

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÜMÜŞ – TİTANYUM DİOKSİT (Ag – TiO₂) ANTİMİKROBİYAL
NANO KOMPOZİT TOZLARIN ÜÇ BOYUTLU METALİK
FİLTRELER ÜZERİNE ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME (EKB)
YÖNTEMİ KULLANILARAK KAPLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

CANSU NOBERİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. CENGİZ KAYA**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ – TİTANYUM DİOKSİT (Ag – TiO₂) ANTİMİKROBİYAL
NANO KOMPOZİT TOZLARIN ÜÇ BOYUTLU METALİK
FİLTRELER ÜZERİNE ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME (EKB)
YÖNTEMİ KULLANILARAK KAPLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Cansu NOBERİ tarafından hazırlanan tez çalışması 26.01.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, TÜBİTAK'ın 109R007 nolu COST projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi BAP'ın 2011-07-02-YULAP05 nolu projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim süresince bana destek olup yol gösteren, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen, akademik anlamda kendimi yetiştirmemde önümdeki kapıları aralamama yardımcı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Cengiz KAYA'ya en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim. Özellikle önümü göremediğim zamanlarda ışığıyla önümü aydınlatan ve tezime sağladığı manevi katkılarından dolayı sevgili hocam Doç. Dr. Figen KAYA'ya ve her türlü soru işaretimi gideren, fikirlerini benden esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında, tezimin antimikrobiyal kısmıyla ilgili konularda bilgilerini benden esirgemeyen Biyomühendislik Bölümünden sayın Prof. Dr. Adil ALLAHVERDİYE'ye, Yrd. Doç. Dr. Melahat BAĞIROVA'ya ve tezimin antimikrobiyal kısmımı hayata geçiren deneyleriyle mükemmel sonuçlara ulaşmama yardımcı olan Arş. Gör. Emrah Şefik ABAMOR'a teşekkür ederim. Deneylerime anlam katan karakterizasyon çalışmalarında bana oldukça fazla yardımı dokunan TEM analizlerimi gerçekleştiren Dr. Özgür DUYGULU'ya (TÜBİTAK); SEM görüntülemeleri konusunda Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Hüseyin SEZER'e, Talat ALPAK'a (İTÜ) ve Ali ÇELİK'e (Anadolu Üniversitesi), deneylerim süresince yardımlarını benden esirgemeyen Metalürji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Ali Can ZAMAN'a da ayrıca teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışmama 109R007 nolu kapsamında maddi imkân sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında yanımda olan ve benden asla vazgeçmeyen, en karanlık anlarımda bana ışık olan aileme, özellikle de annem Dr. Şerife Yıldız NOBERİ ve anneannem Cahide KARANLIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü tezimin sonunu görebilmeme yardımcı olan, hayatımda ellerimi tutarak bana güç veren, kişisel ve akademik her alanda yaptıklarına değer katan Kimya Yüksek Mühendisi Volkan AÇIKGÖZ'e yürekten teşekkür ederim.

Ocak, 2012

Cansu NOBERİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	4
FOTOKATALİTİK ETKİNLİK	4
2.1 Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Yapısı	6
2.2 TiO ₂ Nano Parçacıklarının Fotokatalitik Etkisi	8
2.3 Antimikrobiyal Etkinlik	11
2.3.1 Titanyum Dioksit (TiO ₂) Nano Parçacıklarının Antimikrobiyal Özellikleri	12
2.3.2 Gümüş (Ag) Nano Parçacıklarının Antimikrobiyal Özellikleri	13
2.4 Ag-TiO ₂ Fotokatalitik Özellik Gösteren Nano Parçacıkların Antimikrobiyal Etkinliği	14
BÖLÜM 3	16
HİDROTERMAL SENTEZLEME.....	16
3.1 Hidrotermal Teknolojinin Geçmişi	19
3.2 Hidrotermal Yöntem ile Kristal Büyümesi	20
3.3 Hidrotermal Yöntem ile Malzeme İşleme Prosesi	20

3.4	Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Aparatlar.....	21
3.5	Hidrotermal Teknolojide Güncel Yaklaşımlar	22
3.6	Hidrotermal Teknolojide Yeni Konular.....	23
3.7	Nanoteknolojik Uygulamalar için Hidrotermal Teknoloji.....	27
BÖLÜM 4		30
ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME		30
4.1	Tanım Olarak Elektrokinetik Biriktirme.....	30
4.2	Elektrokinetik Biriktirme İşleminin Yaygın Olarak Kullanılmasının Nedenleri.....	33
4.3	Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler.....	33
4.3.1	Süspansiyona Bağlı Parametreler34	
4.3.1.1	Parçacık Boyutu	34
4.3.1.2	Sıvının Dielektrik (Elektrikal Yalıtkanlık) Sabiti.....	34
4.3.1.3	Süspansiyonun İletkenliği	35
4.3.1.4	Süspansiyonun Viskozitesi	36
4.3.1.5	Zeta Potansiyeli	36
4.3.1.6	Süspansiyonun Kararlılığı.....	37
4.3.2	Prosesle Bağlı Parametreler (İşlem Parametreleri)38	
4.3.2.1	Birikme Süresinin Etkisi	38
4.3.2.2	Uygulama Voltajı	38
4.3.2.3	Süspansiyondaki Katı Konsantrasyonu.....	39
4.3.2.4	Altlık Elektrot Malzemesinin İletkenliği	39
4.4	Elektrokinetik Biriktirmenin Modellenmesi	41
4.5	Elektrokinetik Biriktirmede Kullanılan Süspansiyonun Özellikleri.....	43
4.5.1	Elektrikal Çift Tabaka ve Elektrokinetik Hareketlilik	43
4.5.2	DLVO Teorisi ve Süspansiyonun Kararlılığı.....	45
4.5.2.1	DLVO Teorisi	45
4.5.2.2	Süspansiyonun Kararlılığı.....	48
4.5.2.2.1	Elektrostatik Kararlılık.....	49
4.5.2.2.2	Polimerik Kararlılık	50
4.5.3	Birikimlerin Kurutulması.....	51
4.5.4	Elektrokinetik Biriktirmenin (EKB) Uygulamaları	51
BÖLÜM 5		53
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		53
5.1	Hidrotermal Yöntem ile Antimikrobiyal Nanotozların Sentezlenmesi	53
5.1.1	Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Cihazlar.....	53
5.1.2	Hidrotermal Yöntem ile Saf TiO ₂ Nano Tozunun Sentezlenmesi	54
5.1.3	Hidrotermal Yöntem ile Farklı Oranlarda Ag Nano Parçacıkları İçeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozunun Sentezlenmesi	57
5.1.4	Hidrotermal Yöntem ile Sentezlemede Sıcaklık Optimizasyonu.....	62
5.2	Saf TiO ₂ Nano Tozu ile %5 - %10 ve %15 Oranlarında Ag İçeren Antimikrobiyal Ag-TiO ₂ Nano Tozlarının Karakterizasyonu	64
5.2.1	SEM – EDS – Haritalama Analizleri	65
5.2.2	TEM Analizleri.....	76
5.2.3	DTA Analizleri.....	81
5.2.4	XRD Analizleri.....	84

5.2.5 Toz Boyut Analizi.....	85
5.2.6 Antimikrobiyal Etkinlik Testleri ve Test Sonuçları.....	87
5.2.6.1 Seri Dilüsyon Testi.....	87
5.2.6.2 MTT Testi	88
5.2.6.3 Saf TiO ₂ Nano Parçacıklarının <i>S.Aureus</i> Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi	89
5.2.6.4 Ağırlıkça %5 Oranında Ag İçeren Ag-TiO ₂ Nano Parçacıklarının <i>S.Aureus</i> Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi.....	91
5.2.6.5 Ağırlıkça %10 Oranında Ag İçeren Ag-TiO ₂ Nano Parçacıklarının <i>S.Aureus</i> Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi.....	93
5.2.6.6 Ağırlıkça %15 Oranında Ag İçeren Ag-TiO ₂ Nano Parçacıklarının <i>S.Aureus</i> Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi.....	94
5.2.6.7 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozlarının <i>L.tropica Promastigotes</i> Üzerindeki Antileshmania Etkisi	96
5.2.6.8 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozlarının <i>L.İnfantum Promastigotes</i> Üzerindeki Antileshmania Etkisi	97
5.2.6.9 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozlarının UV Işını Altında <i>S.Aureus</i> Bakterileri Üzerindeki Etkisi	98
5.3 Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi (EKB) İle 3-D Metalik Filtrelerin Kaplanması	99
5.3.1 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ Nanotozlarının Paslanmaz Çelik Düz Yüzey Üzerine Kaplanması ve Optimizasyonu	100
5.3.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Sentezlenen Nano Tozların Elektrokinetik Biriktirme (EKB) Yöntemi Kullanılarak 3-D Nikel Filtreler Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu.....	106
5.3.2.1 Saf TiO ₂ Nano Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu	107
5.3.2.2 %5 Oranında Ag İçeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu.....	109
5.3.2.3 %10 Oranında Ag İçeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu.....	111
5.3.2.4 %15 Oranında Ag İçeren Ag-TiO ₂ Nano Kompozit Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu.....	112
5.3.3 Kaplamaların Sinterlenmesi İşlemi.....	114
5.3.4 Kaplamaların Antimikrobiyal Test Sonuçları.....	116
5.3.4.1 Disk – Difüzyon Testi	116
5.3.4.2 Kaplamaların Antibakteriyal Etkinlik Test Sonuçları.....	117
BÖLÜM 6.....	120
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	120
6.1 Genel Sonuçlar.....	120
6.2 Öneriler	122
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	129

SİMGE LİSTESİ

ml	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Derece Santigrat
µm	Mikrometre
ζ	Zeta potansiyelini
ε	Dielektrik Sabiti
η	Vizkozite

KISALTMA LİSTESİ

EKB	Elektrokinetik Biriktirme
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
EDS	Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X Işınları Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait bant enerji seviyeleri.....	5
Şekil 2. 2 Brookit(a), anataz(b) ve rutil(c) fazında TiO ₂ kristallerinin yapıları	7
Şekil 2. 3 TiO ₂ 'ye ait rutil ve anataz fazlarında atomlar arası bağların uzunlukları ve bağ açıları	7
Şekil 2. 4 Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması (A; indirgenebilir ve B; oksitlenebilir maddeler)	9
Şekil 2. 5 TiO ₂ nano parçacıklarının UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması	10
Şekil 2. 6 Nano parçacıkların kullanıldığı antimikrobiyal aktivitelerin çeşitli mekanizmaları.....	12
Şekil 3. 1 Geleneksel yöntem ile hidrotermal yöntem ile elde edilen partikül boyutlarındaki farklılık	14
Şekil 3. 2 Ticari olarak elde edilebilen hidrotermal sentezleme otoklavları.....	22
Şekil 3. 3 Biyolojik proseslerde ve yapay proseslerde enerjinin performans ve ürün çeşitliliğine göre karşılaştırılması	25
Şekil 3. 4 İleri düzey malzeme proseslerinde tek aşmaya ile çok aşamanın kıyaslandığı diyagram	26
Şekil 4. 1 Elektrokinetik biriktirme prosesinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 4. 2 Çift tabakanın ve çift tabaka boyunca potansiyel düşüşünün şematik gösterimi a) yüzey yükü, b) stern tabakası, c) karşıt iyonların diffüze tabakaları.....	44
Şekil 4. 3 Toplam potansiyel enerjinin parçacıklar arası mesafeye göre değişimini gösteren eğri; iki parçacığın 4 farklı çeşit etkileşimini izah etmektedir. A= Parçacıkların rastgele dağılımı; B= Yüksek enerji bariyeri sayesinde birincil topaklaşmanın olmadığı durum; C,D = Zayıf ikincil minimum topaklaşma; E= Birincil minimumda hızlı topaklaşma.....	47
Şekil 4. 4 Sterik ve elektrosterik kararlılıkların şematik gösterimleri	49
Şekil 4. 5 a) sterik kararlılık, b) deplezyon kararlılığı.....	50
Şekil 5. 1 Nano tozların sentezlenmesinde kullanılan yüksek basınçlı otoklavın a) şematik ve b) gerçek gösterimleri. Şematik gösterimde numaralar sırası ile (1)PTFE bilezik, (2)örnek alımı ve gaz besleme vanaları, (3)karıştırıcı, (4)termokupol, (5)basınç göstergesi, (6)PTFE reaksiyon haznesi ve (7)koruyucu paslanmaz çelik kabı işaret etmektedir	54
Şekil 5. 2 Saf TiO ₂ nano tozunun üretim akım şeması	55
Şekil 5. 3 Santrifüj cihazı(a), kurutmanın gerçekleştirildiği etüv(b) ve kalsinasyon fırını(c)	56
Şekil 5. 4 Saf TiO ₂ a) süspansiyonun hidrotermal sentez işlemi sonrasında otoklavdan	

	alınan ve b) kalsinasyon işleminden sonrası görüntüsü	56
Şekil 5. 5	24 saatlik manyetik karıştırma sonucu elde edilen şeffaf TiO_2 solü (a) ve hidrotermal sentezleme sonucunda otoklavdan alınan, %5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 süspansiyonu (b)	58
Şekil 5. 6	oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano tozunun; kalsinasyon işlemi öncesindeki (a) ve 500°C’de kalsinasyon işleminden sonraki (b) görüntüsü	58
Şekil 5. 7	Ag- TiO_2 Nano kompozit toz üretimi akım şeması	60
Şekil 5. 8	%10 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 a) süspansiyonun hidrotermal sentez işlemi sonrasında otoklavdan alınan ve b) kalsinasyon işleminden sonrası görüntüsü	61
Şekil 5. 9	%15 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 a) süspansiyonun hidrotermal sentez işlemi sonrasında otoklavdan alınan ve b) kalsinasyon işleminden sonrası görüntüsü	61
Şekil 5. 10	%10Ag içeren ve 160°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme tabii tutulan Ag- TiO_2 nano tozlarının a) TEM ve b) HR-TEM analiz görüntüleri.....	62
Şekil 5. 11	%10Ag içeren ve 180°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme tabii tutulan Ag- TiO_2 nano tozlarının a) TEM ve b) HR-TEM analiz görüntüleri.....	63
Şekil 5. 12	%10Ag içeren ve 200°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme tabii tutulan Ag- TiO_2 nano tozlarının a) TEM ve b) HR-TEM analiz görüntüleri.....	64
Şekil 5. 13	Saf TiO_2 nano tozuna ait SEM görüntüleri.	66
Şekil 5. 14	%5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait ikincil elektronlar yardımıyla alınan (a,b) ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan (c,d) SEM analiz görüntüleri.....	67
Şekil 5. 15	%10 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait ikincil elektronlar yardımıyla alınan (a,b) ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan (c,d) SEM analiz görüntüleri.....	68
Şekil 5. 16	%15 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait ikincil elektronlar yardımıyla alınan (a,b) ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan (c,d) SEM analiz görüntüleri.....	69
Şekil 5. 17	Saf TiO_2 (a), %5 (b), %10 (c) ve %15 (d) oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozlarının EDS analizleri.....	72
Şekil 5. 18	Saf TiO_2 nano tozuna(a) vesırasıyla %5 (b), %10 (c) ve %15 (d) oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait SEM’de alınan mikro yapı görüntüsü ve Ti,Ag, O dağılımını gösteren elementel haritalar	75
Şekil 5. 19	Saf TiO_2 nano tozuna ait TEM analiz görüntüleri.	76
Şekil 5. 20	%5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait TEM analiz görüntüleri.....	77
Şekil 5. 21	%10 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait TEM analiz görüntüleri 78	
Şekil 5. 22	%15 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait TEM analiz görüntüleri.....	79
Şekil 5. 23	Saf TiO_2 nano tozuna ait (a), %5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano tozuna ait (b), %10 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano tozuna ait(c) ve %15 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano tozuna ait DTA eğrıleri.....	83
Şekil 5. 24	Saf TiO_2 nano tozuna ait(a), ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait(b), ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano	

kompozit tozuna ait(c) ve ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozuna ait(d) XRD analiz eğrileri	85
Şekil 5. 25 Parçacık boyutlarının ölçümü için hazırlanan solüsyonlar	86
Şekil 5. 26 Zeta-sizer analizi sonucu elde edilen toz boyut değerleri	86
Şekil 5. 27 Seri dilüsyon testinin temel prensibi	88
Şekil 5. 28 MTT testinin sonucunda renk değişimi gözlenen hücreler	89
Şekil 5. 29 Saf TiO ₂ nano parçacıklarının karanlıkta <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi	90
Şekil 5. 30 Saf TiO ₂ nano parçacıklarının UV ışık altında <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi	91
Şekil 5. 31 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano parçacıklarının karanlıkta <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi	92
Şekil 5. 32 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi.	92
Şekil 5. 33 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano parçacıklarının karanlıkta <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi	93
Şekil 5. 34 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi	94
Şekil 5. 35 Ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano parçacıklarının karanlıkta <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi.	95
Şekil 5. 36 Ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerindeki etkisi	95
Şekil 5. 37 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozlarının <i>Lesmania Tropica Promastigotes</i> türü parazitler üzerindeki antimikrobiyal etkinlik test sonucu.	96
Şekil 5. 38 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozlarının <i>Lesmania Infantum Promastigotes</i> türü parazitler üzerinde karanlıktaki antimikrobiyal etkinlik test sonucu	97
Şekil 5. 39 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozlarının <i>Lesmania Infantum Promastigotes</i> türü parazitler üzerinde görünür ışık altındaki antimikrobiyal etkinlik test sonucu	98
Şekil 5. 40 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag – TiO ₂ nano parçacıklarının UV ışık altında <i>S.Aureus</i> bakterileri üzerine sayısal olarak etkisi	99
Şekil 5. 41 Elektrokinetik biriktirmede kullanılan kaplama ünitesi	100
Şekil 5. 42 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan Ag-TiO ₂ nano tozundan elde edilmiş kolloidal süspansiyon (a) ve EKB yöntemi ile kaplanan (b) 30V&2dak., (c) 30V&5dak. ve (d) 30V&10dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri	103
Şekil 5. 43 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan Ag-TiO ₂ nano tozundan elde edilmiş kolloidal süspansiyon (a) ve EKB yöntemi ile kaplanan (b) 40V&2dak., (c) 40V&5dak. ve (d) 40V&10dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri	103
Şekil 5. 44 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan Ag-TiO ₂ nano tozundan elde edilmiş kolloidal süspansiyon (a) ve EKB yöntemi ile kaplanan (b) 60V&2dak. ve (c) 40V&5dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri	104
Şekil 5. 45 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi ile kaplanan (a) 30V&2dak., (b) 30V&5dak., (c) 40V&2dak. ve (d) 40V&5dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri	105

Şekil 5. 46 Nano parçacıklardan hazırlanan kararlı koloidal süspansiyonlar	107
Şekil 5. 47 Saf TiO ₂ nano tozundan elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b).	108
Şekil 5. 48 Saf TiO ₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri	109
Şekil 5. 49 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozundan elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b).	110
Şekil 5. 50 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri.....	110
Şekil 5. 51 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozundan elde edilmiş koloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b).	111
Şekil 5. 52 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri	112
Şekil 5. 53 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozundan elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b)	113
Şekil 5. 54 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri	114
Şekil 5. 55 Sinterme işleminin gerçekleştirildiği tüp fırın.	115
Şekil 5. 56 Kaplanmış filtrelerin sinterleme öncesi görüntüleri	115
Şekil 5. 57 Kaplanmış filtrelerin sinterleme sonrası görüntüleri	116
Şekil 5. 58 Disk difüzyon testi sonucunda elde edilen örnek bir test sonucu görüntüsü	117
Şekil 5. 59 %10 oranında Ag içeren Ag – TiO ₂ nano partikülleri ile kaplanmış filtrenin (a) karanlıkta, (b) UV ışık altında anti-bakteriyal etkisinin görüntüleri....	118
Şekil 5. 60 Kaplamaların antibakteriyal etkinlik testi	119

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4. 1	Elektrobiriktirme karakterizasyon teknikleri 31
Çizelge 4. 2	Çözücülerin fiziksel özellikleri 35
Çizelge 5. 1	Saf TiO ₂ ve Ag-TiO ₂ nano kompozit tozların bünyelerinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri..... 73
Çizelge 5. 2	Saf TiO ₂ nano tozuna ve sırasıyla %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozlarına ait boyut analiz çizelgesi 81
Çizelge 5. 3	Toz boyut ölçüm analiz sonuçları 87
Çizelge 5. 4	%10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nanotozlarından elde edilen koloidal süspansiyonlar ile farklı parametreler altında gerçekleştirilen kaplamalar.....101

ÖZET

GÜMÜŞ – TİTANYUM DİOKSİT (Ag – TiO₂) ANTİMİKROBİYEL NANO KOMPOZİT TOZLARIN ÜÇ BOYUTLU METALİK FİLTRELER ÜZERİNE ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME (EKB) YÖNTEMİ KULLANILARAK KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Cansu NOBERİ

Malzeme Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Günümüzde virus ve bakteriler insan sağlığını büyük ölçüde tehdit etmekte, gün geçtikçe yeni türler ortaya çıkmakta ve dirençleri artmaktadır. Hızla ilerleyen teknoloji, virüs ve bakterilerin sebep olduğu hastalıklarla başa çıkmanın yeni yollarını bulmayı hedeflemektedir. Bu konuda gelişen yöntemlerden birisi de antimikrobiyal malzemelerin kullanılmasıdır.

Son yıllarda tıp alanında nanoteknolojiye olan ilgi giderek artmaktadır. Nano parçacıkların sahip oldukları eşsiz özelliklere ve geniş yüzey alanlarına bağlı olarak antimikrobiyal etki gösterdikleri belirlenmiştir. Özellikle bakır, çinko, titanyum, magnezyum, altın ve gümüş gibi birçok farklı nano malzemenin güçlü antimikrobiyal özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Bu malzemeler arasında ise gümüş antimikrobiyal kullanım anlamında en geniş alana sahip olan malzemedir. Diğer bir taraftan titanyum dioksitin (TiO₂) de antimikrobiyal etkinliğinin olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda TiO₂ fotokatalitik özellik de sergilemektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise nano TiO₂'nin, gümüş nano parçacıkları ile modifiye edilerek bakterileri yok edici özelliklerinin geliştirilmesine yöneliktir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, öncelikle farklı Ag oranlarında Ag-TiO₂ nano kompozit tozları hidrotermal yöntem kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınç altında

sentezlenmiş ve sahip olduğu özellikler yine aynı koşullar altında sentezlenen saf TiO₂ nano tozuyla kıyaslanmıştır. Bir sonraki aşama olarak sentezlenen tozlardan kararlı kolloidal çözeltiler hazırlanmış ve elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi yardımıyla 3-D metalik filtreler üzerine kaplanmıştır ve SEM analizi yardımıyla karakterize edilmiştir. Son olarak ise hem sentezlenen tozların hem de kaplanmış filtrelerin antimikrobiyal etkinlikleri farklı testler yardımıyla incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Nano-Tozlar, Ag-TiO₂, Koloidal Çözeltiler, Hidrotermal, Elektrokinetik Biriktirme, 3-D Metalik Filtre, Anti-Mikrobiyel Kaplama

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER – TITANIUM DIOXIDE (Ag – TiO₂) NANO-SIZED ANTI- MICROBIAL COATINGS ON 3-D METALLIC FILTER USING ELECTROPHORETIC DEPOSITION

Cansu NOBERİ

Department of Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Recently viruses and bacteria are threatening mankind. Almost every single day a new type of them is being reproduced and besides that, their resistance to antibiotics is getting even stronger. Evolving technology is planning to find the newest way to fight with the illnesses that viruses and bacteria cause. For this point of view, antimicrobial materials are gleaming for the usage.

Over the past decades significant attention to nanotechnology in medicine was given due to unique properties and the large surface area of nano particles. Especially copper, zinc, titanium, magnesium, gold and silver and their oxides are the materials that show strong antimicrobial effect. Among all those materials silver has a wide usage as an antimicrobial agent. On the other hand titanium is also sparkling in this area. Titanium not only has antimicrobial effect, but also it can be used as a photocatalyst. The latest researches show that Ag doped TiO₂ in nano scale has the effect of killing virus and bacteria.

In this master thesis, first of all nano scale Ag-TiO₂ nano composite powder with various Ag contents were synthesized with the help of hydrothermal synthesis under high temperature and high pressure. After that they were compared with the pure TiO₂ nano powder which was synthesized under the same conditions using SEM and TEM

analysis. Stable colloidal suspensions were prepared using those nano powders and 3-D metallic filters were coated using electrophoretic deposition method under definite time and voltage. Finally the antimicrobial efficiency both nano powders and coated filters were investigated with different tests.

Keywords: Nano-Powders, Ag-TiO₂, Colloidal Dispersions, Hydrothermal, Electrophoretic Deposition, 3-D Metallic Filter, Anti-Microbial Coatings

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Patojenik bakterilerin sebep olduğu enfeksiyonel hastalıkların ve antibiyotik dirençliliğin hızla artması, yeni antimikrobiyal ajanların geliştirilmesine yönelik çalışmaların giderek hız kazanmasına neden olmaktadır. Tıp alanında yapılan çalışmaların yanı sıra bu amaç doğrultusunda yapılan mühendislik uygulamalarında da artış gözlemlenmektedir. Günümüzde bu konuda öne çıkan senaryo ise, nano ölçekli malzemelerin yeni nesil antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılmalarıdır. Nano ölçekli malzemelerin hali hazırda farklı alanlardaki kullanımları gün geçtikçe artmaktadır. Yüzey-hacim oranının yüksek olması ve eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması, bu malzemelerin önemini arttıran özelliklerin başında gelmektedir [1,2].

Metal nano parçacıklarının, ana malzeme özelliklerinden farklı olarak gösterdikleri optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile son yıllarda dikkat çekerek bilgi depolama, fotonik ve antimikrobiyal uygulamalarda oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar [1]. Bakır, çinko, titanyum, magnezyum, altın ve gümüş gibi birçok farklı nano malzemenin güçlü antimikrobiyal özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir [3]. Fakat bu malzemeler arasından gümüş nano parçacıklarının; bakteri, virüs ve diğer ökaryotik mikroorganizmalara karşı daha etkin bir antimikrobiyal etkisinin olduğu kanıtlanmıştır. Bunun yanı sıra, gümüşün diğer metallere kıyasla yüksek ısıl kararlılık ve düşük uçuculuk özellikleri ile insan hücrelerine daha az zarar verdiği de ispatlanmıştır [1].

Diğer bir taraftan titanyum dioksitin (TiO_2) de antimikrobiyal etkinliğinin olduğu bilinmektedir. Titanyum dioksit, mikroorganizmaları öldürme özelliğine sahiptir, dolayısıyla biyosid (sterilize edici malzeme) olarak kullanımı yaygındır [4]. Aynı

zamanda TiO_2 fotokatalitik özellik de sergilemektedir. Nano boyutta titanyum dioksitin fotokatalitik özelliği UV ışınları kullanılarak aktive edilmektedir. Bu şekilde nano titanyum dioksit toksik ve zarar verici kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar özellikle, nano TiO_2 'nin, gümüş nano parçacıkları ile modifiye edilerek bakterileri yok edici özelliklerinin geliştirilmesine yönelmektedir. Bu çalışmalar neticesinde, gümüş nano parçacıkları ile modifiye edilmiş nano TiO_2 'nin "Escherichia Coli" ve "Staphylococcus Aureus" bakterilerine karşı etkin bir antimikrobiyal özellik sergilediği belirtilmiştir. Gümüş takviye edilen titanyum dioksit nano parçacıklarının hem fotokatalitik, hem de antimikrobiyal özellik göstermeleri beklenmektedir [4,5].

Son yıllarda çevre güvenliği ve enerji giderlerini azaltma bilincinin gelişmesiyle birlikte, çevre kirliliğine sebep olmayan malzemelerin geliştirilmesinde önem kazanmıştır. Bu malzemeler sadece insan hayatıyla uyumlu olmayıp, diğer tüm yaşam formlarıyla da uyumlu olmaktadır. Aynı zamanda üretim, fabrikasyon, tekrar kullanım, geri dönüşüm uygulamalarının da çevre dostu olması gerekmektedir. Bu hususta hidrotermal teknikler modern bilim ve teknolojiye çok önemli bir yer tutmaktadır. Hidrotermal teknikler malzeme üretimi, kristallerin büyümesi ve ısı işlem gibi birçok kimyasal işlemde yaygın bir şekilde kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle soy metal nano parçacıkların eldesinde hidrotermal sentezleme ön plana çıkmaya başlamaktadır [6].

Elektrokinetik biriktirme (EKB), biyo malzemelerin ki özellikle biyoaktif kaplamaların ve biyomedikal alanda kullanılan nano yapıların kaplanması gün geçtikçe önem kazanan bir teknik olarak ilgi görmektedir. EKB'nin bilinen en büyük avantajı, oldukça geniş bir yelpazede, dağılımı güzel bir şekilde sağlanmış ve biyomalzemelerden elde edilmiş süspansiyonlar yardımıyla, mikro ve nano yapıların tek kristal olarak ve/ya karmaşık kombinasyonlarda eldesidir [7].

1.2 Tezin Amacı

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı, öncelikli olarak Ag katkılı TiO_2 nano kompozit tozunu hidrotermal sentezleme yolu ile elde etmektir. Çeşitli optimizasyon çalışmalarından geçirilerek elde edilen toz yardımıyla bir sonraki aşama olarak, kolloidal süspansiyonların oluşturulması ve elektrokinetik biriktirme yöntemi ile 3-D metalik filtreler üzerine kaplanması amaçlanmıştır. Son olarak ise, sentezlenen nano

tozlar ve bu tozlardan elde edilen kaplamalar SEM ve TEM analizlerinin de içinde bulunduğu çeşitli karakterizasyon yöntemleri yardımıyla analiz edilmeleri ve çeşitli yöntemlerle antimikrobiyal etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Ag katkılı TiO₂ nano kompozit tozu hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Farklı Ag oranları içeren tozlar sentezlenmiş ve boyut, morfoloji ve antimikrobiyal etkinlik bakımından karşılaştırılmaları yapılmıştır. Farklı Ag oranlarındaki nano tozlar, kendi aralarında karşılaştırılmışlar ve aynı zamanda aynı şartlar altında sentezi gerçekleştirilmiş saf TiO₂ nano parçacıkları ile de boyut ve morfoloji açısından karşılaştırılmışlardır. Böylelikle Ag'nin TiO₂ nano parçacıkları üzerine etkisi açık bir şekilde görülmüştür. Boyut ve morfoloji analizlerinde özellikle SEM ve TEM görüntüleri yardımcı olmuştur. Faz analizleri için XRD yönteminden yararlanılmıştır. Bu şekilde farklı oranlarda sentezlenen tozlardan aynı şartlar altında kararlı kolloidal süspansiyonlar hazırlanmış ve optimize edilmiş elektrokinetik biriktirme yöntemi ile 3-D metalik filtreler üzerine kaplanmışlardır. Amaçlandığı üzere filtreler üzerinden de karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen kaplamanın özellikleri belirlenmiştir. En son olarak ise, hem tozların hem de EKB yöntemi sonucu elde edilen kaplanmış filtrelerin antimikrobiyal etkinlik testleri gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

FOTOKATALİTİK ETKİNLİK

Doğal (güneş) veya yapay bir kaynaktan elde edilen UV ışınları yardımıyla uyarılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken fotokatalitik malzemeler ile kirleticilerin bulundukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbon dioksit, mineral tuzlar vb.) dönüşmesine fotokatalitik etkinlik denilmektedir.

Fotokatalitik malzemeler (fotokatalizörler), ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/ya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilmektedirler. İdeal bir fotokatalitik malzemenin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir [8]:

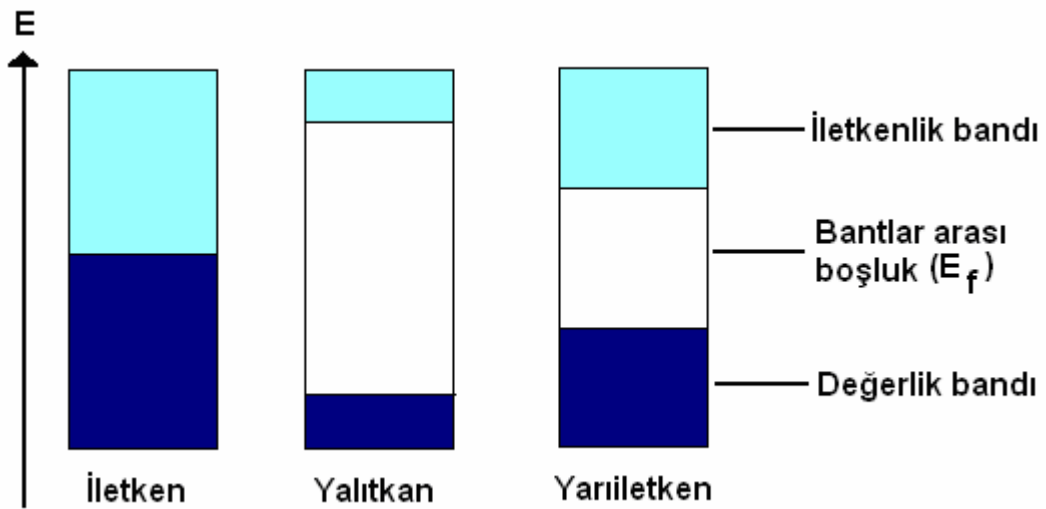
- Kimyasallardan, dış etkenlerden etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya görünür ışığa yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (bu özellikle ekonomik bakımdan önemli bir etmendir),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Yukarıdaki özelliklerden bir dahi sağlanamadığında ideal bir fotokatalitik malzemenin bahsetmek oldukça zordur.

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılmaktadır. Homojen fotokataliz sistemlerde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen sistemlerde fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde

gerçekleşmektedir [8]. Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin ve kötü koku yayan maddelerin katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca hizmet eden 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 olabilmektedirler.

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilmektedirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlamaktadır [9]. Malzemeler bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğu ile sınıflandırılmaktadırlar. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı bulunmaktadır. Yarı iletkenlerde ise bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşebilmektedir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise, bu tür maddelere fotokatalitik madde (fotokatalizör) adı verilmektedir. İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait bant diagramları Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait bant enerji seviyeleri[10].

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise elektronlar uyarılınca kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanabilmektedir. Şekil 2.1’de gösterilen E_f bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve yoğunluğuna göre değişim göstermektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır.

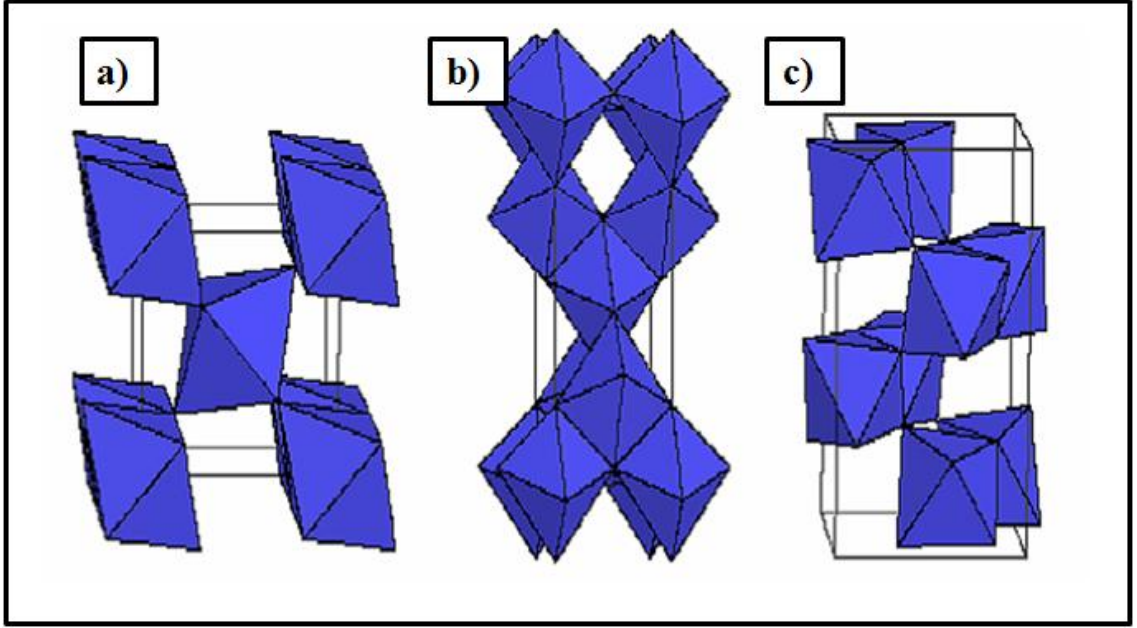
Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidlerin kullanılmaktadır. TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS ve SnO_2 bunlara örnek teşkil etmektedir. Fotokatalitik proseslerin kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun aktif yarı iletkenin TiO_2 olduğu belirlenmiştir [11].

