde yer aldıkları konumlara göre, diğer iyonlarla etkileşerek yarı iletken fotokatalizörün az da olsa bazı bölgelerinin ışınla etkileşimini engelleyebilmektedir. Çalışılacak birçok parametrenin yanında, sadece bu sorunun çözülmesi için, bu konuda daha uzun yıllar çalışma yapılmasının gerektiği görülmektedir [2].

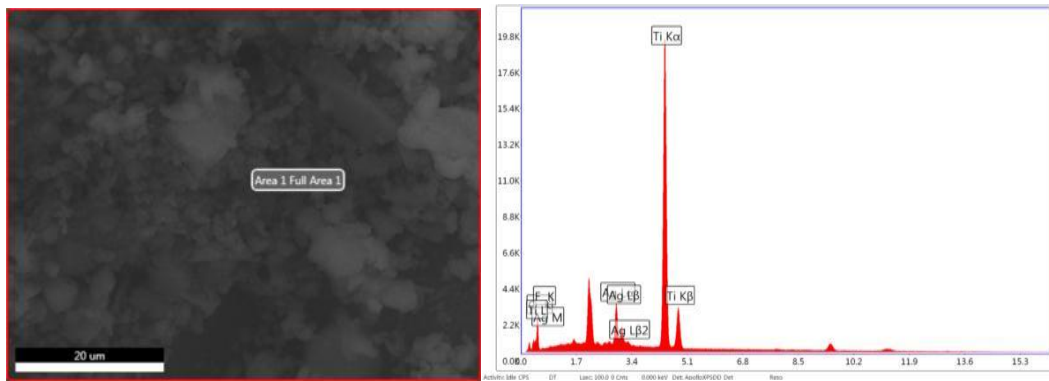
Yapılan çalışmada ilave edilen geçiş metal iyon miktarı aynı olmasına rağmen geçiş metal iyonunun indirgenmesi için kullanılan indirgenme ajanı ve yüzey aktif maddelerinin farklı olması Şekil 7.11-19 da görüldüğü gibi SEM görüntülerinde farklılığa sebep olmaktadır. Çalışmamız daha iyi küresel yapının elde edilmesi için sadece geçiş metal iyonunu derişimi değil, kullanılan yüzey aktif maddenin ve indirgenme ajanının farklılığında önemli olduğunu söylemektedir. Bu nedenle daha iyi bir küresel form elde edilmek isteniyorsa P-1 formülasyonu yani PEG(600) kullanılması gerekmektedir. P-1 tozunun tanelerinin oldukça nanometrik boyutta olması, bu tozun gerek kaplama gerekse fotokatalitik uygulamalar için yüksek performans sergileyeceğini işaret etmektedir.

7.1.4 EDS Analizleri

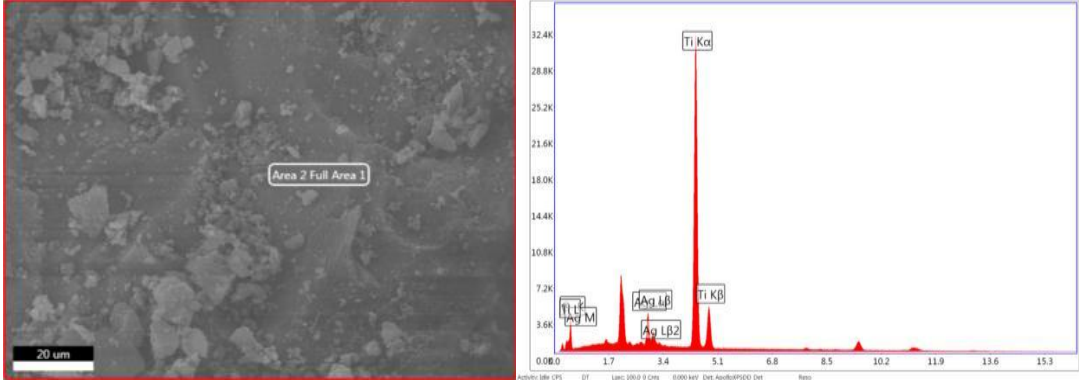
Doplama yapılan gümüşün nano-TiO₂ kristal yapısı içerisinde yerleşip yerleşmediklerinin belirtilmesi için, taneciklerin SEM analizinin ardından, element analizi için EDS yöntemi kullanılmıştır. EDS analizleri, SEM fotoğrafları üzerinde seçilen bir bölgede yapılmış olup, sonuçlar ortalama % değer olarak elde edilmiştir. Tüm analizlerde ilave edilen gümüş, nano TiO₂ kristal yapısı içerisinde belirlenmiş olup Şekil 7.20 – 7.28’de verilmiştir. Elementel analizi için Jeol JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu ile entegre çalışan Oxford Instruments marka EDS cihazı kullanılmıştır. Ayrıca elementlere ait ortalama % miktarları da Çizelge 7.2’de verilmiştir.



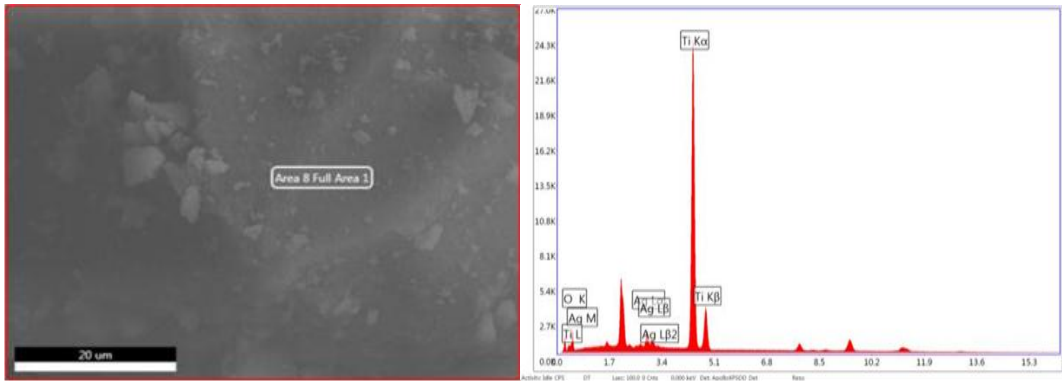
Şekil 7.20 A-1 Tozunun EDS sonucu



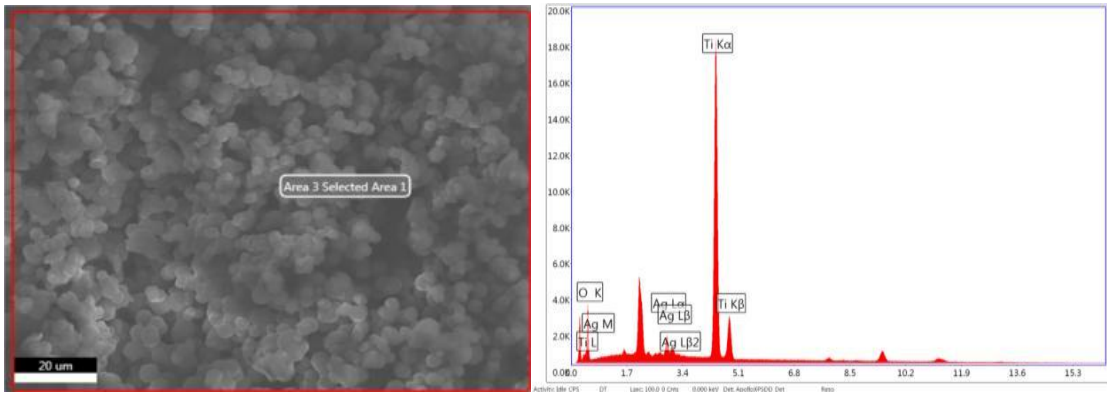
Şekil 7.21 A-2 Tozunun EDS sonucu



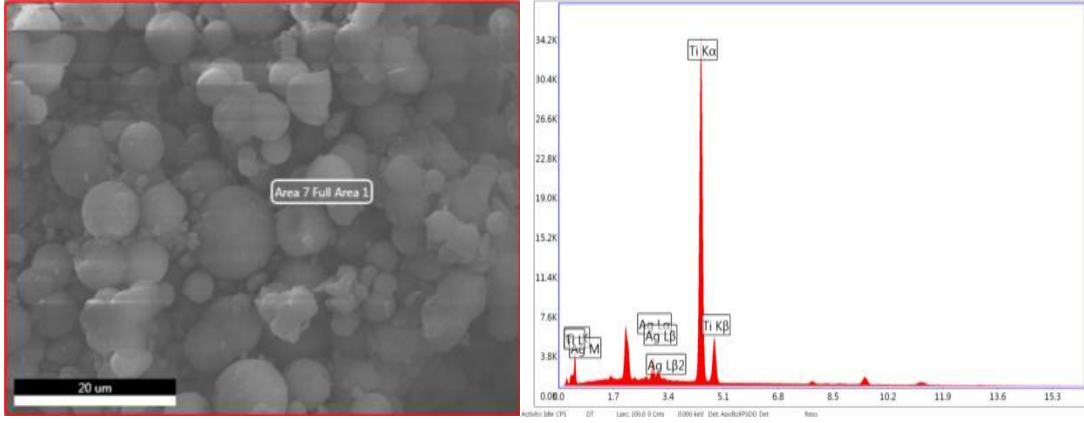
Şekil 7.22 H-1 Tozunun EDS sonucu



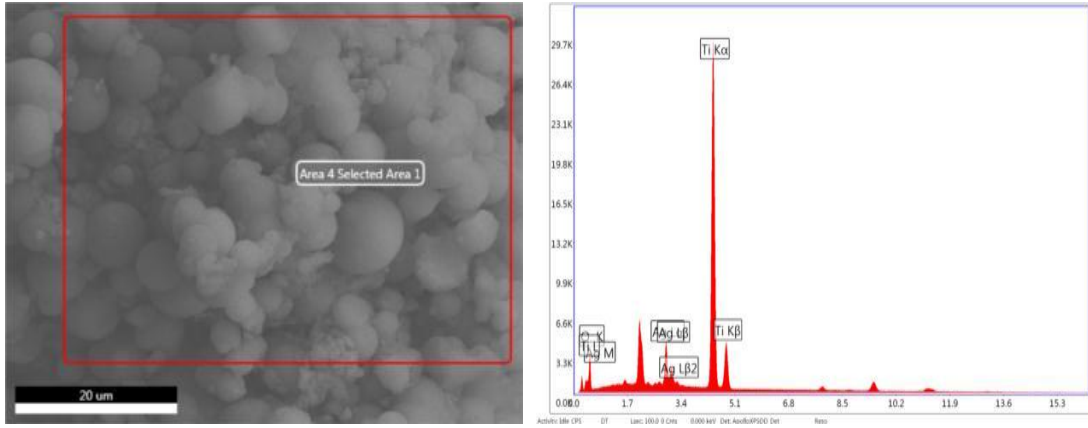
Şekil 7.23 H-2 Tozunun EDS sonucu



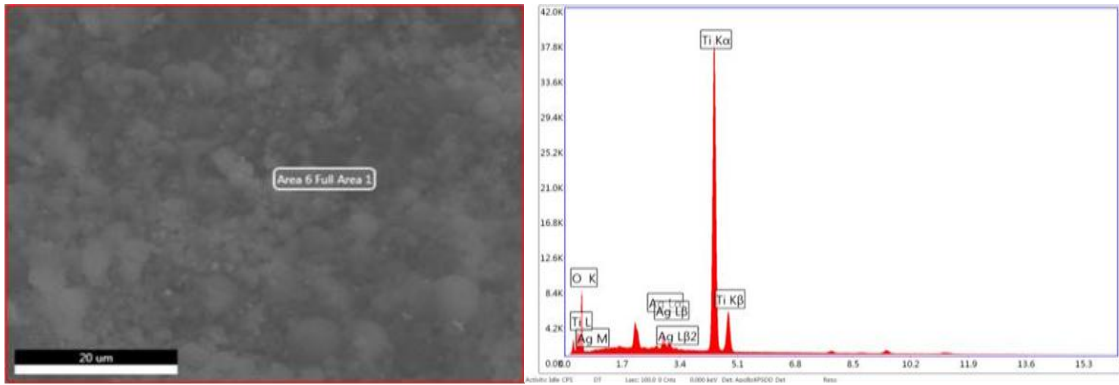
Şekil 7.24 P-1 Tozunun EDS sonucu



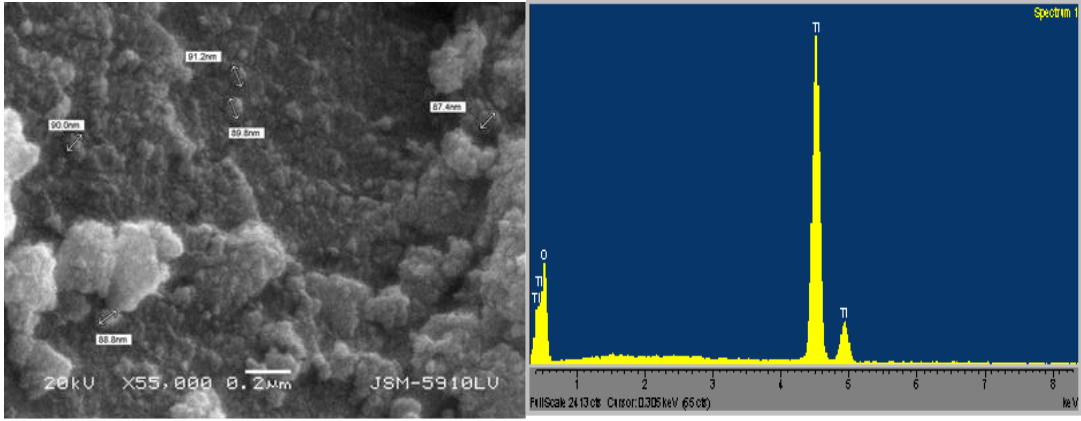
Şekil 7.25 P-2 Tozunun EDS sonucu



Şekil 7.26 N-1 Tozunun EDS sonucu



Şekil 7.27 N-2 Tozunun EDS sonucu



Şekil 7.28 T-1 Tozunun EDS sonucu

EDS cihazı ile yapılan analizler incelendiğinde elementel olarak yüksek şiddette Ti, O ve elementel Ag pikleri elde edilmiştir. Buda bize TiO_2 yapısı içerisine Ag dop edildiğini göstermiştir. Çizelge 7.2'de görülen (EDS) element analiz sonuçlarından (%), ilave edilen elementel gümüş iyonlarının tamamının, tanecik yüzeyinde analiz için seçilen bölgelerde belirlendiği, ilave edilen gümüş derişimi arttıkça, analiz sonucunda elde edilen elementel gümüşün % miktarının da paralel olarak arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçların XRD analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Buradan, XRD, SEM, EDS analizleri incelendiğinde, çalışmanın bir sonraki aşamaları olan kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamaları için hidrotermal yöntem ile sentezlenen P-1 tozunun en iyi performansı sergileyeceği kanısına varılmıştır.