2.1 Titanyum Dioksitin (TiO_2) Yapısı

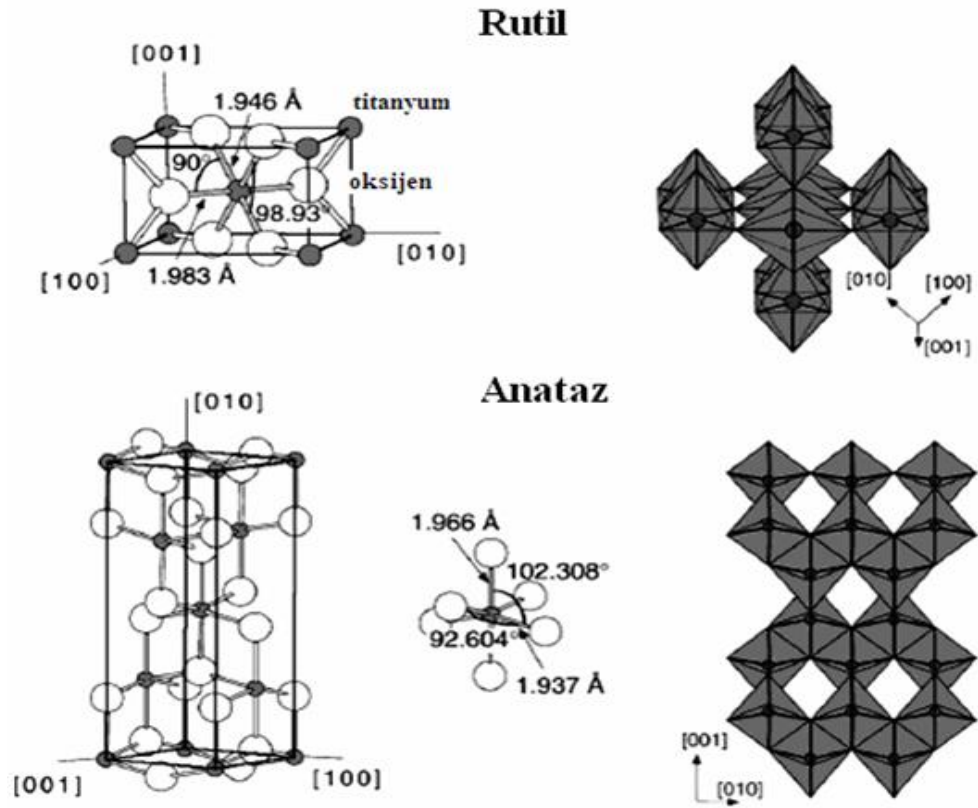
Titanyum dioksit (TiO_2) günlük hayatımızda yer alan en önemli malzemelerden biri olup, boyalarda, kozmetikte ve gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 ’nin fotokatalitik aktivite [46] özelliğinin keşfedilmesi ile bu malzemenin kullanım alanları daha da genişlemiştir. TiO_2 ’nin fotokatalitik aktivite özelliğinin [46] ortaya çıkmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm yaratabileceği için özellikle enerji ve çevresel sorunlarda karşılaşılabilecek beklenen güçlüklerle karşılaşmada titanyum dioksit (TiO_2) üzerindeki ilgi gün geçtikçe artmaktadır. TiO_2 aynı zamanda UV ışını altında antibakteriyal özellik de göstermektedir [47,48].

Titanyum dioksit (TiO_2) kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört fazda bulunmaktadır. Brookit fazı oldukça düşük sıcaklıklarda kararlı olması nedeniyle kullanımı pratik değildir. Fotokatalizör olarak ise hemen hemen hiç kullanımı bulunmamaktadır [12,13,14]. Amorf TiO_2 ise hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi [14] fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği de bulunmamaktadır. Rutil ve anataz fazları ise, genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta; ancak bu iki fazdan anataz fazındaki TiO_2 ’nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir [12,25]. Şekil 2.2 ve şekil

2.3'te sırasıyla brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücreleri, kristallerde bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları görülmektedir.



Şekil 2.2 Brookit(a), anataz(b) ve rutil(c) fazında TiO_2 kristallerinin yapıları[10].



Şekil 2.3 TiO_2 'ye ait rutil ve anataz fazlarında atomlar arası bağların uzunlukları ve bağ açıları[12,16].

Şekil 2.3'te kristaldeki her bir Ti^{4+} iyonunun altı tane O^{2-} iyonu tarafından çevrelendiği görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anataz fazındaki oktahedral yapı ise ortorombik şekilden daha az olan bir simetride fakat yine de önemli oranda bozulma göstermektedir. Anataz fazındaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3.79 Å ve 3.04 Å) rutil fazındakinden (3.57 Å ve 2.96Å) daha büyüktür. Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise (1.934 Å ve 1.980 Å) rutil fazı ile kıyaslandığında (1.949 Å ve 1.980 Å) daha kısadır[12,16]. Anataz ve rutil kafesleri arasındaki bu fark TiO_2 'nin iki fazı arasındaki farklı elektronik bant yapısına neden olmaktadır. Anataz fazının rutile göre daha aktif olmasının nedenlerinden birisi bu durum olarak tanımlanmaktadır.

Rutil fazı ise, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon prosesi sonucunda elde edilmektedir ve elektriksel, optik ve termal özellikleri oldukça iyi bir şekilde bilinmektedir[13]. Dolayısıyla da yüksek sıcaklıklarda rutilin anataza göre daha kararlı olduğu bilinmektedir. Buyüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu nedenle TiO_2 'nin bu fazı pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Anataz TiO_2 düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir veya yüksek sıcaklıkta rutil fazına dönüşmektedir [12,13].

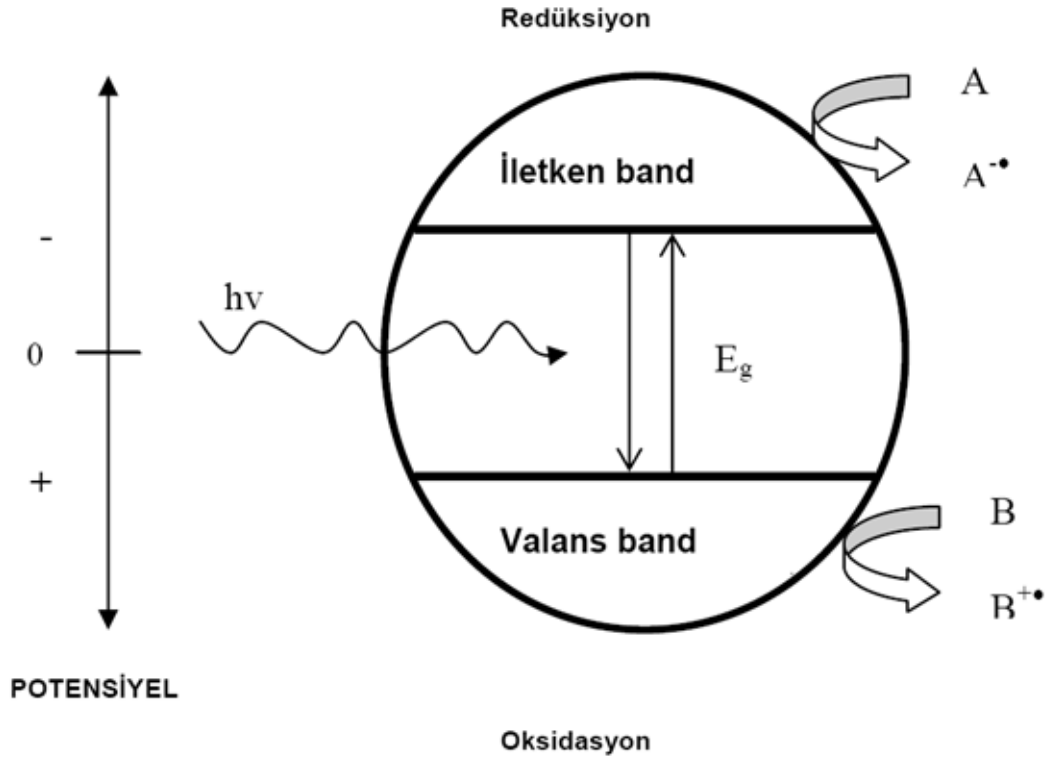
2.2 TiO_2 Nano Parçacıklarının Fotokatalitik Etkisi

Titanyum dioksit (TiO_2), yüksek fotokatalitik verime sahip olması ve reaksiyon koşullarında hem kimyasal hem de fiziksel olarak kararlı olmasından ötürü yarı iletken geçiş metalleri arasında fotokatalizör olarak kendisine oldukça geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [17,18].

TiO_2 özellikle anataz fazındadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranmaktadır. Anataz fazının rutile göre daha fotoaktif olmasının en önemli nedeni daha evvel de bahsedildiği üzere bant enerji yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Anatazın bant aralığı 3.2eV olup 387nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplayabilmesi anlamına gelmektedir. Rutilin bant aralığı ise, 3.0 eV olup 413nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplayabilmesi anlamına gelmektedir. Titanyum dioksitin pozitif boşlukları güçlü yükseltgeyici potansiyeli suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturmaktadır. Aynı zamanda, direkt olarak organik maddeyi ve oksijeni de oksitleyebilmektedir.

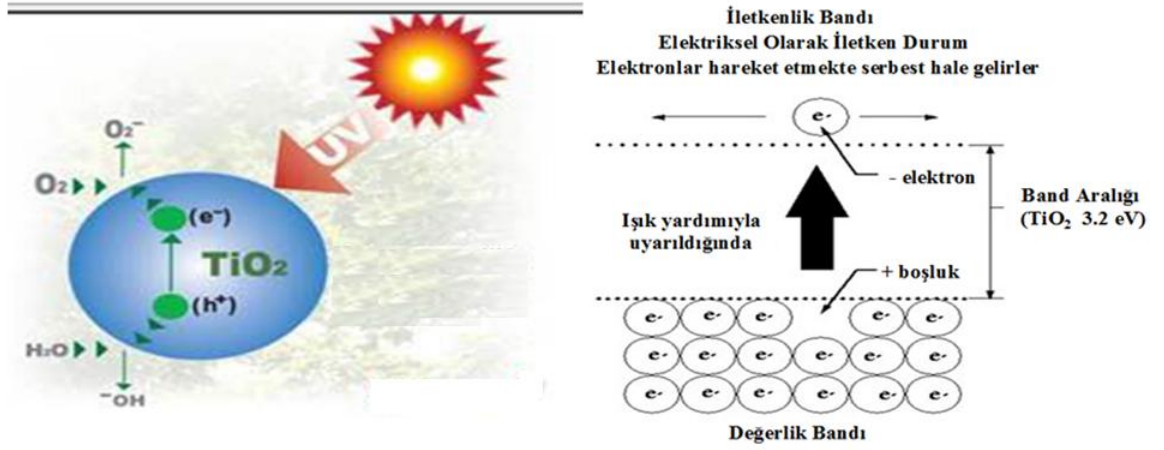
TiO₂/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji ($h\nu$) ile TiO₂ yüzeyinde elektron (e^-) ve boşluk (hol) (h^+) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyindeki maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesine dayanmakta ve temel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

Şekil 2.4'te fotokatalitik özelliğe sahip yarı iletken malzemelerin genel mekanizması görülmektedir. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi TiO₂ içerisinde bir çift halde bulunan hol (h^+) ve elektronlar (e^-), TiO₂ yüzey solar enerjiye ($h\nu$) maruz kaldığında elektron (e^-) iletken banta geçmekte ve hol valans bantta kalmaktadır. İletken banttaki elektron ve iletken bantta serbest kalan holler katalizör yüzeyinde hidroksil radikali ($OH^\bullet$) oluşturabilmektedirler [19].



Şekil 2.4 Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması (A; indirgenebilir ve B; oksitlenebilir maddeler)[19].

Şekil 2.5'te ise genel mekanizma TiO₂ yarı iletken fotokatalistinın üzerinden açıklanmıştır.



Şekil 2.5 TiO₂ nano parçacıklarının UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması[56,57].

Diğer bir yandan TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmada birçok engelle karşılaşılmaktadır. Yarı iletken TiO₂ yüksek bant aralığına ($E_g > 3.2$ eV) sahip olduğundan yalnızca 387nm'den daha kısa dalga boylarına sahip UV kaynakları sayesinde uyarılarak elektronları iletkenlik bandına gönderebilmekte ve değerlik bandında boşluk bırakabilmektedir. Bu durum güneş ışığının ya da görünür ışığın uyarıcı olarak TiO₂'nin fotokatalitik reaksiyonlarında kullanılmalarını kısıtlamaktadır, zira 387nm'den düşük dalga boyuna sahip UV ışığı tüm güneş ışınımının yalnızca %4-6'nı kapsamaktadır. Buna ek olarak, elektron-boşluk çiftinin birleşim oranının yüksekliği de TiO₂ partiküllerinin fotokatalist etkisinin verimini düşürmektedir. TiO₂'nin fotokatalist olarak sahip olduğu bu kısıtlamaları ortadan kaldırmak adına; elektron-boşluk ayrımını güçlendirmek ve TiO₂'nin absorpsiyon alanını görünür alana genişletmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar birkaç ana başlık altında sınıflandırılabilir [17,18];

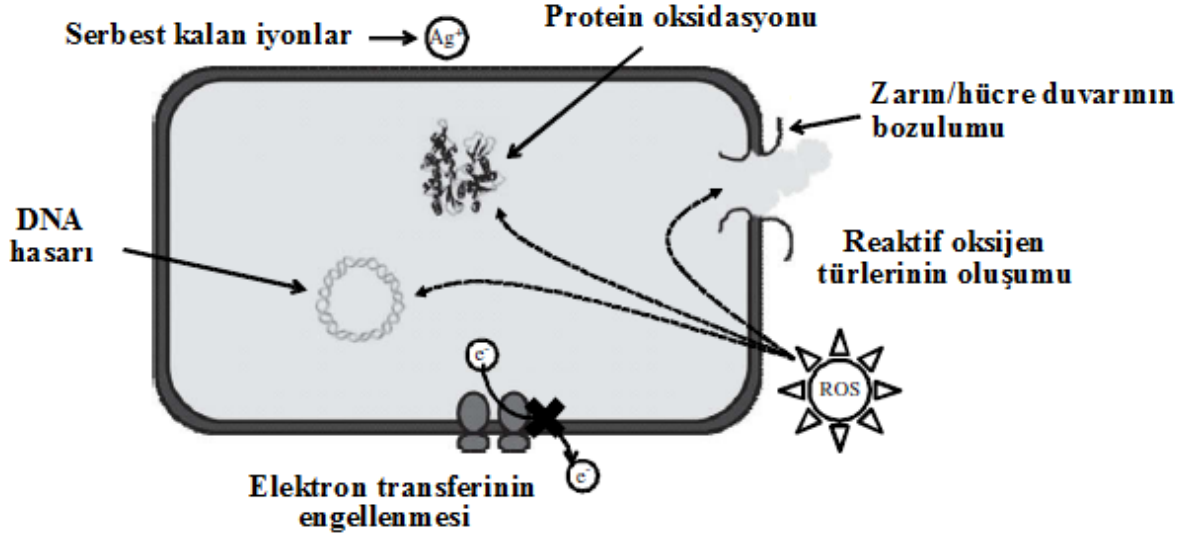
- TiO₂'nin kafes yapısının içerisine metal iyonlarını aşlamak,
- TiO₂'nin yüzeyini fotoduyarlı hale getirmek adına boyamak,
- Soy metaller ile katkılandırmak,
- Metal olmayan iyonlar ile katkılandırmak,
- Metal biriktirmek,
- Yarı iletken kompozit yapmak,
- Polimer malzeme ile modifiye etmek.

Bütün bu olası yöntemler içerisinde Ag, Pd, Pt, Rh, Au, V, Cr, Mn, Fe, Co veya Ni gibi soy metaller ile TiO_2 'i katkılandırmak diğerlerine nazaran tercih edilen bir yöntemdir [20,21]. Kullanılabilmesi olası bu metaller içerisinde ise Ag ön plana çıkmaktadır [20]. Gümüşün tercih edilme sebebi ise, farklı mikroorganizmalara karşı sahip olduğu antibakteriyal özelliğinden dolayı TiO_2 'nin biyoaktivitesini yükselten ve toksik özelliği bulunmayan bir element olmasından ileri gelmektedir. Gümüş iyonlarının, mikroorganizmaların moleküllerinde bulunan kükürt, oksijen ve azot ile etkileşime, hücresel proteinleri etkisiz hale getirdiğine ve en nihayetinde de hücrenin ölümüne yol açtığına inanılmaktadır [22].

2.3 Antimikrobiyal Etkinlik

Nano boyuttaki inorganik parçacıklar, benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, birçok fiziksel, biyolojik, biyomedikal ve ilaç sanayii gibi farklı alanda kullanılabilen nano yapıların geliştirilmesinde kullanılan malzemeler olarak da önemleri gün geçtikçe artmaktadır[23]. Yapılan çalışmalarda nano parçacıkların pek çok bakteri türü ve diğer hücre modelleri üzerinde antimikrobiyal özellik gösterdikleri ortaya çıkmıştır. Buna ek olarak nano parçacıkların mevcut antibiyotiklere karşı dirençli olan bakteriler üzerinde de etkili olması enfeksiyonlarla mücadele konusunda ümit verici bir gelişme olarak nitelendirilmektedir. Bütün bu sebepler göz önünde bulundurulduğunda nano boyutlu metal parçacıkları ve moleküllerinin biyoaktiviteleri konusundaki araştırmalar artan bir ilgi görmektekilere [24].

Antimikrobiyal etkinlik gösteren nano parçacıklar, mikrobiyal hücrelerle çeşitli mekanizmalar ile etkileşebilmektedirler. Ana antimikrobiyal mekanizması Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu nano parçacıklar, Şekil 2.6'da da görülebileceği üzere iki şekilde hasar oluşturabilmektedirler. İlk olarak mikrobiyel hücreler ile direkt olarak etkileşime geçmektedirler ki; buna örnek olarak hücre duvarındaki elektron transferini engellemeleri, hücre zarını delmeleri ve hücre bileşenlerini oksitlemeleri verilebilmektedir. İkinci olarak ise, ikincil reaktif oksijen türleri oluşturarak mikroorganizmalarda hasar meydana getirebilmektedirler [23].



Şekil 2.6 Nano parçacıkların kullanıldığı antimikrobiyal aktivitelerin çeşitli mekanizmaları[23].

2.3.1 Titanyum Dioksit (TiO₂) Nano Parçacıklarının Antimikrobiyal Özellikleri

TiO₂ oldukça sık kullanılan yarıiletken bir fotokatalizördür. Diğer nano malzemelere göre TiO₂ üzerinde en çok çalışılmış olandır. UV-A ışını ile aktive edildiği takdirde fotokatalitik özelliği su ve havanın kirliliklerden temizlenmesi gibi birçok farklı çevresel uygulamada rahatlıkla kullanılabilir. Son 20 yıl göz önüne alındığında, bakterileri etkisiz hale getirmede TiO₂'nin fotokatalitik özelliği hakkında edinilen bilgilerde artış gözlenmiştir. TiO₂ hem Gram-negatif hem de Gram-pozitif bakterileri öldürebilmektedir. Yapılan son çalışmalara göre ise nano boyutta TiO₂'nin Polivirüs 1, Hepatit B virüsü, kompleks Herpes virüsü ve MS2 bakteriofajını da öldürebildiği belgelenmiştir. Genellikle 100 ila 1000 ppm konsantrasyonuna sahip TiO₂'lerin bakterileri öldürebildiği saptanmıştır. Tabii aynı zamanda parçacıkların boyutu, yoğunluğu ve kullanılan ışığın dalga boyu da bu durumu etkileyen önemli parametrelerdir.

TiO₂'nin antibakteriyel etkinliği; reaktif oksijen türlerinin, özellikle de bünyesinde hidroksil barındırmayan özgür radikal gruplar ve UV-A ışını altında sırasıyla oksidatif ve indirgeyici yolları kullanarak peroksit oluşturabilen, üretimi ile ilgilidir[1].

TiO₂'nin antimikrobiyal etkisi konusunda, Matsunaga vd. [53], TiO₂-Pt katalizörlerini UV ışığı ile aktive ederek, su içerisindeki mikrobiyel hücreleri 1 – 2 saat arasında

değişen sürelerde öldürerek ilk çalışmayı gerçekleştirmiştir. Sunada vd. [54], *E. coli* hücrelerinin, öldükleri zaman geride, bir tür toksin olan endotoksin bıraktıklarını, insan sağlığını tehdit eden bu endotoksinin TiO_2 fotokatalisti tarafından parçalanabileceğini belirtmişlerdir. Maness vd. [55], TiO_2 yüzeyinde oluşan reaktif oksijen türlerinin, hücre membranının yapısını bozan lipid peroksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek, *E. Coli* K-12 hücrelerinin ölümüne sebep olduğunu kaydetmişlerdir. Huang vd. [56], fotokatalitik reaksiyonların, hücre geçirgenliğini arttırdığını ve bunun sonucunda, hücre ölümüne sebep olan, hücre içindeki hücre ile ilişkili bileşenlerin dışa aktığını kaydetmişlerdir. Sunada vd. [57], TiO_2 filmlerin yüzeylerini, nispeten güçlü bir UV ışığı şiddetiyle ışınlamışlar (1mW/cm^2) ve *E. coli* hücrelerinin ölümünün iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Birinci basamakta, UV ışığına maruz bırakılan TiO_2 film yüzeylerinde oluşan reaktif oksijen türleri ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2), *E. coli* hücresinin dıştaki membranını, kısmen parçalar. Dıştaki membran, bozunup kısmen parçalandıktan sonra, reaktif türler, stoplazmik membrana penetre olurlar ve hücrenin ölmesine sebep olurlar.

2.3.2 Gümüş (Ag) Nano Parçacıklarının Antimikrobiyal Özellikleri

Geçmişten günümüze gümüş iyonları ve bileşikleri, antimikrobiyal etkinlikleri nedeniyle tıbbi malzemelerden, ev aletlerine kadar geniş bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Fakat toksisitelerinin mekanizması hala tam olarak anlaşılmamıştır. Gümüş iyonları proteinlerin -thiol grupları ile etkileşerek, solunum enzimlerini etkisiz hale getirmekte ve bu şekilde ikincil reaktif oksijen türlerinin oluşumuna sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra gümüş iyonlarının, DNA'ların replikasyonunu engelleyerek mikrobiyel hücrelerin yapısını ve hücre zarının geçirgenliğini etkilediği bilinmektedir. Ayrıca UV-A ve UV-C ışınlarına karşı aktif davranış sergileyen gümüş iyonları, bakteri ve virüsleri UV ışınları yardımıyla da etkisiz hale getirebilmektedirler.

Gümüş nano parçacıklarının antimikrobiyal özelliği çeşitli mekanizmalar yardımıyla açıklanmaktadır [23]:

- (1) Nano parçacıklar, yüzeye yapışarak hücre zarının özelliklerini değiştirmektedirler. Ag nano parçacıklarının, lipopolisakkarit moleküllerinin yapısını bozarak membran içerisindeki oyukların birikimini arttırmaktadır. Bunun sonucunda da membranın geçirgenliği artmaktadır.

- (2) Gümüş nano parçacıkları bakteri hücresinin içerisine nüfuz ederek, DNA'ya zarar vermektedir.
- (3) Gümüş nano parçacıklarının çözünmesi ile antimikrobiyal Ag^+ iyonları serbest kalmaktadır.

Ag nano parçacıklarının antimikrobiyal aktivitesinde fizikokimyasal özellikleri önemli bir role sahiptir. Genellikle boyutsal anlamda 10 nm'nin altındaki parçacıklar Escherichia coli ve Pseudomonas aeruginosa gibi bakterilere karşı daha toksik özellik göstermektedir[23]. Boyutlar 1 ila 10 nm arasında değişen Ag nano parçacıkları ise, tercihli olarak gp120 glikoprotein gibi bazı virüslere bağlanarak ana hücrelerin birbirleri ile bağlanmasını engellemektedirler. Bunlarda başka, daha reaktif <111> düzlemlerini içeren üçgen biçimindeki Ag nano levhaların, Ag nano çubuklardan, nano kürelerden ve Ag^+ iyonlarından daha toksik olduğu bulunmuştur [23].

Ag nano parçacıkları, Ag iyonları gibi, fosfolipit hücre zarındaki fosfat ve sülfür gruplarına veya hücre proteinlerine yapışmakta ve hücre fonksiyonlarına zarar vermektedir. Ag nano parçacıkları hücrenin geçirgenliğini, enzimatik sinyal aktivitesini, hücresel oksidasyon ve solunum proseslerini etkilemektedir. Buna ek olarak, Ag nano parçacıkları bakteri hücresinin içine işleyebilmekte ve sağladığı toksik seviye dolayısıyla organizmanın ölümüne sebebiyet vermektedir. Ayrıca bakteri hücresinin içerisindeki DNA'ya bağlanarak da üremesini engelleyebilmektedir [25].

2.4 Ag-TiO₂ Fotokatalitik Özellik Gösteren Nano Parçacıkların Antimikrobiyal Etkinliği

TiO₂'nin son zamanlarda ilgi çekici özelliği, güneş ışığı gibi görünür ışıktaki fotokatalitik özelliğinin aktive olabilme potansiyelidir. Metal ile katkılanırılmış TiO₂'in görünür ışığı absorbe edebilme yetisini ve UV ışını altındaki fotokatalitik aktivitesini arttırdığı uzun süredir bilinmektedir. Özellikle gümüş bu amaca hizmet etmektedir. Gümüş ile katkılanırılması TiO₂'nin görünür ışık altında aktive olmasına olanak sağlamaktadır [3]. Gümüşün antimikrobiyal aktivitesi yapılan bir çok araştırma tarafından ortaya konulmuştur [3,22,23,24,25,26,]. Son yıllarda TiO₂'nin Ag ile katkılanırılması sonucunda TiO₂ bakteri ve virüslere karşı fotokatalitik etkisinde artış gözlemlenmektedir. Örneğin, Reddy ve diğerleri [26], yaptıkları çalışmada ağırlıkça %1 oranında Ag içeren TiO₂'nin UV-A ışığı altında reaksiyon süresini kısalttığını

gözlemlemişlerdir, öyle ki bu şekilde bir Ag ilavesi ile 10^7 cfu/mL E.Coli'nin tamamının yok edilme süresinin 65 dakikadan 16 dakikaya inmiştir. Ag ilavesinin elektron-boşluk ayrımını kolaylaştırarak ve/ya absorpsiyon için daha geniş bir yüzey alanı sağlayarak fotokatalitik aktiviteyi geliştirdiğine inanılmaktadır. Bir diğer çalışmada ise, Keleher vd [27] Ag katkılı TiO_2 partiküllerinin *Escherichia Coli* (E.Coli) ve *Staphylococcus Aureus* (S.Aureus)'a karşı olan antibakteriyal etkileri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalardan elde ettikleri sonuçlara göre, ışın etkisiyle indirgenmiş Ag^+ iyonları bakterilere karşı etkileyici rol oynadığını belirtmişlerdir.

Düşük Ag konsantrasyonlarının ve titanya üzerine iyi bir şekilde dağılmış gümüşlerin bakterilerin üremelerini inhibe edici etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Bu durum ise; Ag- TiO_2 antibakteriyal ajanları söz konusu olduğunda titanyayı uygun bir matriks malzemesi haline getirmektedir. Gümüş partiküllerini nano boyutta elde edilmesi geniş yüzey alanı eldesi açısından oldukça önemlidir ki; geniş yüzey alanı bakteri üremesinin inhibisyonunda oldukça önemli bir parametredir. Bunun yanı sıra nano boyutta TiO_2 partikülleri makro boyutta olanlara kıyasla daha fazla miktarda hidroksil grubu yaratabilmektedirler [22].

Machida vd [28] ise yaptıkları çalışmalar ile TiO_2 'nin anataz fazının etkinliğini gözler önüne sermişlerdir. Machida vd. medikal seramikler üzerine TiO_2 filmler ile kaplamışlar ve üzerine Ag biriktirmişlerdir. Bakteriyel aktivite testlerinde E.Coli kullanmışlar ve Ag- TiO_2 filmlerin yüzeylerine ekilen bakterilerin beyaz florasan lamba ile (0.02mW/cm^2) aydınlatıldıklarını ifade etmişlerdir. Ag- TiO_2 filmlerinin antibakteriyal aktivitelerinin, film kalınlığının ve ışık yardımı ile yüzeye biriktirilen Ag miktarının artması ile arttığını saptamışlardır. Ag- TiO_2 filmlerinin, anataz ve rutil fazlarını birlikte içerdikleri ve sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak film içerisindeki rutil fazının miktarının da arttığı kaydedilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile filmdeki anataz miktarının azalmasının antibakteriyal aktiviteyi azalttığı belirtilmiştir. Sonuç olarak, filmlerdeki anataz miktarının antibakteriyal aktiviteyi güçlü bir şekilde etkilediği vurgulanmıştır.

Bütün bu nedenlerden ötürü, özellikle Ag – TiO_2 'nin fotoaktivite ve görünür ışık tepkisi konuları ön plana çıktığından antimikrobiyal etkinliğe sahip fotokatalitik malzeme olarak kullanımının yaygınlaşması öngörülmektedir [3].

BÖLÜM 3

HİDROTERMAL SENTEZLEME

Hidrotermal sentez yöntemi, son 15 sene içerisinde farklı disiplinlerden ve alanlardan birçok araştırmacının ve bilim insanının ilgisini çekmektedir. ‘Hidrotermal’ terimi köken olarak tamamen jeolojiktir. İlk kez İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından, yükseltilmiş sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun hareketini dünyanın kabuğunda gelişen birtakım olaylar sonucu meydana gelen çeşitli mineral ve taşlardan yola çıkarak tanımlamada kullanılmıştır. Magma tabakasının üzerinde yüksek sıcaklık ve basınç altında ve su içerisinde oluşan minerallerin büyük çoğunluğunun hidrotermal kökenli olduğu bilinmektedir. Bahsedilen minerallerin büyük çoğunluğu cevher yataklarını da kapsamaktadır. Doğada oluşan en büyük tek kristal beril kristali olup 1000 gr’dan daha ağır olabilmektedir. İnsan tarafından deneysel olarak yapılmış en büyük tek kristal ise kuvarz kristali olup 100 gr’dan daha büyük olabilmektedir. Her iki örnekte hidrotermal yöntemler kullanılarak geliştirilmiştir. Doğada yüksek basınç ve sıcaklık altında ve su varlığında minerallerin oluşumunun anlaşılması, kullanılan hidrotermal tekniklerin geliştirilmesine öncü olmuştur [29].

Hidrotermal teknik, günümüzde ileri düzey malzemelerin üretiminde özellikle de elektronik aletler, seramikler, manyetik bilgi depolama araçları, biyomedikal malzemeler vb. gibi çeşitli ve oldukça geniş bir teknolojik kullanım alanına sahip nano yapıdaki malzemelerin üretiminde sahip olduğu avantajlar göz önünde bulundurulduğunda, en önemli araçlardan birisi haline gelmektedir. Hidrotermal teknik, monodisperse edilmiş ve yüksek oranda homojen nanopartiküllerin eldesine yardımcı olmanın yanı sıra nano-hibrit ve nano kompozit malzemelerin eldesinde de en çok ilgi gören tekniklerden biridir. Hidrotermal işlem, kapalı bir ortamda herhangi bir heterojen

reaksiyonun sıvı bir çözücü içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünmesi ve göreceli olarak normal koşullarda çözünmeyen malzemelerin çözünmesi ve rekristalize olması olarak tanımlanabilmektedir. Hidrotermal kelimesinin kökeni Yunancada su anlamına gelen ‘hydros’ ve sıcaklık anlamına gelen ‘thermos’ kelimelerinden türetilmiştir [30].

Günümüzde ileri düzey malzeme üretiminde kullanılan çeşitli teknikler arasında hidrotermal teknik sahip olduğu avantajlar göz önünde bulundurulduğunda diğer geleneksel yöntemler arasında kendisine özel bir yer bulmuştur. Hidrotermal teknikler bilim ve teknolojinin birçok alanında kullanım alanı bulmakta olup, hidrotermal kökenli birçok yeni tekniğin doğuşuna öncülük etmektedir. Halihazırda kullanılmakta olan teknikler; hidrotermal sentez, hidrotermal büyüme, hidrotermal dönüşüm, hidrotermal muamele, hidrotermal metamorfoz, hidrotermal dehidrasyon, hidrotermal dekompozisyon, hidrotermal ekstraksiyon, hidrotermal sinterleme, hidrotermal reaksiyon, hidrotermal faz dengesi, hidrotermal elektrokimyasal reaksiyon olup, bu teknikler malzeme bilimcileri, jeologları, malzeme mühendislerini, metalurjistleri, fizik, kimya ve biyoloji ile ilgili bilim insanlarını ilgilendirmektedir [29,30].

İleri düzey malzeme üretiminde hidrotermal yöntemin kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır.

- Yüksek saflıkta ve homojenlikte ürün eldesi,
- Kristal simetri,
- Yegâne özelliklere sahip metastabil bileşiklerin eldesi,
- Sınırlı partikül boyut dağılımı,
- Düşük sinterleme sıcaklığı,
- Geniş kimyasal kompozisyon seçeneği,
- Tek adımda üretimin gerçekleşmesi,
- Sinterlenmiş yoğun tozların eldesi,
- Hızlı reaksiyon zamanı,
- Düşük enerji ihtiyacı,
- Düşük işlem süresi,
- Düşük çözünürlükte kristal büyümesi [30].

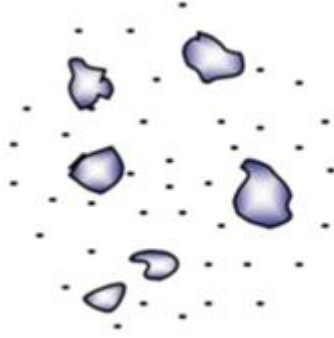
Diğer bir taraftan hidrotermal yöntemin dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilmektedir.

- Otoklav cihazının pahalı olması,
- Kristalin büyüme işleminin gözlenememesi,
- Aglomerasyon oranının yüksek olması,
- Pahalı teknik ekipmana ihtiyaç duyulması,
- Korozyona bağlı kimyasal kirlenme oranının yüksek olması,
- Sıkı güvenlik önlemi gerektirmesi [33].

Hidrotermal yöntemi geleneksel yöntemlerden ayıran başlıca farklar ise [31]:

- Tozlar solüsyondan direkt olarak elde edilirler.
- Elde edilen tozlar kristalin veya amorf olabilirler. Bu durum hidrotermal işlem sıcaklığına bağlıdır.
- Hidrotermal işlem sıcaklığına bağlı olarak partikül boyutu kontrol edilebilmektedir.
- Başlangıç malzemelerine bağlı olarak partikül şekilleri kontrol edilebilmektedir.
- Kimyasal kompozisyon ve sitokiyometrinin kontrolü mümkündür.
- Sinterleme aşamasında tozlar yüksek oranda reaktiftir.
- Çoğu durumda elde edilen tozların kalsinasyonuna gerek duyulmamaktadır.
- Çoğu durumda elde edilen tozların öğütülmesi işlemine gerek duyulmamaktadır.

HAMMADDE



GELENEKSEL YÖNTEM



HİDROTHERMAL YÖNTEM



Şekil 3.1 Geleneksel yöntem ile hidrotermal yöntem ile elde edilen parçacık boyutlarındaki farklılık[30].

3.1 Hidrotermal Teknolojinin Geçmişi

E.T. Schafthual 1845 yılında hidrotermal metodu ilk kez kullanarak küçük kuvarz parçacıkları üretmiştir. Bu işlemi takiben çeşitli silikatların, killerin ve oksitlerin sentezlenmesine başlanmıştır. 1900 yılına kadar elmasın da içinde bulunduğu birçok mineral sentezlenmiştir. Hidrotermal tekniğin ticari uygulamaları 1908 yılında K.J. Bayer alüminyum elde etmek için boksit mineralini hidrotermal koşullarda çözeltiye alma (liç) işlemini gerçekleştirmesiyle başlamıştır. Bu işlem metalurjide hidrotermal araştırmalar için yeni bir sayfa açmış ve akabinde birçok mineral sentezlenmesi, 1940'lı yıllarda tek taneli kristal üretimi ve faz dengesi çalışmalarıyla takip edilmiştir. Günümüzde hidrotermal yöntem sadece tek kristallerin değil nano boyutlara ulaşabilen

boyut ve morfolojilerinin kontrol edilebildiği birçok malzemenin üretimi için kullanılmaktadır [29,30,32].

3.2 Hidrotermal Yöntem ile Kristal Büyümesi

Geçtiğimiz yüzyıl içerisinde hidrotermal tekniklerin hidrometalurjideki başarılı uygulamalarının ardından, 1930 ve 1940'lardan itibaren yapay tek kristalli kuvarz ve zeolitlerin sentezlenmesinde de önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile yapılan kristal büyümesinin birçok avantajı bulunmaktadır. Daha büyük, daha saf ve dislokasyonsuz tek kristallerin elde edilmesine teknolojik olarak olanak sağlaması açısından oldukça önemlidir. Bu yöntem 1960'dan itibaren geniş bir alanda kabul görmüş ve saf elementlerden karmaşık oksit, silikat, karbonat ve benzeri oksitli bileşiklere kadar hemen hemen bütün inorganik malzemelerin eldesinde yarar sağlamaktadır. Bu teknik piezoelektrik, manyetik, optik, seramik ve hem tek kristal hem de çok kristalli yapıları oluşturma şeklinde geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [29].

3.3 Hidrotermal Yöntem ile Malzeme İşleme Prosesi

Hidrotermal yöntem yardımıyla malzeme işleme prosesi, özellikle de 1970'ler esnasında seramik işleme teknolojisinde meydana gelen başarılı gelişmelerden sonra oldukça popüler bir alan haline gelmiştir. Hidrotermal reaksiyon kinetiklerini; mikrodalga, akustik dalga simülasyonları, mekanik karışım ve elektrokimyasal reaksiyonlar yardımıyla geliştirme konusuna durmadan büyüyen bir ilgi vardır. Bu prosesler geliştirilmeye açık kinetikleri sayesinde seramikçilere ve kimyacılar, hidrotermal yöntemi özellikle çekici hale getirmektedir. Mikrodalğanın kullanıldığı hidrotermal tekniği özellikle oksit seramiklerin sentezi konusunda elverişlidir. Buna ek olarak, farklı oksit seramiklerin kristal boyutu, morfolojisi ve aglomerasyon seviyesi doğru başlangıç malzemesi, pH, zaman ve sıcaklık seçimiyle kontrol edilebilmektedir. Mikron seviyesi altında TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , $KNbO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ tozları ve katı karışımları bu yöntem ile hazırlanabilmektedir. Bu durum ise, bu tekniği düşük sıcaklıklarda ince seramik, kil ve zeolit tozları eldesinde özellikle değerli kılmaktadır.

Benzer olarak, ultrasonik enerji ve kimyasal simülasyonda yeni malzemelerin eldesinde ve kimyasal reaksiyonları hızlandırmada kullanılmaktadır. Bu şekilde hidrotermal reaksiyonlar oldukça yüksek hızlara taşınabilmekte ve birtakım yeni ve yüksek sıcaklık fazları dakikalar içerisinde elde edilebilmektedir [29].

3.4 Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Aparatlar

Herhangi bilimsel bir alanda ilerlemenin sağlanabilmesi çoğunlukla ekipmanların kullanılabilirliğine bağlıdır. Hidrotermal koşullar altında kristalizasyon ya da malzeme işlenmesi amacıyla kullanılan aparatlar otoklavlardır. Otoklavlar, yüksek sıcaklık ve basınç altında sızdırma yapmayan kapaklı kalın cidarlı çelik silindirlerdir. Buna ilave olarak otoklavların çözücü malzemeye karşı nötr olması, korozyona mahal vermemesi gerekmektedir [30].

İdeal bir hidrotermal otoklavı aşağıdaki karakteristiklerde olmalıdır [30];

- Asit, baz ve oksitleyici maddelere karşı inert olması (herhangi bir şekilde reaksiyona girmemesi)
- Biraraya getirilip toplanması ve parçalara ayrılmasının kolay olması
- Arzu edilen sıcaklık değerine çıkabilecek kadar uzunluğa sahip olması
- Arzu edilen sıcaklık ve basınç değerlerinde tamamıyla sızdırmalık özelliği göstermesi
- Yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde uygulanan uzun süreli deneylere dayanacak şekilde sağlam olması, dolayısıyla da her deney sonrasında bakım veya onarıma gerektirmemesi

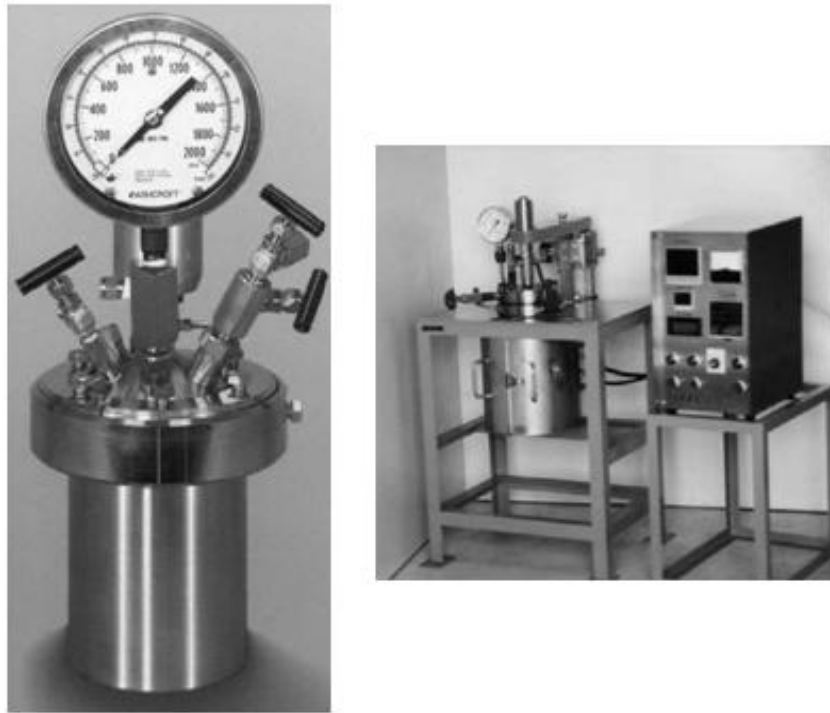
Bu şekilde istenilen şartlardan dolayı otoklavlar genellikle kalın cam silindirlerden, kalın kuvarz silindirlerden ve 300 serisi (östenitik) paslanmaz çelik, demir, nikel, kobalt esaslı süper alaşımlar, titanyum ve alaşımları gibi yüksek dayanımlı alaşımlardan yapılmaktadırlar.

Nano malzemelerin hidrotermal yöntemiyle eldesinde kullanılan otoklavların seçiminde deneyin sıcaklık ve basınç şartlarının yanı sıra göz önünde bulundurulması gereken diğer bir önemli özellik ise seçilen basınç ve sıcaklık değerlerinde malzemenin korozyon direncinin yüksek olması ve çözücü malzeme veya hidrotermal solüsyon ile tepkimeye girmemesidir. Eğer işlem esnasında reaksiyon gerçekleşme durumu söz konusu ise, otoklav malzeme seçiminde, malzemenin korozyon direnci dikkat edilmesi gereken bir numaralı parametre haline gelmektedir. Otoklavın iç bölgelerinin korozyona uğramasını engellemek için tepkisiz koruyucular kullanılmaktadır. Bu astarlar otoklavın iç boşluğuyla aynı şekilde olmaktadır ve bu boşluğa sığmaktadır. Karbonsuz demir,

altın, bakır, gümüş, platinyum, titanyum, cam ve kuvarz gibi çeşitli malzemeler sıcaklığa ve çözeltiye bağlı olarak astar olarak kullanılabilinmektedirler.

Hidrotermal koşullarda deney uygulamalarında güvenlikte diğer bir en önemli unsurdur. 100 cm³ hacminde bir otoklav teknesinde 20000 psi de depolanan enerji 20000 joule dir. Asidik veya alkalın hidrotermal çözeltilerinin yüksek sıcaklıklarda otoklavı patlatması ihtimali insanlar için tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle güvenlik şartları kontrol altında tutulmalıdır [2].

Şekil3.2’de ticari olarak elde edilebilen süreç esnasında sentezlenen malzemelerin örneğinin alınmasına imkân sağlayan otoklavları görülmektedir. Bu otoklavlar genel olarak Start Parr ya da Berghoff otoklavları olarak bilinmektedirler.



Şekil 3.2 Ticari olarak elde edilebilen hidrotermal sentezleme otoklavları[30].

3.5 Hidrotermal Teknolojide Güncel Yaklaşımlar

Geçtiğimiz yüzyılda yürütülen hidrotermal araştırmaları ile 21. yüzyılda sürdürülenler arasında oldukça büyük bir fark vardır. 20. yüzyılın ortalarındaki, malzemelerin sentezlenmesi için hidrotermal teknolojiye birçok bileşiğin çözünürlüğü hakkındaki ve uygun çözücünün seçimi konusundaki bilgi yetersizliği dolayısıyla yalnızca yüksek sıcaklık ve basınç rejimlerine odaklanılmıştı. 1982’de Tokyo Teknoloji Enstitüsü

tarafından gerçekleştirilen hidrotermal bilgi şöleninde birçok farklı disiplinde uzman kişiler bir araya gelmiş ve bu bilgi şöleninin ardından fiziksel kimya hakkındaki ve hidrotermal sistemlerdeki basınç, hacim ve sıcaklık ilişkisi hakkındaki bilgilerde büyük gelişmeler gözlenmiştir. Bu gelişmeler ışığında ise, işlem esnasındaki basınç ve sıcaklık değerlerinin düşürülebilecekleri saptanmıştır. Benzer olarak solvothermal ve süper kritik sentezleme teknikleri ile malzeme sentezlenmesinde organik ve organometalik kompleks çözücüler gibi birçok farklı çözücüler kullanılmaya başlanmıştır. Böylelikle de bu teknoloji ‘Yeşil Kimya’ya dönüştürülmüştür.

21. yüzyılda teknolojinin önemli bir konusunun da çevre, kaynak ve/veya enerji problemlerinin dengesi olduğu düşünülebilmektedir. Bu durum ise 21. yüzyılda ileri düzey malzemelerin üretiminde yeni yaklaşımlar sağlamaktadır. Çevre dostu ve yumuşak koşullarda malzeme sentezinin gerçekleştirilmesi için hidrotermal yöntemin detaylı bir şekilde anlaşılabilmesi gerekmektedir. Hidrotermal şartlar altında çözücülerin kritik durumdaki yapıları, süperkritik yada alt kritik (sub-critic) durumları, dielektrik sabitleri, pH çeşitlilikleri, viskoziteleri, genleşme katsayıları ve yoğunlukları gibi davranışları basınca ve sıcaklığa bağlı olarak anlaşılmaktadır. Günümüzde birçok hidrotermal araştırma, gerçek deneylerin temel alınmasıyla gerçekleştirilen zeki modellemelerle uygulanmaktadır. Bu durum, kontrol edilen şekil ve boyuttaki arzu edilen fazın elde edilebilmesi için gerekli deneysel koşulların tahmin edilmesinde oldukça yardımcı olmaktadır. Bu modelleme termodinamik prensiplere dayanmaktadır ve günümüzde termodinamik hesaplamalar için uygun birçok ticari yazılım bulunmaktadır. Deneysel koşullar tahmin edilebildiğinde ise, verilen sistemler için kararlı alan diyagramları çizilebilmektedir [32].

3.6 Hidrotermal Teknolojide Yeni Konular

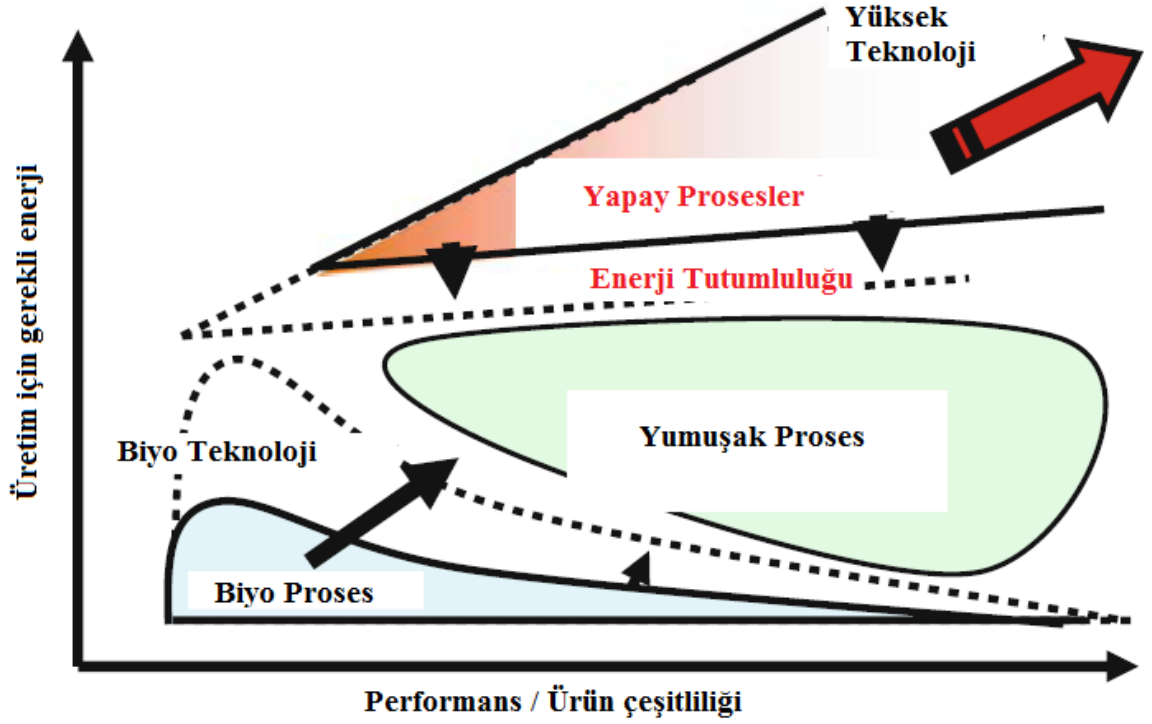
Günümüzde mikrodalga enerjisi, sonar, mekanokimyasal, elektriksel ve manyetik gibi harici enerjiler hidrotermal yöntemle malzeme üretim süreçlerinde yeni birer sayfa açmışlardır. Bu durum malzemelerin çok enerjili süreçleri olarak işaret edilmektedir. Bugüne kadar araştırmacıların hidrotermal teknik ile malzeme üretiminde üç ana değişken olarak yalnızca sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyel ile ilgilenmeleri gösterilebilmektedir ve böylelikle aşağı yukarı birçok termodinamik konuya açıklık getirilmiştir. Fakat sisteme başka enerji değişkenlerinin ilavesi ile termodinamik ilişkiler tamamen farklı ve daha karmaşık bir hale dönüşmüştür. Bu durumun malzeme

retiminin geleceğini Őekillendirmesinin yanı sıra ileri düzey malzeme proseslerinin yeni bir methodu olarak da değerlendirilebilmektedir. Çok enerji kavramı ileri düzey malzeme proseslerinde birçok avantajı bünyesinde barındırmaktadır. Çok enerjili prosesin mimarları 1970 ve 1980’li yıllarda hidrotermal reaksiyonları, elektrokimyasal ve mekanik enerji ile birleştirerek malzeme proseslerinde yeni bir çığır açan Tokyo Teknoloji Enstitüsünde alışan araştırmacılarıdır. 1990’larda Penn State’deki Malzeme Araştırma Laboratuvarı tarafından izlenen bu süreç, hidrotmeral reaksiyonlarda mikrodalga ve sonar’ın olanaklarının keşfedilmesiyle takip edilmiştir ve bilimin bu ilgi uyandırıcı alanında dünya çapında yerini almıştır.

1970’lerde hidrotermal aktivitelerin deniz diplerindeki kullanılabilirliğinin keşfedilmesi ile deniz biyolojisi ve jeokimyası konularına yeni bir bakış açısı sağlanmış ve bunun yanı sıra bu durum ileri düzey malzemelerin eldesinde de yeni yönelimlerin ortaya çıkmasına olanak vermiştir.

Günümüzde dünya üzerindeki yaşamın köklerinin hidrotermal ekosistemlerinde bulunduğu konusunda güçlü bir inanç mevcuttur. Böylelikle araştırmaların önemli bir alanını oluşturan organik sentezlenmelerin hidrotermal koşullarda gerçekleştiği onaylanmıştır. Organik – inorganik melez malzemeler nano teknolojinin çekirdeğini oluşturmaktadırlar, bu durum ise nano parçacıkların boyut ve morfolojileri üzerinde kesin olarak bir kontrolü gerekli kılar. Bunun nedeni de, boyut ve morfolojinin malzemelerin fiziksel özelliklerini doğrudan doğruya etkileyen unsurlar olmalarından ileri gelmektedir. Bilindiği üzere, dünya suyun yaşamsal önem taşıyan bir etmen olduğu mavi bir gezegendir. Suyun sirklasyonu ve enerji(entropi) gibi diğer bileşikler de su buharından ve ısısından meydana gelmektedir. Doğada malzemelerin oluşumunda veya dönüşümünde suyun oldukça önemli bir rolü vardır. Ayrıca hidrotermal dolaşım, her zaman için bakteriler, fotokimyasal ve diğer ilgili aktiviteler tarafından sürdürülmektedir. Böylesi bir yaklaşım ileri düzey inorganik malzemelerin proteinler, DNA, aminoasit vb. gibi eşitlik biyomoleküller yardımıyla eldesinin anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. Birçok çeşitli biyomalzeme doğadan esinlenilmiş bir şekilde çevresel koşullar altında sentezlenebilmektedir. M. Yoshimura yumuşak çözelti prosesi (soft solution processing) adlı yeni bir kavramı gündeme getirmektedir ki; bu proses geçtiğimiz on yıl içersinde temel olarak doğaya ait süreçlerden esinlenerek hazırlanmıştır. Bu işlem; ortam koşullarının altında, yakınında veya ortam koşullarının birazcık üzerinde hemen hemen bütün malzeme proseslerini kapsayabilmektedir ki,

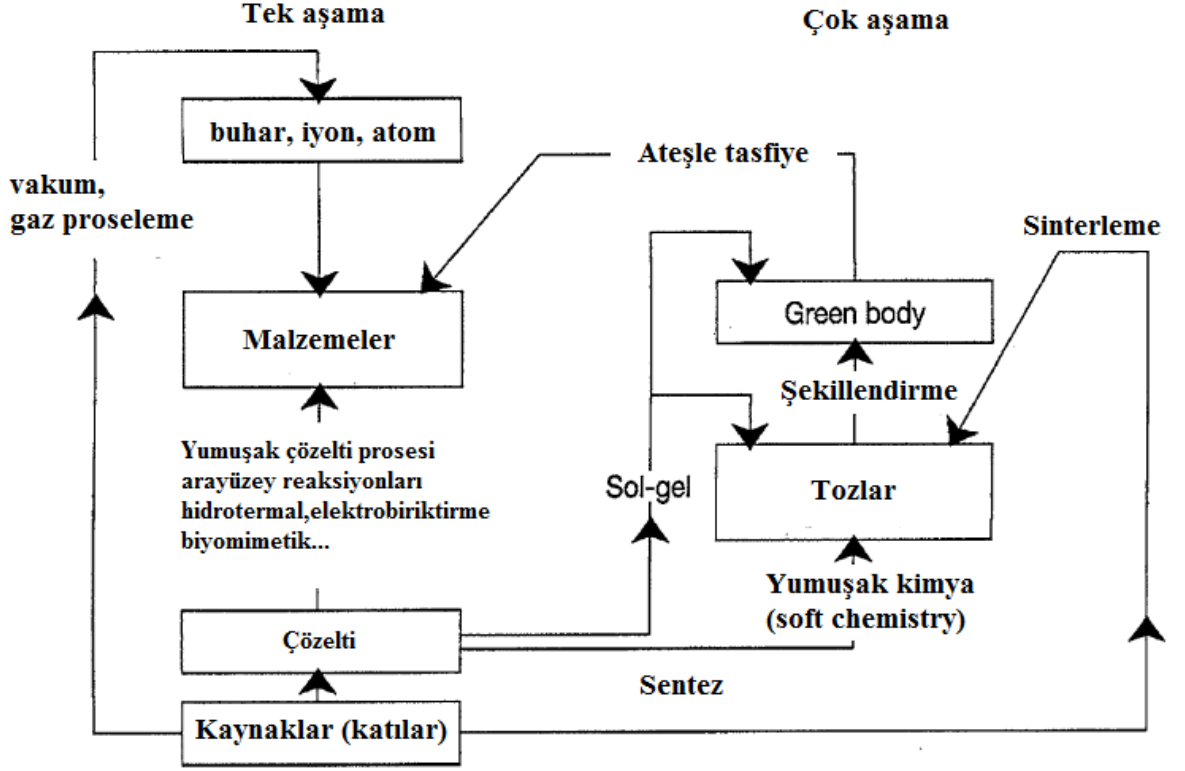
bunların arasında karmaşık ve yüksek ergime derecesine sahip malzemeler de sayılabilmektedir. Yoshimura'nın yumuşak çözelti prosesi kavramının temeli doğadan esinlenilmiş proseslerdir ve enerjiye gereksinimleri bulunmaktadır. Şekil 3.3'te biyoproses ve yapay proseslerin çeşitliliğinin enerjiye göre performansı diyagramı gösterilmektedir. Yumuşak proses biyoprosesler ile yapay prosesler arasında üçüncü bölgede yer almaktadır.



Şekil 3.3Biyolojik proseslerde ve yapay proseslerde enerjinin performans ve ürün çeşitliliğine göre karşılaştırılması[32].

Biyoprosesler oldukça düşük enerji gereksinimleri ile fakat sınırlı türde, boyutta, şekilde ve konumda oldukça yararlı malzemelerin üretiminde kullanılabilir. Diğer bir taraftan ise yapay biyoprosesler yardımı ile hemen hemen tüm malzemeler üretilmektedir, ne var ki bu süreçte ise yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Yumuşak prosesler yüksek verime sahip malzemelerin çevreye zarar vermeyen yöntemlerle üretilmesine odaklıdır. Bu özellikler, şekillendirilmiş, boyutlandırılmış, birleştirilmiş veya yönlendirilmiş parçacıkların veya seramiklerin minimum seviyede enerji tüketimiyle ve arzu edilen her şekil ve boyutta yumuşak çözelti prosesi yardımıyla üretimini içermektedir. Sistem, kapalı akış sistemi gibi davrandığından, bu durum yükleme, ayırma, sirkülasyon ve geri-dönüşüme kolaylık sağlamaktadır. Yüksek

bir birikme oranı sağlanabilmektedir. Yumuşak çözelti prosesinin kategorileri Şekil 3.4'te görülmektedir. Şekil 3.4 ileri düzey malzeme üretiminde tek adımlı ve çok adımlı prosesleri göstermektedir.



Şekil 3.4İleri düzey malzeme proseslerinde tek aşmaya ile çok aşamanın kıyaslandığı diyagram[32].

Hidrotermal sentezleme, yumuşak çözelti prosesinde en önemli tekniklerden birini teşkil etmektedir. Çözelti prosesinde anahtar parametre çözücüdür. Hidrotermal proseste, çözücü birçok farklı rol oynamaktadır ve hidrotermal koşullarda malzeme eldesinin mekanizmasının anlaşılabilmesi için çözücünün rolü açık ve net bir şekilde anlaşılmalıdır. Çözücü, diğer bir taraftan, uygun atmosferi sağlayan bir araç, absorban ve reaktant bir yapı olarak da düşünülebilir. Hidrotermal reaksiyonlarda her davranış kendisine özgü bir rol oynamaktadır. Davranışlara göre de malzemelerin hidrotermal koşullarda sentezlenebilmesi için uygun yöntem ve aparat seçilmektedir.

Hidrotermal teknolojinin doğumundan itibaren, hidrotermal koşullarda küçük boyutlu parçacıkların üretiminin mümkün olduğu bilinmektedir. İlk hidrotermal deneyler 1840 ila 1900'lerde gerçekleştirilmiş olup genellikle ince yapıli nano kristallerin üretimine odaklanılmıştır. Fakat elde edilen bu parçacıklar, birkaç kimyasal teknik hariç

geliştirilmiş analiz tekniklerinden yoksunluk dolayısıyla yeteri kadar iyi bir şekilde incelenememiştir. 1960-1970'lerin sonunda ise, ince yapılı seramik parçacıkların ve özellikle metal oksitlerin sentezlenmesinde hidrotermal yöntem öne çıkmaktadır. Hidrotermal yöntem gün geçtikçe oldukça popüler bir araştırma alanı haline gelmektedir. Oldukça çeşitli seramik malzemelerin sentezlenmesinde ve yüksek kristallikte ince yapılı seramik parçacıkların elde edilmesinde hidrotermal tekniğin oldukça büyük öneme sahip olduğu anlaşılmış olup, bu durum hidrotermal tekniğin kalıplama, ateşle tasfiye, ısıtma işlem ve sıcak presleme gibi tekniklere göre avantajlarını da göstermektedir. 1990'ların başında ise hidrotermal araştırmalar, ince yapılı parçacıklardan arzu edilen boyut ve morfolojide ekstra ince yapılı parçacıkların eldesine doğru bir gelişme göstermektedir. Günümüzde ise, kontrollü boyut ve şekilde nano malzemeler gibi ileri düzey malzemelerin üretiminde yumuşak kimyasal yöntemler içerisinde hidrotermal, en verimli yöntemlerden biri sayılmaktadır. Hidrotermal teknik, yüksek saflıkta, kontrollü sitokiyometride, yüksek kalitede, eş eksenli boyut dağılımına sahip, kontrol edilebilen morfoloji ve mikro yapıda, benzer yapıda, az hata içeren, yoğun, yüksek kristallikte, mükemmel sentezlenebilirlik, yüksek sinterlenebilirlik vb. özelliklere sahip oldukça ince yapılı tozların eldesinde kullanılan ideal bir yöntemdir.

Öncü malzemelere dayalı hidrotermal sentezleme özellikle son yıllarda çok büyük gelişmeler göstermektedir. Bu durum işlem gören malzemelerin sıcaklık ve basınç durumlarının düşmesine neden olarak sistemi yumuşak çözelti prosesine doğru yönlendirmektedir. Bu süreç sadece hidrotermal sentezlemeyi değil, biyomimetiği de içeren bütün ıslak kimyasal ve çözelti yaklaşımlarını içine alabilmektedir. Bu nedenle yumuşak çözelti prosesi ve yumuşak kimya yöntemleri malzeme sentezlenmesinin geleceğini oluşturmaktadır [32].

3.7 Nanoteknolojik Uygulamalar için Hidrotermal Teknoloji

Nano malzemeler, benzersiz mekanik, kimyasal, fiziksel, termal, elektriksel, optikal, magnetik ve özgül yüzey alanı özellikleri ile bilinmektedirler ki, bunlar dolayısıyla nano yapılar, nano elektronikler, nano fotonikler, nano biyoteknoloji, nano analitik vb. gibi tanımlarla tanımlanabilmektedirler. Geçtiğimiz 10 yıl boyunca metaller, metal oksitler, seramikler (hem oksit hem de oksit olmayan), silikatlar, organikler, polimer vb. yapıların baz alındığı nano parçacıkların üretimiyle geniş bir çeşitliliğe sahip nano malzemeler ve yeni kapasitelere sahip cihazlar elde edilmiştir. Nano boyutlardaki

malzemelerin sahip olduğu en önemli özelliklerden birisi de, fiziksel özelliklerin değişebilmesidir. Nano parçacıklar makro boyutlara çıkıldığında gözlenemeyen eşsiz optik ve elektronik özellikler göstermektedirler. Kayda değer bir oranda yüzeyde bulunan atomların sayılarının artması ve bu artışın yalnızca optik özellikleri değil aynı zamanda malzemenin diğer karakteristik özelliklerini de (elektronik enerji seviyesinin yapısı ve geçişi, elektron ilgisi, iletkenlik, faz dönüşüm sıcaklığı, magnetik özellikler, ergime derecesi vb.) nano parçacıkların boyut ve şekillerine bağlı olarak etkilemesi söz konusudur.

Nano parçacıkların/kristallerin boyut ve şekillerini kontrol edebilmek arzu edilen fiziksel özellikleri elde edebilmek için oldukça önemlidir. Bu nedenle, fonksiyonelleştirme alanı hemen hemen sonsuzdur ve keşfedilmeyi bekleyen büyük bir alanı temsil etmektedir. Nano malzeme biliminde en büyük uğraş ve dikkat gerektiren kısım boyut ve şekil kontrolünün keskinliğidir ki, bu durum nano malzeme üretim yöntemleri ile doğrudan ilişkilidir. Nano malzemeler; katıdan katıya veya sıvıdan katıya veya gazdan katıya dönüşümleri içeren oldukça geniş bir çeşitlilikteki prosesler yardımıyla elde edilebilmektedirler. Özellikle biyogörüntüleme, hedefe gönderilen ilaç salınım sistemleri, biyosensörler, MRI, mikro elektronikler vb. biyolojik uygulamalarda kullanılan nano malzemelerde boyut ve şekil kontrolü kesinlikle arzu edilmektedir. Dolayısıyla da hidrotermal yöntem gibi çözelti teknikleri özellikle de günümüzde nano malzeme üretiminde oldukça önemli değerli bir hale gelmiştir. Diğer yöntemlerle kıyaslama yapıldığında ise, yüksek ürün kalitesinden dolayı da ön plana çıktığı görülmektedir. Uygun yüzey ajanlarının seçimiyle nano parçacıkların yüzey özellikleri hidrofilikten hidrofobik'e kayda değer bir şekilde değişebildiği gibi bunun tersi de gerçekleşebilmektedir. Ayrıca çözelti içerisinde nano parçacıkların mükemmel bir şekilde dağılımı kendiliğinden meydana gelen yapıların oluşumuna da yardımcı olabilmektedir. Hidrotermal çözeltilerdeki nano kristallerin çekirdeklenme, kristallenme, kendiliğinden oluşma ve büyüme mekanizmaları diğer yöntemlerdekilere nazaran karmaşık olmakla birlikte üzerlerinde henüz tam olarak bir fikir birliğine varılamamıştır.

STM, TEM, AFM vb gibi daha üstün karakterizasyon cihazlarının geliştirilmesi ile nano seviyede yapılmaya başlanılan gözlem, ölçme ve yönlendirme çalışmaları nano teknolojiye oldukça büyük bir dönüm noktası sayılmaktadır. Hidrotermal çalışmaların başlarında 1840'lardan 1900'lere kadar bazı kimyasal teknikler hariç ince yapılı nano

ürünleri inceleme yardımcı gelişmiş karakterizasyon yöntemlerinin eksikliğinden dolayı nano kristalin malzemeleri ıskartaya çıkartılmaktaydı. 1900'lü yıllarda Giorgio Spezia'nın çalışmalarına kadar hidrotermal teknoloji bulk halindeki kristallerin büyümesi konusunda fazla bir önem taşımamaktaydı. Günümüzde ise hidrotermal teknoloji; arzu edilen şekil, boyut ve fiziksel özelliklere sahip nano malzemeler gibi ileri düzey malzemelerin üretiminde yumuşak kimya metotları arasında en verimli olanlarından birisi sayılmaktadır. Hidrotermal yöntem kullanılarak birçok farklı türde nano malzeme elde edilebilmektedir. Doğal elementlerin haricinde, metal oksitler, hidroksitler, silikatlar, karbonatlar, fosfatlar, sülfatlar, tellürler, nitratlar hem parçacık hem de nanotüp, nanotel, nanorod gibi nano yapılar şeklinde hidrotermal yöntemle üretilenmektedir.

Hidrotermal sentezlemede nano parçacıkların sentezlenmesinde en fazla kullanılan reaktörler; genel amaçlı otoklavlar, morey otoklavları, batch tipi reaktörler, tottle-roy tipi reaktörler v.b. şeklinde sınıflandırılabilir. Bu reaktörler birkaç bar basınçtan kilobar basınç seviyelerinde çalışabilmektedir. Örneğin ince parçacık hazırlanması aşamasında; hidrotermal yönteme mikrodalga, elektrokimyasal, sonar ya da mekanokimyasal enerji gibi harici enerjilerin eklenmesi, hidrotermal yönteme özellikle çeşitli nano malzemelerin hızlı kristallenmesi konusunda, diğer geleneksel yöntemlere kıyasla oldukça büyük bir avantaj sağlamaktadır.

ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME

Elektrokinetik biriktirme (EKB) tekniği, ileri düzey seramik malzemelerin ve kaplamaların eldesinde özellikle yakın geçmişte sadece farklı malzemeler ve onların bileşiklerinin kullanımındaki çok yönlülüğü ile değil aynı zamanda da basit cihazlarla düşük maliyette üretime olanak sağlamasıyla hem akademik hem de endüstriyel çevrede gittikçe artan bir ilgiye sahip olmaktadır. Elektrokinetik biriktirme (EKB) 1808 senesinde Rus bilim adamı Ruess'in su içerisindeki kil partiküllerinin elektrik alan tarafından tetiklenmesiyle hareketini gözlemlemesinden itibaren bilinmektedir. Ancak bu tekniğin pratikte ilk kullanımı 1933 yılında, toryum oksit parçacıklarının platin katot üzerine elektron tüpü için yayılımını gerçekleştirmesi amacıyla kullanımını olası kılabilmek adına biriktirilmesi sayesinde Amerika Bileşik Devleti'nde patentinin alınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bütün bunlara rağmen EKB yöntemini, seramik malzemelerde ilk olarak Hamaker [35] tarafından kullanılmış ve ileri düzey seramik malzemeler alanında ise ancak 1980'lerde ilgi görmeye başlamıştır [34, 49, 50].

4.1 Tanım Olarak Elektrokinetik Biriktirme

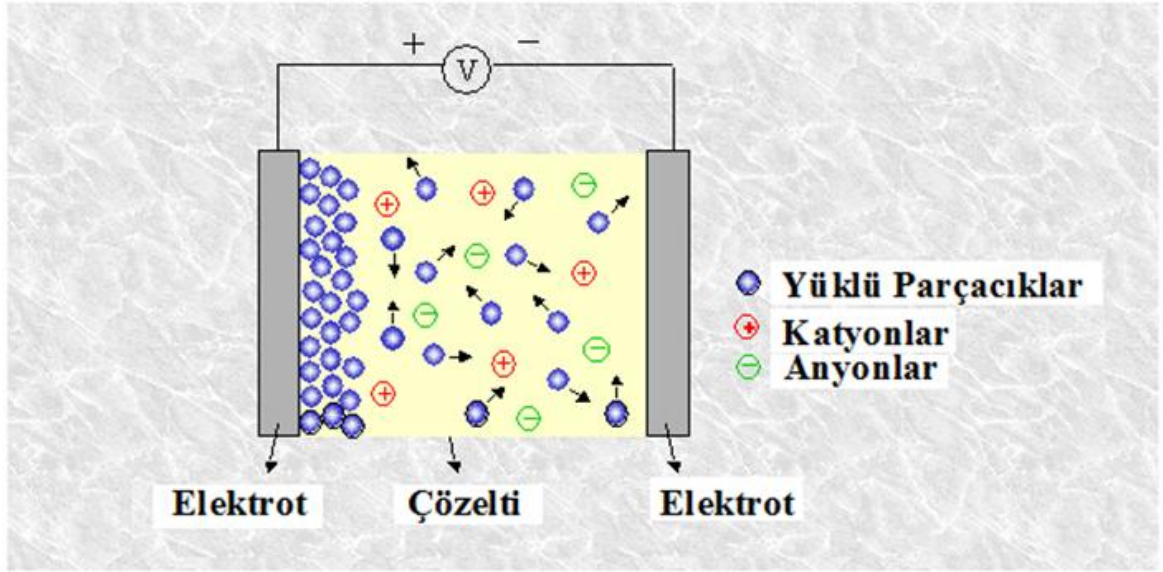
Elektrokinetik biriktirme (EKB), seramik üretiminde kullanılan koloidal proseslerden birisidir ve avantajı, oluşum süresinin kısa olmasıdır. Aynı zamanda basit cihazlarla işlem gerçekleştirilebilmektedir. Altlık malzemelerindeki kısıtlamaları oldukça az olup bağlayıcıların ortadan kaldırılmasına gerek duyulmamaktadır. Diğer ileri düzey şekillendirme yöntemleri ile kıyaslandığında EKB yöntemi çok yönlü olduğundan, herhangi arzu edilen özel bir uygulama için kolaylıkla düzenlenebilmektedir. Örneğin biriktirme; düz, silindirik veya herhangi başka bir şekilde altlık malzeme üzerine,

elektrot dizaynında ve pozisyonunda yapılabilecek ufak değişikliklerle gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle, ıslak bir işlem olmasına rağmen, EKB yöntemi biriktirme zamanı ve uygulanan voltaj değerlerinde yapılabilecek ufak ayarlamalarla film üzerine yapılan kaplamanın kalınlığının ve morfolojisinin kontrolünü mümkün kılmaktadır. EKB’de sıvı içerisinde dağılmış veya askıda kalmış yüklü toz parçacıklar, uygulanan doğru akım kaynağından elde edilen elektriksel alanda karşıt elektriksel yüke sahip iletken altlık malzemesi üzerine çekilerek birirmektedir. ‘Elektrobiriktirme’ (electrodeposition); terimi genellikle hem ‘electroplating’ manasında hem de ‘elektrokinetik biriktirme’ manasında kullanılabilmektedir. Çizelge 4.1 bu iki proses arasındaki farkları göstermektedir [34].

Çizelge 4.1 Elektrobiriktirme karakterizasyon teknikleri[34].

Özellikler	Elektroplating	Elektrokinetik Biriktirme
Hareket eden türler	İyonlar	Katı partiküller
Biriktirmede yük iletimi	İyon indirgemesi	Yok
Sıvı ortamda iletkenlik	Yüksek	Az
Tercih edilen sıvı	Su	Organik

Elektrokinetik biriktirme (EKB) ile elektrolitik biriktirme (ELB) arasındaki temel fark, EKB yöntemi bir çözücü içerisinde parçacıkların süspansiyonu iken ELB yönteminin genellikle tuz çözeltilerinden meydana gelmesi şeklinde tanımlanabilmektedir. Biriktirmenin hangi elektrot üzerinde gerçekleşeceğine bağlı olmak üzere iki tür elektrokinetik biriktirme yöntemi bulunmaktadır. Parçacıklar artı yüklendiklerinde birikme katot üzerinde oluşur ve proses ‘katodik elektrokinetik biriktirme’ ismini alır. Diğer taraftan eğer parçacıklar eksi yük ile yüklenmişler ise biriktirme pozitif elektrot yani anot üzerinde gerçekleşir ve proses ‘anodik elektrokinetik biriktirme’ adını alır. Parçacıkların yüzey yüklerinin uygun bir şekilde değiştirilmesi ile her iki birikme türünün de uygulanması mümkün hale getirilebilmektedir. Şekil 4.1’de her iki elektrokinetik biriktirme türü de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Elektrokinetik biriktirme prosesinin şematik gösterimi[52].

Elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi ile malzeme elde edilmesi bilim adamları ve araştırmacılar tarafından sürekli artan bir ilgiyle karşılanmaktadır. EKB yöntemi, geleneksel uygulamalar için kullanımının yanı sıra kompozitlerin veya biyomedikal implantlar için biyoaktif kaplamaların eldesinde olduğu kadar aşınmaya karşı dayanıklı ve anti-oksidant seramik kaplamaların, ileri düzey mikro elektronik cihazlar için fonksiyonel filmlerin ve katı oksit yakıt hücrelerinin eldesinde de kullanılabilmektedir. Nano boyutlarda ileri düzey fonksiyonel malzemelerin üretimi için de bu yöntem ilgi gittikçe artmaktadır.