Çizelge 7.2 Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki Ag doplanmış TiO₂ tozların (%) element analiz değerleri

Kompozisyon	Element	%
A-1	Ti	51.71
	O	41.34
	Ag	6.96
A-2	Ti	48.88
	O	47.9
	Ag	3.21
H-1	Ti	54.68
	O	37.95
	Ag	5.57
H-2	Ti	63.43
	O	33.21
	Ag	3.36
P-1	Ti	58.65
	O	34.6
	Ag	6.75
P-2	Ti	58.61
	O	37.79
	Ag	3.6
N-1	Ti	53.67
	O	39.96
	Ag	6.36
N-2	Ti	47.32
	O	50.4
	Ag	2.28

7.1.5 Yüzey Alanı (BET) Analizleri

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu Ag doplanmış anataz yapıdaki TiO₂ tozlarının 1 gramının homojen bir şekilde m² olarak yayılabildiği yüzey alanının teorik olarak hesaplanması amacıyla Quantachrome Instruments marka Autosorp-1 MP/Kr cihazı kullanılmıştır. Çizelge 7.3’de hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki Ag doplanmış TiO₂ tozlarının Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre ortalama özgül yüzey alanı analiz değerleri görülmektedir.

Çizelge 7.3 Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki Ag doplanmış TiO₂ tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri

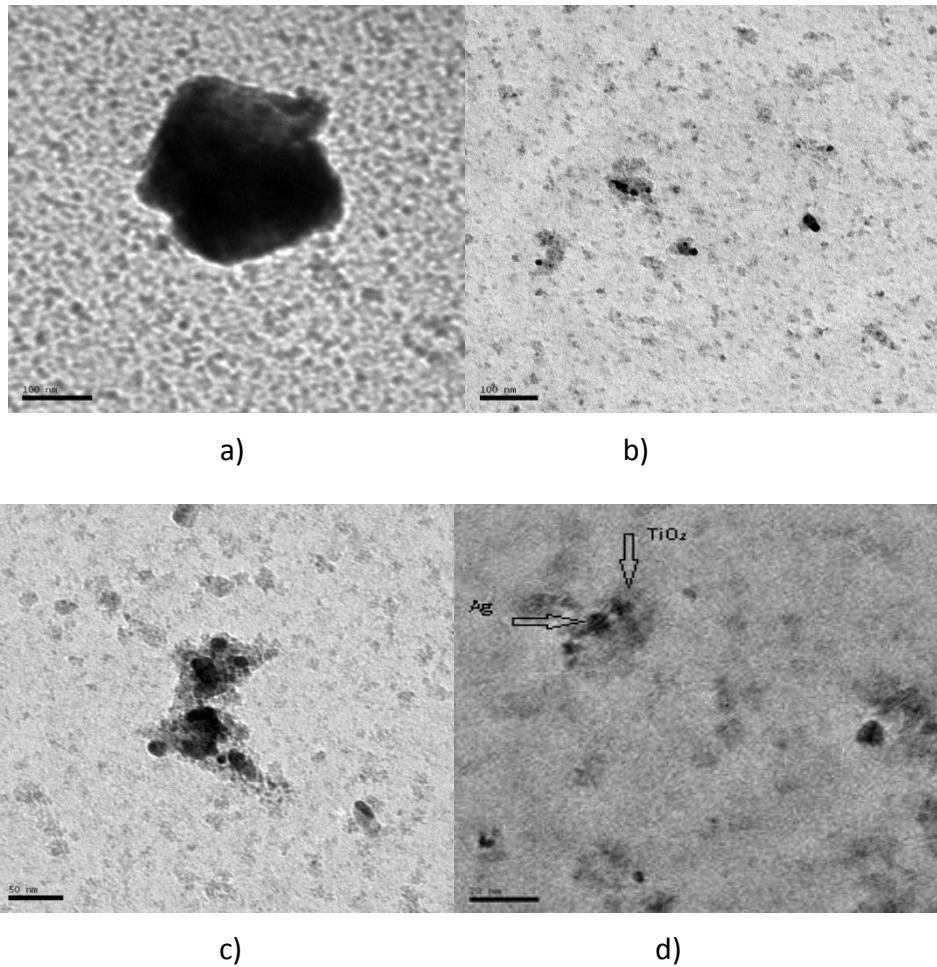
Kompozisyon Adı	Gümüş Miktarı	Yüzey Alanı (BET) Analizi (m ² /gr.)
Ticari TiO ₂	Merck	6,5 m ² /gr
T-1	–	125,66
A-1	1 gr	166,98.
A-2	0.5 gr	158,80
H-1	1 g	165,85
H-2	0,5 gr	142,24
P-1	1 gr	175,11
P-2	0,5 gr	26,818
N-1	1 gr	135,403.
N-2	0,5 gr	96,61

Yarı iletken bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi, katalizörün tanecik boyutuna ve dolayısı ile yüzey alanına önemli ölçüde bağlıdır. Çünkü katalitik aktivitede ilk basamak olan “adsorpsiyon” katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Geniş yüzey alanından oluşan bir yüzeyde adsorplanan organik moleküllerin miktarı da fazla olacaktır. Böylece, fotokatalitik olarak parçalanan molekül miktarı da artacaktır. Tanecik boyutu küçüldüğünde katalitik aktivitede önemli rol oynayan yüzey alanı büyümektedir. Bu durumda da, bu taneciklerin bulunduğu yüzeylerde arzu edilen fotokatalitik aktivitenin meydana geleceği düşünülmektedir. Çizelge 7.3’de verilen sonuçlara bakıldığında, büyük oranda tanecik boyutu ile yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki olduğu

görülmektedir. Nano TiO_2 formuna gümüşün dop edilmesi ile beraber yüzey aktif maddelerinde katılması daha küçük boyutta anataz partüküllerinin oluşumuna ve dolayısıyla daha yüksek yüzey alanının oluşumuna sebep olmuştur [33], [38], [59]. Ancak P-2 ve N-2 numunelerindeki düşük yüzey alanının aglomerasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir [2], [43].

7.1.6 TEM Analizleri

Sentezlenen Ag doplanmış anataz formdaki TiO_2 nanaopartiküllerinin tane boyutlarının, şekillerinin ve atomik yapılarının görüntülenmesi amacı ile Jeol marka TEM-2100 geçirimli elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır. Model olması açısından P-1 tozu örnek alınarak TEM analizi yapılmıştır.



Şekil 7.29 TEM görüntüleri a) Ticari TiO_2 nin TEM görüntüsü(100 nm),P-1 Tozunun TEM görüntüsü b)100 nm c)50 nm d)20 nm

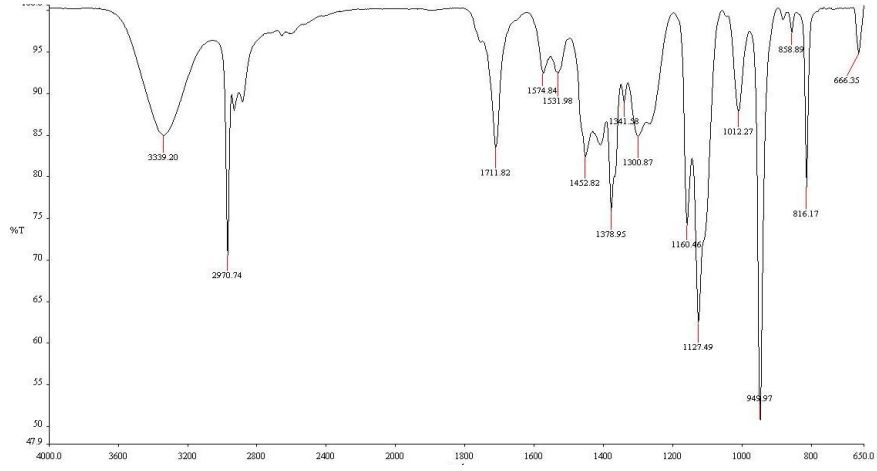
Şekil 7.29'da ticari TiO₂'nin ve Ag dop edilmiş P-1 tozunun TEM görüntüsü yer almaktadır. Ticari TiO₂'nin 100 nm.'den büyük olduğu görülmektedir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen P-1 tozunun tane boyutunun 20-40 nm arasında olduğu gözlemlenmektedir. Bu da bize teorik olarak hesaplanan XRD sonuçları ile uyumlu olduğunu ve Ag-TiO₂ yapısının yüksek kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir. 20 nm TEM görüntüsünde daha koyu renkli olan tanecik Ag, açık renkli olan tanecik ise TiO₂'dir.

7.1.7 FT-IR Analizleri

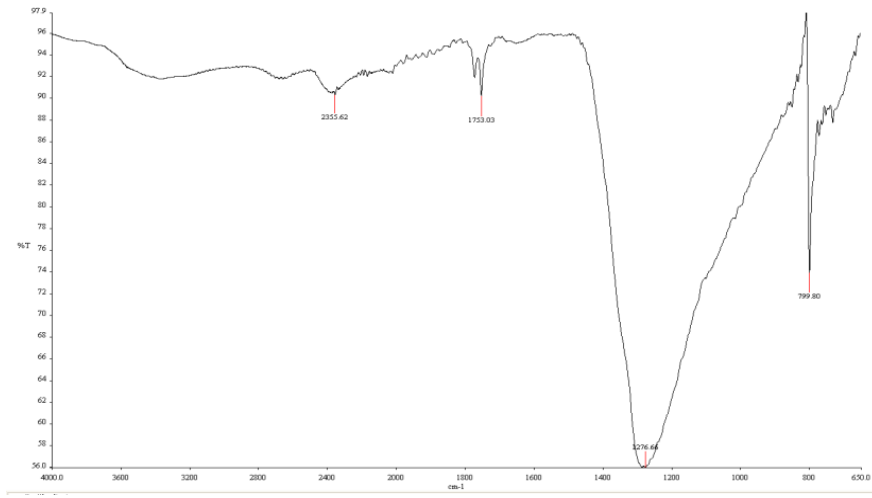
Bu çalışmalarda, en etkin olduğu saptanan fotokatalizör P-1 tozu, TiO₂ çözeltisi ve AgNO₃'nin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometre ile çekilmiş ve spektrumlardaki piklerin konumlarında meydana gelen farklılık saptanmıştır. 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında IR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar sırası ile Şekil 7.30 -7.32'de gösterilmiştir.

Şekil 7.30'da verilen TiO₂ çözeltisinin 30 °C de FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 2970 cm⁻¹ ortaya çıkan bandın, Titana bağlı -CH, -CH₂ ve CH₃ grupların makaslama ve gerilme bandları olarak, 949 cm⁻¹'de gözlenen keskin pik C-H titreşim bandı olarak gözlemlenmiştir. Ti(O-C) titreşimi bandı 1127 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. O-H titreşim bandı 3339 cm⁻¹'de geniş bir band olarak görülmüştür. 1378 cm⁻¹'de Ti-H strech bantları gözlemlenmiştir [16].

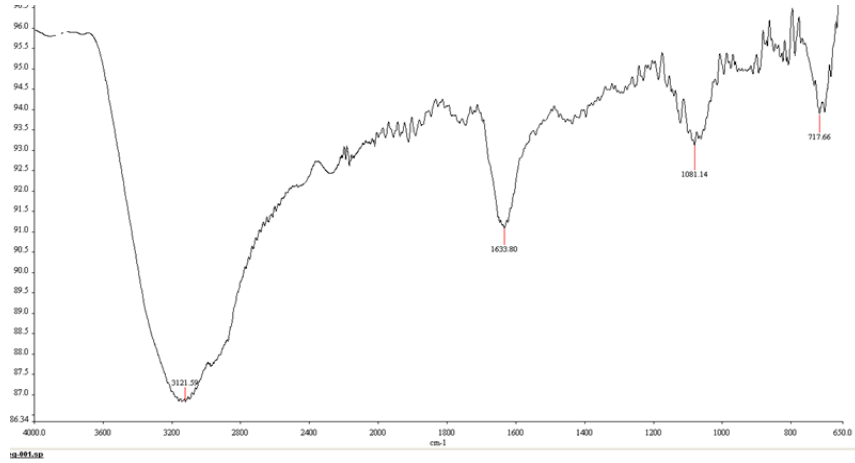
Şekil 7.32, hidrotermal reaksiyon sonrası bu bandların kaybolduğu 1633 cm⁻¹ ve 717 cm⁻¹ de çıkan bantların, yapının anataz yapıya dönüştüğünü göstermektedir. 1081 cm⁻¹ 'de TiO₂ içindeki Ti-O-Ti kompleksinin titreşim bantlarına aittir. Ayrıca 1276 cm⁻¹ 'de AgNO₃ spektrumunda çıkan gümüş piki, gümüşün yapı içerisinde olduğunu göstermektedir [11], [61], [112].