Elektrokinetik biriktirme aynı zamanda karmaşık bileşiklerin ve seramik laminantların biriktirilmesinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Elektrokinetik biriktirmedeki sitokiyometrinin derecesi, kullanılan tozun sitokiyometrisinin derecesi ile kontrol edilmektedir. Sarkar ve Nicholson'a göre [36] EKB yöntemine parçacık/elektrot reaksiyonları dâhil değildir ve seramik parçacıklar biriktirildiklerinde sahip oldukları yükleri kaybetmemektedirler. Bu duruma, elektrik alanın tersine çevrilmesiyle biriken tabakanın tekrardan geri soyulması kanıt oluşturmaktadır. Bu nedenle, benzer yüke sahip parçacıklar ve benzer çözücü-bağlayıcı-dispersant sisteminin kullanılması daha iyi bir kaplama tabaka kalınlığı eldesini sağlamaktadır.

Elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemindeki ana itici güç, parçacıkların yüzeylerinin yüklenmesi ve çözücü içerisinde parçacıkların uygulanan elektrik alanın etkisiyle hareketidir. EKB yöntemi, kalın silika filmlerin, nano boyutta zeolit membranların,

biyomedikal uygulamalar için metal altlıkların üzerine hidroksiapatit kaplamaların, ışık saçan malzemelerin, yüksek sıcaklık süper iletken filmlerin, gaz difüzyonunda kullanılan elektrot ve sensörlerin, çok tabakalı kompozitlerin, infiltrasyon veya seramik parçacıkların fiber iplikleri üzerine sızdırılması ile elde edilen cam ve seramik matrisli kompozitlerin, oksit nanorodların, karbon nanotüp filmlerin, tabakalı seramiklerin, süperiletkenlerin, piezoelektrik malzemeler vb.lerinin eldesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Diğer bir taraftan EKB yönteminin diğer kolloidal proseslere (örn. dip coating ve slurry coating) nazaran sahip olduğu tek dezavantaj; sıvı ortam olarak suyun kullanılamamasıdır. Bunun nedeni ise, suya voltaj uygulandığında hidrojen ve oksijen gazlarının elektrot üzerinde açığa çıkmasıyla kaplama kalitesini olumsuz etkilemeleridir. Buna rağmen, suyun bu özelliği EKB yönteminin kullanılabilirliği açısından büyük bir kısıtlama oluşturmamaktadır, zira sıvı ortam olarak kullanılabilinen birçok su olmayan çözücü bulunmaktadır.

4.2 Elektrokinetik Biriktirme İşleminin Yaygın Olarak Kullanılmasının Nedenleri

- Gözenek içermeyen ve homojen kalınlıkta bir kaplama elde edilmektedir.
- Karmaşık şekilli parçalar kolaylıkla kaplanabilmektedir. Çukur kısımlar da en az yüzey kadar iyi kaplanabilmektedir.
- Diğer kaplama yöntemlerine nazaran daha hızlı bir kaplama yöntemidir.
- Diğer kaplama yöntemlerine nazaran elde edilen saflık daha fazladır.
- Metal, seramik, polimer vb. gibi birçok farklı malzeme türüne uygulanabilmektedir.
- İşlemin kontrolü kolaydır.
- Genellikle otomatik olarak gerçekleştirilmekte, dolayısıyla da diğer kaplama yöntemlerine göre insan gücüne daha az ihtiyaç duyulmaktadır.
- Diğer kaplama yöntemlerine nazaran daha ekonomiktir.
- Minimum düzeyde alev alma riski taşımaktadır.
- Modern elektrokinetik kaplamalar diğer kaplama yöntemlerine nazaran çevreye daha az zararlı olmaktadır [34,36,49,50].

4.3 Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler

EKB yönteminin mekanizması, uygulanan elektrik alanın etkisiyle süspansiyon içerisindeki yüklü parçacıkların elektrot üzerinde birikmesidir. İki grup parametre bu işlemin niteliğini belirlemektedir; bunlardan ilki, süspansiyona bağlı parametreler olup

bir diğeri ise, elektrotların elektriksel doğası, elektriksel koşullar (voltaj/yoğunluk ilişkisi, birikme zamanı vb.) gibi fiziksel parametreleri içeren işlem parametreleridir [34].

4.3.1 Süspansiyona Bağlı Parametreler

Süspansiyonun özelliklerine bağlı olarak, süspansiyon içerisinde askıda bulunan parçacıkların fizikokimyasal doğası ve sıvı ortam, tozun yüzey özellikleri ve özellikle dipersant malzemeler başta olmak üzere eklenen malzemelerin tür ve konsantrasyonları gibi birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır [34].

4.3.1.1 Parçacık Boyutu

Her ne kadar elektrokinetik biriktirme için uygun özelleştirilmiş bir parçacık boyut ölçüsü bulunmasa da, çeşitli seramik ve kil sistemlerinde 1 – 20 µm aralığındaki parçacık boyutlarının iyi biriktirme sağladıkları belirtilmiştir. Fakat bu demek değildir ki, bu aralığın dışında kalan boyutlardaki parçacıklarla iyi bir kaplama elde edilemez. Homojen ve pürüzsüz bir kaplama elde edebilmek için parçacıkların tamamıyla çözücü içerisinde dağılmış ve kararlı olmaları önem arz etmektedir. Büyük boyutlu parçacıklarda ise ana problem, yer çekimi nedeniyle çökme eğilimi göstermeleridir. İdeal olan ise “elektrophoresis” mekanizması baz alındığında, parçacıkların hareketinin yer çekiminin neden olduğu hareketlilikten büyük olmasıdır. Çökelme eğilimine sahip büyük parçacıkların yer aldığı süspansiyonlardan homojen bir biriktirme elde etmek oldukça zordur. Çökelme gösteren bir süspansiyonun yer aldığı elektrokinetik biriktirmede kaplama gradyanında sürekli değişimler meydana gelmektedir, örneğin birikme elektrodu dikey olarak yerleştirildiğinde alt kısımda kalın bir kaplama tabakası oluşurken, üst kısımda ince bir tabaka oluşmaktadır. Buna ek olarak, büyük parçacıkların yer aldığı elektrokinetik biriktirmenin gerçekleşebilmesi için ya yüzey yüklerinin çok güçlü olması ya da elektriksel çift tabaka bölgesinin boyutu artmalıdır. Parçacık boyutunun göze çarpan bir diğer etkisi ise, kuruma esnasında meydana gelebilecek çatlamların kontrolünü sağlamasıdır. Küçük parçacıklardan meydana gelen kaplamaların kuruma esnasında çatlak oluşturma eğilimleri daha az olmaktadır [34].

4.3.1.2 Sıvının Dielektrik (Elektriksel Yalıtkanlık) Sabiti

Powers tarafından[37] yapılan araştırma; birikmenin kullanılan sıvı ortamın dielektrik sabitinin ve elde edilen süspansiyonun iletkenliğinin bir fonksiyonu olduğunu ortaya

koymuştur. Dielektrik sabitindeki ani yükselme, saf haldeki sıvıya işaret etmektedir. Bunun yanı sıra, safsızlıklar, özellikle su, iletkenliği etkilemektedir ve bu şekilde elde edilen süspansiyonun iletkenliği ise, saf sıvınınkinden oldukça farklı olmaktadır. Powers [37] çalışmasında, yalnızca 12 – 25 arasında dielektrik sabitine sahip sıvılar yardımıyla birikmenin gerçekleşebildiğine işaret etmektedir. Fazlasıyla düşük dielektrik sabitine sahip sıvıların kullanıldığı EKB yöntemlerinde birikme gerçekleşmemektedir, bunun nedeni tozların sıvının içerisinde yetersiz çözünmesidir. Diğer taraftan yüksek dielektrik sabitine sahip sıvılarda ise, sıvının içerisindeki yüksek iyon konsantrasyonu çift tabaka bölgesini küçülterek elektrokinetik hareketliliğin azalmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, sıvının iyon konsantrasyonu düşük kalmalıdır ki bu durum düşük dielektrik sabitine sahip sıvılarda öne çıkmaktadır. Çizelge 4.2 kimi çözücülerin dielektrik sabitlerini ve viskozite değerleri gibi fiziksel özelliklerini göstermektedir [34].

Çizelge 4.2 Çözücülerin fiziksel özellikleri[34]

Solventler	Viskozite (cP) = 10^{-3} N.s.m ⁻²	Göreceli Dielektrik Sabiti
Methanol	0.557	32.63
Ethanol	1,0885	24.55
n-Propanol	1.9365	20.33
Iso-propanol	2,0439	19.92
n-Butanol	2.5875	17.51
Ethylene glycol	16.265	37,7
Acetone	0,3087	20,7
Acetylacetone	1.09	25,7

4.3.1.3 Süspansiyonun İletkenliği

Elde edilen süspansiyon eğer çok iletken olursa, parçacık hareketi oldukça düşük olmaktadır. Buna karşın süspansiyon çok dirençli olursa da, parçacıklar elektronik olarak yüklenmekte ve stabilite kaybolmaktadır. Bu konuda çalışmalar yapan Ferrari ve Moreno [38], süspansiyonun iletkenliğinin anahtar faktör olduğunu ve EKB deneylerinde mutlaka dikkate alınması gerektiğini belirtmişler ve süspansiyonun iletkenliğinin sıcaklık ve dispersant konsantrasyonu ile arttığını da gözlemlemişlerdir.

Diğer taraftan ise, bütün iletkenlik değerlerinin EKB yöntemi için yararlı olmadığını da belirtmişlerdir. Çeşitli dispersant dozajlarında ve sıcaklık değerlerinde birikmenin gerçekleştiği dar bir iletkenlik bandının varlığını tespit etmişlerdir. Bu bant bölgesinin dışındaki iletkenlik değerleri birikme olasılıklarını sınırlandırdığından EKB yöntemi için uygun olmamaktadır. Uygun iletkenlik bölgesinin farklı sistemler için farklı olması beklenmektedir. İletkenlik bölgesinin sınırı EKB yönteminin gerçekleşebilmesi için yeterlidir, fakat uygulanan akım EKB yönteminin başarılı bir şekilde gerçekleşebilmesi olasılığını arttırmaktadır [34].

4.3.1.4 Süspansiyonun Viskozitesi

Döküm prosesinde viskozite ana kontrol parametresidir. Yoğun dökümler üzerinde yapılan reolojik ölçümler, dispersant eklenmesi halinde elde edilen optimum dağılma durumu hakkında oldukça yararlı fikirler vermektedir. EKB prosesinde katı miktarı oldukça düşüktür ve viskozite dispersiyon durumunu değerlendirmek için kullanılamamaktadır. Fakat süspansiyondan beklenen özellikler düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti ve iletkenliktir [34,35].

4.3.1.5 Zeta Potansiyeli

Parçacıkların zeta potansiyeli elektrokinetik biriktirme işleminin anahtar faktörüdür. Süspansiyon içinde dağılmış parçacıkların yüzey yüklerinin yüksek ve homojen olmaları zorunlu bir etmendir. Zeta potansiyelinin sahip olduğu roller [34];

- Parçacıklar arasındaki itici etkileşimin yoğunluğunu (şiddetini) belirleyerek süspansiyonu istikrarlı hale getirmek.
- EKB esnasında parçacıklarının yönünü ve göç etme ivmelerini belirlemek.
- Birikmenin ön yoğunluğunu belirlemek.

Bir sistemin genel anlamda kararlılığı, süspansiyon içindeki bireysel parçacıkların kendi aralarındaki etkileşime bağlıdır. Bu durumu etkileyen iki mekanizma bulunmaktadır, bunlar elektrostatik ve van der Waals kuvvetleridir. Yüksek parçacık yükünden ileri gelen yüksek elektrostatik itme kuvveti, parçacıklar arasındaki aglomerasyonu (topaklaşma) engellemek için gereklidir. Parçacıkların yükler aynı zamanda birikmenin gerçekleştiği ön yoğunluğu da etkilemektedir. Birikmenin gerçekleştiği esnada parçacıklar artan etkileşim kuvvetinin yardımıyla birbirlerine yaklaşmaktadırlar. Eğer parçacık yükü düşük ise, parçacıklar aralarındaki göreceli mesafe uzun dahi olsa

pıhtılaşma eğilimi gösterirler ki bunun sonucunda poroz, süngerimsi bir birikme elde edilir. Bu duruma karşıt olarak, eğer parçacıklar birikme esnasında yüksek yüzey yüklerine sahiplerse, birbirlerini zıt yönde iterler ve bu durum da parçacıkların paketlenme yoğunluğunun artmasına sebebiyet verir. Bu nedenle EKB süspansiyonuna ilave edilen katı miktarının, çözücü konsantrasyonunun ve diğer ilave maddelerinin kontrolü yüksek birikim yoğunluğuna ulaşılabilinmesi açısından oldukça önemlidir. Zeta potansiyeli asitler, bazlar ve özel olarak emilebilen iyon ya da polielektrolit gibi yüzey ajanları tarafından kontrol edilebilmektedir. Bunun yanı sıra, yükün büyüklüğünü ve polaritesini ayarlamaya yarayan birçok farklı ilave maddeler bulunmaktadır. Bu ilaveler farklı mekanizmalarla etki etmektedirler. Yükleme ajanının seçiminde ana kriter, tercih edilen polarite ve parçacıkların birikme hızıdır.

Birikme hızı doğrudan doğruya, yükleyici ilave maddeleri tarafından belirlenen zeta potansiyeli bağlıdır. Bu ilave maddeler ayrıca süspansiyonun iyonik iletkenliğini belirleyici unsurlar olarak da kullanılmaktadırlar. İyonik iletkenlik süspansiyon içerisindeki potansiyel düşüşü tayin etmektedir ki bu da, parçacıkların elektrotlara transferlerindeki itici güçtür [34,35].

4.3.1.6 Süspansiyonun Kararlılığı

“Elektrophoresis” mekanizması, kolloidal çözelti veya süspansiyondaki parçacıkların elektrik alan etkisinde hareketi esasına dayanmaktadır. Süspansiyona elektrik alan uygulandığında parçacıklar sıvı faza doğru hareket etmektedirler. Çapları 1µm ya da daha küçük olan kolloidal parçacıklar Brown Hareketi’ne göre süspansiyon içerisinde uzun süre kalma eğilimindedirler. 1µm’den büyük olan parçacıkların ise süspansiyonda kalabilmeleri için sürekli bir hidrodinamik çalkalama işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Süspansiyonun kararlılığı, çökme hızı ve flokülasyondan kaçınma veya flokülasyonu devam ettirme eğilimi ile tanımlanmaktadır. Kararlı süspansiyonlar flokülasyon eğilimi göstermezler; yavaşça çöküp, yoğun ve kabın tabanına kuvvetle tutunan birikintiler oluştururlar. Flokülasyona uğramış süspansiyonlar ise hızlı bir şekilde çökme göstermektedirler. Bunun sonucunda da düşük yoğunluğa sahip, kabın tabanına zayıf bir şekilde tutunmuş birikintiler oluştururlar. Eğer süspansiyon çok kararlı ise, elektrik alan parçacıklar arasındaki itici kuvvetlerin üstesinden gelemez ve birikme gerçekleşemez. Elektrokinetik biriktirmenin bazı modellerine göre, süspansiyonun elektrotların çevresinde kararsız olması gerekmektedir. Bu bölgesel kararsızlık elektrolizdeki iyon

değişiminden veya parçacıkların yüklerinin boşalmasından ileri gelebilmektedir ki bu iyonlar sonrasında elektrot yüzeylerine yakın bölgelerde flokülasyona sebep olmaktadır. Birikmenin nasıl gerçekleşeceğini tahmin edebilmek için, süspansiyonu yararlı bir şekilde karakterize etmeye yardımcı uygun kimyasal/fiziksel özelliklerin bulunması arzu edilen bir durumdur. Çoğu araştırmacı süspansiyonun birikebilirliğini ayarlamak için zeta potansiyelini veya elektrokinetik hareketliliği kullanmaktadır. Fakat bunlar herhangi bir saptama yapabilmek için yetersiz kalmaktadırlar. Örneğin, alkol içerisindeki alüminyum süspansiyona elektrolit ilavesi zeta potansiyelinde kayda değer bir değişim göstermez, fakat birikme yalnızca elektrolitin varlığında gerçekleşmektedir. Süspansiyonun kararlılığı aşıkabir şekilde en önemli özelliktir fakat kısmen deneysel bir özellik olup asıl parametrelere yakından bağlı değildir [34].

4.3.2 Prosese Bağlı Parametreler (İşlem Parametreleri)

Elektrokinetik biriktirmeyi etkileyen unsurlar içerisinde süspansiyon parametreleri kadar olmasa da işlem parametreleri (voltaj, birikim süresi v.b.) göz önünde bulundurulması gereken unsurlardır.

4.3.2.1 Birikme Süresinin Etkisi

Sabit bir elektrik alan içerisinde artan veya uzatılmış birikme süreleri ile birikme hızı azalmaktadır. Birikmenin ilk anlarında birikme işleminin doğrusal olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Fakat zaman arttıkça birikme hızı azalmakta ve çok yüksek birikme hızlarında ise düzlüğe (düz bir çizgi şeklinde) ulaşmaktadır.

EKB’de sabit voltaj altında beklenen durum şu şekilde açıklanabilmektedir. Elektrotlar arasındaki potansiyel fark sabit tutulduğunda, elektrotların yüzeyinde oluşan yalıtkan seramik parçacıklar sebebiyle “elektrophoresis” mekanizmasını etkileyen elektrik alan birikme zamanı ile azalmaktadır. Ancak EKB’nin başlangıç periyodu esnasında biriken kütle ve zaman arasında genellikle doğrusal bir ilişki vardır [34].

4.3.2.2 Uygulama Voltajı

Normal şartlar altında uygulanan voltajın (potansiyel) artmasıyla birlikte birikme miktarı da artmaktadır [34].

Her ne kadar yüksek voltaj uygulandığında tozlar daha hızlı birikim gerçekleşmesine sebep olsa da, birikim arzu edilen kalitede olmayabilir. Yapılan araştırmalar sonucunda homojen filmlerin oluştuğu birikmelerin genellikle orta seviyedeki elektrik alanlar

uygulandığında (25 – 100 V/cm) elde edildikleri, göreceli olarak daha yüksek elektrik alanlar uygulandığında ise (>100 V/cm) biriken filmin kalitesinin bozulduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, parçacıklardan meydana gelen filmin elektrot üzerinde oluşumu tamamıyla kinetik bir olaydır ve parçacıkların birikme hızı kaplama üzerindeki paketlenme davranışlarını etkilemektedir. Süspansiyona uygulanan yüksek voltaj, süspansiyonda tribulansa sebebiyet verebileceği gibi kaplama da birikme esnasında kendisini çevreleyen sıvı ortamın akışından zarar görebilir. Buna ek olarak parçacıklar o kadar hızlı hareket ederler ki, sıkı paket yapısı oluşturabilmek için yerleşebilecekleri en iyi pozisyonu bulmak için yeterli zaman bulamazlar.

Son olarak, yüksek voltaj parçacık hareketlerinde daha fazla baskı oluşturduğu için yüzeyde daha evvelden kaplanmış tabakayı sıyırmaktadır. Dolayısıyla da yüksek voltaj birikme hızını ve yapısını etkilemektedir [34,35].

Yapılan araştırmalara göre, n-propanol solventinin herhangi bir toz içerisindeki akım yoğunluğu, uygulanan voltajla orantılıdır ve artan uygulama voltajı ile kararsızlık gösterme eğilimindedir. Bu tip kararlılık bilgileri birikme parametrelerinin belirlenmesinde ve EKB yöntem ile elde edilen kaplamanın kalitesine karar vermede oldukça faydalı bir kılavuz işlemi görmektedir. Kararsız akım yoğunluğunun birikme morfolojisinin kalitesine etki ettiği bilinmektedir.

4.3.2.3 Süspansiyondaki Katı Konsantrasyonu

Süspansiyon içerisindeki katının hacim yüzdesi özellikle çok bileşenli EKB söz konusu olduğunda oldukça önemli bir role sahiptir. Bazı durumlarda, her ne kadar her bir parçacık türü aynı yüzey yüküne sahip dahi olsa, süspansiyon içerisindeki katının hacim yüzdesine bağlı olarak farklı hızlarda birikme gerçekleştirebilmektedirler. Eğer katının hacim yüzdesi yüksek ise, tozlar eşit hızla birikme gösterirler. Eğer katının hacim yüzdesi düşük ise, parçacıklar her birinin bireysel olarak sahip olduğu elektrokinetik hareketlilik ile doğru orantılı bir şekilde birikme gösterirler [34].

4.3.2.4 Altlık Elektrot Malzemesinin İletkenliği

Altlık elektrot malzemesinin homojenliği ve iletkenliği, EKB yöntemiyle elde edilen film kaplamanın kalitesini etkileyen en önemli parametredir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, düşük elektriksel iletkenliğe sahip olan altlık elektrot malzemesi homojen olmayan bir film kaplamanın eldesine ve düşük birikme hızlarına neden

olmaktadır. Elektrokinetik biriktirme ve elde edilen kaplamanın kalitesi birçok parametreye bağılı olmaktadır. Elektrokinetik biriktirme esnasında her bir parametrenin bireysel olarak dikkatli bir şekilde kontrolü gerekmektedir. Buna rağmen parametreler birbirleriyle kendi aralarında da ilişki içerisindeyler. Mutlak bir gerçek ise elektrokinetik biriktirmenin çoğunlukla elde edilen süspansiyonun koşullarına bağılı olduğudur. Genel olarak iyi bir dağılım elde edilmiş kararlı süspansiyonlar EKB işlemi esnasında kararsız ya da topaklaşma eğilimi gösteren süspansiyonlara nazaran daha iyi bir kaplama sağlamaktadırlar.

Zeta potansiyeli süspansiyonun kararlılığını ve hareketliliğine bağılı önemli bir parametredir. Zeta potansiyeli parçacık yüzeyi ile adsorbe olmuş iyonlardan oluşan kayma tabakası düzlemi arasındaki potansiyel farkın bulunmasında yardımcı olmaktadır. Zeta potansiyeli parçacığın çift tabaka kalınlığı ile yakından ilgili olduğundan, süspansiyon içerisindeki parçacıkların topaklaşma eğilimleri hakkında bilgi vermektedir. Genel anlamda, zeta potansiyelinin değeri ne kadar yüksek olursa süspansiyon içerisindeki parçacıkların dağılımı da o kadar iyi olmaktadır. Kararlılık kriterinin yanı sıra, EKB esnasında elektrik alan uygulandığında akımın büyük bir bölümü süspansiyon içerisindeki iyonlar tarafından taşınmaktadır. Bunun sonucunda EKB yönteminde süspansiyonun iletkenliği de önemli bir role sahip olmaktadır [34].

İyonik konsantrasyon yalnızca zeta potansiyelini etkilemez, bunun yanında süspansiyonun elektriksel iletkenliği ile de yakın ilişki içerisindeydir. Buna rağmen, süspansiyon içerisindeki iyon konsantrasyonu arttıkça, süspansiyonun iletkenliği de hızlı bir şekilde artmaktadır. İyon konsantrasyonunun yükselmesi yalnızca topaklaşma hızını arttırmakla kalmamakta, aynı zamanda düşük hızlarda daha büyük aglomere parçacıkların oluşmasına sebebiyet vermektedir. Serbest iyonların süspansiyon içinde artması, iyonların ana akım taşıyıcı rolüne bürünmesine sebebiyet vermektedir, bundan dolayı da parçacıkların elektrokinetik hareketlilikleri azalmaktadır. Süspansiyonun iletkenliği aynı zamanda süspansiyonun dielektrik sabiti ile de doğrudan ilgili olup, dielektrik sabitinin artmasıyla artmaktadır.

Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı EKB sistemi için süspansiyon hazırlanmasında süspansiyon parametrelerinin dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Süspansiyona bağılı parametreler sabitlendikten sonra, proses parametreleri arzu edilen kaplamanın elde edilebilmesi için uygun bir şekilde değiştirilebilmektedir.

Elektrokinetik biriktirmeyi etkileyen en önemli parametreler, uygulama voltajı, birikme süresi ve süspansiyon içindeki parçacık konsantrasyonu gibi prosese bağlı parametrelerdir. Çoğu zaman yüksek uygulama voltajı yüksek birikme hızını beraberinde getirmektedir, fakat homojen birikme elde edebilmek için kararlı akım yoğunluğunda çalışılması gerekmektedir. Benzer olarak yüksek birikme hızı artan parçacık konsantrasyonu ve birikme süresini ile birlikte düşünülmektedir [34].

4.4 Elektrokinetik Biriktirmenin Modellenmesi

Elektrokinetik biriktirme yönteminin kinetiği üzerine, uygulanan elektrik alanın biriken malzemenin ağırlığına etkisi modellenmeye çalışıldığı oldukça az sayıda araştırma bulunmaktadır. Bazı kinetik modeller Hirata[39], Susman[40] ve Zhang[41] tarafından öne sürülmüştür. Hirata'nın modeli elektroliz sırasında biriken kütlenin uygulanan gerilimle doğrudan ilişkili olduğunu açıklayan Faraday'ın elektroliz yasasından geliştirilmiştir. Süre ile birlikte değişen birikimin kütlesi aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir:

$$w = \frac{2}{3} C_i \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta \frac{1}{\eta} \frac{E}{L} t \quad (4.1)$$

Elektrotun birim alanına birikmiş yüklü parçacıkların ağırlığını w ; birim hacimdeki parçacıkların ağırlığını C_i , vakumun geçirgenliğini ε_0 , çözücünün dielektrik sabitini ε_r , parçacıkların süspansiyon içindeki zeta potansiyellerini ζ , süspansiyonun viskozitesini η , uygulanan potansiyel farkı E , iki elektrot arasındaki mesafeyi L , birikim süresini t ifade etmektedir. Bu parametrelerin sabit olduğu farz edildiğinde, bu model birikim süresi ve birikim ağırlığı ile doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu modelin eksik noktası süspansiyon içindeki parçacıkların konsantrasyonunun gerçekte parçacıkların birikme göstermelerinden dolayı azalmalarına rağmen sabit kaldığını varsaymasıdır. Gerçekte C_i zamanla azalma göstermekte ve birikimin ağırlığının tahmin edilenden daha az olmasına neden olmaktadır, akabinde de doğrusallık ilişkisi kaybedilmektedir. Doğrusallığın kaybedilmesinin hızı başlangıçta uygulanan potansiyel farka bağlıdır. Bunun nedeni ise, yüksek voltajların düşük voltajlara nazaran daha hızlı bir biçimde C_i 'nin azalmasına yol açmasıdır. Bu eşitlikten, bir süspansiyondaki zeta potansiyeli, dielektrik sabiti, viskozite ve konsantrasyonun; elektrokinetik davranışı etkileyen kritik unsurlar olarak görev yaptıkları anlaşılmaktadır.

Sussman ve Ward'ın modeli ise, birikim hızının koloidal parçacık yoğunluğuyla ve koloidal parçacıkların hızıyla doğru orantılı olduğunu varsaymaktadır. Koloidal süspansiyon içindeki parçacıkların sonsuz olduğu farz edilmekte ve sabit voltaj koşullarında birim alanda gerçekleşen parçacık birikiminin n ile ifade edildiği bir ilişki elde edilmektedir.

$$n = \left[\left(\frac{R_s v}{2A\sigma} \right)^2 + \frac{R_s v}{A\sigma} \frac{N\mu}{d} V_o t \right]^{1/2} - \frac{R_s v}{2A\sigma} \quad (4.2)$$

R_s sol'un ya da çözücü ve parçacıklardan oluşmuş ortamın elektriksel direncini, v parçacık hacmini, N parçacık yoğunluğunu, μ parçacıkların elektrokinetik hareketliliğini, σ birikmin iletkenliğini, A biriken tabakanın alanını, d elektrotlar arasındaki mesafeyi, V_o başlangıçtaki voltajı ifade etmektedir. Hirata'nın modelinde olduğu gibi parçacık konsantrasyonu bu modelde de sabit bulunmaktadır. (4.2) eşitliği zamanla birim alana biriken parçacıkların sayısının kaplama tabakasının iletkenliğine bağlı olduğunu söylemektedir. Zamanla kaplama tabakası kalınlaştıkça iletkenliği (σ) azalmaktadır. Ayrıca katı parçacık konsantrasyonu da zamanla azalarak elektriksel iletkenliği (R_s) etkilemektedir. (4.2) eşitliğinde R_s dikkate alınmadığı takdirde birim alana biriken parçacık sayısına aşırı değer biçmektedir. Bu durum yüksek voltajlarda R_s 'nin daha hızlı azalması ile daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir.

Zhang ise, elektrot üzerine biriken katı parçacıkların (w) süspansiyondaki kayıpla eşit olduğu ve parçacıkların hızının hesaba katıldığı yeni bir kinetik model öne sürmektedir:

$$w = w_0(1 - e^{-kt}) \quad (4.3)$$

$$k = \frac{A}{V} \frac{\epsilon_r \zeta}{4\pi\eta} (E - \Delta E) \quad (4.4)$$

w_0 süspansiyondaki parçacıkların ağırlığını, A iletkenlik alanını, V süspansiyonun hacmini, η sıvı ortamın viskozitesini, ϵ_r çözücünün dielektrik sabitini, ζ süspansiyondaki parçacıkların zeta potansiyelini, E uygulanan voltajı, ΔE birikim tabakası boyunca E 'deki düşüşünü ifade etmektedir. Daha önceki iki modelle kıyasla sabit hacim kullanımı tahmin edilen değerlerin gerçeğe daha yakın olmasına yol açmaktadır [34,35,36].

4.5 Elektrokinetik Biriktirmede Kullanılan Süspansiyonun Özellikleri

Elektrokinetik biriktirmenin de içerisinde olduğu seramik eldesinde kullanılan birçok kolloidal işlemlerde anahtar faktör; kararlı, topaklaşma eğilimi göstermeyen ve homojen bir süspansiyonun elde edilebilmesidir. Parçacıkların kendi aralarındaki kuvvetlerin dikkatli bir şekilde kontrolü ile iyi dağılım göstermiş, zayıf veya oldukça fazla oranda topaklaşma gerçekleşmiş kolloidal süspansiyonlar elde edilebilmektedir. Bütün kolloidal sistemlerin ayırt edici özelliği parçacık yüzeyi ile çözücü sıvı arasındaki etki alanının geniş olmasıdır. sonuç itibarıyla parçacık/yüzey arasındaki kuvvetler süspansiyonun davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Kolloidal kararlılık parçacıklar arasındaki toplam potansiyele enerji tarafından belirlenmektedir. Çoğu seramik sisteminde parçacıklar arası baskın olan kuvvetler;

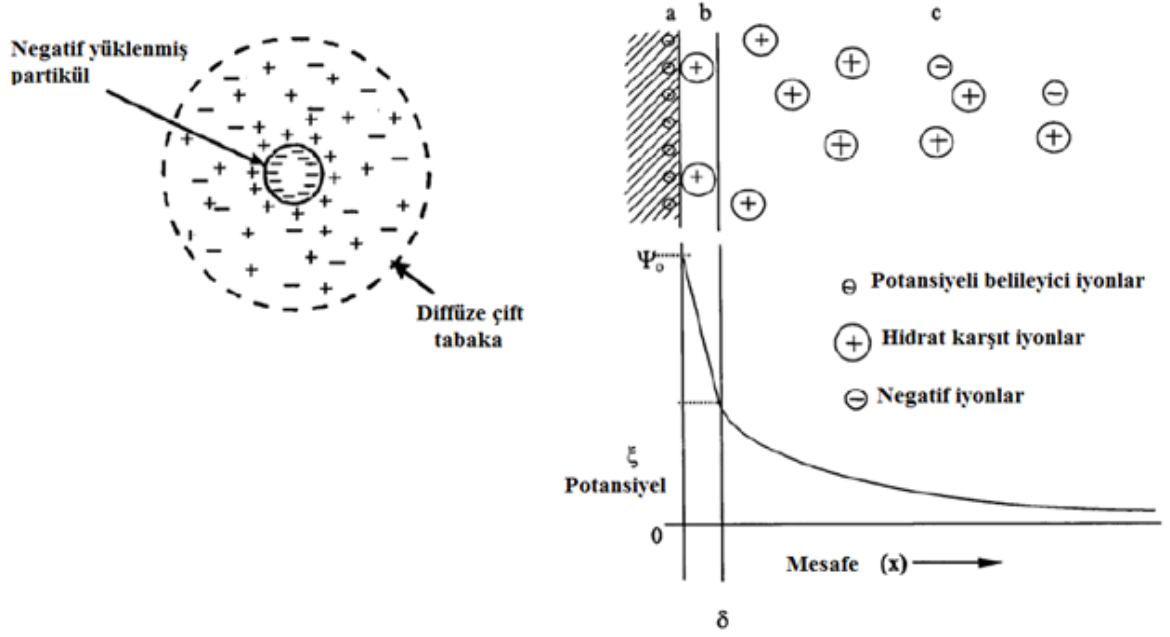
- van der Waals çekim kuvvetleri
- çift tabaka (elektrostatik) itici kuvvetler
- sterik (polimerik) kuvvetler

şeklinde tanımlanabilmektedir[34]. Yüksek kararlılıkta bir süspansiyon elde edebilmek için, çözücü ortam içerisinde asılı halde bulunan dağılıma uğramış parçacıkların van der Waals çekimlerini engelleyecek kadar itme kuvveti göstermeleri gerekmektedir. Bu kuvvetler, elektriksel çift tabaka ve onun etkileşimlerinin incelenmesi ile daha iyi anlaşılabilir [34].

4.5.1 Elektriksel Çift Tabaka ve Elektrokinetik Hareketlilik

Birçok malzeme polar (örn, sıvı) bir ortam ile etkileşime girdiğinde yüzeyi elektriksel olarak yüklenmektedir. Bu yüzey yüklenmesi, polar ortamda yakında bulunan iyonların dağılımlarını etkilemektedir. Yüzey yüklerinden farklı olarak iyonlar, potansiyel kararlılık sağlayan iyonlardır. Bunlar, genellikle katıyı oluşturan iyonları içermektedirler; hidrojen ve hidroksil iyonları, karmaşık veya çözünmeyen katı tuzları oluşturan iyonlar. Zıt yük ile yüklenmiş iyonlar yüzeye doğru çekilirken, aynı yük ile yüklenmiş iyonlar yüzeyden itilmektedirler. Bu durum, aynı işarete sahip elektriksel yükün ara yüzeyin bir tarafında oluşmasına sebep olmakta ve diğer tarafında ise karşıt yükün oluşmasını sağlamaktadır. Bu şekilde oluşmuş olan tabakaya ise “Elektriksel Çift Tabaka” denmektedir.

Elektriksel çift tabaka sıvı bir ortama konulduğunda bir nesnenin yüzeyinde oluşan yapı olarak tanımlanmaktadır. Bu nesne bir katı parçacık, gaz baloncğu, sıvı damlası ya da poroz bir yapı olabilmektedir. Bu yapı iki paralel iyon tabakasından oluşmuştur. Bir tabaka (pozitif ya da negatif) nesnenin yüzeyiyle çakışmaktadır. Bu durum yüzey yüklenme adını almaktadır. Diğer tabaka ise sıvı içindedir. Diğer tabakayı elektriksel olarak perdelemekte; sıvı içindeki serbest iyonların elektriksel çekim ve termal hareketleri sonucu oluşmaktadır. Bu tabakaya diffüze (saçılmış) tabaka denilmektedir.



Şekil 4.2 Çift tabakanın ve çift tabaka boyunca potansiyel düşüşünün şematik gösterimi
a) yüzey yükü, b) Stern tabakası, c) karşıt iyonların diffüze tabakaları[34]

Şekil 4.2’de tipik bir elektriksel çift tabakanın şematik hali görülmektedir. Elektriksel çift tabaka konusunda yapılan araştırmaların çoğu Stern’in çift tabaka modelini benimsemiştir. Daha sonrasında ise; zıt yüklü iyonların parçacık yüzeyine (Stern tabakasına) yakın bölgeye yerleşmiş olduklarını ve diffüze çift tabaka içerisinde daha geniş alana yayılmış olduklarını belirtenGraham tarafından modelife edilmiştir.

Kolloidin kararlılığında çift tabakanın kalınlığı önemli bir unsurdur. Kalınlık çözeltideki iyonların konsantrasyonuyla belirlenmektedir. Ortamdaki yüksek iyon konsantrasyonu (yüksek iyonik kararlılık) çift tabakanın kalınlığının azalmasına yol açmakta ve sonucunda da potansiyelde düşüş gerçekleşmektedir [34].

4.5.2 DLVO Teorisi ve Süspansiyonun Kararlılığı

Parçacıkların birikim prosesinin anlaşılabilmesinde dağılım durumu ve süspansiyonun kararlılığı önemli rollere sahiptir. Parçacıkların süspansiyon içerisindeki dağılımının durumu veya bir başka deyişle “süspansiyonun yapısı” parçacıklar arası kuvvetler ve onların etkileşimlerinin dikkatli bir şekilde yönlendirilmeleri ile kontrol edilmektedirler [34].

4.5.2.1 DLVO Teorisi

Herhangi bir kolloidal sistemde Van der Waals kuvvetleri süspansiyonda meydana gelen hemen hemen her değişiklikten (örn, elektrolit ilavesiyle) tamamıyla bağımsız olarak varlığını sürdürmektedirler. Parçacık yüzeyine deflokülan malzemeden oluşan tek katman adsorbe olduğunda dahi, Van der Waals etkileşiminde ancak ufak bir etki oluşturabilmektedir. Bu durum göstermektedir ki, kolloidal bir sistemin kararlılığını değiştirebilmek için sistemdeki elektrostatik çift tabaka kuvvetlerinin değiştirilmesi gerekmektedir. Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetlere galip gelmesi ile parçacıklarda topaklaşma eğilimi görülmektedir. Kolloidal parçacıklar arasında var olan kuvvetler cinsinden süspansiyonun kararlılığı ile sıvı içerisindeki diğer yüzeyler arasındaki ilişki nicel bir şekilde Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek tarafından yayınlanmış klasik DLVO Teorisi ile tanımlanmaktadır. Bu teoriye göre kolloidal kararlılık, sıvının durağan olduğu ve çarpışmaların Brown hareketi ile gerçekleştiğine varsayılan perikinetik olguya dayanmaktadır. İki parçacık arasındaki elektrostatik itici kuvvet (V_R) ve van der Waals çekici kuvvetinin (V_A) birleşiminin ve iki kuvvetin toplamının etkisi; aşağıda verilen denklemde toplam enerji fonksiyonu (V_T) ile ifade edilmektedir. Her ne kadar teori basit bir şekilde elektrostatik etkileşimlere ve dağılımın katkısı üzerine kurulu da olsa, kolloidal kararlılığın basit özelliklerini ve parçacıkların birikme olgusunu tahmin etmede yardımcı olduğu kanıtlanmıştır. Bu teoriye göre, kolloidal sistemin kararlılığı karşılıklı etkileşimlerin toplam enerjisine yani, elektriksel çift tabakanın itici kuvvetleri (V_R) ile van der Waals çekici kuvvetlerinin (V_A) toplamına bağlıdır [34].

$$V_T = V_R + V_A \quad (4.5)$$

Elektrostatik itici kuvvet (V_R) ise aşağıdaki formülle tanımlanmaktadır [34]:

$$V_R = \frac{\epsilon a \psi_y}{2} \ln \{ 1 + \exp -KD \} \quad (4.6)$$

ϵ ; sıvının dielektrik sabitini, α ; parçacıkların çapını, ψ γ ; zeta potansiyeli ile ifade edilen yüzey potansiyelini K; çift tabakanın kalınlığını, D ise etkileşim içindeki iki parçacık arasındaki uzaklığı ifade etmektedir.

Van der Waals çekim enerjisi ise aşağıdaki formül yardımıyla tanımlanmaktadır [34]:

$$V_A = \frac{aA_{131}}{2D} f(P) \quad (4.7)$$

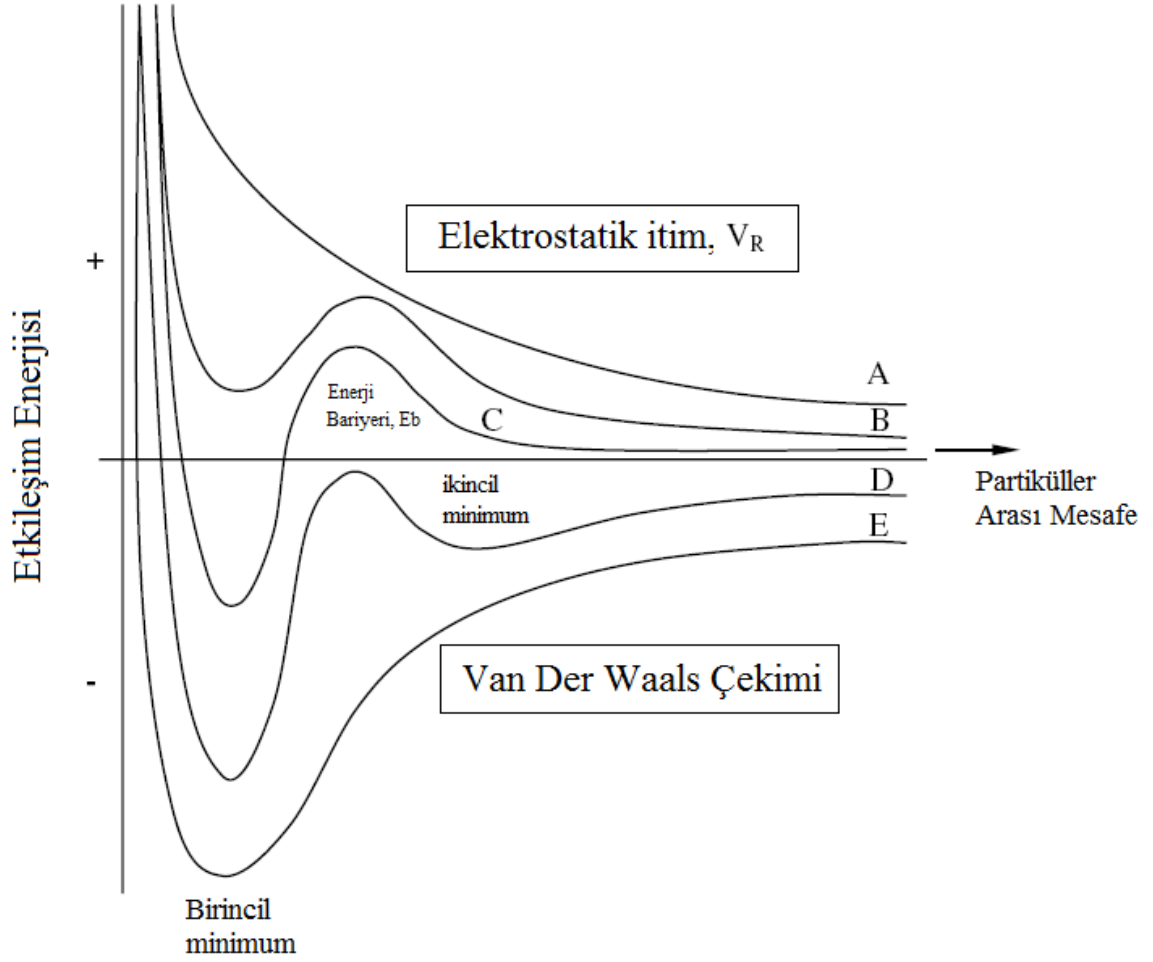
A_{131} Hamaker sabitini göstermektedir. Benzer malzemelerin arasındaki etkileşimin her zaman birbirlerini çekmeye yönelik olacağı (pozitif Hamaker sabiti), farklı malzemelerde ise Hamaker sabitinin negatif olacağı ve dolayısıyla van der Waals çekiminin artış göstereceğini ifade eden bir sabittir.

Van der Waals etkileşimlerinde küçük ve büyük parçacıkların ayrımı, karşılıklı etkileşimlerin toplam enerjisi şeklinde ifade edilebilmektedir. Orta düzey parçacıkların ayrımında ise etkileşim davranışı, ortam sıvısının iyonik kuvvetine ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. İyonik kuvvete bağlı olarak; karşılıklı etkileşimin potansiyel enerjisinin parçacıklar arası mesafeye göre durumu Şekil 4.8’de gösterildiği şekilde olup; dört farklı şekil yardımıyla kararlılıktaki geniş değişkenliği ortaya koymaktadır. Oldukça düşük iyonik kuvvetlerde, potansiyel enerji eğrisi (Eğri A) tamamıyla dağılım göstermiş sistemi oluşturan yalnızca güçlü ve uzun mesafe itme kuvvetlerini temsil etmektedir. Hafifçe daha yüksek fakat yine de yeterli düşük iyonik kuvvetlerde, toplam karşılıklı etkileşim enerji profilinde (Eğri B) birincil minimum ve maksimum ortaya çıkmaktadır; fakat yine de enerji hala itme şeklindedir.

Enerji profilindeki maksimum, iki parçacığın yaklaşmasına karşı meydana gelen potansiyel enerji bariyerini temsil etmekte ve kolloidal kararlılığa büyük etkisi bulunmaktadır. Göz önünde bulundurulması gereken önemli noktalar ise şunlardır [34]:

- enerji bariyerinin yüksekliği
- çok küçük mesafelerde birincil minimumun derinliğidir.

Şekil4.3’de açık bir şekilde görülmektedir ki, her ne kadar parçacıkların enerji olarak yakınlaşması mümkün dahi olsa, çarpışan iki parçacığın enerji bariyerini aşarak topaklaşma oluşturabilmek adına yeterli ve etkin düzeyde enerji harcamak zorundadırlar. Enerji bariyerinin yüksekliği zeta potansiyelinin (ζ) büyüklüğüne ve itme kuvvetlerinin dağılımına bağlıdır.



Şekil 4.3 Toplam potansiyel enerjinin parçacıklar arası mesafeye göre değişimini gösteren eğri; iki parçacığın 4 farklı çeşit etkileşimini izah etmektedir. A= Parçacıkların rastgele dağılımı; B= Yüksek enerji bariyeri sayesinde birincil topaklaşmanın olmadığı durum; C,D = Zayıf ikincil minimum topaklaşma; E= Birincil minimumda hızlı topaklaşma[34].

Seyreltilmiş elektrolit ortamında (örn, kalın Debye uzunluğu) yüksek oranda yüklenmiş yüzeylerde, meydana gelen kuvvetli ve uzun mesafe itme kuvvetleri sonucunda yüksek enerji bariyeri oluşmaktadır. Maksimum potansiyel enerji ne zaman ki parçacıkların termal enerjisi (kBT) ile kıyaslanabilecek kadar büyük olduğunda, sistem kararlı hale gelmektedir. polimerik flokülantların görevi ise elektrostatik itmeyi azaltıp enerji bariyerini küçülterek parçacıkların bir araya gelmesini kolaylaştırmak veya süspansiyonun kararlılığını bozacak etkileşimler oluşturarak katı-sıvı ayrımını sağlamaktır. Bariyer bir kez aşıldığında ise, parçacıklar geri dönüşün pek de mümkün olmadığı derin birincil minimuma doğru yönelmektedirler. Prensipite van der Waals

çekimleri parçacıklarla etkileşimde sonsuz kuvvetlidir ve dolayısıyla da birincil minimum sonsuz derinlikle olmaktadır. Diğer bir taraftan, kısa etkileşim dağılımı parçacıkların birbirine yaklaşmasındaki yakınlılığın limitini etkilemekte ve dolayısıyla da birincil minimumun derinliği bazı durumlarda oldukça yüzeysel kalabilmektedir.

Orta düzey iyonik kuvvetlerde, birincil minimum, birincil maksimum ve ikincil minimum oluşabilmektedir (Eğri C ve D). Potansiyel enerji eğrilerindeki ikincil minimum, oldukça konsantre elektrolit çözeltisi içerisindeki göreceli olarak yüksek parçacıklar arasındaki mesafeye bağlı karakteristik bir özelliktir. Minimum termal enerji (kBT) ile kıyaslandığında yeterli derinliğe sahipse, geri dönüşümlü flokülasyonlar kolaylıkla gerçekleşebilmektedir. İkincil minimumdan geri dağılım, elektrolit çözeltisinin seyreltilmesi ile mümkün olabilmektedir. Küçük parçacıklar için, maksimum potansiyel enerjideki yüksek değer birincil minimumdaki topaklaşmayı engellemektedir. İkincil minimum ise hiçbir zaman topaklaşmaya mahal verecek kadar kalın olmamaktadır; ancak büyük yarıçapa ve düzensiz şekilli parçacıklar için ikincil minimumdaki topaklaşmanın etkisi mükemmel derecede küresel şekildeki parçacıklarla kıyaslandığında daha belirgin olmaktadır.

Kolloidal parçacıklar yüksek kuvvetli iyonik ortamda herhangi bir itme kuvveti göstermemekte ve doğrudan birincil minimuma düşme eğilimi göstermektedirler (Eğri E). Böylesi koşullar altında hızlı bir topaklaşma meydana gelmekte ve sistem tamamıyla kararsız hale gelmektedir.

Orijinal DLVO teorisinde, yalnızca van der Waals ve elektrostatik etkileşimler göz önünde bulundurulmaktadır. Bu kuvvetlere ek olarak, bütün bir kolloidal kararlılık teorisine sahip olabilmek adına fiziksel etkileşimin bir diğer kategorisi de tanımlanmalıdır. Kolloidal dağılımların kararlılığı sterik kararlılığı ve yapısal kuvvetlerden de etkilenebilmektedir. Bu mekanizmalar hidrofilik (suyu seven) makro moleküller adsorbe olunca veya parçacık yüzeyine bağlanınca önemli hale gelmektedir. Böylesi durumlarda kararlılık, adsorbe olan makro moleküller arasındaki itme sayesinde meydana gelmektedir [34].

4.5.2.2 Süspansiyonun Kararlılığı

Bir ortamdaki kolloidal parçacıklar Brown hareketleri yapmakta ve bu nedenle sürekli birbirlerine çarpma eğilimi göstermektedirler. Süspansiyonun kararlılığı, çarpışmalar esnasındaki etkileşimle saptanmaktadır. Van der Waals dayanımları parçacıklar

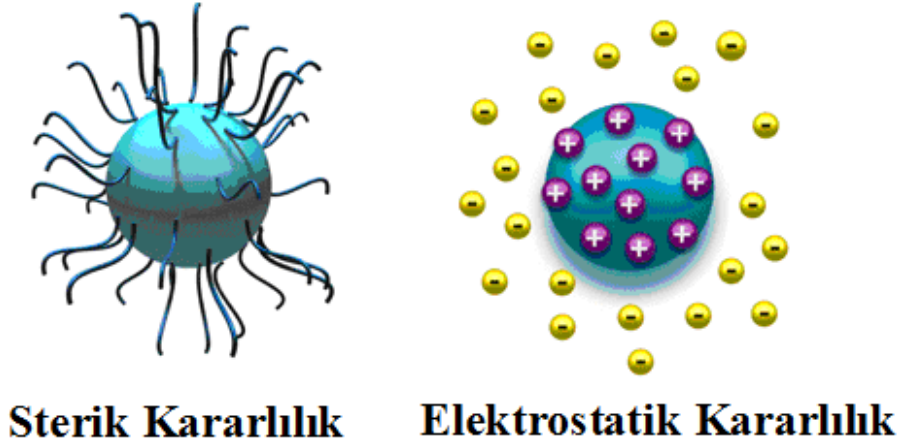
arasındaki çekimin birincil nedenidir. Süspansiyonun kararlılığı Van Der Waals kuvvetlerini aşan itici kuvvetlerin varlığında mümkün olmaktadır [34].

Süspansiyonun kararlılığı 3 mekanizma ile mümkün olabilir:

1. Elektriksel çift tabaka (elektrostatik kararlılık)
2. Yüzeye yapışan polimerik moleküller (sterik kararlılık)
3. Ortamda serbest halde bulunan polimerler (deplezyon kararlılık)

İlk iki stabilizasyon tekniğinin birleşimi elektrosterik kararlılık adını almaktadır.

Elektrostatik ve sterik kararlılığın şematik gösterimi Şekil 4.9'da görüldüğü gibidir. Sterik kararlılık kuvvetleri genellikle kısa dağılım kuvvetleridir ($<2\text{nm}$). Bu kuvvetlerin varlığı parçacık –altlık arasındaki etkileşimi kontrol eden potansiyelin şeklini değiştirebilmektedir. Elektrokinetik biriktirme de sterik bir şekilde kararlılığı sağlanmış süspansiyon kullanılacak ise mutlaka ekstra özen gösterilmelidir, çünkü parçacıkların yüzey özellikleri elektrokinetik hareketlilik açısından değiştirilmiş olduğundan elektrostatik şekilde kararlılığı sağlanmış süspansiyona göre tamamen değişiklik göstermektedir. Bazı özel durumlarda adsorbe edilen polimere göre birikimin oluşmaması veya karışık elektrot üzerinde oluşabilmesi adına yüzey yükünün işareti değiştirebilmektedir.



Şekil 4.4 Sterik ve elektrosterik kararlılıkların şematik gösterimleri[35]

4.5.2.2.1 Elektrostatik Kararlılık

Sıvı bir ortamda iyonik gruplar kolloidal parçacıkların yüzeylerine farklı mekanizmalarla yapışarak yüklenmiş bir tabaka oluşturmaktadırlar. Yüksüzlüğün

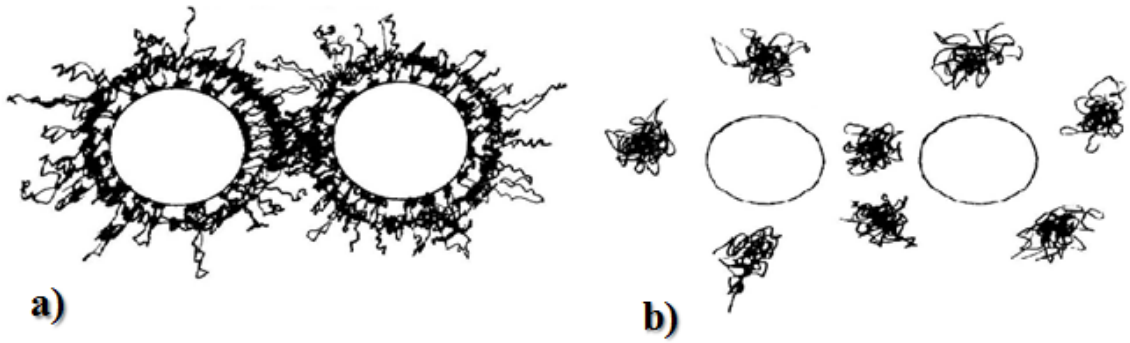
sağlanması için aynı sayıda karşıt elektriksel yükteki iyonlar kolloid parçacıkları sararak bir çift tabakanın oluşmasına neden olmaktadır. Çift tabakanın sağladığı itme kuvveti ise kararlılığın gerçekleşmesine neden olmaktadır[42].

Çift tabakanın kalınlığı ortamın iyonik dayanımına bağlı olarak değişim göstermektedir. Düşük iyonik dayanımlarda çift tabakanın kalınlığı 5 – 10nm civarında olmaktadır. İyonik dayanımın artmasıyla çift tabakanın kalınlığında düşüş gözlenmektedir. Bu durumda çift tabakanın yarattığı itme van der Waals çekim kuvvetlerini karşılayamamakta ve topaklaşma meydana getirmektedir. Bu duruma ek olarak elektrostatik kararlılık sadece elektrolitlerin çözünmediği polar sıvılarda gerçekleştirilebilmektedir[42].

4.5.2.2 Polimerik Kararlılık

Süspansiyonlar içindeki parçacıklar arasında itme yaratan etmenler süspansiyonların kararlılaştırılması için kullanılabilirler. Süspansiyonların stabilizasyonunun sağlandığı iki polimerik stabilizasyon çeşidi vardır:

- Sterik kararlılık
- Deplezyon kararlılığı



Şekil 4.5 a) sterik kararlılık, b) deplezyon kararlılığı[42].

Sterik kararlılık polimerlerin süspansiyon içindeki parçacıkların yüzeylerine yapışarak partiküller arasında itim oluşturmasıyla kararlılığın sağlandığı durum olarak nitelendirilebilmektedir. Bu durumda yaklaşan parçacıkların yüzeylerine yapışmış polimerler yaylar gibi davranış göstererek itime neden olmaktadır. Elektrostatik ve sterik stabilizasyonlar aynı anda etki gösterdiğinde ise, elektrosterik stabilizasyon adını almaktadırlar. Ayrıca deplezyon, sterik ve elektrostatik stabilizasyonların da kombinasyonları mümkündür. Ortam sıvısı içinde yüksek konsantrasyonda polimer

bulduğunda deplesyon ve sterik kararlılıkların kombinasyonları sıkça karşılaşılan durumlardır. Deplesyon stabilizasyonu süspansiyon içindeki polimerlerin serbestçe bulunduğu durumlarda gerçekleşebilmektedir [42].

4.5.3 Birikimlerin Kurutulması

Metal bir altlık üzerinde (iletken bir altlık) seramik tozların biriktirilmesi göreceli olarak kolay bir işlemdir. Ancak en önemli faktör; çatlamayı kurutma ve sinterleme esnasında engellemektir. Kurutma ve sinterleme esnasında birikimin sıyrılması altlıktan belirgin biçimde farklı olabilmektedir. Bu durumun sonucunda çekme ve basma gerilimleri altlık malzeme ve birikim üzerinde oluşarak çatlakların oluşumunu tetiklemektedir.

Kurutma esnasında çatlamayı engellemek için uyarlanan birçok yöntem bulunmaktadır. Sarkar vd. [43], sinterleme esnasında birikimin çatlamasının engellemesi için yöntemler geliştirilmektedir. Bir ıslak kaplama kurumaya başladığında üzerindeki gerilimlerin nedeni kılcal kuvvetlerdir. Bu nedenle düşük yüzey gerilimli bir çözücü kullanımı çatlamayı engelleyebilmektedir [43].

4.5.4 Elektrokinetik Biriktirmenin (EKB) Uygulamaları

EKB, mikron ve nano boyutlu parçacıklar kullanılarak mikro ve nano yapının kontrol edilmesiyle eşsiz karmaşık malzeme kombinasyonlarını da barındıran çeşitli makroskobik ve mikroskobik boyutlarda ve dizilimlerde yapıların üretimini mümkün kılar, bu nedenle bir malzeme işleme tekniği olarak çeşitli teknik uygulamalar için giderek artan oranda ilgi görmektedir [44].

Katı oksit yakıt hücreleri için seramik tabakaların, seramik kompozitlerin, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemelerin, lamine seramiklerin ve tribolojik ve fonksiyonel uygulamalar için ileri düzey kaplamalar için olduğu kadar nanotüpler gibi nano parçacıkların üretiminde EKB uygulamaları kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra; EKB diğer üretim teknikleriyle kıyaslandığında düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir işlem olması, ucuz gereçlere ihtiyaç duyulması nedeniyle belirgin bir teknik avantaja sahiptir. EKB tekniğinin kullanım alanlarından birkaçı aşağıda sıralanmıştır [44]:

- Katı oksit yakıt hücreleri için üretilen filmler
- Katı altlık malzemeler üzerine yapılan kaplamalar
- Membranlar, fiberler ve gözenekli altlık malzemeler üzerine yapılan kaplamalar

- Fiber takviyeli seramik kompozitler
- Lamine ve kademeli seramikler
- Nanomalzemeler ve nanoyapılar

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

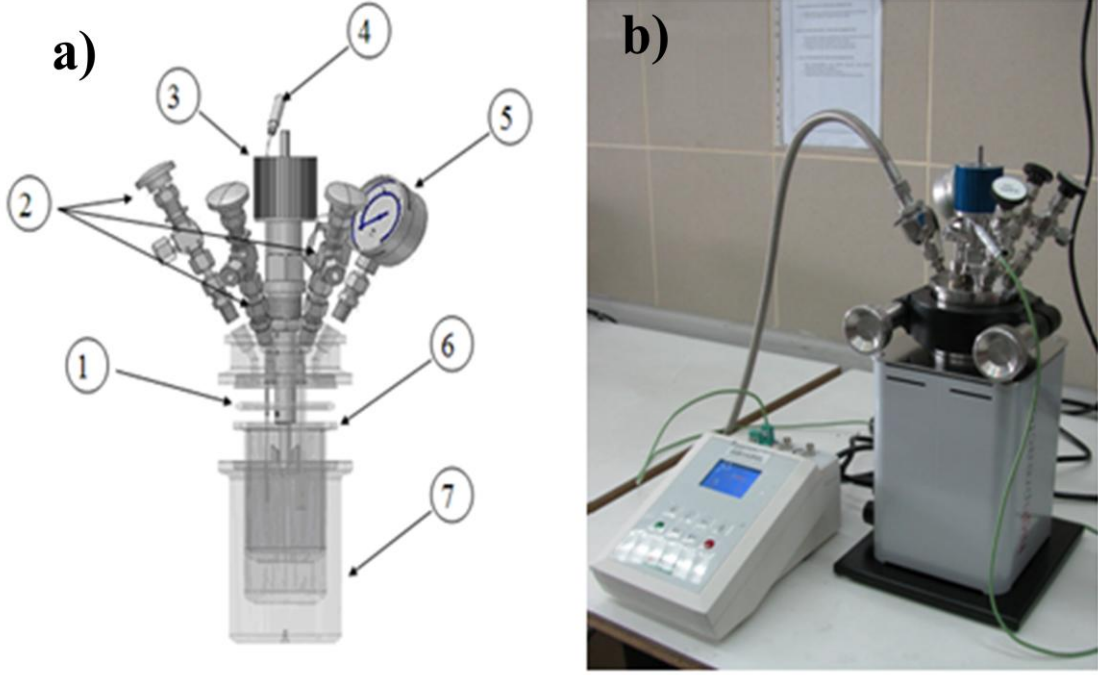
Deneysel çalışmalar; nano boyutta antimikrobiyal özelliğe sahip Ag-TiO₂ kompozit tozunun ve saf TiO₂ tozunun hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmesi, bu şekilde elde edilen tozlardan kararlı kolloidal süspansiyonların hazırlanması, elektrokinetik biriktirme yöntemi yardımıyla 3-D metalik fitreler üzerine kaplanması, sentezlenen nanotozların ve nanotozlar ile kaplanan filtrelerin karakterizasyonu ve antimikrobiyal etkinliklerinin analizi olarak özetlenebilir.

5.1 Hidrotermal Yöntem ile Antimikrobiyal Nanotozların Sentezlenmesi

Antimikrobiyal özelliğe sahip Ag-TiO₂ nanotozu hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Ag ile katkılандırılmış TiO₂'nin özelliklerindeki gelişmelerin kıyaslanabilmesi açısından aynı koşullar altında yine hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak saf TiO₂ nano tozunun da sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezleme esnasında, aynı anda optimizasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentezleme için uygun sıcaklık değeri saptandıktan sonra sırasıyla saf TiO₂ ve ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında Ag oranlarına sahip Ag-TiO₂ nano kompozit tozları elde edilmiştir.

5.1.1 Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Cihazlar

Berghof firmasında üretilmiş BR-300 cinsi yüksek basınçlı otoklav ile hidrotermal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Nano tozların sentezlenmesinde kullanılan yüksek basınçlı otoklavın **a)** şematik ve **b)** gerçek gösterimleri. Şematik gösterimde numaralar sırası ile (1)PTFE bilezik, (2)örnek alımı ve gaz besleme vanaları, (3)karıştırıcı, (4)termokupol, (5)basınç göstergesi, (6)PTFE reaksiyon haznesi ve (7)koruyucu paslanmaz çelik kabı işaret etmektedir.

Nanokompozit tozların eldesi için hidrotermal sentezleme cihazının 400ml'lik haznesinin emniyet açısından %80'inin doldurulması uygun görülmektedir. Bunun sonucunda elde edilen solüsyondan 320ml'lik kısım ayrılarak 180°C'de 2 saat süreyle 1MPa (10atm) basınç altında hidrotermal işleme tabii tutulmuştur.

5.1.2 Hidrotermal Yöntem ile Saf TiO₂ Nano Tozunun Sentezlenmesi

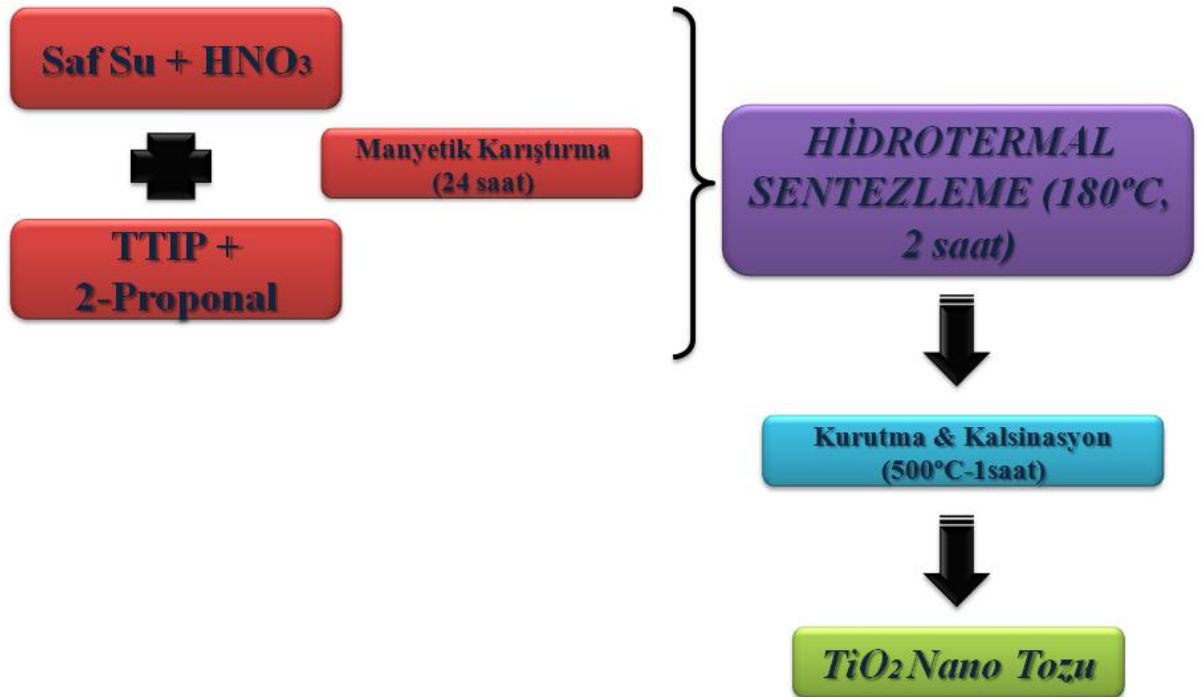
Antimikrobiyal özelliğe sahip Ag – TiO₂ nano kompozit tozunun bünyesindeki farklı Ag miktarlarının etkilerinin yanı sıra Ag nano parçacıklarını yapıya eklenmesinin TiO₂ nano parçacıkları üzerindeki etkisinin ayrıntılı bir şekilde incelenebilmesi anlamında Ag katkısız (saf) TiO₂ nano parçacıklarının hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Saf TiO₂ nano tozunun hidrotermal yöntemi ile sentezi için gerekli olan başlangıç malzemeleri [22];

- Titanyum izopropoksit (TTIP)

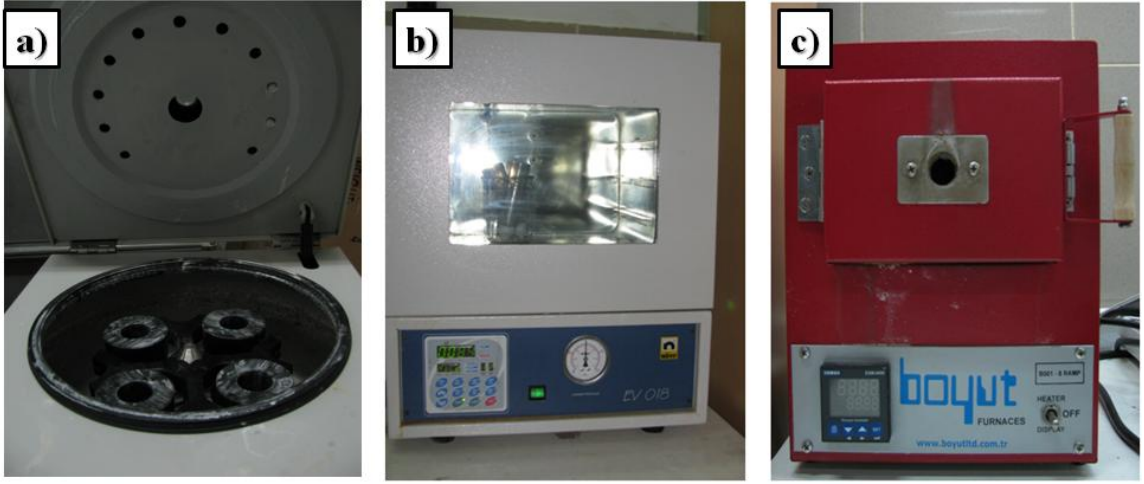
- 2-propanol (C_3H_8O)
- Nitrik asit (HNO_3)

İlk aşamada 10ml TTIP ile 20ml 2-propanol karıştırılarak, 400ml saf su – nitrik asit karışımına, manyetik karıştırma esnasında, damla damla ilave edilmiştir. Nitrik asitin saf suya katılma nedeni TTIP ilavesinden önce pH'ı 1,5'a sabitlemektir. Solüsyon manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karışmaya bırakılmış, böylelikle TiO_2 oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesine izin verilmiştir. 24 saatin sonrasında solüsyon şeffaf bir hal almıştır [22]. Bu şekilde elde edilen süspansiyon otoklava koyularak $180^\circ C$ 'de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme işlemine tabii tutulmuştur. Sentez işleminden sonra otoklavdan alınan solüsyon beyaz renkli olup, pH'ı 3 olarak ölçülmüştür. Cihazdan alınan solüsyon saf su ile yıkama-santrifüj işlemine tabii tutulduktan sonra $80^\circ C$ 'de 72 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından saf TiO_2 nano tozu $500^\circ C$ 'de 1 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Kalsinasyon işleminden sonra tozun renginde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekil 5.2'de saf TiO_2 nano tozunun akım şeması verilmektedir.



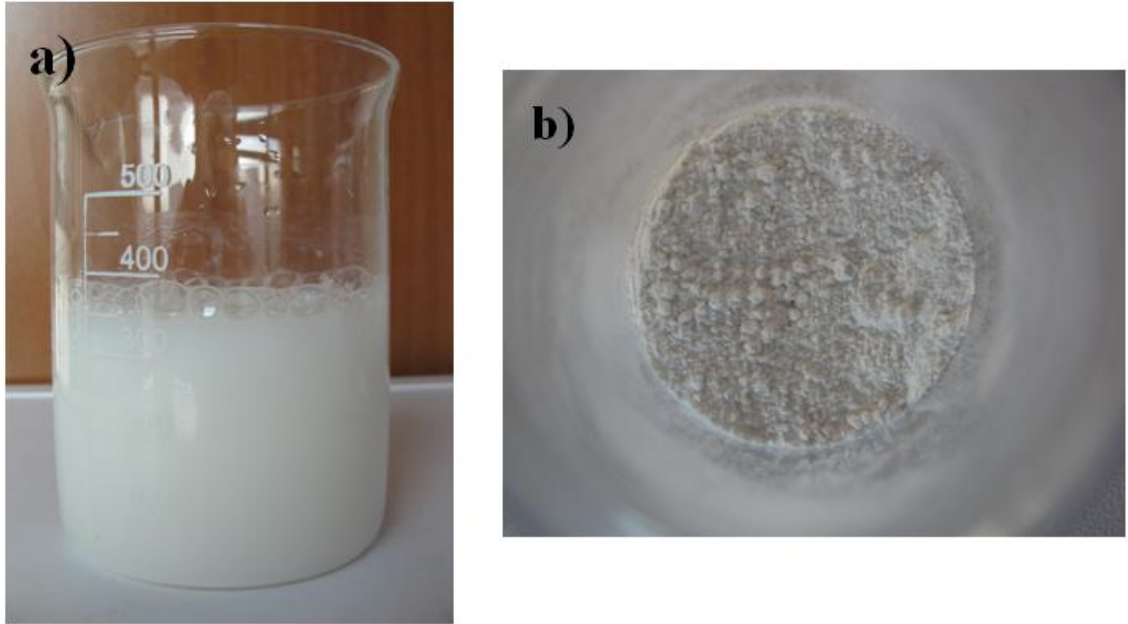
Şekil 5.2 Saf TiO_2 nano tozunun üretim akım şeması

Şekil 5.3'te saf TiO_2 nano tozunun otoklavdan çıktıktan sonra işlem gördüğü santrifüj cihazı(a), santrifüzün ardından kurutma işleminin gerçekleştirildiği etüv(b) ve kalsine edildiği kalsinasyon fırını(c) gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Santrifüj cihazı(a), kurutmanın gerçekleştirildiği etüv(b) ve kalsinasyon fırını(c).

Şekil 5.4'te saf TiO_2 solüsyonunun otoklavdan alındıktan sonraki hali (a) ve 500°C 'de 1 saat kalsinasyon işleminden sonraki hali (b) verilmektedir. Her iki durumda da TiO_2 'nin beyaz rengini koruduğu görülmektedir.



Şekil 5.4 Saf TiO_2 a) süspansiyonun hidrotermal sentez işlemi sonrasında otoklavdan alınan ve b) kalsinasyon işleminden sonrası görüntüsü

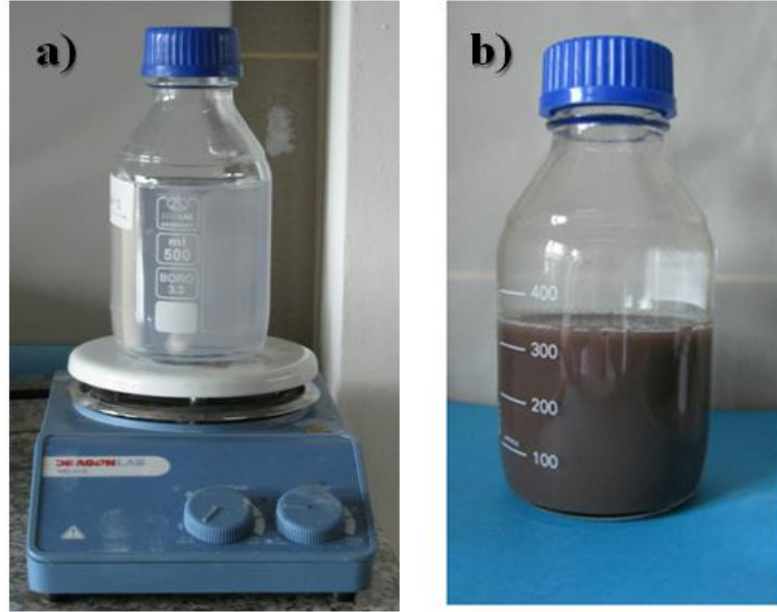
5.1.3 Hidrotermal Yöntem ile Farklı Oranlarda Ag Nano Parçacıkları İçeren Ag-TiO₂ Nano Kompozit Tozunun Sentezlenmesi

Antimikrobiyal özelliğe sahip Ag – TiO₂ nano kompozit tozunun hidrotermal yöntemi ile sentezinin ilk adımları saf TiO₂ nano tozunun sentezi ile aynıdır. Bölüm 5.1.2’de anlatıldığı şekliyle TiO₂ otoklava konulacak hale kadar hazırlanır ve bu aşamadan sonra Ag oluşturacak ilaveler solüsyona yapılmaktadır.