Şekil 7.30 TiO₂ çözeltisinin FTIR



Şekil 7.31 AgNO₃ FTIR spektrumu



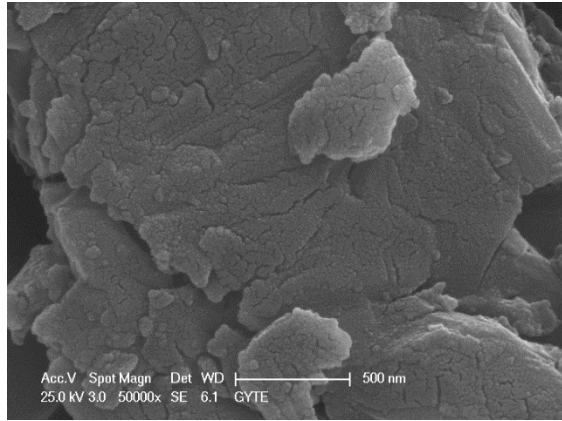
Şekil 7.32 P-1 Tozunun FTIR spektrumu

7.2 Kaplamaların Karakterizasyonu

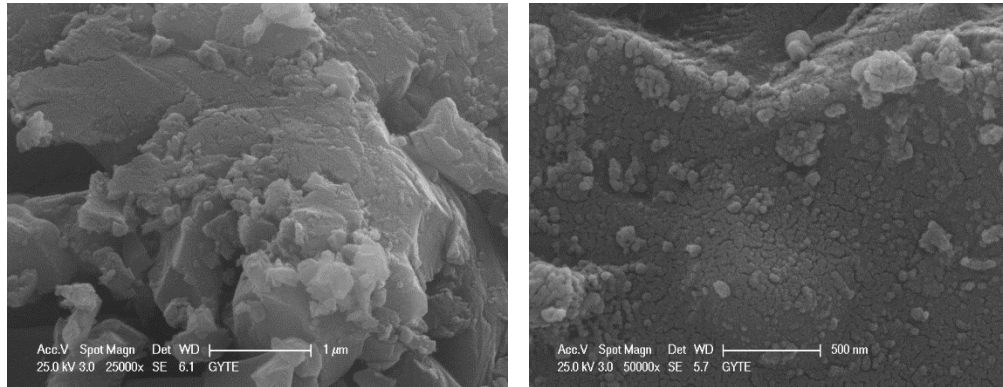
Kaplamaların karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS sonuçları incelenmiştir.

7.2.1 Kaplanan Seramik boncukların ve Düz Camların SEM Analizleri

Daldırma yöntemi ile Ag doplanmış ve doplanmamış anataz yapıdaki nano TiO₂ ile kaplanan seramik boncukların ve camların SEM JEOL LV 5910 cihazında görüntüleri alınmış ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 7.33-7.35’de verilmiştir.



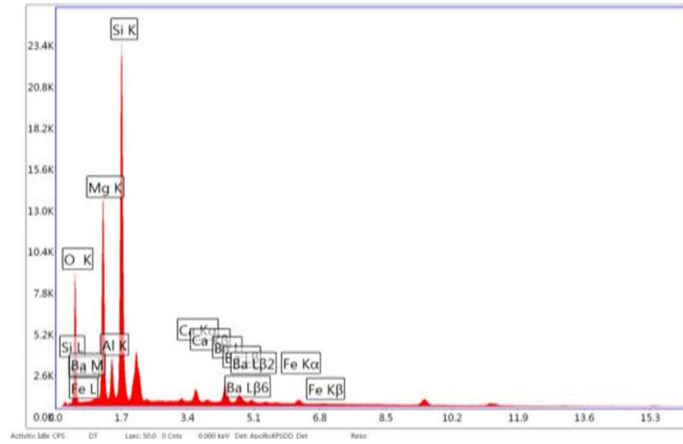
Şekil 7.33 Seramik boncukların kaplanmadan önceki SEM görüntüsü



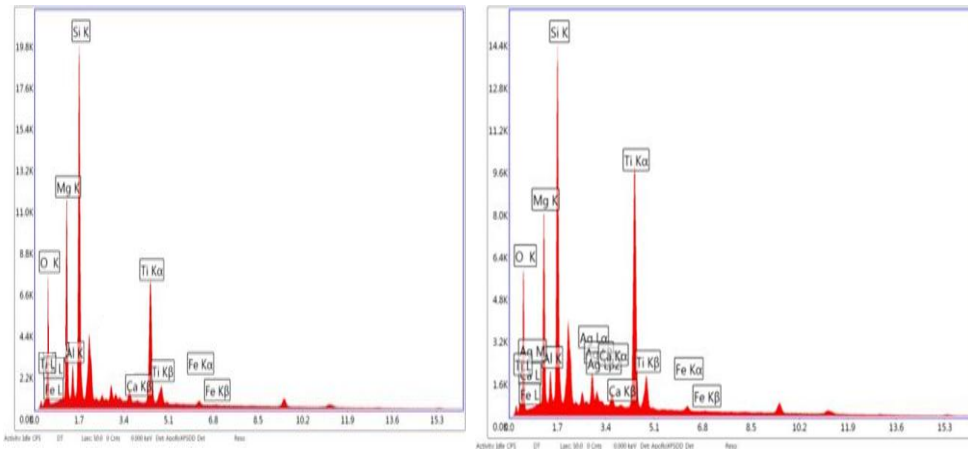
Şekil 7.34 Seramik boncukların kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü sırasıyla T1- ve P-1

Seramik boncukların x50000 büyütmede kaplama öncesi görüntüsü ve sonrası incelendiğinde yüzeyin büyük oranda homojen bir şekilde TiO₂ ve Ag doplanmış nano TiO₂ taneleri ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 7.35’de seramik boncuğun kaplama öncesi EDS analizi ve Şekil 7.36’da seramik boncukların kaplama sonrası EDS

analizi yer almaktadır. Kaplama sonrası seramik boncuğu oluşturan temel elementlerin yanında yüksek şiddette Ti, O ve Ag elementlerine de rastlanılmaktadır. Buradan, seramik boncukların yüzeyin TiO₂ ve Ag doplanmış anataz formda nano TiO₂ ile kaplandığını göstermektedir.

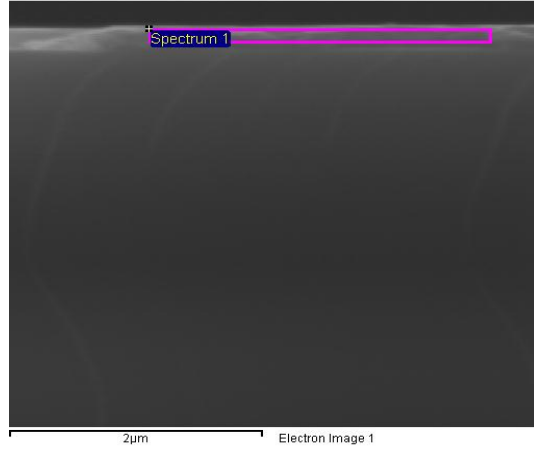


Şekil 7.35 Seramik boncukların kaplanmadan önceki EDS analizi

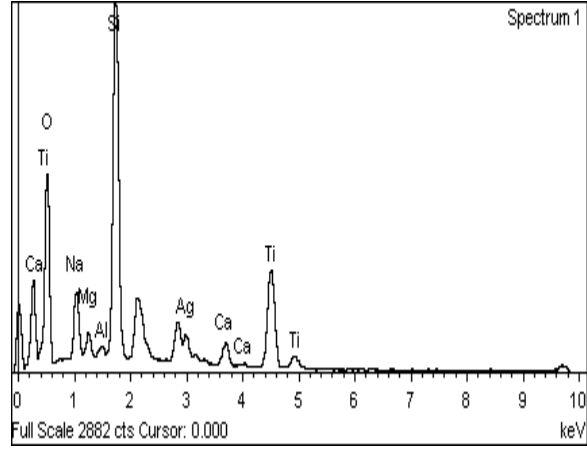


Şekil 7.36 Seramik boncukların kaplandıktan sonraki EDS analizi sırasıyla T-1 ve P-1

Şekil 7.37'de düz camın x10000 büyütmedeki P-1 tozu ile kaplanmış kesit görüntüsüdür. Düz cam yüzeyinde 2 µm.lik alandaki kesitin Şekil 7.38'deki EDS görüntüsünde yapıda Ti ve Ag olduğu görülmektedir. Bu da bize camın Ag/TiO₂ ile kaplandığını gösterir.



Şekil 7.37 Kaplanmış düz camların SEM görüntüsü

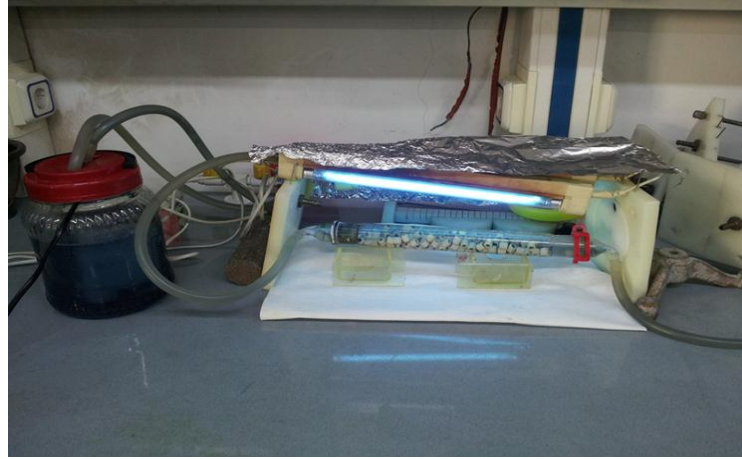


Şekil 7.38 Kaplanmış düz camların EDS görüntüsü

7.3 Uygulama

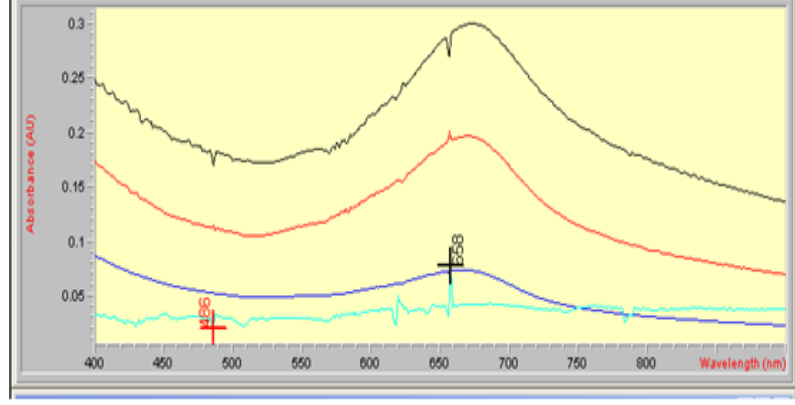
7.3.1 UV Spektroskopisi ile Tekstil Boyar Maddesinin Parçalanmasının İncelenmesi

Bu çalışmada, üretilen tozların fotokatalitik aktifliğini tespit etmek amacı ile tekstil endüstrisinde özellikle de kot boyamalarda çok önemli bir yeri olan indigo mavisi boyar maddesi seçilmiştir. Ag doplanmış anataz formundaki nano TiO₂ ve doplanmamış nano TiO₂ seramik boncuklara kaplandıktan sonra, 150 °C'de 60 dak. süresince etüvde kürleştirildi ve sirkülasyonlu bir akvaryum ortamına yerleştirildi. Akvaryum ortamında 150(250 gr) adet seramik boncuk kullanılmıştır. İndigo mavisi bileşiğinden 0,02gr madde tartılarak 2 lt. su içinde çözüldü (10ppm). Hazırlanan bu çözelti 32 W'lık UV ışın lambası altında Şekil 7.39'da gösterilen sistemde cam akvaryum içinde sirküle ettirildi. Her 15 dakika aralıklarla alınan örnekler UV-Visible spektroskopi cihazında 5 cm boyundaki kuvars küvetler kullanılarak çözelti hazırlamada kullanılan su ile baseline yapıldıktan sonra UV ışın altındaki parçalanmayı izlemek üzere absorbans ölçüm değerleri okundu.



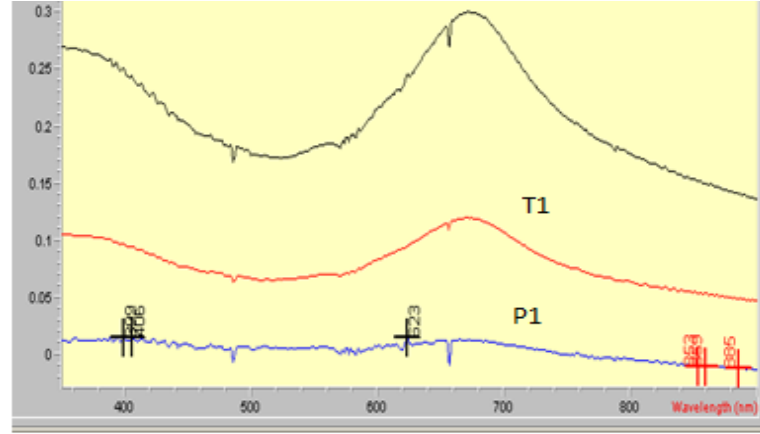
Şekil 7.39 İndigo mavisi tekstil boyası için fotokatalitik uygulama

Şekil 7.40'daki grafikte, 3 günlük bir uygulamadan sonra indigo mavisi çözeltisinin 658 nm olan absorbans değerlerinin düştüğü ve ilk ölçülen değerlere göre büyük bir farklılık göstererek, indigo mavisinin parçalanmaya başladığı görülmüş oldu. Grafikten, P-1 tozu ile kaplanmış seramik boncuklarla indigo mavisinin yaklaşık % 83 nün parçalandığı görülmektedir.



Şekil 7.40 P-1 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama

Ag doplanmış TiO_2 nin aktifliğini belirlemek amacıyla T-1 tozu ile kaplanmış seramik boncuklar aynı derişimdeki çözelti kullanarak giderim yapılmış ve P-1 tozu ile kaplanmış numuneyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Şekil 7.41’de verilmiştir.

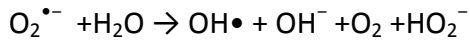
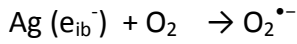
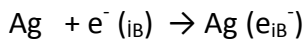
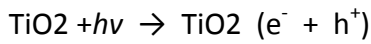


Şekil 7.41 T-1 Ve P-1 tozları ile kaplanmış boncuklarla giderim karşılaştırılması

Grafikten T-1(nano TiO_2) ile %67 giderim sözkonusu iken, Ag dop edilmiş TiO_2 ile %83 giderim elde edilmiştir. TiO_2 sadece UV enerjisini absorbe ederken, Ag doplu katalist UV ve görünür enerjinin bir bölümünü de absorbe ederek fotokatalitik aktivitenin artmasına sebep olmuştur . [29], [33], [90].

P-1 numunesindeki yüksek fotokatalitik aktivite, büyük oranda tanecik boyutunun küçük ve buna bağlı olarak yüzey alanının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bunların yanında çok daha önemlisi, ışın etkisi ile uyarılma sonucu, gümüş varlığında, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan $\bullet OH$ radikallerinin daha fazla oluşumudur. Gümüş iyonları katalizör yüzeyinde adsorplanmış olan hidroksit iyonlarından hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Bu radikallerin

son derece etkin yükseltgen olarak davrandıkları bilinmektedir. Ayrıca gümüşün uyarılan elektronu kullanması ile birlikte yük birleşmesi engellenmiş olmakta ve daha yüksek fotokatalitik aktivite gözlemlenmektedir. P1 numunesindeki yani Ag/TiO₂ içerisindeki PEG, kaplamaların yüzey yapısını da değiştirerek daha fazla gözenek içeren yapıya (geniş yüzey alanı) dönüşmesine ve fazla miktarda OH⁻ içermesine sebep olmaktadır [29]. Katalizör yüzeyinde gerçekleşmesi mümkün olan bu olaylar basitçe aşağıdaki tepkimeler ile gösterilmiştir.



Fotokatalitik oksidasyon, su ve atık suların dezenfeksiyonu için gelecek vadede bir yöntemdir. Bir çok çalışmada katalizörlerin sulu süspansiyonları kullanılmıştır. Ancak fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran tanecikler henüz fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına neden olabilecektir. Bunun dışında, taneciklerin agglomerasyonu, çökmesi ve katalitik giderim sonunda ortamdan ayrılması olumsuz faktörlerdir. Bu nedenle fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, son yıllarda fotokatalizörün çeşitli materyallere kaplanması ile ilgili çalışmalar hızla artmıştır. Katalizörler inert yüzeylere immobilize edilerek kullanılırsa hem katalizörü uzaklaştırma sorunu çözülür hem de bu şekilde hazırlanan materyaller tekrar tekrar kullanılabilir. Bütün bu faktörler göz önüne alındığında, TiO₂ içerikli kaplamalar cam materyal veya seramik yüzeyler üzerine kaplanarak daha etkili olması sağlanabilmektedir. Bu nedenle çalışmamızda daha kullanılabilir olması açısından katalizör yüzey alanının fazla olması nedeniyle seramik boncuklara kaplanmıştır.

Böylece parçalanması zor olan ve büyük bir çevre kirliliğine neden olan indigo mavisi sentezlenen tozların seramik boncuklara kaplanması ile UV ışığı etkisi altında fotokatalitik özellik göstererek parçalanması, başarı ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.2 Antibakteriyel Aktivite

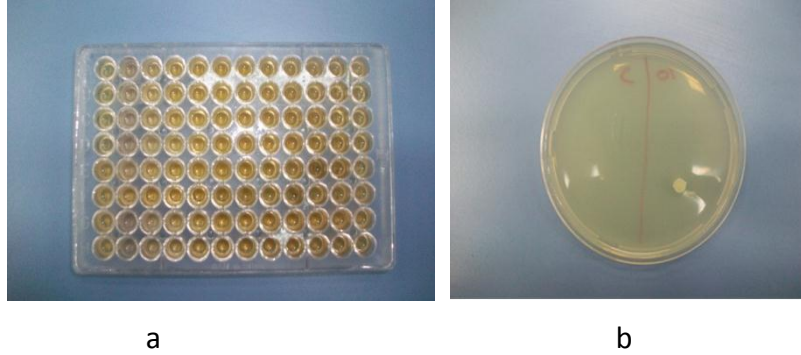
Çalışmamızda Ag doplanmış TiO₂ tozların *E.coli* (ATCC 25922) and *S.aureus* (ATCC 25923) bakterilerine karşı gösterdikleri antimikrobiyal aktiviteyi tespit etmek amacıyla bakteri kültürü Ahi Evran Üniversitesi Sağlık Bilimleri Yüksekokulundan Yrd. Doç.Dr Yeliz GENÇ'den temin edilmiş ve antibakteriyel aktiviteler MİK (minimal inhibisyon konsantrasyonu) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Maddelerin antimikrobiyal etkinliğinin MİK (minimal inhibisyon konsantrasyonu) yöntemi, duyarlılık testinde gözle görülebilir mikroorganizma üremesini inhibe eden en düşük antimikrobik ilaç konsantrasyonu olarak tanımlanır. MİK çalışmasında kullanılacak maddelerin uygun konsantrasyonlarda sulandırılması için Nutrient broth besiyeri (Mast) de kullanıldı. Bunun için 8 gr besiyeri 1 lt distile suda çözünerek otoklavda 121 °C'de 1.1 basınçta 15 dakika steril edildi. Maddelerin antimikrobiyal etkinliğinin disk difüzyon yöntemi ile çalışması sırasında Nutrient agar (Mast) besiyeri kullanılmıştır. Bunun için 20 gr besiyeri 1 lt distile suda çözünerek otoklavda 121 °C'de 1.1 basınçta 15 dakika steril edildi. Ringer solusyonu; çalışma sırasında bakterilerin 0,5 mcfarland bulanıklık değerine ulaşması için sulandırma amacı ile kullanıldı. Bir adet Ringer tableti (Merck) 500 ml distile suda çözünerek otoklavda 121 °C'de 1.1 atm basınçta 15 dakikada sterilize edilerek solüsyon hazırlandı. Bu solüsyonun özelliği bakteriler için oldukça uygun izotonik bir ortam olmasıdır. Çalışma sırasında 96 kuyucuklu ve U tabanlı mikrodilüsyon plakları kullanılmıştır. Her plakta 3 bakteri için bir madde denenmiştir.

Mikrodilüsyon plaklarının her bir kuyucuğuna önceden steril edilerek hazırlanmış Nutrient Broth besiyerinden 100'er µl dağıtıldı. Mikrodilüsyon plaklarının ilk kuyucuklarına başlangıç madde konsantrasyonu olarak 51,2- 25,6 -12,8 -6,4-3,2-1,6- 0,8-0,4-0,2-0,1- 0,05- 0,025- 0,0125 mg/ml olarak ilave edildi. *E.coli* (ATCC 25922) and *S.aureus* (ATCC 25923) 30⁰C'de 10⁸ (CFU/ml) bakteri koloni değerine erişmesi için 24 saat inokübasyona bırakıldı. Bu bulanıklık değerine sahip olan bakteri solüsyonu 1/100

oranında sulandırıldı. Hazırlanan bakteri solüsyonundan 100'er µl alınarak üretilen tozları içeren solüsyona ve besiyeri içeren kuyucuklara dağıtıldı. İnoküle edilen mikrodilüsyon plakları 37 °C'de 24 saat aerobik ortamda etüvde inkübe edildi.

İnkübasyondan sonra üreme olan kuyucukların dibinde gözle görülebilir nokta halinde bakteri yığınları oluştu. Üreme son noktaları belirlenirken üretilen tozları içeren kuyucuklardaki üreme ile tozları içermeyen pozitif kontrol kuyucuklarındaki üreme miktarları kıyaslandı. Fakat maddeler yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığından mikrodilüsyon plaklarının kuyucuklarında meydana gelen çökmenin üreme kaynaklı olup olmadığı gözle yapılan değerlendirmelerden belirlenemediğinden kuyucuklardan 10'ar µl alınarak Nutrient agar besiyerine ekimi yapıldı inkübasyona bırakıldı.(şekil7.42) Üremenin olmadığı ilk kuyucuktaki miktar MİK değeri olarak kabul edildi. Bu işlem kontaminasyon olasılığı göz önünde tutularak her bakteri için aynı anda iki kez tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar çizelge 7.42'de verilmiştir.



Şekil 7.42 Ag doplanmış TiO₂ tozlarının E.coli sistemindeki fotoğrafları a) mikro dilüsyon plaklarındaki üreme b) üreme kontrolü

Çizelge 7.3 Çalışılan kompozisyonlara ait MİK değerleri

Kompozisyon Adı	E. coli($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)	S.aureus($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)
A-1	12,5	50
A-2	12,5	25
H-1	3200	3200
H-2	3200	3200
P-1	25	50
P-2	25	50
N-1	25	50
N-2	25	50
T-1	>3200	>3200

Bakterilerde antibakteriyel etki mekanizması, oksidatif stres sonucu tüm makro molekülleri etkileyen zararlı süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşması ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu yüksek derecede reaktif oksijen ajanlarının biyolojik hedeflerinin DNA, RNA, proteinler olduğu saptanmıştır. Ancak, gerçek öldürücü ajanın özellikle geniş aralıklı bakterisidal etkiye sahip olan, OH^- ve O_2^- den oluşan H_2O_2 olduğu belirtilmiştir. Bunun yanısıra Ag kullanılan proseslerde hem elementel gümüşün hemde gümüş iyonunun bioaktif oluşu çok iyi bilinmektedir. Gümüşün mikroorganizmalar üzerindeki etkisi kükürt, oksijen ve azot içeren biomoleküllerle yaptığı kompleksle ilişkilendirilir. Bu nedenlerden Ag ilavesi ile artan süperoksit iyonları daha etkin antibakteriyel etkiye sahip olmaktadır.

Antibakteriyellerin MİK değeri antibakteriyel etkinin karşılaştırılmasında kullanılmaktadır. Düşük MİK değeri ise yüksek bioaktivite anlamına gelmektedir. Bu çalışmada kullanılan E.Coli ve S.aerous çeşitli MİK değerleri elde edilmiştir. Çizelge 7.3'deki sonuçlar incelendiğinde MİK 12,5-3200 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ arasında değişmektedir. Bu değişim gümüş içeriği, mikrobiyal farklılık yani mikroorganizmaların hücre duvarlarının

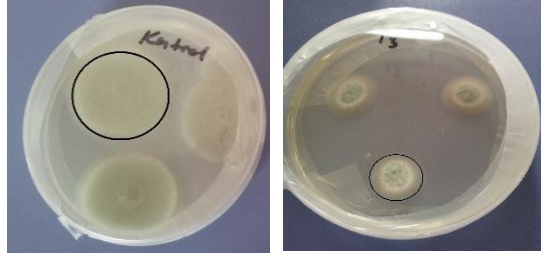
farklılığından ve bulunan indirgeyici yada surfaktanlardan kaynaklanmaktadır. Nano tozların aktiviteleri incelendiğinde gümüş miktarı aynı olan A-1,H-1,P-1 ve N-1 kompozisyonlarında farklı bioaktivite gözlemlenmiştir. Buna ek olarak E.Coli için en iyi MİK değerine sahip A-1 kompozisyonu ile en kötü MIC değerine sahip H-1 tozu aynı gümüş miktarı içermektedir. MİK değerlerindeki bu farklılık ancak kompozisyonların içeriği ve yüzey alanları farklılığı ile açıklanabilir. Hidrazinin güçlü bir indirgeyici ajan olması ve yüzey alanı da büyük olmasına rağmen düşük bioaktivite gösterdiği görülmektedir [38]. Ayrıca, A-2, P-2 ve N-2 kompozisyonlarında düşük gümüş içeriği ile aynı bioaktivite görülmektedir. Bu da reel uygulamalar için maliyeti düşürmede önemli bir etken olduğundan düşük gümüş içeriği tercih edilebilir. Buradan E.coli ve S.aerous için A-1/2 kompozisyonun daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

7.3.3 Antifungal Aktivite

Bu çalışmada antifungal etkinliği tespit etmek amacıyla kullanılan *Aspergillus parasiticus* NRRL 465 küfü Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünden tedarik edilmiştir. Patojen mantarlardan biri olan, *Aspergillus tabiatta* çok yaygın olan bir küf cinsidir. Meyve, sebze, et, tahıl ve ürünleri ile diğer birçok gıda maddesinin bozulmasına yol açmaktadır. Yüksek oranda şeker ve tuz ihtiva eden ortamlarda ve rutubet nispeti düşük gıdalarda gelişebilirler. Bu nedenle küf mantarları genellikle tahta yapılarda kendilerine yer bulmaktadırlar Ayrıca küfe maruz kalmak astım alerji ve solunumla ilgili rahatsızlıklara sebep olmaktadır. *A.Flavus* ve *A.parasiticus* türleri ayrıca aflatoksin adı verilen kanserojenik madde üretirler [115]. [32].Bu nedenle bu alanda yapılacak çalışmalar önem arz etmektedir.