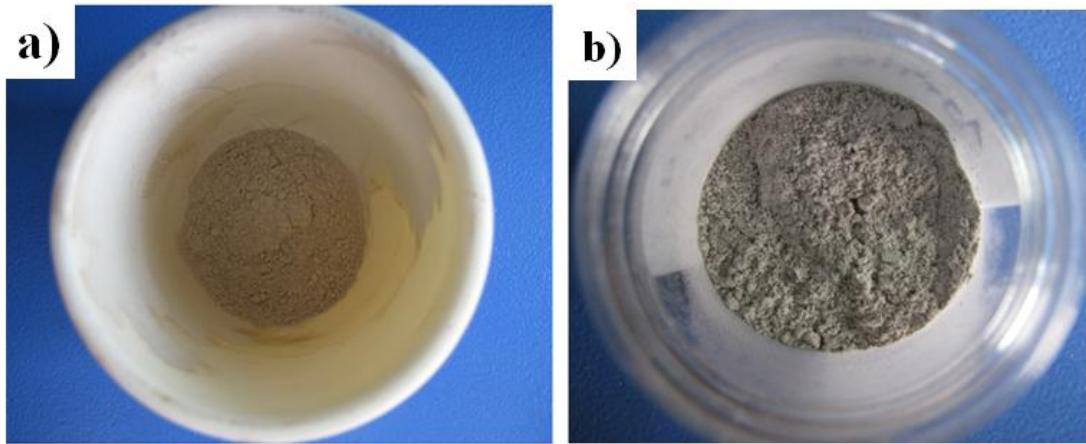
Antimikrobiyal özelliğe sahip Ag – TiO₂ nano kompozit tozunun hidrotermal yöntemi ile sentezi için gerekli olan başlangıç malzemeleri ise [22,45];

- Titanyum izopropoksit (TTIP)
- Gümüş nitrat (AgNO₃)
- 2-propanol (C₃H₈O)
- Nitrik asit (HNO₃)
- Polyvinylpyrrolidone (PVP)’dır.

İlk aşama olarak Bölüm 5.1.2’de anlatıldığı şekilde manyetik karıştırma sonucunda şeffaf TiO₂ solüsyonu elde edilmiştir. Ag – TiO₂ nano kompozit tozunu elde edebilmek için şeffaf TiO₂ solüsyonuna, 20 mL distile suda AgNO₃ ve PVP (ağırlıkça %5 Ag ve ağırlıkça %3 PVP) çözündürülerek hazırlanan karışım damla damla ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır [45]. Karıştırma işleminin ardından solüsyon otoklava yerleştirilerek hidrotermal sentezleme işleminde tabii tutulmuştur (180°C, 2 saat). Sentez işleminden sonra elde edilen solüsyonun pH’ı 3 olarak ölçülmüştür. Rengi ise beyaz olan saf TiO₂ ile kıyaslandığında kahverengidir (Şekil 5.5(b)). Cihazdan alınan solüsyon saf su ile yıkama-santrifüj işlemine tabii tutulduktan sonra 80°C’de 72 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından Ag – TiO₂ nano kompozit tozu 500°C’de 1 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Şekil 5.5’te 24 saatlik manyetik karıştırma sonucu elde edilen şeffaf TiO₂ solü (a) ve AgNO₃ ve PVP ilavesi ardından hidrotermal yöntemle sentezlenen Ag-TiO₂ süspansiyonu (b) gösterilmektedir.



Şekil 5.5 24 saatlik manyetik karıştırma sonucu elde edilen şeffaf TiO_2 solü (a) ve hidrotermal sentezleme sonucunda otoklavdan alınan, %5 oranında Ag içeren Ag-TiO_2 süspansiyonu (b)



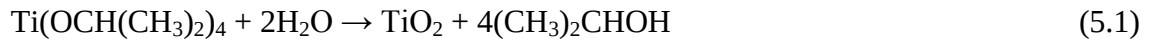
Şekil 5.6 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO_2 nano tozunun; kalsinasyon işlemi öncesindeki (a) ve 500°C 'de kalsinasyon işleminden sonraki (b) görüntüsü

AgNO_3 'ün PVP yardımıyla indirgenmesini açıklayıcı çalışmalar literatürde mevcuttur [22], [45]. Ayrıca Ag-TiO_2 nano kompozit tozunun birçok başka yöntem ile üretilmesi de söz konusudur ki, sol-jel yöntemi bunlar arasında öne çıkanıdır[22]. Buna rağmen Ag-TiO_2 hibrit nano parçacıkların hidrotermal yöntem yardımıyla üretilmesi tamamıyla yeni bir yaklaşımdır. Bu yöntem esnasında Ag nano parçacıklarının oluşmaları ve TiO_2 yüzeyine tutunmaları hidrotermal şartlar altında gerçekleşmektedir. Ag nano parçacıklarının oluşmaları esnasında PVP daha evvelki çalışmalarda da bahsedildiği

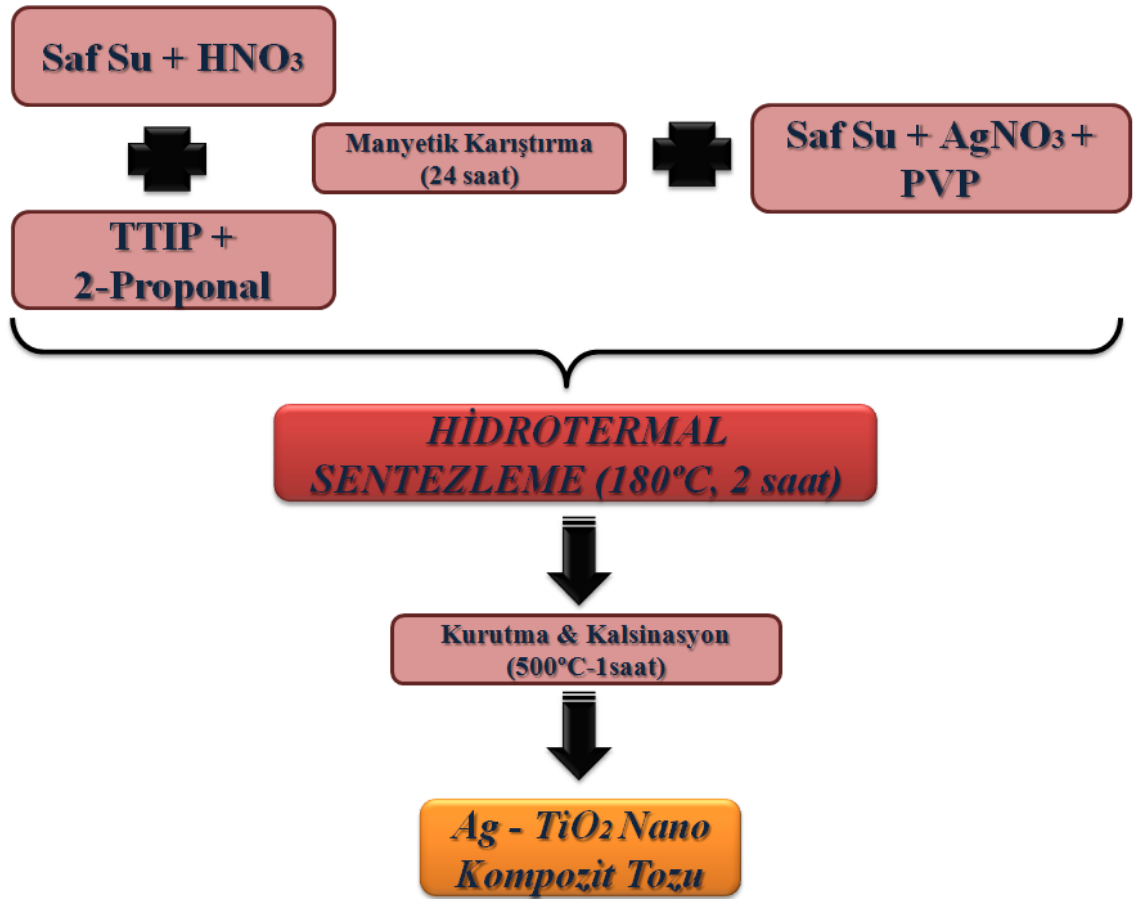
üzere indirgeyici ajan olarak ve parçacık boyutlarını sabitleme amacıyla kullanılmaktadır [45]. Uygun oranlarda kullanıldığında PVP, Ag nano parçacıklarının çevrelerini sararak onların büyümelerini engellemektedir.

TTIP ise, saf su ile reaksiyona girerek TiO_2 'nin oluşmasına yardımcıdır. TTIP, suya mutlaka damla damla ilave edilmelidir, aksi halde suyun içerisinde beyaz partiküller halinde TiO_2 çökeltileri meydana gelebilmektedirler. TTIP molekülleri bireysel olarak, Ti atomu etrafına bağlanan 4 izopropil alkol molekülünden meydana gelmektedir. Bundan dolayı da 2-proponal içerisinde TTIP kolaylıkla çözünmektedir. Şeffaf TiO_2 solüsyonu elde etmenin asıl amacı, şeffaflığın homojen TiO_2 dağılımı manasına gelmesidir. Buna ek olarak şeffaflık bir sonraki aşamada kolloidal TiO_2 süspansiyonu hazırlamayı kolaylaştırmaktadır. Bu şekilde elde edilen dağılmış durum, sentezleme esnasında Ag nano parçacıklarının TiO_2 yüzeylerine adsorbe olmalarını verimli hale getirmektedir.

Hidrotermal yöntemle Ag – TiO_2 sentezi esnasında meydana gelmesi beklenen toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Şekil 5.7'de Ag – TiO_2 nano kompozit tozunun üretim akım şeması verilmektedir.

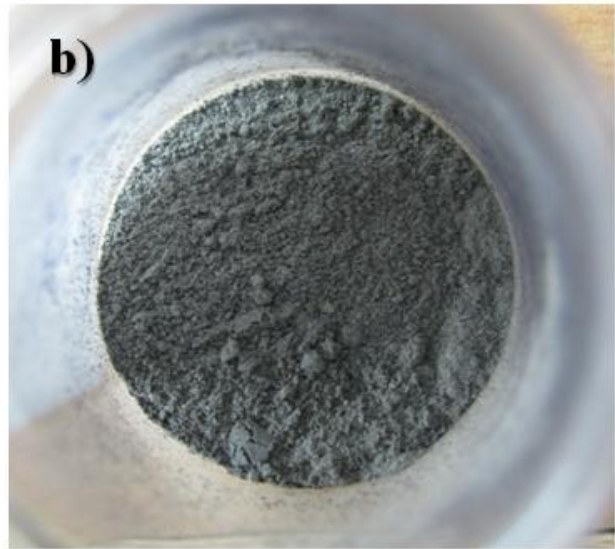


Şekil 5.7 Ag-TiO₂ Nano kompozit toz üretimi akım şeması

Literatür baz alınarak [22,45] hidrotermal yöntem ile Ag-TiO₂ nanotozunun sentezlenmesi üzerinde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar kapsamında ilk olarak hedeflenen; kompozit nanotoz bünyesindeki gümüş oranlarının değiştirilerek Ag miktarının nanotozun işlevleri, özellikle antimikrobiyal etkisi üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır. Literatür baz alındığında [22,45] ilk aşama olarak kompozit nanotoz, ağırlıkça %5 Ag içerecek şekilde solüsyona AgNO₃ ilavesi yapılmış, 180°C’de 2 saat hidrotermal senteze tabii tutulmuştur. Buna ilave olarak karşılaştırma amaçlı sırasıyla ağırlıkça %10 ve %15 Ag içeren kompozit nanotozları yine aynı şekilde bir önceki çalışma sayesinde seçilen sıcaklık ve sürede (180°C, 2 saat) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da sırasıyla %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozunun otoklavdan çıktıktan sonraki ve kalsinasyon işleminden sonraki halleri görülmektedir. Şekillerden de açıkça görüldüğü üzere özellikle hidrotermal işlem sonrasında otoklavdan alınan süspansiyonun rengi makro boyutta içerisindeki Ag miktarı ile değişmektedir. Süspansiyonda Ag miktarı arttıkça renginin koyulaştığı gözlenmektedir.



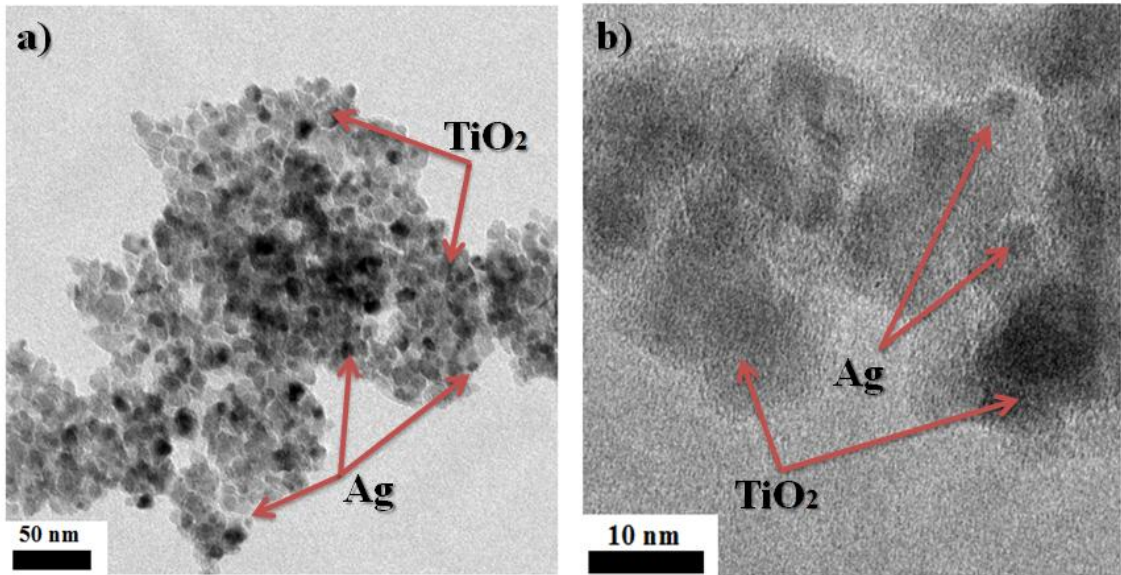
Şekil 5.8 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ a) süspansiyonun hidrotermal sentez işlemi sonrasında otoklavdan alınan ve b) kalsinasyon işleminden sonrası görüntüsü



Şekil 5.9 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ a) süspansiyonun hidrotermal sentez işlemi sonrasında otoklavdan alınan ve b) kalsinasyon işleminden sonrası görüntüsü

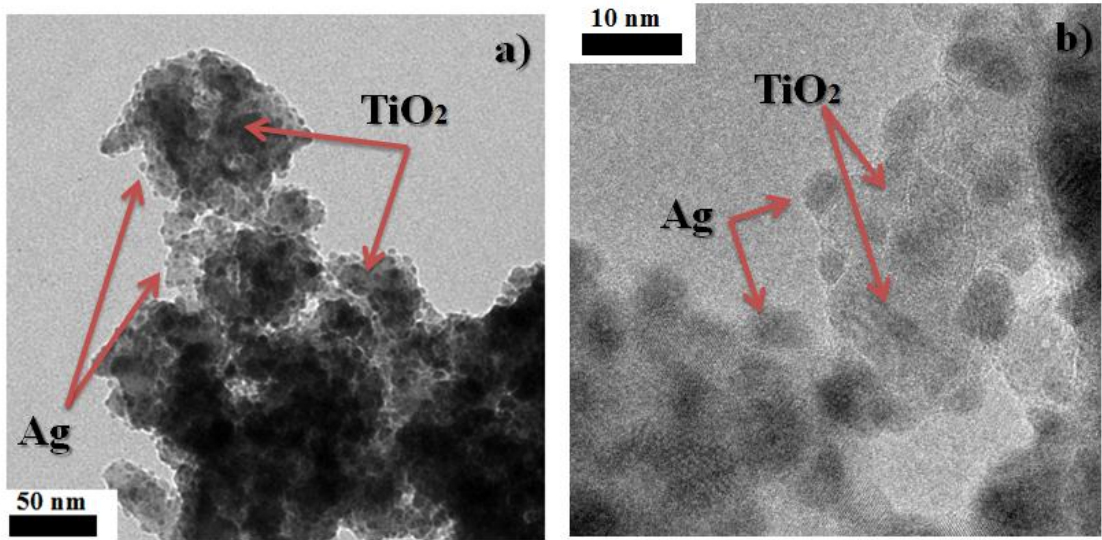
5.1.4 Hidrotermal Yöntem ile Sentezlemede Sıcaklık Optimizasyonu

Hidrotermal yöntem ile sentez sıcaklığında yapılan optimizasyon çalışmalarında %10 oranında Ag içeren nano toz kullanılmıştır. Literatür araştırmaları sonucunda ilk deneyler için 180°C olarak seçilen sentez sıcaklığına alternatif sıcaklıklarda da sentez gerçekleştirilmiştir. Seçilen çalışma sıcaklıkları sırasıyla 160°C ve 200°C'dir. Süre ise sabit tutulmuştur. Her üç sentez sıcaklığı için de seçilen süre 2 saattir. Elde edilen tozların TEM fotoğraflarından yola çıkılarak sıcaklık değişiminin nano tozun boyutu üzerindeki etkisi incelenmiş ve bu etkiye göre optimum sıcaklık değerine karar verilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında ilk incelemeler 160°C'de sentezi gerçekleştirilen tozun TEM fotoğrafları üzerinde yapılmıştır.



Şekil 5.10 %10Ag içeren ve 160°C'de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme tabii tutulan Ag-TiO₂ nano tozlarının a) TEM ve b) HR-TEM analiz görüntüleri

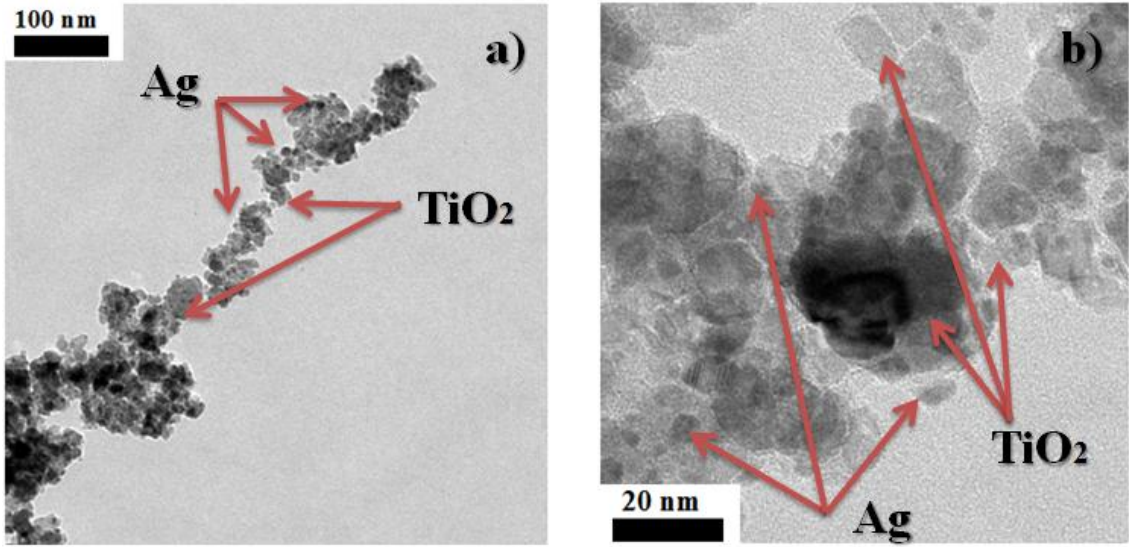
Şekil 5.10'da 160°C'de 2 saat süreyle hidrotermal sentez işlemine tabi tutulmuş toza ait TEM analiz görüntüleri bulunmaktadır. 160°C sıcaklıkta Ag nano parçacıklarının oluşumlarının tam anlamıyla gerçekleşemediği ve TiO₂ nano parçacıklarının üzerine istenen homojenlikte dağılım gösteremediği görülmektedir. Dönüşüm gösteren Ag nano parçacıklarının küresel olup, çaplarının 4-5 nm civarında olduğu TEM görüntüleri yardımıyla saptanmıştır. TiO₂ nano parçacıkları ise küreselden ziyade dikdörtgen şeklinde ve 30 – 35 nm arasında değişen boyutlarda teşekkül ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.11 %10Ag içeren ve 180°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme tabii tutulan Ag-TiO₂ nano tozlarının a) TEM ve b) HR-TEM analiz görüntüleri

Şekil 5.11’de 180°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentez işlemine tabi tutulmuş toza ait TEM analiz görüntüleri bulunmaktadır. 160°C’de sentezlenen kompozit toza nazaran Ag nano parçacıkları yapıya daha homojen dağıldığı gözlenmiştir. Oluşan Ag nano parçacıkları dikdörtgen yapıda sentezlenen TiO₂ parçacıklarının üzerinde arzu edildiği şekilde biriktiği ve küresel morfolojiye sahip olduğu özellikle Şekil 5.11(b)’daki HR - TEM analiz görüntüsünden de anlaşılmaktadır. Ag nano parçacıkları 7 nm boyutunda oluşmuşken, TiO₂ nano parçacıklarının ise 40 nm civarında olduğu gözlemlenmektedir.

Şekil 5.12’de ise 200°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentez işlemine tabi tutulmuş toza ait TEM analiz görüntüleri bulunmaktadır. 200°C’ye çıkıldığında sentezlenen Ag ve TiO₂ nano parçacıklarının boyutlarının büyüdüğü gözlenmiştir. 180°C sıcaklıkta yaklaşık 7 nm boyutunda olan Ag nano parçacıklarının 10 nm’den büyük oluştukları TEM görüntülerinden belirlenmiştir. Bunun yanı sıra oluşan Ag nano parçacıklarının boyut dağılımının istenen homojenlikte olmadığı Şekil 5.12 (b)’de açıkça görülmektedir. Çoğu nano parçacığın eş boyut dağılımı gösterdiği görülürken, bunların yanında oldukça farklı boyutlarda Ag nano parçacıkları da göze çarpmaktadır. Ag ve TiO₂’nin morfolojilerinde ise herhangi bir değişikliğe rastlanmamıştır. Ayrıca bu sıcaklıkta TEM görüntüleri açıkça göstermektedir ki, Ag parçacıklarının TiO₂ üzerindeki dağılımı istenilen homojenlikte gerçekleşmemiştir.



Şekil 5.12 %10Ag içeren ve 200°C’de 2 saat süreyle hidrotermal sentezleme tabii tutulan Ag-TiO₂ nano tozlarının a) TEM ve b) HR-TEM analiz görüntüleri

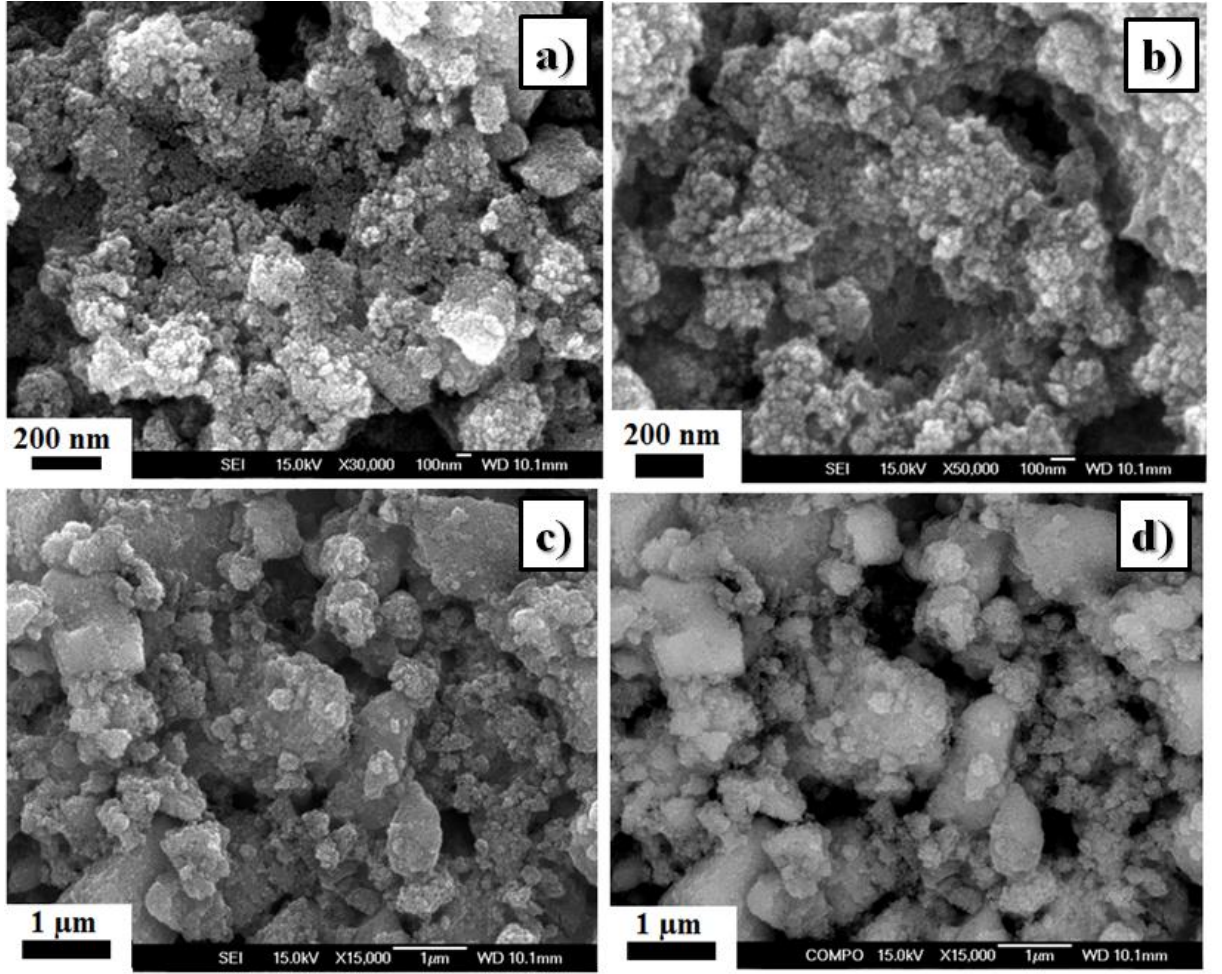
160°C, 180°C ve 200°C’de 2 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal sentez sonucunda elde edilen nano tozlara ait TEM görüntüleri incelendiğinde optimum değer 180°C’de 2 saat olduğuna karar verilmiştir. 180°C’de sentez gerçekleştirildiğinde küresel morfolojiye sahip Ag nano parçacıklarının dikdörtgen şeklindeki TiO₂ nano parçacıklarının üzerinde homojen bir şekilde birikim gösterdiği ve 7 nm boyutunda olduğu saptanmıştır. TiO₂ parçacıkları ise 40 nm boyutundadır. Bu şekilde gerçekleştirilen sıcaklık optimizasyonu sonucunda 180°C’de 2 saat süreyle sentezlenen nano kompozit tozlar deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

5.2 Saf TiO₂ Nano Tozu ile %5 - %10 ve %15 Oranlarında Ag İçeren Antimikrobiyal Ag-TiO₂ Nano Tozlarının Karakterizasyonu

Saf TiO₂ nano tozunun ve farklı oranlarda Ag içeren nano kompozit tozlarının karakterizasyon analizleri birçok farklı yöntem yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının parçacık boyutlarını ve dağılımlarını incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Yapının morfolojisi, parçacıkların boyut ve şekillerinin daha açık ve net bir şekilde anlaşılabilmesi amacıyla da TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Fazların saptanmasının gerçekleştirilmesi amacıyla ise, XRD (Cu K α radiation) analizinden yararlanılmıştır. Tozların farklı sıcaklıklardaki faz dönüşümleri ve bu sürede eşlik eden kütledeki azalmanın anlaşılması amacıyla DTA (diferansiyel termik analiz) yapılmıştır.

5.2.1 SEM – EDS – Haritalama Analizleri

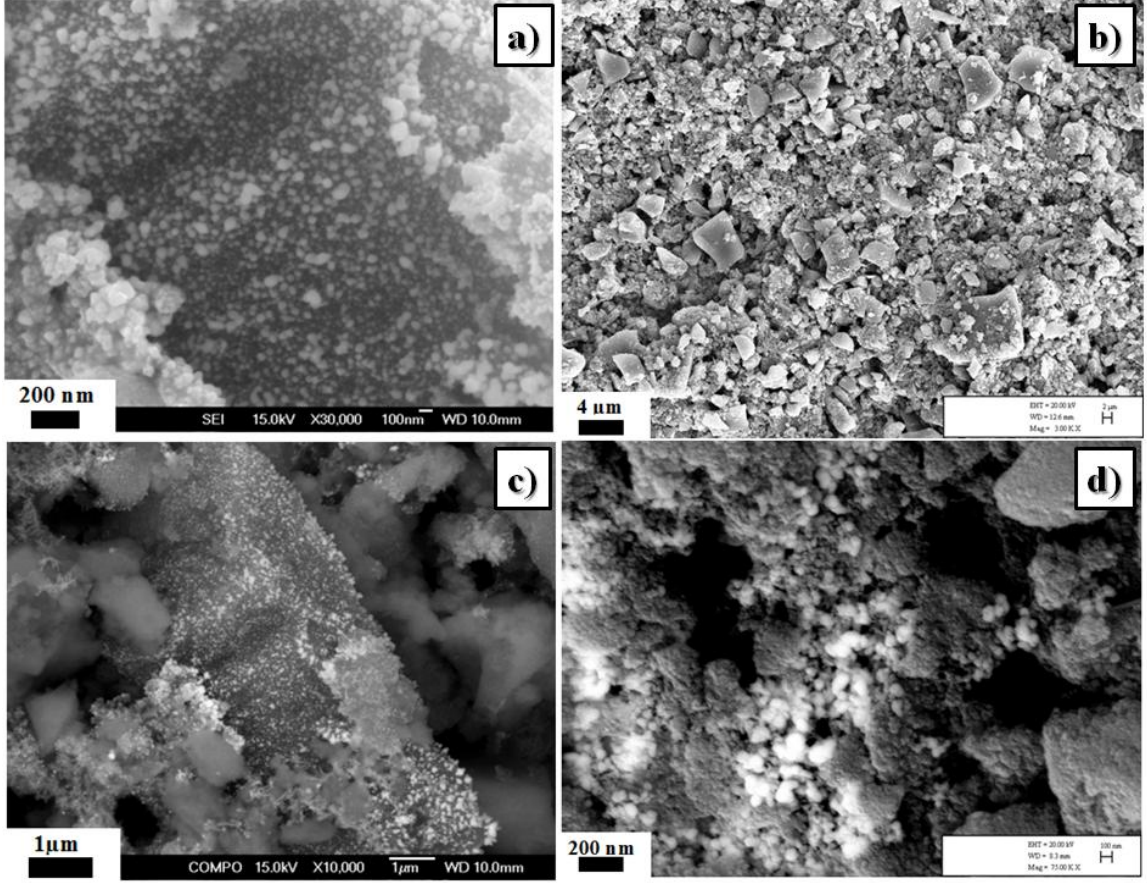
SEM analizinde JOEL JSM 7000F alan emisyon tarama elektron mikroskobundan (field emission scanning electron microscope) yararlanılmıştır. SEM analiz görüntüleri, hidrotermal sentezleme ile elde edilen saf TiO_2 nano parçacıkları ile Ag- TiO_2 nano parçacıklarının morfoloji, boyut ve dağılımlarının anlaşılabilmesinde yardımcıdır. Şekil 5.13'de saf TiO_2 nano parçacıklarının ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan SEM görüntüleri verilmektedir. Yapıda tek bir faz olduğundan dolayı geri saçılan elektronların kullanıldığı SEM analizi böylesi bir yapı için gerekli olmamaktadır. Bu durum Şekil 5.13 (c) ve (d)'ye bakıldığında açıkça ortaya çıkmaktadır. Şekil 5.13 (c) ve (d) analiz görüntüleri yapıdan aynı bölgeden aynı büyütmede sırasıyla ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan görüntülerdir. Faz farkı bulunmadığından dolayı her iki resim arasında da herhangi bir fark bulunmadığı fotoğraflardan açık bir şekilde görülmektedir. Dolayısıyla monolitik TiO_2 'nin SEM analizinde çoğunlukla ikincil elektronlar yardımıyla alınan görüntüler kullanılmıştır. Elde edilen TiO_2 nano parçacıklarının boyut dağılımı genel anlamda homojendir. Şekil 5.13 (a) ve (b)'den görüldüğü üzere boyutlar oldukça küçüktür; fakat Şekil 5.13 (c) ve (d)'de parçacıkların topaklaşma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Genel olarak 15-20 nm arasında olduğu görülmektedir nano parçacıkların. Morfoloji olarak ise küreselden ziyade dikdörtgene daha yakın oldukları görülmektedir. Bu konuda Ag ile katkılandırılmış TiO_2 nano parçacıklarından farklılık göstermemektedir.



Şekil 5.13 Saf TiO_2 nano tozuna ait SEM görüntüleri.

Geri saçılan elektronların sayısı büyük oranda numunenin atom numarasına bağlıdır. Atom numarası büyük olan malzeme daha fazla geri saçılan elektron meydana getirmektedir. Ag – TiO_2 nano kompozit tozu söz konusu olduğunda ise Ag'nin atom numarası titanyum ve oksijene nazaran daha büyük olduğundan, SEM görüntülerinden de oldukça net bir şekilde görüldüğü üzere, Ag nano parçacıkları TiO_2 'ye göre daha parlak gözükmemektedir. Diğer taraftan ikincil elektronlar düşük enerjili elektronlar olup yüzeyin yapısı hakkında bilgi vermektedirler. Şekil 5.14'de yüzeyin yapısı, topografisi, nano parçacıkların morfolojisi ve Ag nano parçacıklarının TiO_2 üzerinde tutunması net bir şekilde görülmektedir. Yapıda iki farklı faz olduğundan SEM analizi söz konusu olduğunda geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan görüntüler ikincil elektronlarla alınanlara kıyasla yapının anlaşılmasında daha yardımcı olmaktadır. Dolayısıyla da geri saçılan elektronlarla alınan görüntüler tercih sebebi olmaktadır.

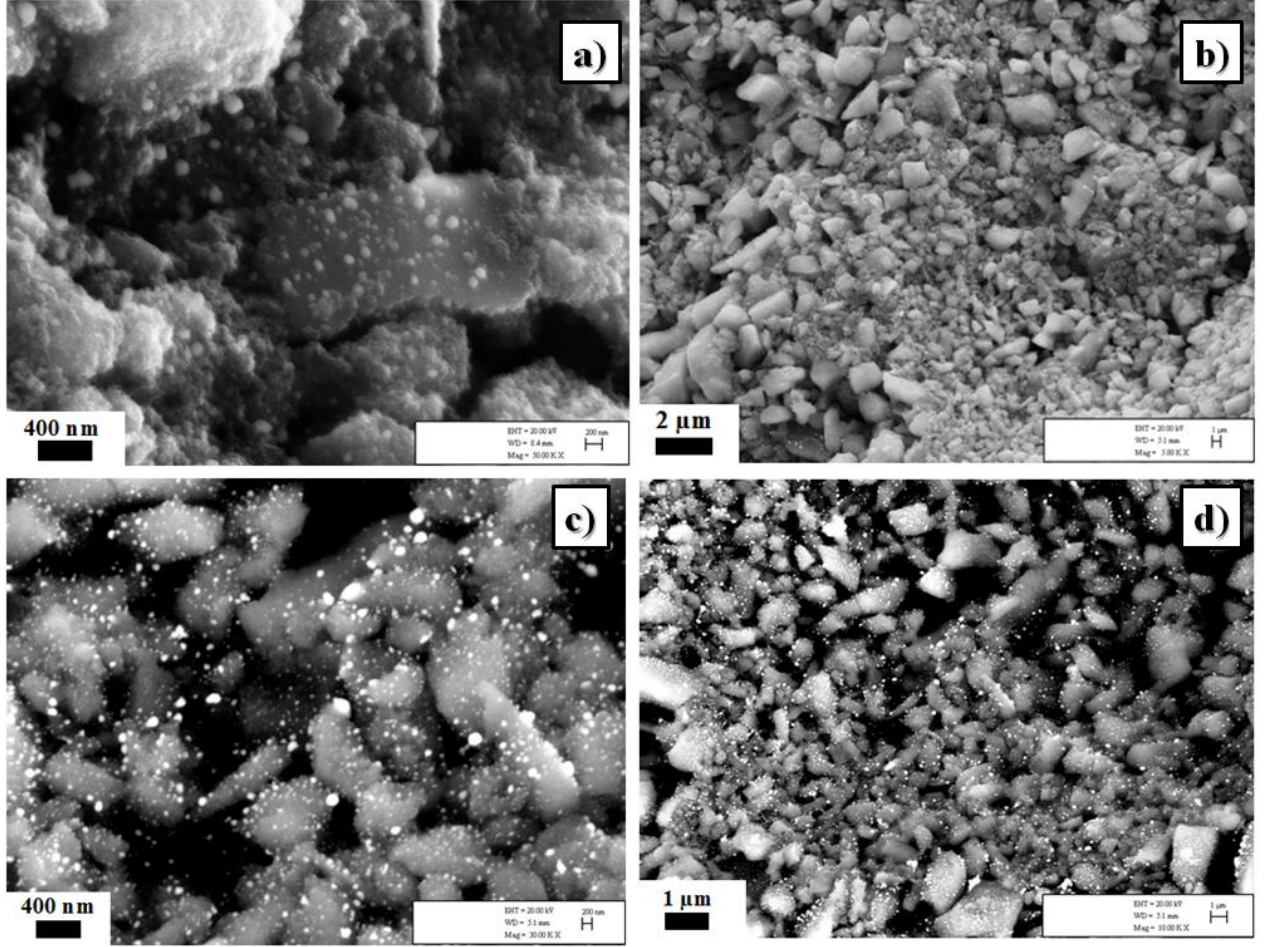
Şekil 5.14’de açıkça görüldüğü gibi %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının hem ikincil elektronlar hem de geri saçılan elektronlar yardımıyla karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Şekil 5.14 (a) ve (b) ikincil elektronlar yardımıyla; (c) ve (d) ise geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan görüntülerdir.