Tez çalışması kapsamında üretilen Ag doplanmış nano TiO_2 tozlarının antifungal etkinliği, *Aspergillus parasiticus* NRRL 465 küfü üzerinde koloni çapı uygulaması yapılarak araştırılmıştır. Ag doplanmış TiO_2 tozlarından 50 mg tozlar tartılarak $120^\circ C$ de steril edildi. 39 gram PDA (patato dexturose agar) 1000 ml saf suda çözülerek kaynatıldıktan sonra 15 ml erlenlere dökülerek tartarik asit (%10) % 1 oranında (300 µl) eklendi ve $120^\circ C$ 15 dk steril edildi. Steril edilmiş olan tozlar önce besiyerine katıldı ve petri kaplarına bu şekilde döküm yapıldı. Stok *aspergillus*(3.10^5 cell/ml) 10 µl alınarak 3 noktaya eşit olacak şekilde nokta şeklinde konuldu. Çalışmamızda

nanopartiküllerin antifungal etkinliğini tespit etmek amacı ile petri kapları 120 dk oda koşullarında bekletildikten sonra, 25 ° C de inokübasyona bırakıldı ve 7 günlük ölçümler elde edildi. Çizelge 7.4’de elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 7.43 Kontroldeki ve toz kullanılan numunelerdeki üreme

Çizelge 7.4 Kompozisyonlar ve zon çaplarındaki azalma

Kompozisyon adı	İnhibisyon çapındaki azalma %
A-1	33
A-2	30
H-1	53
H-2	40
P-1	30
P-2	30
N-1	30
N-2	30
T-1	3

Fotokatalitik oksidasyon çalışmaları bakteriler, bakteri sporları, fungal sporlar ve virüsler üzerinde yapılmaktadır. Bu inaktivasyon çalışmalarında UV (300-400 nm) ya da güneş ışığı kullanılmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi su ve oksijen varlığında TiO₂ ışık yoluyla, son derece reaktif OH⁻ radikalleri oluşmaktadır. Bu radikallerin bakterileri yok etme kapasitesinde olduğu gibi aynı zamanda mantarları ve virüsleri de yok etme

yada azaltma kapasitesine sahiptir. Titanyum dioksit gümüş ilavesi ile fotokatalitik aktivitesi değişmekte ve yüksek oranda dezenfeksiyona sebep olmaktadır. Gümüşün dop edilmesiyle daha fazla süperoksid iyonları oluşmakta ve bakterisidal etki artmaktadır. Süperoksit iyonlarının oluşumu ile bakterilerin plasma membran yapıları bozulmakta ve hücre ölümüne yol açmaktadır. Hücrelerin basit ve kompleks olmalarına bağlı olarak yapı farklılıklarından dolayı fotokatalitik oksidasyon mikroorganizmaları farklı etkilemektedir. Bu çalışmamızda doğal ortamdaki güneş ışığı kullanılarak fotokatalitik oksidasyon yoluyla antifungal etki araştırılmıştır Çizelge 7.4 deki kompozisyonlar incelendiğinde hidrazin ile çalışılan numunenin *A.Parasiticus* da daha etkili olduğunu göstermiştir. Burada da yine etkili olan faktör gümüş miktarı ile birlikte kompozisyonları oluşturan içeriktir. Örneğin N-1/2 numunelerinde gümüş içeriği farklı olmasına rağmen aynı azalma görülmektedir. Buda bu yapıdaki düşük gümüş içeriğinin inhibisyonda yeterli olduğunu göstermektedir. Ancak H-1/2 numunelerinde ise gümüş miktarının artmasıyla inhibisyonda artmıştır. Çalışmamız kompozisyonlarımızın *A.parasiticus* mantarını tamamen yok etmemekte ancak yetişmesini durdurmakta olduğunu göstermiştir.Literatüre baktığımızda *A.Parasiticus* ile ilgili çok az çalışma bulunmaktadır.Bu nedenle çalışmamızın *A.Parasiticus* mantarının fotokatalitik deaktivasyonu ile ilgili çalışmalarına ışık tutacağına inanılmaktadır.

7.3.4 İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında çalışılan Ag dop edilmiş TiO_2 nano parçacıkların dc ve ac elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla toz halindeki TiO_2 nano parçacıklar 6 ton basınç altında sıkıştırılmak suretiyle ~ 1.5 mm kalınlığında tabletler haline getirilmişlerdir. Daha sonra, tablet halindeki doplanmış ve doplanmamış TiO_2 'lerin her iki yüzeyine simetrik olarak 2 mm yarıçapında Au elektrotlar kaplanmıştır. Au elektrotların kaplanması ısı buharlaştırma yöntemiyle 10^{-5} mbar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Metal elektrotların kaplanmasından sonra tabletlerin her iki yüzeyinde sıvı gümüş kullanmak suretiyle ince teflon mantolu kablolar tutturulmuştur. Daha sonra numuneler, 3×10^{-3} mbar'lık vakum seviyesi sağlayabilen alüminyumdan yapılmış ölçüm odacığına yerleştirilmiştir. Gerek dc gerekse ac ölçümler, 300 K ile 450 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Tablet halindeki Ag doplanmış ve doplanmamış TiO_2 'lerin dc elektriksel

ölçümleri Keithley 617 Model bir elektrometre ac ölçümleri ise Agilent marka bir LCR metre kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında numunenin bulunduğu ortamın sıcaklığı K tip bir termal çift kullanılarak ölçülmüştür. Ortamın sıcaklığı bir sıcaklık kontrol cihazı (Lakeshore) kullanılmak suretiyle kontrol edilmiştir. Ac ölçümler yine aynı sıcaklık aralığında ve 70 Hz ile 2×10^6 Hz. frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm elektriksel ölçümler 3×10^{-3} mbar'lık vakum ortamında ve IEEE-488 iletişim sistemine sahip bilgisayar destekli ölçüm sistemi ile yapılmıştır. Ortam aydınlatmasının TiO_2 'lerin elektriksel özellikler üzerindeki etkisini elimine etmek için tüm ölçümler karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

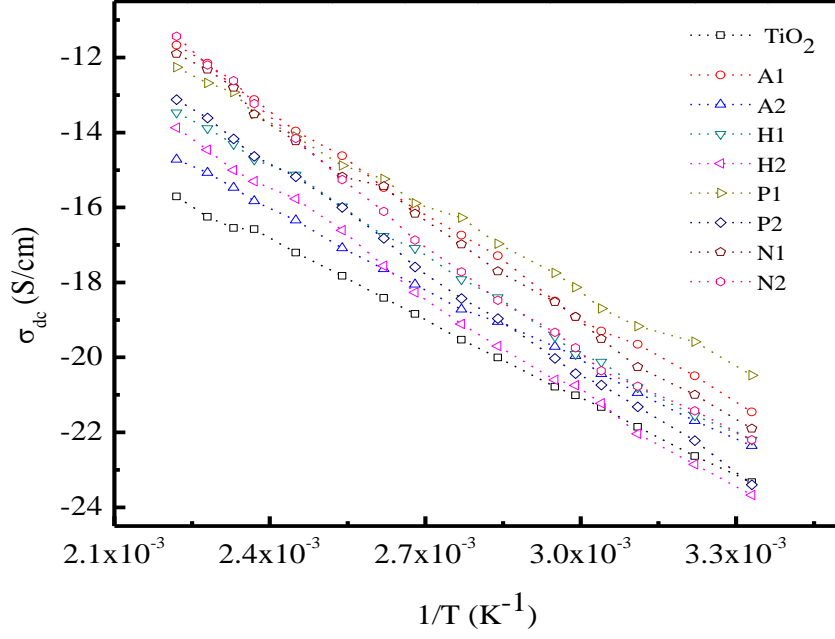
7.3.4.1 Dc İletkenlik Ölçümleri

~ 1.5 mm kalınlığında tabletler halindeki doplanmış ve doplanmamış TiO_2 numunelerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 7.44'de gösterilmiştir. Şekil 7.44'den de görüleceği gibi, gerek doplanmış gerekse doplanmamış TiO_2 numunelerde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile doğrusal olarak arttığı, $\ln \sigma_{d.c} - 1/T$ grafiğinin doğrusal olduğu, gözlemlenmiştir.

Dc iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin incelenmesinde bu malzemelerin incelenen sıcaklık aralığında yarıiletken özellik gösterdiklerini dolayısıyla iletim mekanizmasının

$$\sigma_{d.c} = \sigma_0 \exp(-E_A / kT) \quad (7.1)$$

bağıntısı ile açıklanabileceğini görülmüştür. Burada, $\sigma_{d.c}$ filmlerin doğru akım iletkenliğini, E_A Aktivasyon enerjisini, T sıcaklığı, k Boltzman sabitini göstermektedir. σ_0 ise orantı sabitidir.



Şekil 7.44 Doplanmış ve doplanmamış TiO₂ tabletlerin dc iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi

Şekil-7.44'de verilen dc iletkenlik ölçümlerinden görüleceği gibi dop oranı, TiO₂ tabletlerin dc davranışın sıcaklığa bağlılığını fazlaca etkilemezken sadece, iletkenliğin büyüklüğünde bir değişime neden olmaktadır. İncelenen TiO₂ numunelerinin oda sıcaklığı ve 450 K'deki iletkenlik değerleri ile Denklem (7.1)'kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 7.5'de gösterilmiştir. TiO₂ tabletlerin dc elektriksel özelliklerinin analizinde oda sıcaklığında en büyük iletkenlik değeri P-1'de gözlemlenirken, 450 K'de en büyük iletkenlik değerine sahip olan numunenin N-1 olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 7.5 TiO₂ tabletlerin dc iletkenlik ve Aktivasyon Enerji değerleri

Örnek	$\sigma_{300\text{ K}}$ (S/cm)	$\sigma_{450\text{ K}}$ (S/cm)	E_A (eV)
	7.37×10^{-11}	1.50×10^{-7}	0.58
	4.79×10^{-10}	8.55×10^{-6}	0.77
	1.95×10^{-10}	4.05×10^{-7}	0.61
	2.28×10^{-10}	1.41×10^{-6}	0.70
	5.22×10^{-11}	9.47×10^{-7}	0.75
	1.28×10^{-9}	4.74×10^{-6}	0.66
	6.88×10^{-11}	2.00×10^{-6}	0.81
	3.08×10^{-10}	6.79×10^{-6}	0.79
	2.28×10^{-10}	1.09×10^{-5}	0.73

Üretilen malzemelerin doğru akım (dc) iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesinden elde edilen sonuçların topluca değerlendirilmesinden; doplama yoluyla farklı fiziksel özelliklere sahip TiO₂ nano parçacıkların üretilebileceği sonucuna varılmıştır.

4.3.4.2 Ac İletkenlik Ölçümleri

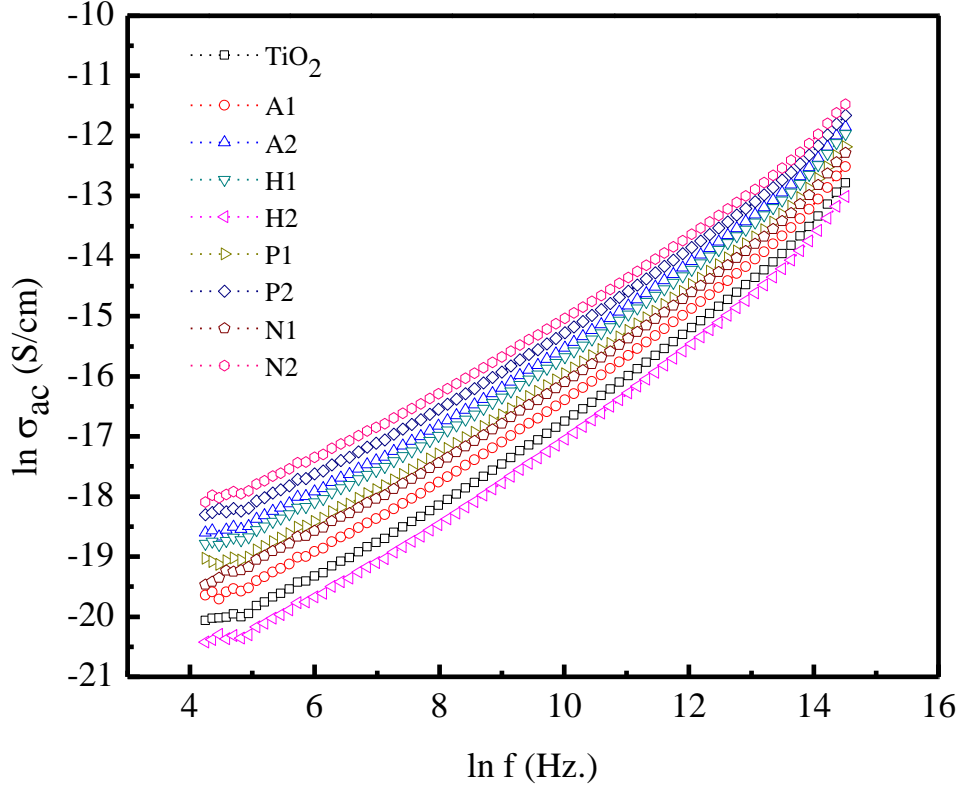
D.c elektriksel karakterizasyonları tamamlanan numunelerin 300 K ile 450 K sıcaklık aralığında a.c. özellikleri ölçülmüştür. A.c ölçümlerde örneklere genliği 100 mV olan ve frekansı 70 Hz. ile 2×10^6 Hz. arasında değişen a.c. bir sinyal uygulanmış ve immitans elemanlarının frekansa bağlılığı ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar şöyledir.

Şekil-7.45'de tüm numunelerin oda sıcaklığındaki ac iletkenliklerinin frekansla değişimi gösterilmiştir. Şekil-7.45'de açıkça görüleceği gibi tabletlerin, ac iletkenlikleri 70 Hz ile 2×10^6 Hz. frekans aralığında artan frekans ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu ölçümlerden hazırlanan numunelerin ac iletkenliklerinin frekansa bağımlılığının

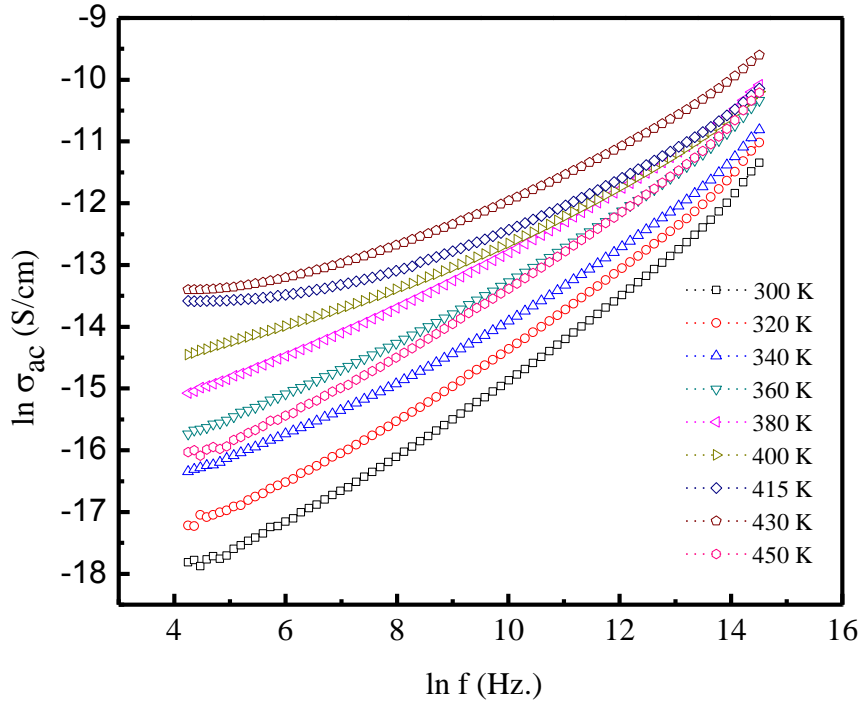
$$\sigma_{a.c} = A\omega^s \quad (7.2)$$

ifadesiyle açıklanabileceği görülmüştür. Burada A bir sabit, ω açısal frekans, s ise malzemedeki iletim mekanizmasının belirlenmesinde belirleyici olan bir parametredir.

Şekil-7.45'deki gibi frekansa bağıllığı açıklamak için geliştirilmiş bir çok teori vardır. Ac iletkenliğin hangi mekanizmaya uygun olarak gerçekleştiğine karar vermek çoğu zaman oldukça zordur. Denklem (7.2)'deki frekansın üssü olan s parametresi iletim mekanizmasının hangi modelle açıklanabileceğinin bir göstergesidir.



Şekil-7.45 TiO₂ tabletlerin oda sıcaklığında ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağıllığı. Özellikle s parametresinin sıcaklıkla değişimi ac yük iletim mekanizmasının belirlenmesinde en önemli parametrelerdendir. Bu nedenle numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ölçülen ac iletkenliklerinden frekansın üssü olan s parametreleri hesaplanmıştır. Şekil-7.46'de bir örnek olarak P-1 numunesinin farklı sıcaklıklarda ölçülen ac iletkenliklerinin frekans ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil-7.46 P1 Numunesinde gösterilen sıcaklıklarda ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağlılığı

Ac iletim mekanizmalarını açıklamakta kullanılan modellerden birisi Kuantum Mekaniksel Tünelleme (KMT) modelidir. KMT modeli s parametresinin sıcaklıktan bağımsız ve yaklaşık olarak 0.8 gibi sabit bir değere sahip olması gerektiğini söylerken diğer bir model olan bağlaşımlı engel hoplama modeli, s parametresinin sıcaklığa bağlı olması gerektiğini ve s 'nin sıcaklığa bağlılığının

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega\tau_0)} \quad (7.3)$$

şeklinde olması gerektiğini söyler[108]. Burada, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, W_{OB} optik band aralığı, ω açısal frekans, τ_0 ise durulma zamanıdır.

Ac iletim mekanizmasının anlaşılması için frekansın üssü olan s parametresinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. s parametresinin değeri $\ln f$ - $\ln \sigma_{ac}$ grafiklerinin eğiminden hesaplanmış ve tüm numuneler için s parametresinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu gözlemlenmiştir. s parametresinin tüm örnekler için artan sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. KMT modeli sıcaklıktan bağımsız ve sabit bir s değeri öngörür,

dolayısıyla bizim sonuçlarımız KMT modeli ile açıklanamaz. s parametresinin sıcaklığa bağlılığı ac iletimin hoplama mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu modelde ac iletkenlik

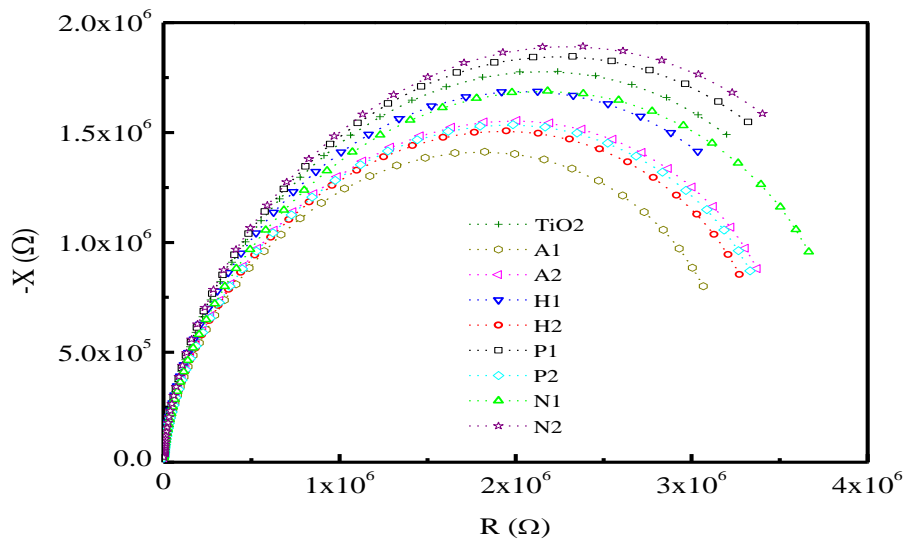
$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 N^2}{12} \omega R_{\omega}^6 \quad (7.4)$$

ile verilir.

Sonuç olarak;

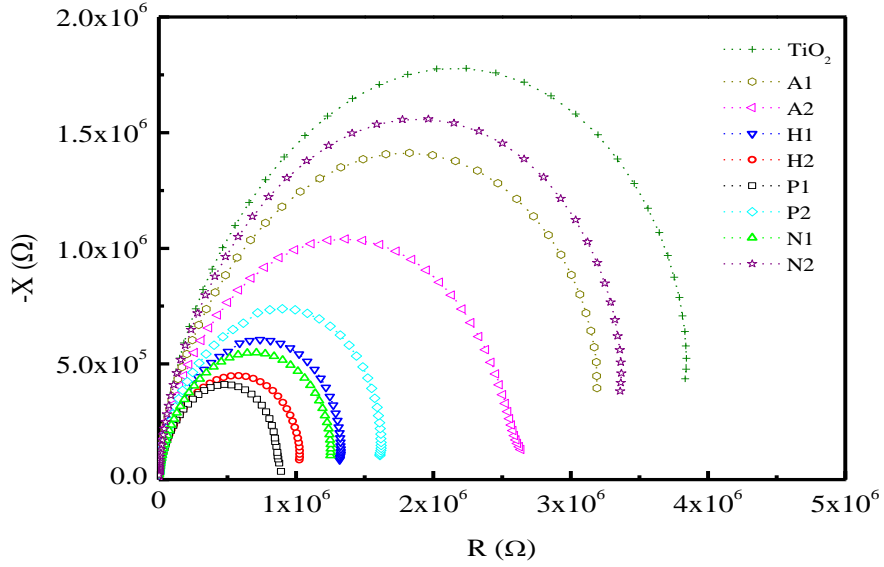
Ac iletkenlik ölçümlerinden elde edilen verilerin analizinden, tüm numuneler için s parametresinin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, tüm malzemeler için ölçüm yapılan sıcaklık ve frekans aralığında ac yük iletim mekanizmasının bağlaşımlı engel hoplama modeline uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Malzemelerin 70 Hz ile 2×10^6 Hz frekans aralığında ve farklı sıcaklıklarda empedans spektrumları ölçülmüştür. Ölçülen empedans spektrumlarının sıcaklığa bağlı olarak büyük değişimler gösterdiği bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda ölçülen empedans spektrumu yarım daireler oluşturma eğilimindeki eğrilerden oluşurken yüksek sıcaklıklarda bu eğrilerin tam bir yarım daireye dönüştüğü görülmüştür. Şekil-7.47’de ölçümleri yapılan tüm malzemelerin oda sıcaklığındaki empedans spektrumları gösterilmiştir.



Şekil-7.47 Tabletlerin Oda sıcaklığında ölçülen empedans spektrumları

Sıcaklığın malzemelerin empedans spektrumları üzerindeki etkisini göstermek amacıyla tüm numunelerin 450 K'de ölçülen empedans spektrumları da Şekil-7.48'de gösterilmiştir. Şekil-7.48'den de açıkça görülebileceği gibi, numunelerin oda sıcaklığında eğriler şeklindeki empedans spektrumları 450K'de yarım dairelere dönüşmüştür.