Şekil 5.14 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait ikincil elektronlar yardımıyla alınan (a,b) ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan (c,d) SEM analiz görüntüleri.

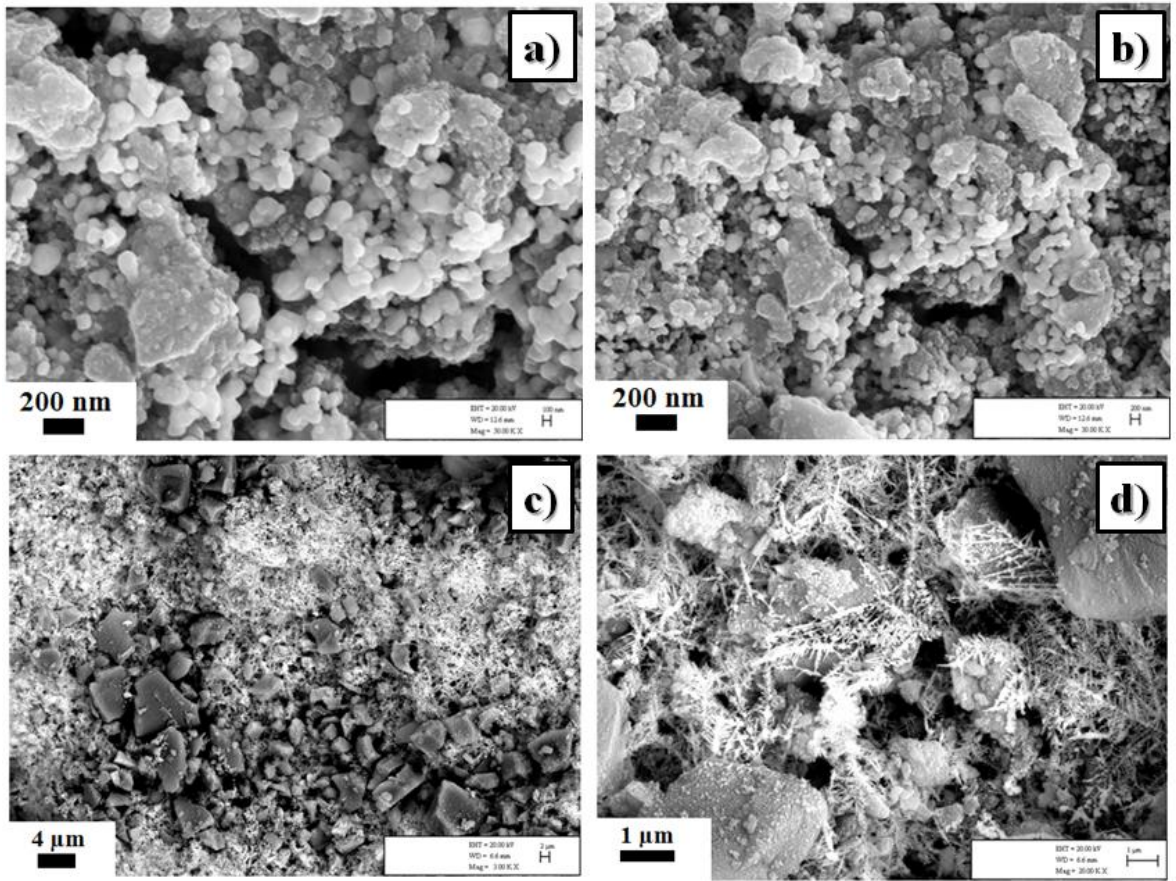
Yapıda Ag nano parçacıklarının kısmen homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Arzu edildiği şekilde TiO₂ parçacıklarının üzerinde küresel formda biriken Ag parçacıklarının boyutları 10-15 nm civarındadır. Diğer bir taraftan ise, TiO₂ parçacıkları arzu edilenden daha büyük olarak elde edilmiştir. SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere topaklaşma gerçekleşmiştir. Elde edilen TiO₂ parçacıkları yaklaşık olarak 50 nm’den büyük oldukları göze çarpmaktadır. TEM analizi nano parçacıkların boyutları konusunda daha yardımcı olacaktır. Şekil 5.14’de görülmektedir ki; Ag parçacıkları yapıda belli noktalarda topaklaşma göstermektedirler. Dolayısıyla da boyutları büyümüştür. Şekil 5.14 (c), geri saçılan elektronların yardımıyla alınan görüntüdür. Ag

ile Ti arasındaki atom numarası farklılığı Ag nano parçacıklarının yapıdaki dağılımını daha net bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 5.15 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait ikincil elektronlar yardımıyla alınan (a,b) ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan (c,d) SEM analiz görüntüleri.

%10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait SEM görüntüleri Şekil 5.15’de verilmiştir. Özellikle Şekil 5.15(b) ve (d)’de sentezlenen Ag nano parçacıklarının TiO₂ üzerinde arzu edildiği şekilde biriktiği ve yapıya homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Küresel olarak elde edilen Ag parçacıkları dikdörtgen morfolojiye sahip TiO₂’ler üzerinde birikim göstermişlerdir. Ag nano parçacıklarının boyutları 5-7 nm civarında değişim göstermekteyken, TiO₂ parçacıkları 40 nm civarındadır. Yapıdaki Ag nano parçacıklarının oranı arttıkça Şekil 5.15 (c) ve (d)’de de görüldüğü şekilde parçacıklar yapıya daha homojen bir dağılım göstermişlerdir ve yapının hemen hemen her yerinde bulunmaktadırlar.

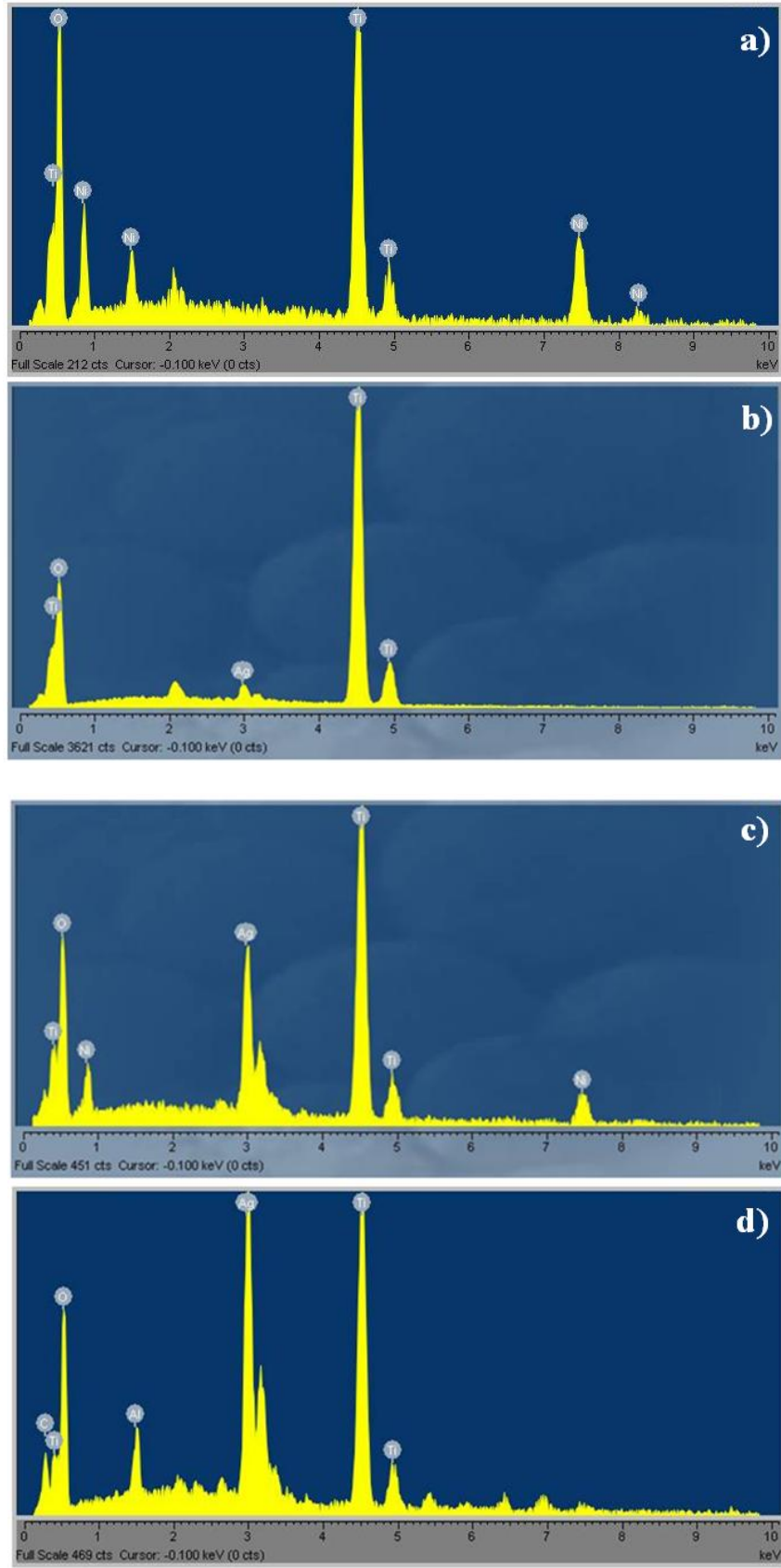


Şekil 5.16 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait ikincil elektronlar yardımıyla alınan (a,b) ve geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan (c,d) SEM analiz görüntüleri.

%15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait SEM görüntüleri Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekil 5.16 (a) ve (b) ikincil elektronlar yardımıyla; (c) ve (d) ise geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan görüntülerdir. Diğerlerinden farklı olarak %15 oranında Ag nano parçacıklarını içeren tozun yapısında Ag parçacıkları homojen bir şekilde dağılım göstermekten ziyade daha farklı bir biçimde topaklaşma eğilimi göstermektedirler. Şekil 5.16 (d)'de bu durum açık bir şekilde görülmektedir. Ag nano parçacıkları iğnesel bir şekilde büyüme göstermişlerdir ve Şekil 5.16 (c)'de görüldüğü şekilde bu durum yapının hemen hemen büyük çoğunluğunda göze çarpmaktadır. Diğer yandan TiO₂ nano parçacıklarının üzerinde büyüme gösteren Ag parçacıkların ise diğer nano tozların bünyesindeki Ag parçacıklara nazaran daha büyük olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.16 (a) ve (b)'deki SEM resimlerinde ön planda gözükten topaklamış Ag parçacıklarının boyutları 180-200 nm civarına kadar çıkmaktadır. Diğer taraftan ise 10 ila 50 nm boyutlarında farklılık gösteren Ag parçacıkları da görülmektedir. %5 ve %10

oranlarında Ag içeren yapılarla karşılaştırıldığında boyutun bu kadar büyümesi yapıdaki fazla Ag miktarına bağlanabilmektedir. Yapıda olması gerekenden fazla miktarda mevcut olan Ag parçacıkları büyüme esnasında topaklaşma göstermenin yanı sıra iğnesel yapıda dallantılı bir yapı da oluşturmuşlardır. Dolayısıyla diğer iki yapıda açıkça varlığını gösteren homojen dağılım burada gözükmemektedir. TiO_2 parçacıkları da arzu edilenden büyüktür. Boyutlar konusunda daha detaylı analiz TEM resimleri yardımıyla yapılacaktır.

Şekil 5.17’de sırasıyla saf TiO_2 , %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozlarına ait EDS analiz grafikleri görülmektedir. EDS analizi SEM analiz cihazı üzerinde bulunan Oxford\Inca cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Her dört grafik de incelendiğinde tozun bünyesinde bulunması arzu edilen elementler; Ag, Ti ve O açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.17 (a) ve (c)’de gözüken Ni ile (d)’de gözüken Al kaplamanın yapıldığı altlık malzemelerdir, kirlilik ya da yabancı madde değildir. Dolayısıyla EDS analiz grafiklerinde görülmeleri sürpriz değildir. Bunlar haricinde ise her dört tozda da yabancı herhangi başka bir malzeme rastlanmamış, yalnızca arzu edilenler elementlerle karşılaşmıştır. Elementler ve fazlar konusunda daha ayrıntılı karakterizasyon incelemesi ise, XRD analiz grafikleri üzerinden gerçekleştirilecektir.



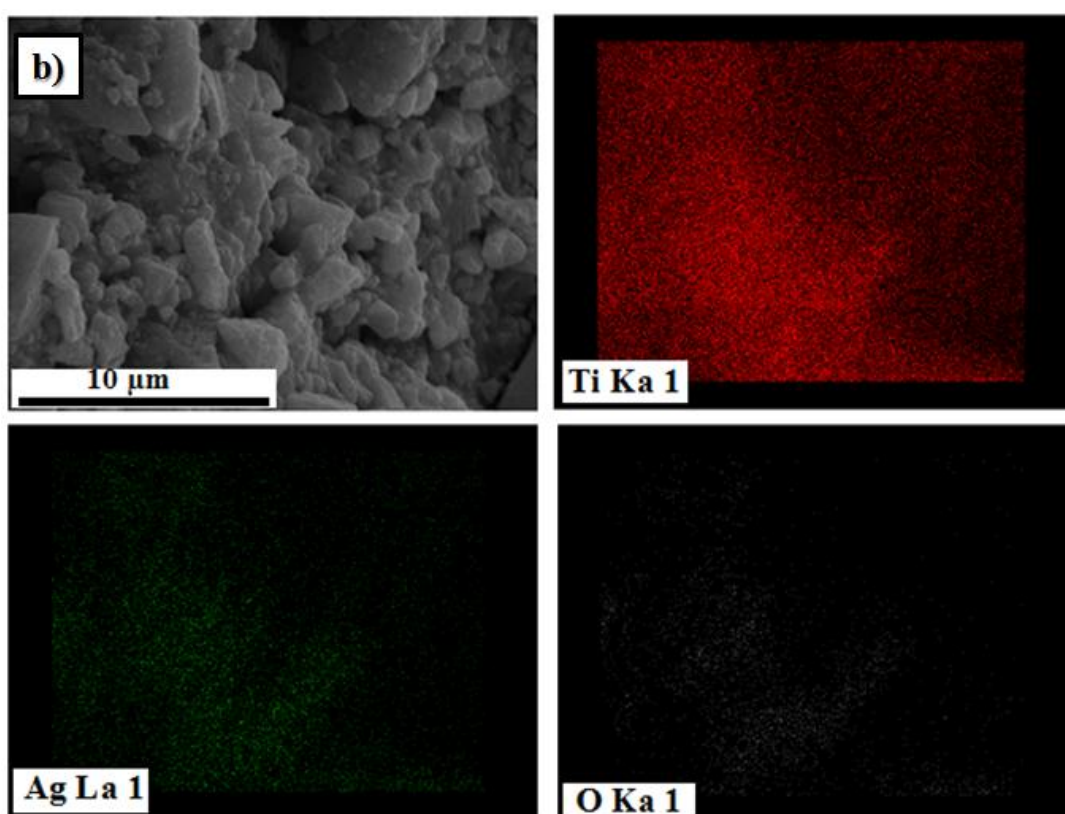
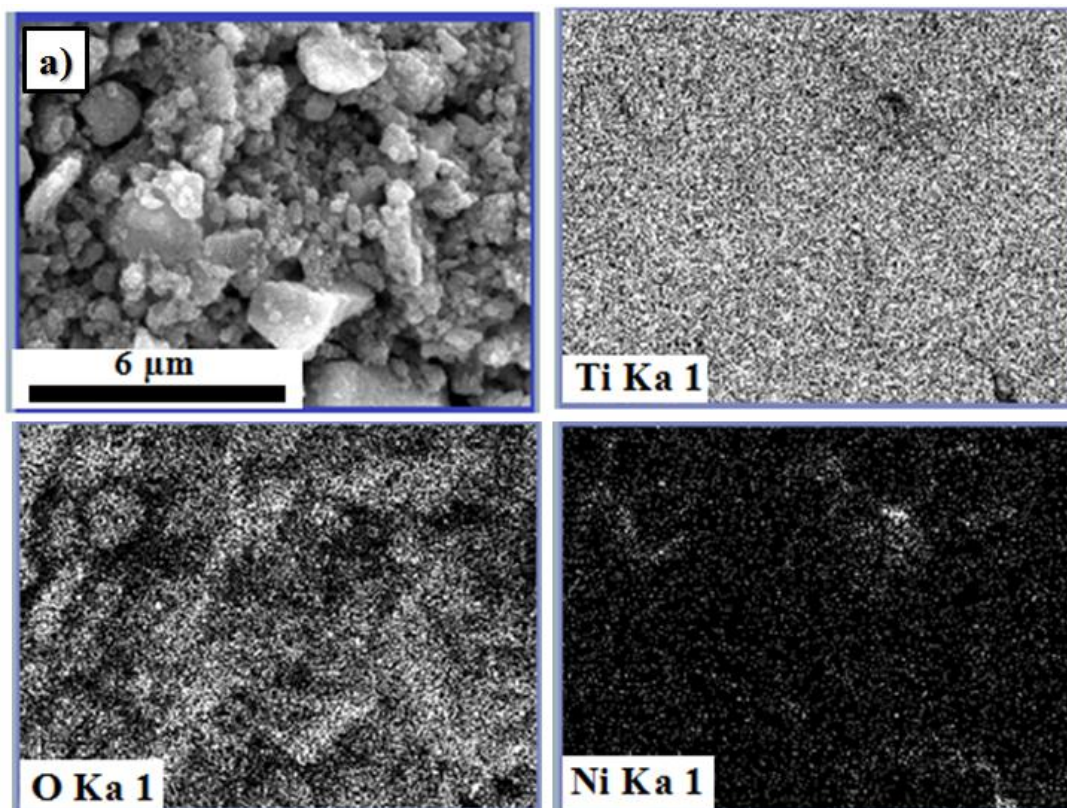
Şekil 5.17 Saf TiO₂ (a), %5 (b), %10 (c) ve %15 (d) oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının EDS analizleri

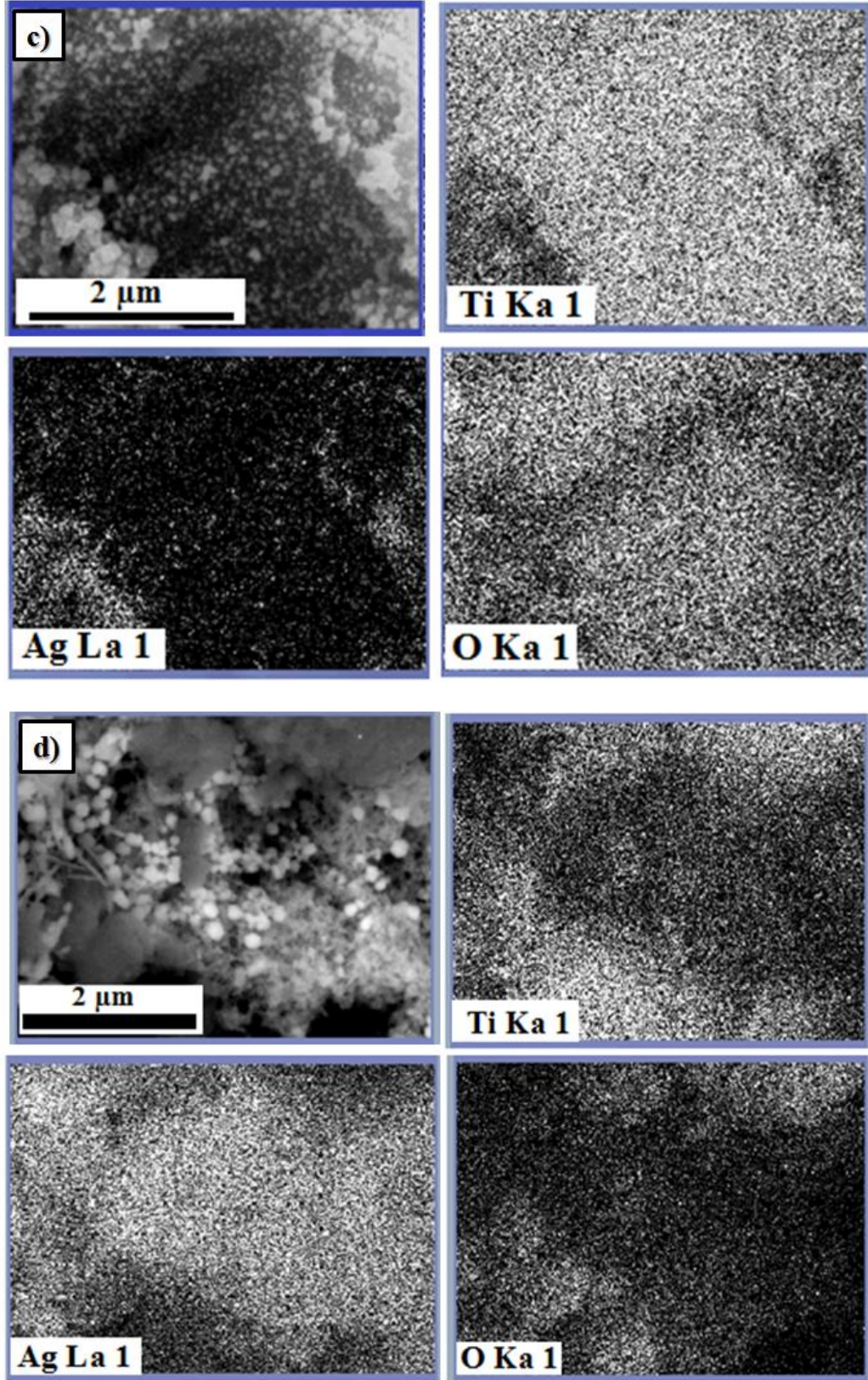
Çizelge 5.1’de SEM analiz görüntüleri üzerinden alınan EDS yardımıyla her dört tozun da bünyesinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları gözükmemektedir.

Çizelge 5.1 Saf TiO₂ ve Ag-TiO₂ nano kompozit tozların bünyelerinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

Ağırlıkça (%) Element	Saf TiO ₂ nano tozu	%5 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozu	%10 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozu	%15 oranında Ag içeren Ag-TiO ₂ nano kompozit tozu
Ti	32.41	54.30	33.07	30.04
Ag	--	3.30	20.27	32.16
O	34.54	42.40	34.99	36.91

Şekil 5.18’de, sırasıyla Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’da SEM analizleri üzerinden yapılan elementel haritalama sonuçları verilmektedir. Sırasıyla saf TiO₂, %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozların yapılarında bulunan elementler; Ti, Ag ve O’nin dağılımları Şekil 5.18’de verilmektedir.



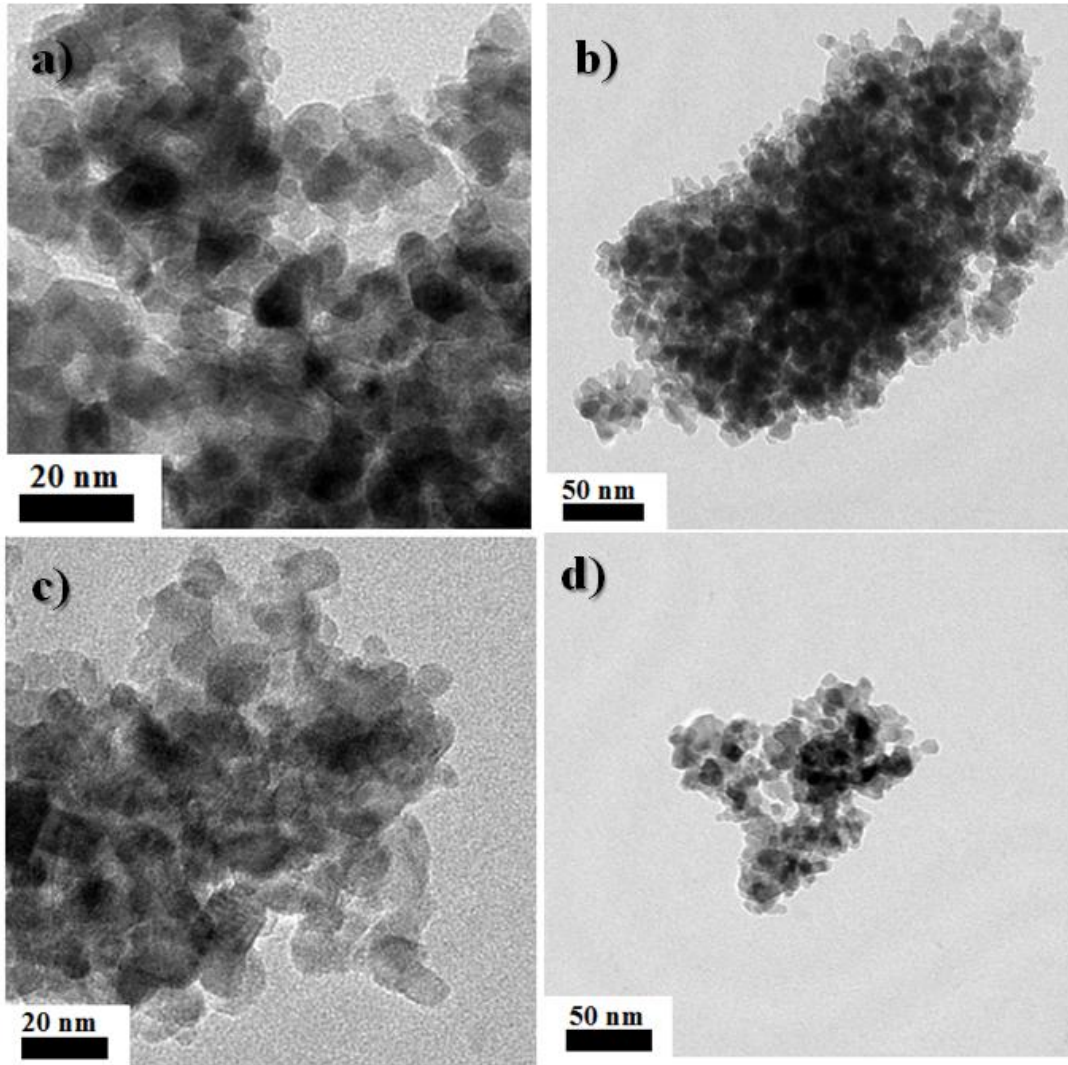


Şekil 5.18Saf TiO₂ nano tozuna(a) vesırasıyla %5 (b), %10 (c) ve %15 (d) oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait SEM’de alınan mikro yapı görüntüsü ve Ti,Ag, O dağılımını gösteren elementel haritalar

5.2.2 TEM Analizleri

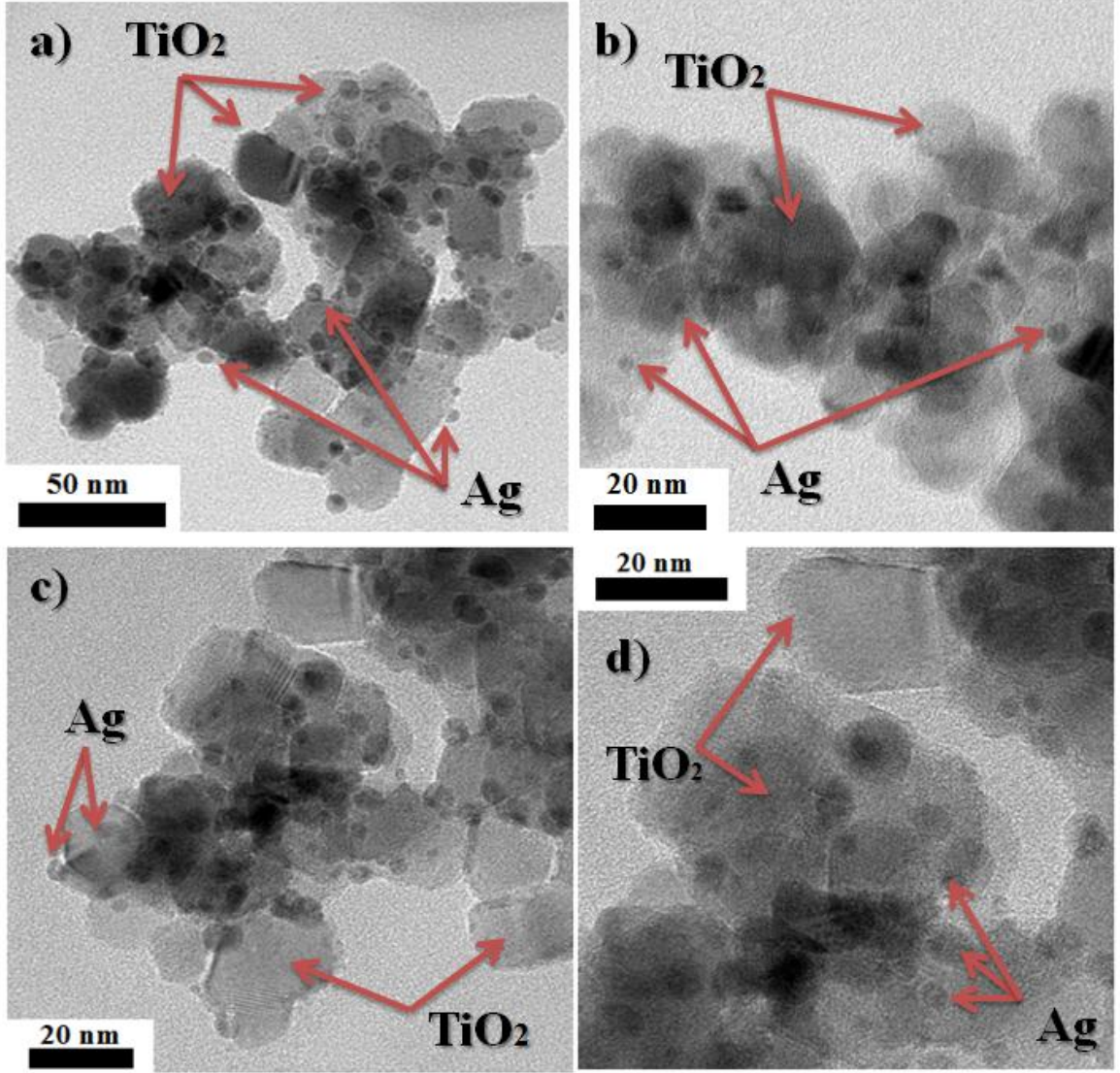
TEM analiz fotoğrafları, JOEL 2100 (LaB₆ filaman) HRTEM cihazı yardımıyla alınmıştır. 200kV'da çalışılmış ve JOEL 21010 single Tilt Holder kullanılmıştır.

TEM analizleri, nano parçacıkların boyut ve şekillerinin belirlenmesinde SEM analizlerine nazaran daha faydalı olmaktadır. Analiz görüntülerinde morfoloji daha net bir şekilde kendisini belli ederken, boyut dağılımları da SEM görüntülerine göre daha ayrıntılı olarak belirlenebilmektedir. TEM analizleri, ağırlıkça %0.1 civarında katı parçacık (saf TiO₂ ve Ag-TiO₂ nano tozu) içeren etanol süspansiyonları oluşturularak TEM analizleri için standart numuneler olan karbon kaplı bakır filtrelerin (copper grid) süspansiyonların içlerine belirli bir süre boyunca daldırılması ve kurutulması işlemlerinin ardından kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.19 Saf TiO₂ nano tozuna ait TEM analiz görüntüleri

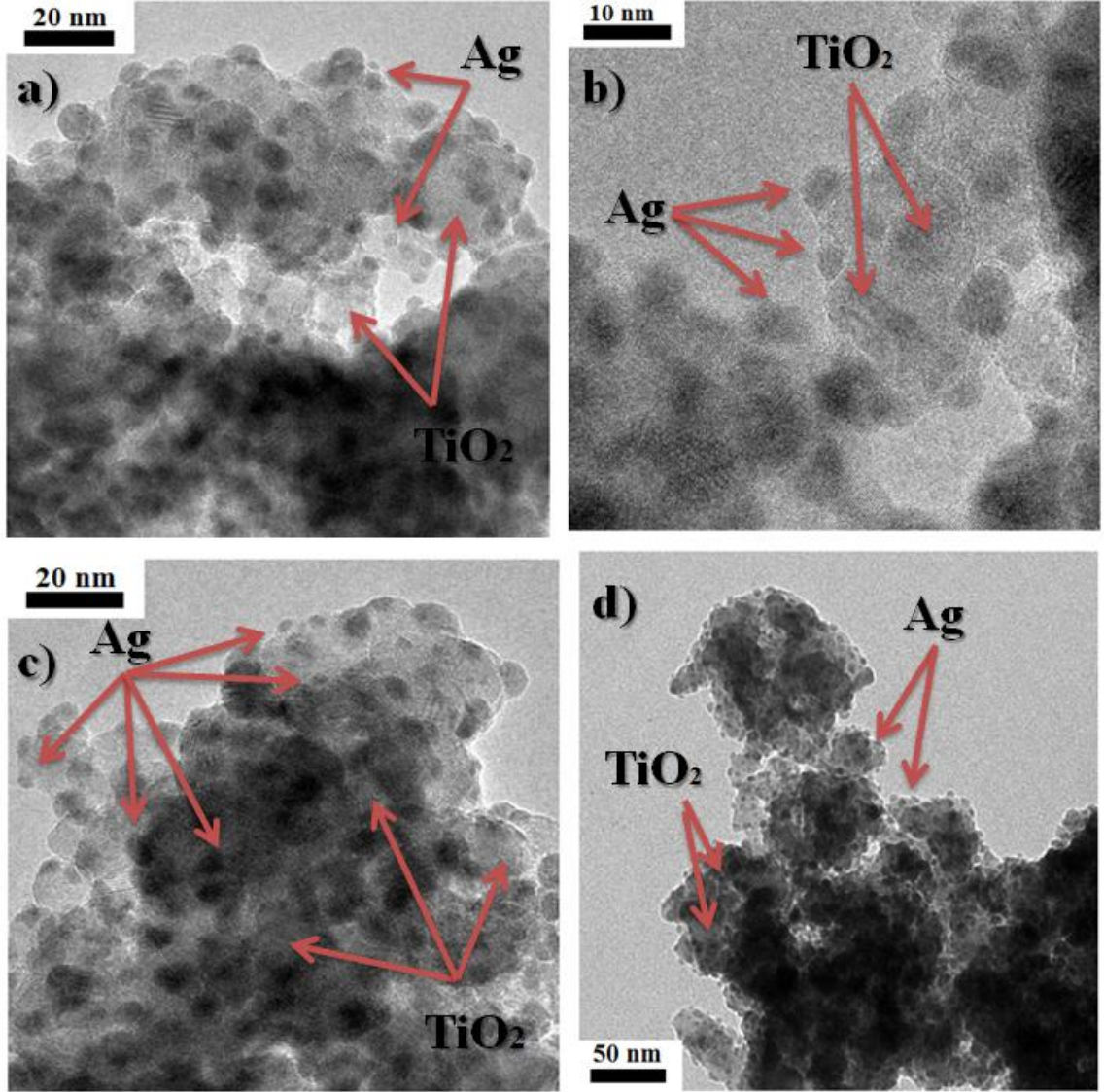
Şekil 5.19’da hidrotermal sentezleme ile elde edilmiş saf TiO_2 nano tozuna ait TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler üzerinden tane boyut analizinde ortalama 15 nm boyutunda tanelerin ağırlıkta olduğu gözlenmiştir. Sentez sonucunda elde edilen TiO_2 nano parçacıkları dikdörtgen şeklinde büyüme göstermişlerdir.