Şekil-7.48 TiO₂ nanopartiküllerinin 450 K'de ölçülen empedans spektrumları

Şekil-7.48'den açıkça görülmektedir ki yarım dairelerin yarıçapları her bir numune için farklıdır. Yine Şekil-7.48'den anlaşılacağı gibi artan Ag dop oranı ile bazı numunelerde spektrumda gözlemlenen yarım dairelerin yarıçaplarını artarken bazı numunelerde ise azalmaktadır. Empedans spektrumlarında gözlemlenen bu farklılık büyük oranda nedeninin numunelerdeki parçacık boyutunun farklılığından kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen yarım daireler şeklindeki empedans spektrumu, empedansın daha çok kapasitif olduğu anlamına gelir. Bu durumda yapı paralel bağlanmış bir kondansatör ile dirençten oluşan devreye seri olarak bağlanmış bir dirençten oluşan elektriksel bir devre ile temsil edilir. Hazırlanan numunelerin ac elektriksel davranışlarının sıcaklığa bağlılığının topluca değerlendirilmesinde TiO₂ nano parçacıkların empedans parametrelerinin sıcaklıkla değiştiği dolayısıyla, bu numunelerin sıcaklık ölçümleri amacıyla "sıcaklık sensörü" olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, üç kısımdan oluşan bu tezin ilk kısmında farklı kompozisyonlarda anataz yapıdaki nano TiO₂'e gümüş doplanması hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiş, ikinci kısım olan kaplama bölümünde ise seramik boncuklara kıyaslamalar sonucunda belirlenen fotokatalitik aktiviteye sahip en iyi toz belirlenmiş ve kaplanmıştır. Üçüncü bölüm olan uygulama bölümünde ise fotokatalitik uygulama için nano toz kaplanmış seramik boncuklarla indigo boyar maddesinin parçalanması incelenmiştir. Buna ilave olarak nano tozların E.Coli ve S.Aerous üzerinde antibakteriyel, A.Parasiticus üzerinde antifungal etkileri incelenmiştir. İletkenlik özellikleri incelenerek de potansiyel uygulama alanları araştırılmıştır. TiO₂'e gümüş dop edilmesi yarı iletkenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki geçiş enerjisini düşürdüğünden hem TiO₂'in fotokatalitik etkisini artırmakta hem de bakteriostatik etkisi nedeniyle ikincil bir etki sağlamaktadır. Çalışmamızda sonuçlar değerlendirildiğinde genellikle en iyi yüzey alanını P-1 formülasyonlu madde vermiş ve fotokatalitik performansı sergilemiştir. Ancak bakteriyel ve fungal etkiye bakıldığında farklı bir sonuç ortaya çıkmıştır. En iyi bakteriyel etkiyi A-1 formülasyonu gösterirken, Antifungal etkiyi H-1 formülasyonu gerçekleştirmiştir. İletkenlik özellikleri ile tozların sıcaklık sensörü olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Buradan da kullanılan amaca göre farklı kompozisyonda Ag/TiO₂ kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Koyaş, S., (2006). Hafif Antibakteriyel Seramik Filtre Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon
- [2] Sayılkan, F., (2007). NANO-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi, Doktora tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- [3] Hamal, D.B., ve Klabunde, K.J., (2007). "Synthesis, Characterization, and Visible Light Activity of New Nanoparticle Photocatalysts Based on Silver, Carbon, and Sulfur-Doped TiO₂", Journal of Colloid and Interface Science, 311:514–522
- [4] Eskandari, M., Haghghi, N., Ahmadi, V., Haghghi ve F.. Mohammadi, S.H.R, (2011). "Growth and Investigation of Antifungal Properties of ZnO Nanorod arrays on the Glass", Physica B, 406:112–114
- [5] Nagaveni, K., Hegde, M. S., ve Madras, G., (2004). "Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}MxO₂ (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method, J. Phys. Chem. B, 108: 20204-20212
- [6] TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11, (2008). "Uluslararası Rekabet Stratejileri :Nanoteknoloji ve Türkiye" ISBN : 978-9944-405-47-4
- [7] Celep, Ş., (2007). Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, CU Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- [8] Vives, S., Meunier, C., Boubekour N., Kersale, Y., ve Giordan, V., (2007). "Evolution with Temperature of a Single sol-gel TiO₂ Layer on Sapphire (α-Al₂O₃) (0 0 0 1)", Applied Surface Science, 253 7131–7135
- [9] Yazıcı, E., (2009). Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nanopartiküllerin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- [10] Tike, B., (2007). Titanyum Dioksit Süspansiyon ve İnce Filmleri ile Bakteriyel Giderim Yüksek Lisans tezi, CÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas
- [11] Mert, H., (2006). TiO₂'nin Fotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması, Askorbik Asit ile Modifiye Edilen TiO₂'nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degredasyon Reaksiyonunun Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- [12] Fryxell,G., ve Cao,G., (2007). Environmental Applications of Nanomaterials. Imperial College Press,
- [13] Wang,H., Niu ,J., Long,X., ve He,Y., (2008). “Sonophotocatalytic Degradation of Methyl Orange by Nano-sized Ag/TiO₂ Particles in Aqueous Solutions”, Ultrasonics Sonochemistry, 15:386–392
- [14] Tian,C., Li,W., Pan,K., Zhang,Q., Tian,G., Zhou,W., ve Fu, Z., (2010). “One Potsynthesis of Ag Nanoparticle Modified ZnO Microspheresin Ethylene Glycol Medium and Their Enhanced Photocatalytic Performance” Journal of Solid State Chemistry, 183:2720–2725
- [15] İliev, V., ve Tomova, D., (2002) “Photocatalytic Oxidation of Sulfide İon Catalyzed Phthalocyanine Modified Titania”, Catalysis Communications, 3:287–292
- [16] Xie, M., Jing , L. , Zhou, J., Lin, J. ve Fu, H., (2010). “Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂ by One-Pot Two-Phase Separated Hydrolysis-Solvothermal Processes and its High Activity for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B”, Journal of Hazardous Materials, 176:139–145
- [17] Abdullah,A.Z., ve Ling,P.Y., (2010). “Heat Treatment Effects on the Characteristics and Sonocatalytic Performance of TiO₂ in the Degradation of Organic Dyes in Aqueous Solution”, Journal of Hazardous Materials, 173:159–167
- [18] Yamazaki,s., Yoshida,A., ve Ab,H., (2005). “Photocatalytic Degradation of Chloroform in the Gas Phase on the Porous TiO₂ Pellets: Effect of Cl Accumulated on the Catalyst Surface”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 169: 191–196
- [19] Nagaveni ,K., Sivalingam,G.,Hegde,S., ve Madras ,G., (2004).“Solar Photocatalytic Degradation of Dyes: High Activity of Combustion Synthesized Nano TiO₂”, Applied Catalysis B: Environmental, 48:83–93.
- [20] Signerski, R., Jarosz, G., ve Kos’cielsk, B., (2009). “On Photovoltaic Effect in Hybrid Heterojunction Formed from Palladium Phthalocyanine and Titanium Dioxide Layers”, Journal of Non-Crystalline Solids,355 :1405–1407
- [21] Süslü,A., Özdemir,M., Tekmen, Ç., Çelik, E., ve Cöcen,Ü. (2009) “ Gümüş Katkılı TiO₂ Nanofiberlerin Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu”,Anadolu University Journal of Science and Technology, Vol:10-Sayı/No: 1 : 277-284 .
- [22] Kim, H., Lee, S., Han, Y., Ve Park, J., (2005). “Preparation of Dip-Coated TiO₂ Photocatalyst on Ceramic Foam Pellets, Journal of materials science,Letters
- [23] Liqun M., Qinglin, L., Hongxin, D., ve Zhijun, Z.,(2005). “ Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ With High Photoactivity and Large Specific Surface Area by Sol–Gel Method”, Materials Research Bulletin, 40:201–208

- [24] Manera, M.G., Spadavecchia, J., Busoc, D., Fernández, C.J., Mattei, G., Martucci, A., Mulvaney, P., Pérez-Juste, J., Rella, R., Vasanelli, L., ve Mazzoldi, P., (2008). "Optical Gas Sensing of TiO₂ and TiO₂/Au Nanocomposite Thin Films", *Sensors and Actuators B*, 132:107–115
- [25] Ngo, Y.H., Li, D., Simon, G.P., ve Garnier, G., (2011). "Paper Surfaces Functionalized by Nanoparticles", *Advances in Colloid and Interface Science*, 163:23–38.
- [26] Meilert, K.T., Laub, D., ve Kiwi, J., (2005). "Photocatalytic Self-Cleaning of Modified Cotton Textiles by TiO₂ Clusters Attached by Chemical Spacers", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237: 101–108.
- [27] Amin, S.A., Pazouki, M., ve Hosseinnia, A., (2009). "Synthesis of TiO₂-Ag Nanocomposite with Sol-Gel Method and Investigation of its Antibacterial Activity Against E. Coli", *Powder Technology*, 196:241–245
- [28] Jiu, J., Isoda, S., Adachi, M., ve Wang, F., (2007). "Preparation of TiO₂ Nanocrystalline with 3–5 nm and Application for Dye-Sensitized Solar Cell", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189:314–321
- [29] Özyıldız, F., (2006). TiO₂ İnce Filmleri ile Kaplanmış Yüzeylerin Escherichia Coliye Karşı Fotokatalitik Bakterisidal Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- [30] Yıldız, N., (2011). Gümüş Nanopartiküllerinin Liken Özü İle Biyosentezi, Bilimsel Araştırma Projesi, Ankara Üniversitesi, Ankara
- [31] Rinco'n, A.G., ve Pulgarin, C., (2007). "Fe³⁺ and TiO₂ Solar-Light-Assisted Inactivation of E. coli at Field Scale Implications in Solar Disinfection at Low Temperature of Large Quantities of Water" *Catalysis Today*. 122 :128–136
- [32] Chen, F., Yang, X., ve Wu, Q., (2009) "Antifungal Capability of TiO₂ Coated Film on Moist Wood", *Building and Environment*, 44:1088–1093
- [33] Li, Y., Ma, M., Li, W.L. ve M. Zen, (2011). "Preparation of Ag-doped TiO₂ Nanoparticles by a Miniemulsion Method and Their Photoactivity in Visible Light Illuminations", *Materials Chemistry and Physics* 129: 501– 505.
- [34] Zaatara, N., Saadeddina, I., Ali, C., Park, D., Campet, G., ve Hilal, H., (2010). "Sensitized TiO₂ in Phenazopyridine Photo-degradation: Catalyst Efficiency, Stability and Feasibility Assessment", *Journal of Hazardous Materials*, 173 : 318–325
- [35] Chen, C., Wang, Z., Ruan, S., Zou, B., Zhao, M., ve Wu, F., (2008). "Photocatalytic Degradation of C.I. Acid Orange 52 in the Presence of Zn-Doped TiO₂ Prepared by a Stearic Acid Gel Method" *Dyes and Pigments*, 77 :204-209.
- [36] Sivalingam, G., Nagaveni, K., Hegde, M.S., ve Madras, G., (2003). "Photocatalytic Degradation of Various Dyes by Combustion Synthesized Nano Anatase TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 45: 23–38.

- [37] Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Arabindoo, B., ve Murugesan V., (2007) "Alkaline Earth Metal Doped Nanoporous TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Mineralisation of Bisphenol-A", *Catalysis Communications*, 8 :1088–1093
- [38] Zielinskaa, A., Kowalskaa, E., Sobczak J. V., Łacka, I., Gazdac, M., Ohtanie, b., Hupkaa, j., ve Zaleska, A., (2010). "Silver-Doped TiO₂ Prepared by Microemulsion Method: Surface Properties, Bio- and Photoactivity", *Separation and Purification Technology*, 72:309–318
- [39] Shi, Z. M., Yan, L., Jin, L. N., Lu, X. M., ve Zhao, G., (2007). "The Phase Transformation Behaviors of Sn²⁺-Doped Titania Gels" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353:2171–2178
- [40] Altınok, U. B., (2008). *Tekstil Yüzeylerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta*
- [41] Yip, H. Y., Yu, C. M., Chan, S. C., L. Z., ve Wong P. K. (2005). "Photocatalytic Bactericidal Activity of Silver-sensitized Titanium Dioxide on *Micrococcus lylae*", *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.3, No.1
- [42] Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z., Lv, Y., Guo, T., Zhao, Y., ve Zhu, C., (2010). "Synthesis of Ag/ZnO Nanorods Array with Enhanced Photocatalytic Performance", *Journal of Hazardous Materials*, 182:123–129
- [43] Mohamed, M. M., ve Khairou, K. S., (2011). "Preparation and Characterization of Nano-Silver/Mesoporous Titania Photocatalysts for Herbicide Degradation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 142:130–138.
- [44] Xua, M. W., Baob, S. J. ve Zhanga, X. T., (2005). "Enhanced Photocatalytic Activity of Magnetic TiO₂ Photocatalyst by Silver Deposition", *Materials Letters*. 59 : 2194– 2198
- [45] Cheng, X., Xu, Y., Gao, S., Zhao, H., ve Huo, L., (2011). "Ag Nanoparticles Modified TiO₂ Spherical Heterostructures With Enhanced Gas-sensing Performance", *Sensors and Actuators B*, 155:716–721
- [46] Huang, N. M., Lim, H. N., Radiman, S., Khiew, P. S., Chiu, W. S., Hashim, R., ve Chia, C. H., (2010). "Sucrose Ester Micellar-Mediated Synthesis of Ag Nanoparticles and the Antibacterial Properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 353:69–76.
- [47] W. Su, Wei, S. S., ve Hu, S. O, ve Tang, J. X., (2009). "Preparation of TiO₂/Ag Colloids with Ultraviolet Resistance and Antibacterial Property Using Short Chain Polyethylene glycol", *Journal of Hazardous Materials*, 172: 716–720.
- [48] Maneerat, C., ve Hayata Y., (2006). "Antifungal Activity of TiO₂ Photocatalysis Against *Penicillium expansum* in Vitro and in Fruit Tests", *International Journal of Food Microbiology* 107:99 – 103
- [49] He, L., Liu, Y., Mustapha, A., ve Lin, M., (2011). "Antifungal Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*" *Microbiological Research*, 166:207–215

- [50] Xu,M., Bao,S., ve Zhang,X.,T , (2005). “Enhanced Photocatalytic Activity of Magnetic TiO₂ Photocatalyst by Silver Deposition”, *Materials Letters* 59 : 2194– 2198.
- [51] Sharma,D., Rajput J., Kaith ,B.S. Kaur,M., ve Sharma ,S., (2010).“Synthesis of ZnO Nanoparticles and Study of Their Antibacterial and Antifungal Properties”, *Thin Solid Films*, 519: 1224–1229.
- [52] Fabrega J., Samuel N.,Tyler,C.R., Galloway ,T.S., ve Lead ,J.R., (2011). “Silver Nanoparticles: Behaviour and Effects in the Aquatic Environment”, *Environment International*,37 5:17–531
- [53] Photiphitak,C., Rakkwamsuk, P., Muthitamongkol, P., Sae-Kung, C., ve Thanachayanont,C., 2010 “Effect of Silver Nanoparticles Size Prepared by Photoreduction Method on Optical Absorption Spectra of TiO₂/Ag/N719 Dye Composite Films”, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering* 1:1.
- [54] Giri,N., Natarajan,R.N, Gunasekaran,S., ve Shreemathi,S., 2011, “UV –Vis Spectroscopic study of PVP-Nano Silver Complex and Antibacterial Properties of it’s Fibrous Memberanes” *World Journal of Science and Technology*, 17: 49-53.
- [55] Qi,H., Alexson,D., Glembocki,J., ve Prokes,S., (2011). “Synthesis and Oxidation of Silver Nano-particles”, *Electronics Science and Technology Division, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375*
- [56] Baia,L., ve Simon,S., (2007) “UV-VIS and TEM Assessment of Morphological Features of Silver Nanoparticles From Phosphate Glass Matrices”, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy,Formatex*.
- [57] Parvulescu,V., Cojocar, B., Parvulescu ,V., Richards R., Li,Z., Cadigan,C., Granger P., Miquel P., ve Hardacre, C., (2010). “Sol–Gel-Entrapped Nano Silver Catalysts-Correlation Between Active Silver Species and Catalytic Behavior” *Journal of Catalysis*, 272:92–100.
- [58] Sharma,V.K., Yngard,R.A., ve Lin,y., (2009). “Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145:83–96
- [59] Ma,J., Xiong ,Z., Waite ,T., Ng ,W.J., Zhao X.S., (2011). “ Enhanced Inactivation of Bacteria with Silver-Modified Mesoporous TiO₂ Under Weak Ultraviolet Irradiation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 144: 97–104
- [60] Mouxhg,F.U., Qingbiao,L., Daohua,S., Yinghua,L., Ning,H., Xu,D., Huixuan,W., ve Jiale,h., (2006) “Rapid Preparation Process of Silver Nanoparticles by Bioreduction and Their Characterizations”, *Chinese J. Chem. Eng.*, 14:114-1 17
- [61] Janardhanan,R., Karuppaiah,M., Hebalkar,N., ve Rao,T.N., (2009). “Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles”, *Polyhedron*, 28: 2522–2530.
- [62] Wang , W., Zhang ,J., Chen F., He, D., ve Anpo, M.,(2008). “Preparation and Photocatalytic Properties of Fe³⁺-Doped Ag@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles” *Journal of Colloid and Interface Science*, 323:182–186

- [63] Akdemir,A., (2008). Çevresel Nanoteknoloji Ders Notları,Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, No:1378 ,Samsun
- [64] Aysin, B., (2012). Mekanik Bilyalı Öğtmeyle Üretilmiş Gümüş Yüklenmiş Titanyum Oksit Tozlarının Fotokatalitik Etkisi ,Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ FenBilimleri Enstitüsü,Ankara
- [65] Yi,Q.,, Li,L., Yu,W., Zhou,Z., ve Xu,G., (2008). “A Novel Titanium-Supported Ag/Ti Electrode for the Electro-Oxidation of Hydrazine”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 295: 34–38
- [66] Pan,X., Medina-Ramirez,I., Mernaugh,R., ve Liu,J., (2010). “Nanocharacterization and Bactericidal Performance of Silver Modified Titania Photocatalyst”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 77:82–89.
- [67] Kim, K.D., Han , D.H., Lee, J.B ., ve Kim, H.T., (2006). “Formation and Characterization of Ag-Deposited TiO₂ Nanoparticles by Chemical Reduction Method”, Scripta Materialia, 54:143–146
- [68] Suna,L., Li,J., Wang,C., Li,S., Lai,Y., Chen,H., ve Lina,C.,(2009). “Ultrasound Aided Photochemical Synthesis of Ag Loaded TiO₂ Nanotube Arrays to Enhance Photocatalytic Activity”, Journal of Hazardous Materials, 171:1045–1050
- [69] Sahoo, C. , Gupta A.K.,ve Pal,A., (2005). “Photocatalytic Degradation of Methyl Red dye in Aqueous Solutions Under UV Irradiation Using Ag⁺ Doped TiO₂, Desalination, 181: 91-100.
- [70] He,C., Shu ,D., Su,M., Xia,D., Asi,M.A., Lin,L., ve Xiong,Y., (2010). “Photocatalytic Activity of Metal (Pt, Ag, and Cu)-Deposited TiO₂ Photoelectrodes For Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solution”, Desalination, 253 : 88–93.
- [71] Shie,j., Lee,C., Chiou C., Chang,C., Chang,C., ve Chang,C., (2008). “Photodegradation Kinetics of Formaldehyde Using Light Sources of UVA, UVC and UVLED in the Presence of Composed Silver Titanium Oxide Photocatalyst”, Journal of Hazardous Materials, 155: 164–172.
- [72] M. Pratap Reddy, A., Venugopal,A., ve Subrahmanyam, M. , (2007). “Hydroxyapatite-supported Ag–TiO₂ as Escherichia coli disinfection photocatalyst”, Water Research, 41: 379 – 386
- [73] Machida,M., Norimoto,K., ve Kimura,T., (2005).“ Antibacterial Activity of Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitary Ware” , J. Am. Ceram. Soc., 88: 95–100 .
- [74] Ning Ma, Xinfei Fan, Xie Quan*, Yaobin Zhang, Ag–TiO₂/HAP/Al₂O₃ bioceramic composite membrane: Fabrication, characterization and bactericidal activity, Journal of Membrane Science 336 (2009) 109–117.
- [75] Serrano,G., a, Hernández,G., M.Fernández,O., ve Pal,H., (2009). “Effect of Ag Doping on the Crystallization and Phase Transition of TiO₂ Nanoparticles”, Current Applied Physics 9: 1097–1105

- [76] Mai,L., Wang,D., Zhang,S., Xie,Y., Huang C., ve Zhang,Z., (2010). “ Synthesis and Bactericidal Ability of Ag/TiO₂ Composite Films Deposited on Titanium Plate” *Applied Surface Science*, 257: 974–978.
- [77] Gea, L., Xub, M., ve Fang,H., (2006). “Photo-Catalytic Degradation of Methyl Orange and Formaldehyde by Ag/InVO₄–TiO₂ Thin Films Under Visible-Light Irradiation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258:68–76
- [78] Kocia, K., Matějůa K.,Obalováa, S., Krejčíková, Z., Lacný, D.,Čapek, L., Hospodková, A., ve Šolcová, O., (2010). “Effect of Silver Doping on the TiO₂ for Photocatalytic Reduction of CO₂”, *Catalysis B: Environmental*,11018
- [79] Erkan,A.,Bakir,U.,ve Karakaş, G., (2006). “Photocatalytic Microbial Inactivation over Pd Doped SnO₂ and Thin Films”,*Journal of Photobiology A:Chemistry* 184:313-321
- [80] Lee, S. W. , Obregon-Alfaro, S. , ve Rodriguez-Gonzalez V., (2011). “Photocatalytic Coatings of Silver–TiO₂ Nanocomposites on Foamed Waste-glass Prepared by Sonochemical Process”,*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 221 71–76.
- [81] Hudson, W.P., Ana,P.L., Batista,C., Hammer,P., Teodorico, C., (2010). “Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by TiO₂–Cu Thin Films: Theoretical and Experimental Study”, *Journal of Hazardous Materials*, 184:273–280
- [82] Kılınç N., Öztürk S., Arda L., Altındal A., Öztürk Z.Z., (2012). “Structural, Electrical Transport and NO₂ Sensing Properties of Y-Doped ZnO Thin Films”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 536:138-144,
- [83] Özmen.M., (2006). Titanyum Dioksit (TiO₂) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi,Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Konya.
- [84] Gürbüz,M., Solaş,A., Küçük,A., Gökteş,A., ve Doğan,A.,(2007) “Nanoteknoloji ile Çevredostu Fotokatalitik ve Antimikrobiyal Seramik Malzemelerin Üretilmesi” *Afyon Kocatepe üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Özel sayı*:217-221
- [85] Chang,C., Chen,C., Hsu,T., Lin ,C., ve Chan,C., (2008). “Photocatalytic Properties of Porous TiO₂/Ag Thin Films” *Thin Solid Films*,516: 1743–1747 .
- [86] Aktaş, D., (2008). Protein Saflaştırılması için Magnetik Nano Yapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, ADÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,Aydın.
- [87] Bulut,E.,(2007). Gümüş Nanopartiküllerin Polifonellerle Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisan Tezi,SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,Sakarya.
- [88] Üreyen, M.(2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları, *Gemsan Teknik Bülten sayı*:48.

- [89] Gürmen,S., ve Ebin, B., (2008)."Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1", Metalurji Dergisi, No. 150, 08/2008, ISSN: 1300-4824, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası
- [90] Aslan ,A.,(2006). Fotokatalitik Sistemler(TiO₂ Süspansiyon) ile Giardia Instestinalis Giderimi, Yüksek Lisans Tezi,C.Ü Sağlık Bilimleri Enstitüsü,Sivas
- [91] Abamor, Ş., (2010). Gümüş ve Titanyum Dioksit Nanopartiküllerinin Kutanoz Leishmaniasis Etkeni L.Tropica Parazitleri Üzerindeki Anti Leishmanial Etkilerinin İncelenmesi,Yüksek Lisans tezi, YTÜ Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [92] Armani, F., Gougis M , Impey, S., James, C., Lawson, K., Lihmann, L.,Stock, M., ve Dunn, S., (2010). "Nanostructured TiO₂ Morphological and Structural Changes" Materials Letters, 64:140–143
- [93] Jiu, J.,Isoda, S., Adachi, M., ve Wang, F., (2007) "Preparation of TiO₂ Nanocrystalline with 3–5 nm and Application for Dye-Sensitized Solar Cell" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 189:314–321
- [94] Besov, A.S., Krivov, N.A., Vorontsov, A.V., Zaevac, O.B., Kozlov, D.V., Vorozhtsov, A.B., Parmon, V.N., Sakovich, G.V., Komarov, V.F., Smirniotis, P.G. ve Eisenreich, N. (2010). " Air Detoxification with Nanosize TiO₂ Aerosol Tested on Mice", Journal of Hazardous Materials, 173: 40–46
- [95] Chang , Y.Y., Shieh,Y.N., ve Ka, H., (2011). "Optical Properties of TiO₂ Thin Films After Ag ion Implantation", Thin Solid Films ,519:6935–6939
- [96] Zhoua,i., Cheng,Y., ve Yua,J., (2011). " Preparation and Characterization of Visible-light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ Nanocomposite thin Films", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 223: 82– 87
- [97] Cheng ,Q., Li a,C. , Pavlinek ,V., Saha,P., ve Wang,H., (2006). " Surface-Modified Antibacterial TiO₂/Ag⁺ Nanoparticles: Preparation and Properties" Applied Surface Science, 252 :4154–4160
- [98] Tryba,B., Morawski,A.W., Inagaki,M., ve Toyoda,M., (2006)."Effect of the Carbon Coating in Fe–C–TiO₂ Photocatalyst on Phenol Decomposition Under UV Irradiation via Photo-Fenton Process", Chemosphere, 64:1225–1232.
- [99] Tryba, B., (2008). "Immobilization of TiO₂ and Fe–C–TiO₂ Photocatalysts on the Cotton Material for Application in a Fow Photocatalytic Reactor for Decomposition of Phenol in Water" Journal of Hazardous Materials, 151 :623–62760.
- [100] Liu,F., Liu,H., Li ,X., Zhao,H., Zhu,D., Zheng,Y., ve Li,C., (2012). "Nano-TiO₂@Ag/PVC Film with Enhanced Antibacterial Activities and Photocatalytic Properties, Applied Surface Science, 258: 4667–4671.
- [101] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T.,(1998). "Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces", Adv. Mater. 10: 135–138.

- [102] Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (1999), "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass", *Thin Solid Films* 351:260–263.
- [103] Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., (1998), "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces", *Langmuir* 14: 5918–5920.
- [104] Avciata, O., Sahin, F., Erden, İ., ve Avciata, U., (2010). "Hydrothermal Preparation and Characterization of Nanocrystalline TiO₂ Powder and its Photocatalytic Degradation of Alizarin Salt Dye Under UV-Light", *Asian Journal of Chemistry*, 22:4 2953-2958.
- [105] Avciata, O., Şahin, F., Avciata, U., ve Yaman, C., (2008) "Synthesis, Application and Characterization of Nano TiO₂", *Global Roadmap for ceramics-ICC2 Proceedings, Verona*.
- [106] Avciata, O., (2009). Nano Tozların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [107] Can, C., ve Körlü, A., (2011). "Antibakteriyel Tekstil Üretiminde Sıkça Kullanılan Gümüşün Etki Mekanizması ve Toksisitesi", *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5:54-59
- [108] Altındal, A., Abdurrahmanoğlu, Ş., Bulut, M., ve Bekaroğlu, Ö., (2005). "Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium(III) phthalocyanine) (Lu₂Pc₄) thin film", *Synthetic Metals*, 150:181–187.
- [109] Kildeby, N., Andersen, O., Røge E., Larsen, T., Petersen, R., ve Riis, J., (2006). "Silver Nanoparticles", *Aalborg University Faculty of Physics and Nanotechnology, Skjernvej 4C DK-9220, Danimarka*.
- [110] Uzunalan, G., (2011). Yara-yanık iyileşmesine Yönelik Gümüş Nano Partikül Yüklü Gözenekli Kolajen Doku Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [111] Gutmann, F., ve Lyons, L., (1967). *Organic Semiconductors*, John Wiley & Sons Inc.
- [112] Eliot, S.R., (1987). A.C Conduction in Amorphous Chalconide and Pnictide Semiconductors, *Advances in Physics*, 36:135-218
- [113] Saha, S., Wang, J.M., ve Pal, A., (2012). "Nano Silver İmpregnation on Commercial TiO₂ and a Comparative Photocatalytic Account to Degrade Malachite Green" *Separation and Purification Technology*, 89:147–159.
- [114] Altun S., Altındal A., ve Bulut M., (2013). "Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Novel Axialcoumarin-Substituted Titanium(IV) Phthalocyanines", *Polyhedron*, 49: 41-49,
- [115] SERT, S., (1997). Genel Mikrobiyoloji Ders Yayınları, Gıda Mühendisliği Bölümü Yayınları No:195, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Erzurum

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yıldız BENLİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 02.03.1979/ KOCAELİ
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : y.karaer@gmail.com / y.karaer@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Anorganik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lisans	Kimya	Sakarya Üniversitesi	2000

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 -	Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmenliği
2006-2009	Karamürsel Belediyesi	Kimyager

YAYINLARI

Bildiri

1. Avciata, O., Üstündağ, C.B., Benli Y., Avciata, U., "Electrophoretic Deposition of Ag Doped Nano TiO₂ Ceramic Powders on 3D 316L Metallic Filters", AMPT 2011, 14th International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies, (2011)
2. Avciata, O., Benli Y., Avciata, U., "Photocatalytic Degradation of Indigo Dye by Ag Doped Nano TiO₂", Ecers XII, 12th Conference of the European Ceramic Society, (2011).
3. Avciata, O., Benli, Y., Avciata, U., "Antifungal Effect of Ag Doped Photocatalytic Nano TiO₂ on Aspergillus niger Fungi", Ecers XII, 12th Conference of the European Ceramic Society, (2011)
4. Avciata, U., Avciata, O., Benli, Y., "Acid Free Hydrothermal Synthesis of Ag Doped Photocatalytic Nano TiO₂", Ecers XII, 12th Conference of the European Ceramic Society, (2011)

Proje

1. "Nano TiO₂ ve Ag₂O ile Doplama Yapılarak Özelliklerinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje NO: 2012-01-02-DOP06, Araştırmacı, (2012-devam ediyor.)

Ödül

- 1"Kaplayın Mikrop Kapmayın", 1. DOESEF ,Ortaöğretim Kurumları Proje Yarışması, Türkiye İkinciliği, İzmir Üniversitesi, TÜRKİYE ,2012