Şekil 5.20 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait TEM analiz görüntüleri

Şekil 5.20’de %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait TEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 5.20 (a) ve (c)’de TiO₂ nano parçacıkları üzerine Ag’lerin homojen dağılımı oldukça açık bir şekilde görülebilmektedir. Ag nano parçacıkları 10 nm boyutunda ve küresel morfolojiye sahipken, diğer taraftan TiO₂ parçacıkları küreselden ziyade dikdörtgen şeklinde olup 40 nm civarındadırlar. Şekil 5.20(b) ve (d) analiz görüntüleri yüksek çözünürlükte alınmış olup sentezlenen Ag ve

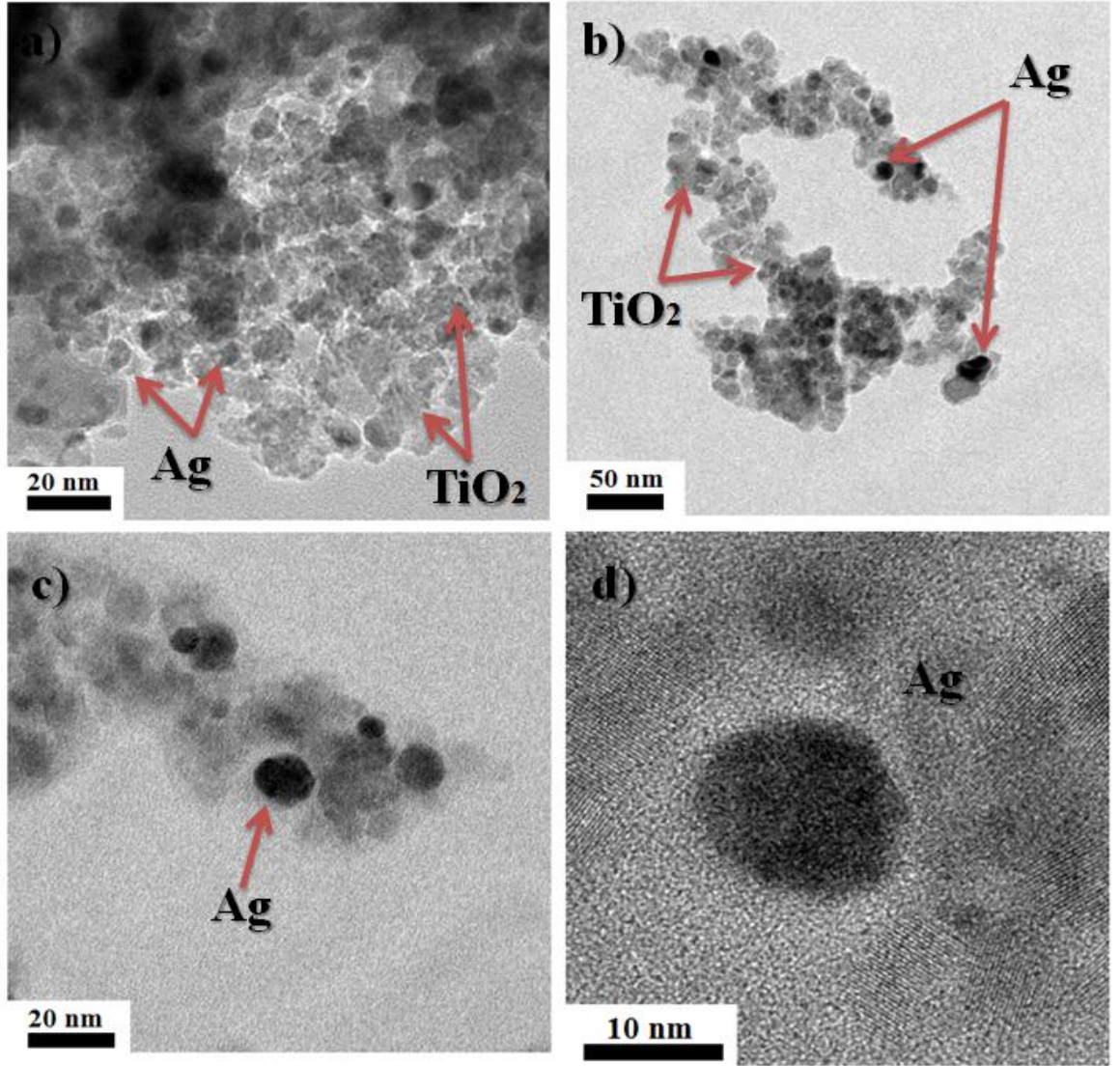
TiO₂ parçacıklarının boyutları konusunda daha yardımcı olmaktadır. Her iki analiz görüntüsünde de görüldüğü üzere çoğu Ag parçacığı TiO₂'ler üzerinde birikme gösterirken az bir miktar Ag de TiO₂ parçacıklarının çevrelerini sarmış olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Ag ve TiO₂ parçacıkları arasındaki bağlanmalar da oldukça net bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 5.21 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait TEM analiz görüntüleri

Şekil 5.21’de; %10 oranında Ag içeren nano kompozit tozuna ait TEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 5.21’de görüldüğü şekilde yapıdaki Ag miktarının oran olarak artmasının dağılımı homojenleştirdiği görülmektedir. Yapıdaki nano parçacıkların boyutları ve morfolojisi yüksek çözünürlükte elde edilen TEM görüntüsünde net bir

şekilde belli olmaktadır (Şekil 5.21 (b)). 10 nm boyutlarındaki küresel Ag nano parçacıkları, 40 nm boyutlarındaki dikdörtgen şeklindeki TiO₂ parçacıklarının üzerinde birikme göstermektedir. %10 oranında Ag içeren yapıda %5 oranında Ag içerene göre dağılım daha homojen olmakla birlikte elde edilen parçacıkların boyutları arzu edilen boyutlara daha yakındır. Ag katkılanmış TiO₂ parçacıkları rahatlıkla görülmektedir, keza parçacıklar arasındaki bağlar istenilen düzeyde kurulmuştur.



Şekil 5.22 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait TEM analiz görüntüleri

Şekil 5.16'da %15 oranında Ag içeren nano kompozit toza ait SEM görüntüleri verilmişti. Bu görüntülerde Ag nano parçacıklarının boyutlarının diğerlerine göre büyüdüğü gözlenmişti. Şekil 5.22'de aynı toza ait TEM görüntüleri de bu düşüncüyü destekler nitelikte olmakla birlikte parçacıkların boyutları konusunda daha

keskin yargıya varmak bu görüntüler sayesinde mümkün olmaktadır. Ag nano parçacıklarının boyutlarının yaklaşık 15 nm civarında oldukları görülmektedir ki, diğer kompozit tozlardaki Ag parçacıklarına nazaran boyutlarının büyüdüğü göze çarpmaktadır. Morfoloji de herhangi bir değişiklik göze çarpmamaktadır. Ag parçacıkları küreselliklerini korurken, TiO₂ parçacıkları da yine dikdörtgen morfolojidedirler. TiO₂'ler ise 40 nm civarındadırlar. Ag parçacıklarının yapıdaki dağılımı, %10 oranında Ag içeren kadar homojenlik göstermemektedir. Bu durum Ag oranının yapıda fazla olmasından dolayı parçacıklarının homojen bir şekilde dağılım göstermek yerine topaklaşma eğiliminde olduğunun göstergesi şeklinde kabul edilebilmektedir.

Her dört nano tozun bünyesinde bulunan parçacıkların boyutları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge oluşturulurken TEM analiz fotoğraflarından yararlanılmıştır. Seçilen fotoğraflarda belirgin bir şekilde boyutları belli olan parçacıkların boyutlarının ortalamaları alınmak suretiyle tablo oluşturulmuştur. Saf TiO₂'nin boyutunu belirleyebilmek adına Şekil 5.19 (c)'deki TEM fotoğrafından yararlanılmıştır. Fotoğraftaki 50 farklı TiO₂ tanesinin boyutu hesaplanmış ve onların ortalaması alınara TiO₂'lerin 15 nm civarında oldukları belirlenmiştir. %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu bünyesinde bulunan Ag'lerin boyutları için Şekil 5.20 (a)'daki 30 belirgin tane seçilmiş ve ortalamaları alınarak 10nm civarında oldukları belirlenmiştir. TiO₂'lerin boyutu için ise Şekil 5.20 (d)'den yararlanılmış ve belirgin olan 10 farklı tane seçilmiştir. Böylelikle TiO₂'lerin 40nm civarında oldukları belirlenmiştir. %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu bünyesinde bulunan Ag'lerin boyutları için Şekil 5.20 (a)'daki 30 belirgin tane seçilmiş ve ortalamaları alınarak 7nm civarında oldukları belirlenmiştir. TiO₂'lerin boyutu için ise Şekil 5.21 (b)'den yararlanılmış ve belirgin olan 10 farklı tane seçilmiştir. Böylelikle TiO₂'lerin 40nm civarında oldukları belirlenmiştir. %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu bünyesinde bulunan Ag'lerin boyutları için Şekil 5.22 (c) ve (d)'den yararlanılmıştır. Her iki resimde de bulunan Ag parçacıklarının boyutlarının ortalamaları alınarak Ag nano parçacıklarının 15nm civarında oldukları hesaplanmıştır. TiO₂'lerin boyutu için ise Şekil 5.22 (a)'dan yararlanılmış ve belirgin olan taneler seçilmiş ve ortalamaları alınmıştır. Böylelikle TiO₂'lerin 40nm civarında oldukları belirlenmiştir. Bütün bu hesaplamalar sonucunda ise Ag katkısının TiO₂ nano parçacıklarının boyutlarında büyüme meydana getirdiği saptanmıştır. Ag içermeyen TiO₂ nano parçacıkları 15nm boyutundayken, Ag ile

katkılandırılan TiO₂ nano parçacıklarının boyutları 40 nm civarındadır. Çizelge 5.2’de bütün toz boyutları birlikte verilmiştir. Çizelge TEM fotoğrafları esas alınarak oluşturulmuştur.

Çizelge 5.2 Saf TiO₂ nano tozuna ve sırasıyla %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarına ait boyut analiz çizelgesi

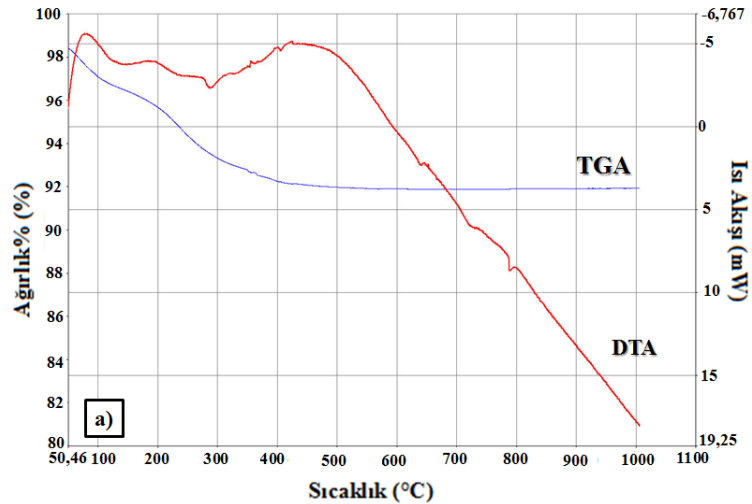
	<i>Toz Boyutu (nm)</i>	
	Ag	TiO₂
Saf TiO₂	--	15
%5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂	10	40
%10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂	10	40
%15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂	15	40

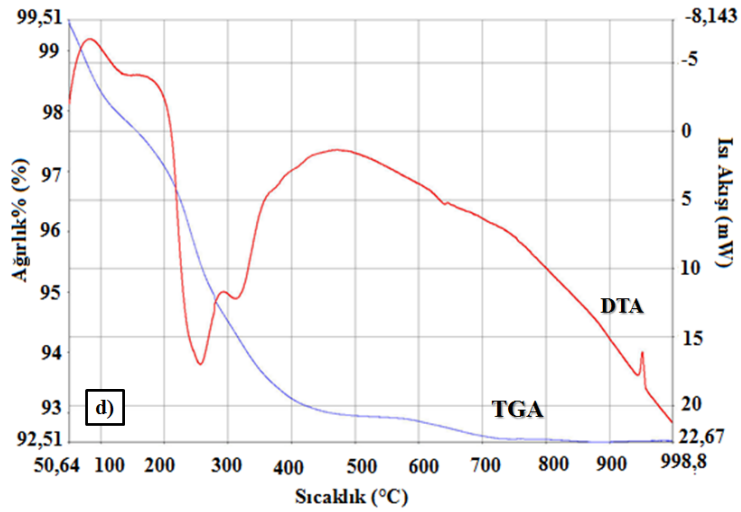
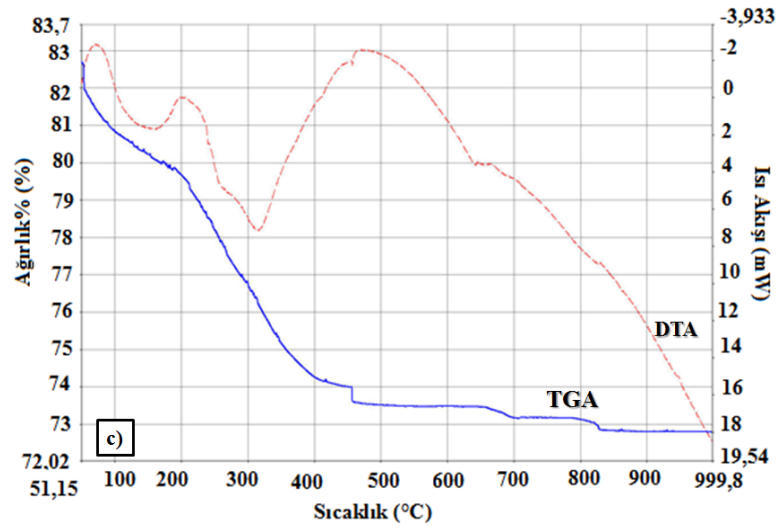
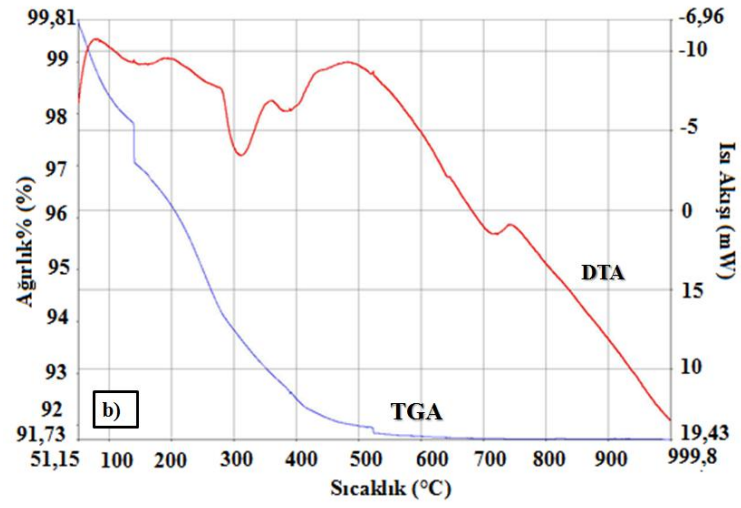
5.2.3 DTA Analizleri

Şekil 5. 23’de sırasıyla saf TiO₂ nano tozuna ait (a), %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozuna ait (b), %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozuna ait(c) ve %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozuna ait DTA eğrileri görülmektedir. Her dört eğride de 100-200°C arasında meydana gelen kütle kayıpları yapıdaki fiziksel bağlı suyun yapıdan uzaklaşması sonucu meydana gelmektedir. 300°C’ civarında ise yapıdaki kimyasal bağlı su ile reaksiyonlar sonucu oluşan organik bileşikler yanarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Şekil 5.23 (a)’da saf TiO₂’nin eğrisinde yapıda bulunan az miktardaki organikler yanmıştır 300°C’de. Fakat Ag ile katkılandırma amaçlı katılan AgNO₃ ve PVP sayesinde yapıda meydana gelen organik bileşiklerde artış gözlenmektedir. Yapıdaki Ag oranının artmasıyla da bu artış daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla da 300°C civarında yanıp yapıdan uzaklaşan madde miktarında grafikler de incelendiğinde göze çarpan bir artış görülmektedir. Yanma sonucunda ise dört yapıda da ağırlık kaybı

meydana gelmiştir. Ne kadar çok yapıdan organik madde yanarak uzaklaşmışsa da ağırlık kaybı da doğru orantılı olarak artış göstermektedir.

Her dört grafikte de 300 – 500°C [66] sıcaklık aralığında DTA eğrilerinden gerçekleştirdiği görülen endotermik reaksiyon pikleri anataz faz dönüşümünü işaret etmektedir. Bu karşılık 600 – 800°C sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülen reaksiyon pikleri ise TiO₂ rutil faz dönüşümüne işaret etmektedir. Rutil dönüşümü saf TiO₂'de 500 ila 750°C civarında [67] meydana gelmektedir. Yapıya ilave edilen katkı maddeleri sayesinde bu dönüşüm sıcaklığında düşüş, dönüşüm hızında ise artış gözlenmektedir [65]. DTA analiz grafikleri incelendiğinde saf TiO₂'deki dönüşüm pik değeri 700°C üzerinde göze çarpmaktadır. Daha sonrasında aynı pik değerinin diğer grafiklerdeki konuma bakarsak, sıcaklık değerinin düştüğü net bir şekilde görülebilmektedir. %5 oranında Ag ilavesi ile dönüşüm sıcaklık değeri yaklaşık 720°C'ye düşmüştür. Ag ilavesi arttıkça, %10 olması halinde ise sıcaklık 600 – 700°C dolaylarına düşmüştür. %15 Ag oranında ise 630°C civarında dönüşümün gerçekleştiği görülmektedir. %15 oranında Ag içeren yapıya ait DTA incelendiğinde 900°C'nin üzerinde yer alan ekzotermik pik ise, AgO oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum XRD analiz grafikleri yardımıyla da doğrulanmaktadır. Yapıdaki Ag miktarının artması ile birlikte AgO oluşumu gözlenmektedir.

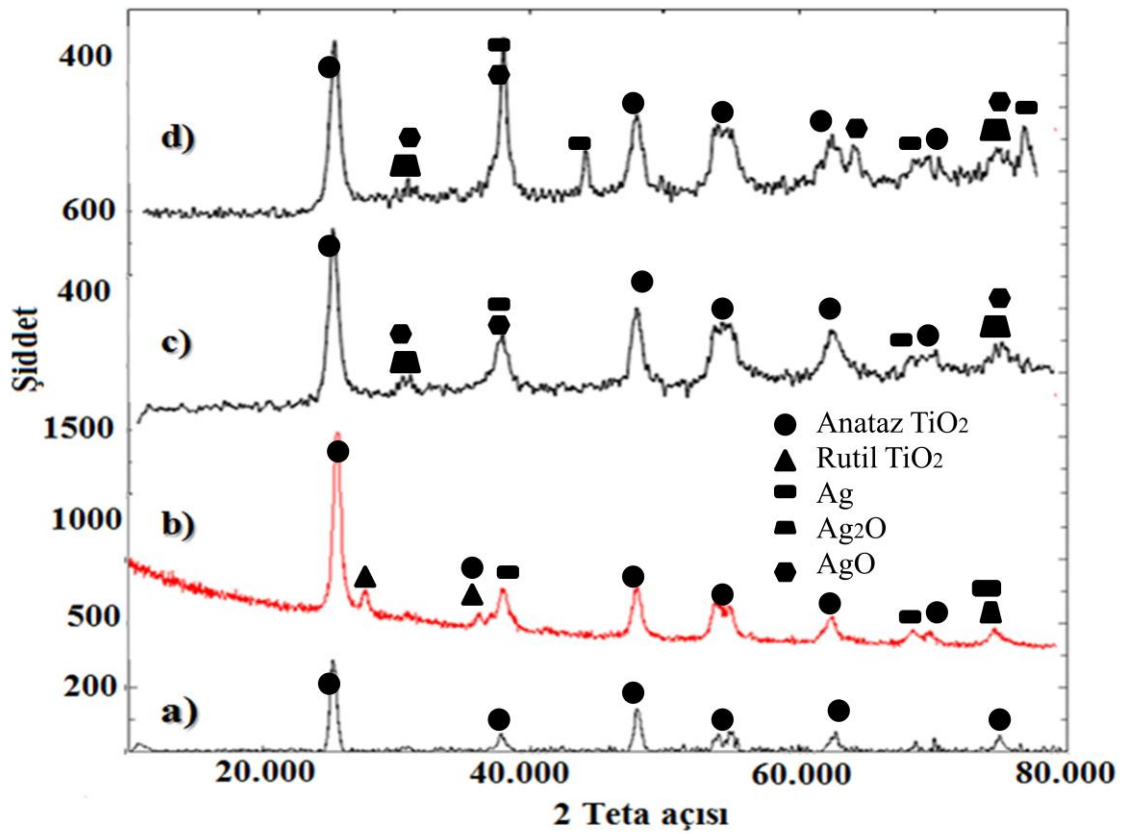




Şekil 5. 23 Saf TiO₂ nano tozuna ait (a), %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozuna ait (b), %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozuna ait(c) ve %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozuna ait DTA eğrileri

5.2.4 XRD Analizleri

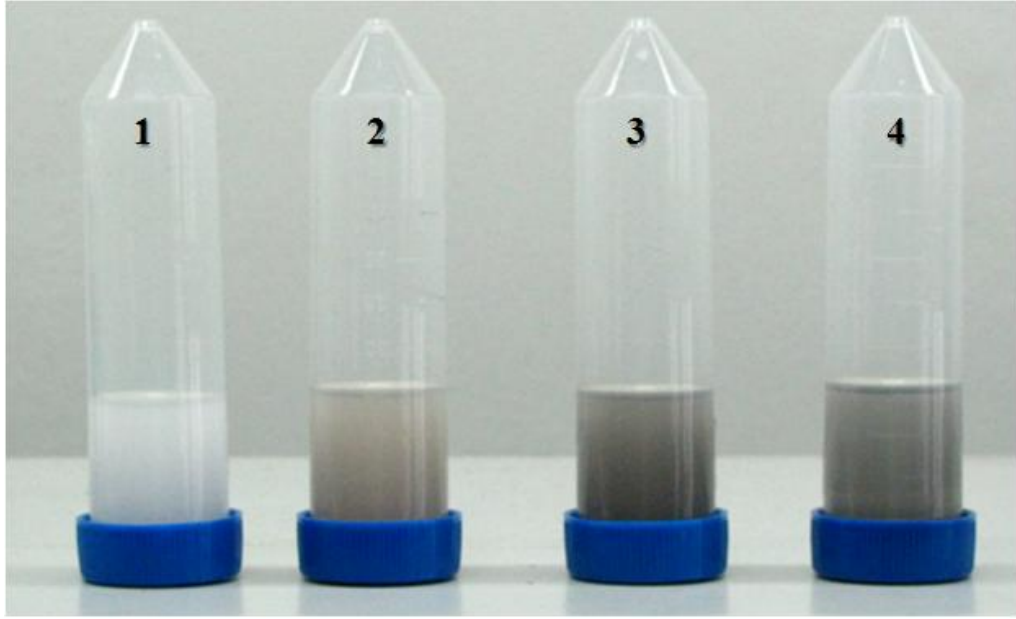
Şekil 5.24'te sentezi gerçekleşen nano tozlara ait XRD eğrileri verilmiştir. Şekil 5.24 (a)'da saf TiO_2 nano tozuna ait XRD eğrisi görülmektedir. Anataz fazındaki TiO_2 'ye ait standart XRD pikleri ile kıyaslandığında (JCPDS kart no: 21-1272) herhangi yabancı elemente ait pik ile karşılaşılmamaktadır. $2\theta = 25.3^\circ$ 'te gözükten ana pik, standart karttaki (101) düzlemine ait pike karşılık gelmektedir. Ana piki takip eden diğer piklerde standart ile uyum göstermektedirler. Şekil 5.24 (b)'de ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait XRD analiz eğrisi görülmektedir. Saf TiO_2 ve metalik Ag'ye (JCPDS kart no: 04-0783) ait standart XRD eğrileri ile kıyaslandığında elde edilen piklerin anataz TiO_2 ve Ag'ye ait oldukları belirlenmiştir. $2\theta = 25.9^\circ$ 'daki (110) düzlemine ait pik ve $2\theta = 37.7^\circ$ 'deki (004) düzlemine ait pik yapıda az bir miktar dahi olsa rutil fazındaki TiO_2 'nin varlığına işaret etmektedir. Şekil 5.24 (c)'de ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait XRD analiz eğrisi görülmektedir. Bu eğride görülen (101), (200), (211), (204) ve (116) pikleri anataz TiO_2 'nin yapıdaki varlığını kanıtlamaktadırlar. Bunun yanı sıra (111), (220) ve (311) pikleri de metalik Ag'nin varlığına işaret etmektedirler. Yalnız Ag yapıda sadece metalik Ag olarak bulunmamaktadır. XRD analiz eğrisinden elde edilen pikler incelendiğinde $2\theta = 33.1^\circ$ 'deki (002) pik ile 68.9° 'daki (113) piki yapıda AgO'nun (JCPDS kart no: 41-1104) varlığına kanıt sayılabilmektedir. $2\theta = 33^\circ$ 'teki (100) piki ise yapıda az bir miktar dahi olsa Ag_2O 'nin (JCPDS kart no: 84-1108) varlığını işaret etmektedir. Son olarak ise şekil 5.24 (d)'de ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozuna ait XRD analiz eğrisi görülmektedir. Analiz eğrisi incelendiğinde anataz TiO_2 (101) ana piki ve metalik Ag'ye ait (111) ana piki rahatlıkla görülebilmektedir. Bir önceki yapıdakine benzer şekilde bu tozun bünyesinde de Ag yalnızca metalik olarak bulunmamakta; aynı zamanda AgO ve Ag_2O halinde de bulunmaktadır. (222), (022) ve (202) pikleri AgO'nun varlığına işaret ederken; (200) ve (003) pikleri ise Ag_2O 'nin varlığına kanıt sayılabilmektedir.



Şekil 5.24 Saf TiO₂ nano tozuna ait(a), ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait(b), ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait(c) ve ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozuna ait(d) XRD analiz eğrileri.

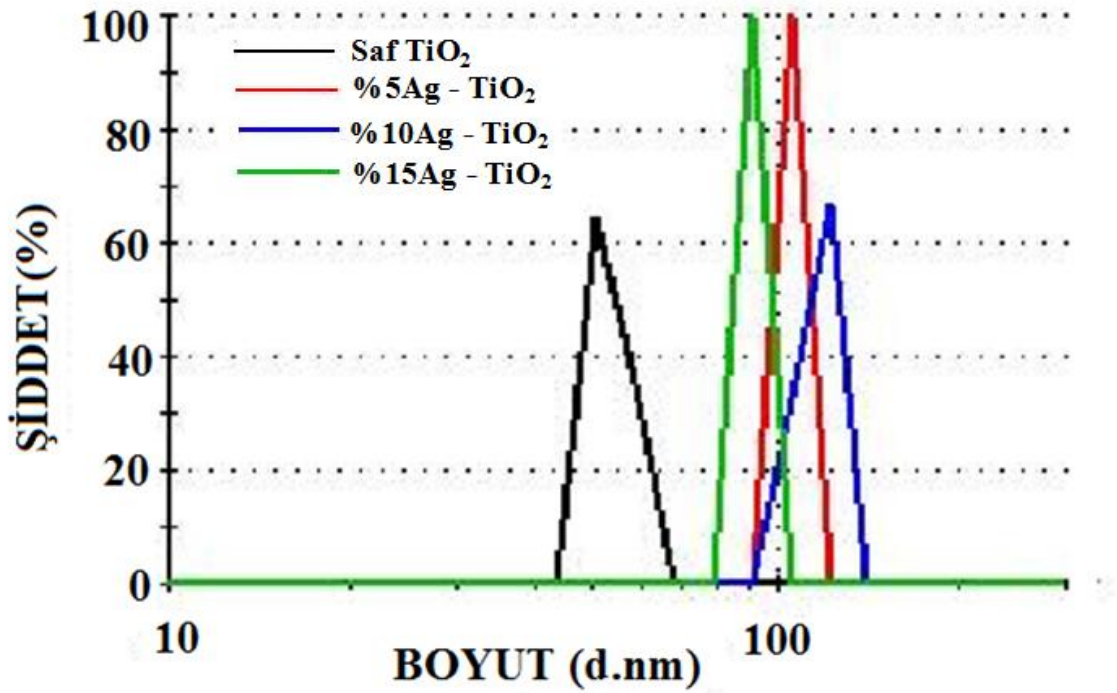
5.2.5 Toz Boyut Analizi

Saf TiO₂ nano tozu ve sırasıyla ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren nano kompozit tozlarının boyutlarının ölçümü zeta sizer cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümün gerçekleştirilebilmesi amacıyla dört farklı toz etanol içerisinde çözülerek 1/1000'lik süspansiyonlar hazırlanmıştır. Şekil 5.25'te hazırlanan süspansiyonların fotoğrafları görülmektedir. (1) saf TiO₂ nano tozu, (2) ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozu, (3) ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozu ve (4) ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozu kullanılarak hazırlanan süspansiyon görülmektedir.



Şekil 5.25 Parçacık boyutlarının ölçümü için hazırlanan solüsyonlar

Analiz sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.26'daki grafik üzerinde görülmektedir. Analiz diyagramına göre parçacıkların boyutları olması gerekenden fazlasıyla büyüktür. Bunun sebebi ise, belli bölgelerden gerçekleştirilen analizin yapıldığı solüsyondaki parçacıkların aglomere olmasıdır. Bunun sonucunda gerçek değerlerine göre daha büyük değerler elde edilmiştir.



Şekil 5.26 Zeta-sizer analizi sonucu elde edilen toz boyut değerleri.

Her bir toza ait boyutlar ise Çizelge 5.3'te verilmiştir. Tane boyut sonuçları aglomerasyondan dolayı bu kadar büyük elde edilmiştir. Fakat tane boyutları konusunda TEM analiz resimlerinden yararlanılmaktadır. Tek başına görüntülenen tanelerin boyutları TEM'de çok daha açık bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 5.3 Toz boyut ölçüm analiz sonuçları.

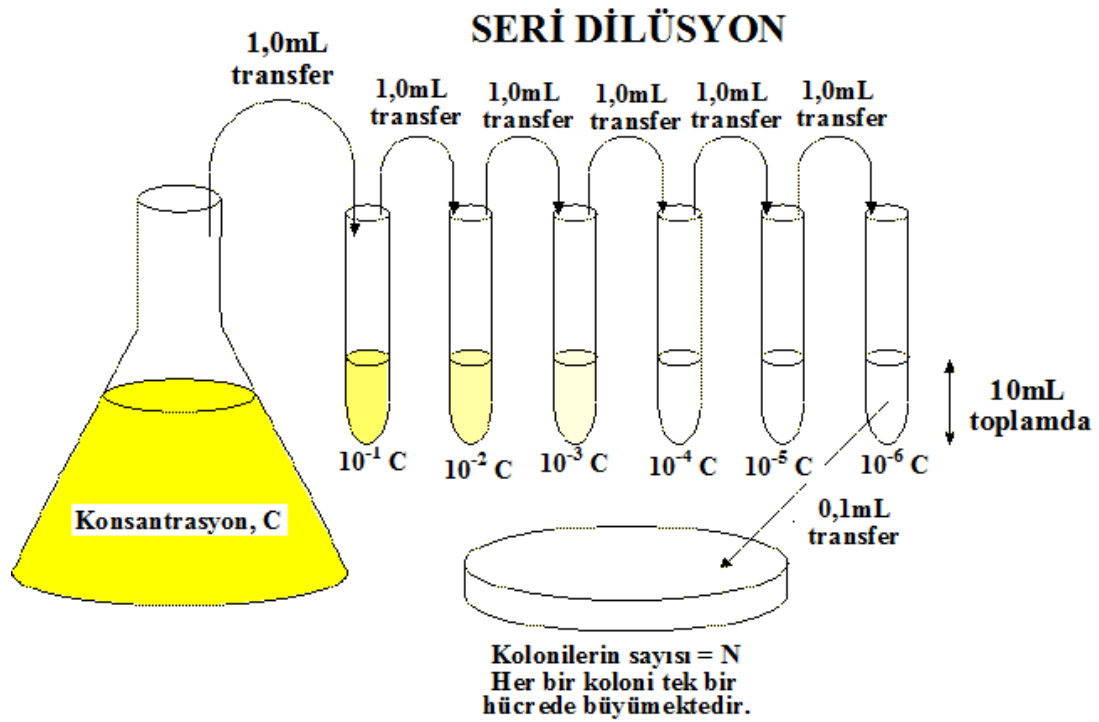
Nanotoz	Toz boyutu (d.nm)
Saf TiO ₂	53,60
%5 Ag- TiO ₂	105,7
%10 Ag- TiO ₂	117,1
%15 Ag- TiO ₂	91,28

5.2.6 Antimikrobiyal Etkinlik Testleri ve Test Sonuçları

Antimikrobiyal etkinlik testlerinde nano tozların hem bakteriler hem de parazitler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Nano tozların bakterilere karşı etkinliğinin araştırılmasında 'Seri Dilüsyon Testi'nden yararlanılmıştır. Bu test saf TiO₂, %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozları üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Diğer taraftan aynı koşullarda sentezlenen %5 ve %10 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının parazitler üzerindeki etkileri de 'MTT Testi' yardımıyla belirlenmiştir.

5.2.6.1 Seri Dilüsyon Testi

Seri dilüsyon tekniğinin esası, konsantrasyondaki hücre sayısını bir seri seyreltme yaparak kademeli bir şekilde azaltmaktır. Bu amaçla genellikle 1:9 (10misli) oranında seyreltme yapılır. Bunun anlamı, her adımda 1 mL bir önceki konsantrasyondan alınıp 9mL saf suya katılarak seyreltilmesidir. Şekil 5.27'de yöntemin prensibi temel anlamda gösterilmektedir [61].

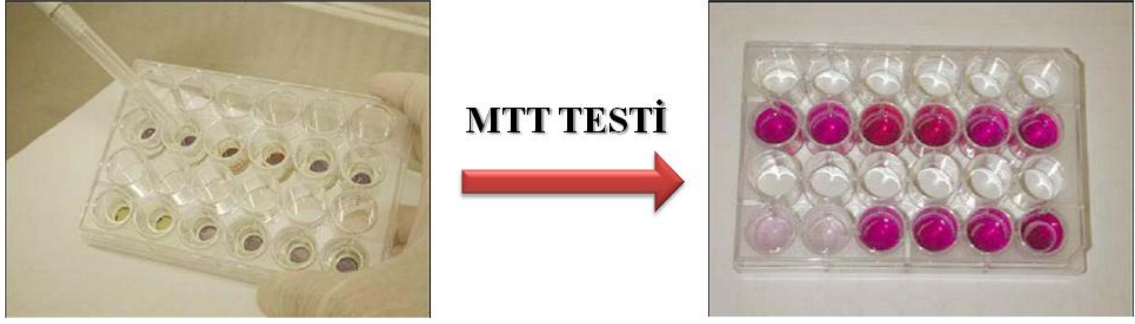


Şekil 5.27 Seri dilüsyon testinin temel prensibi[60].

5.2.6.2 MTT Testi

İlk olarak Mosmann [58] tarafından tanımlanan ve daha sonrasında Alley tarafından geliştirilen 3-(4,5-dietiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromid (MTT) yöntemi hücre canlılığının belirlenmesinde çoğunlukla kullanımı tercih edilen kolorometrik bir yöntemdir. Aynı zamanda bir sitotoksisite deneyi olarak da tanımlanabilmektedir. MTT testi, indirekt olarak hücre büyümesi ve/ya hücre ölümünü değerlendirmeyi amaçlayan, hücre kültürü esasına dayanan bir ilaç duyarlılığı testidir [58,59].

MTT testinin esası formazan oluşumuna bağlı olarak hücre yaşayabilirliğinin ölçülmesidir. MTT, sarı renkli olup hücrelere aktif olarak absorbe olur ve mitokondriyal redüktaz enzimi ile suda çözünmeyen mor renkli farmazana indirgenir. Oluşan bu renkli çözeltinin miktarı 500 – 600 nm dalga boylarında ölçüm yapılarak hesaplanır. Bu olay yalnızca canlı hücrelerde gerçekleşebileceği için bu test, hücre canlılığının ölçütü olarak alınabilmektedir.



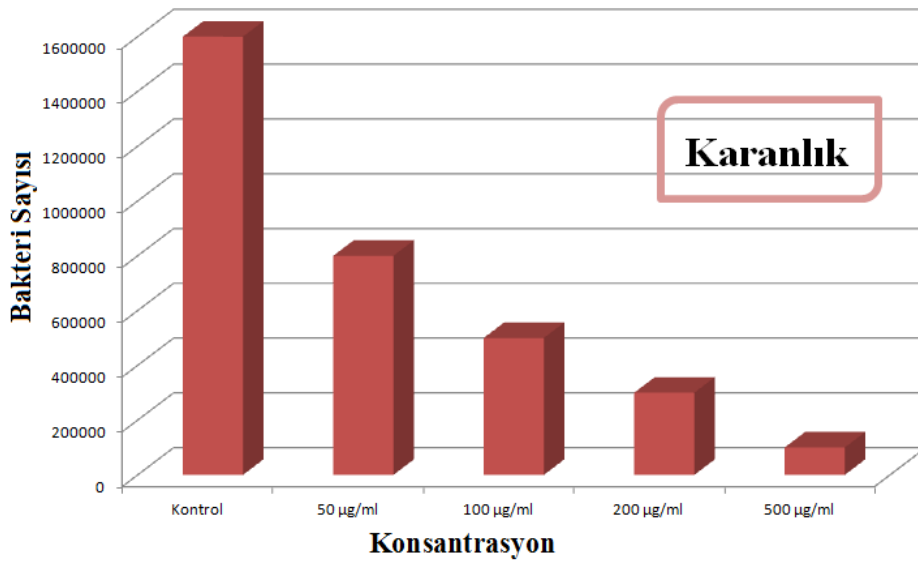
Şekil 5.28 MTT testinin sonucunda renk değişimi gözlenen hücreler[59].

5.2.6.3 Saf TiO₂ Nano Parçacıklarının *S.Aureus* Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi

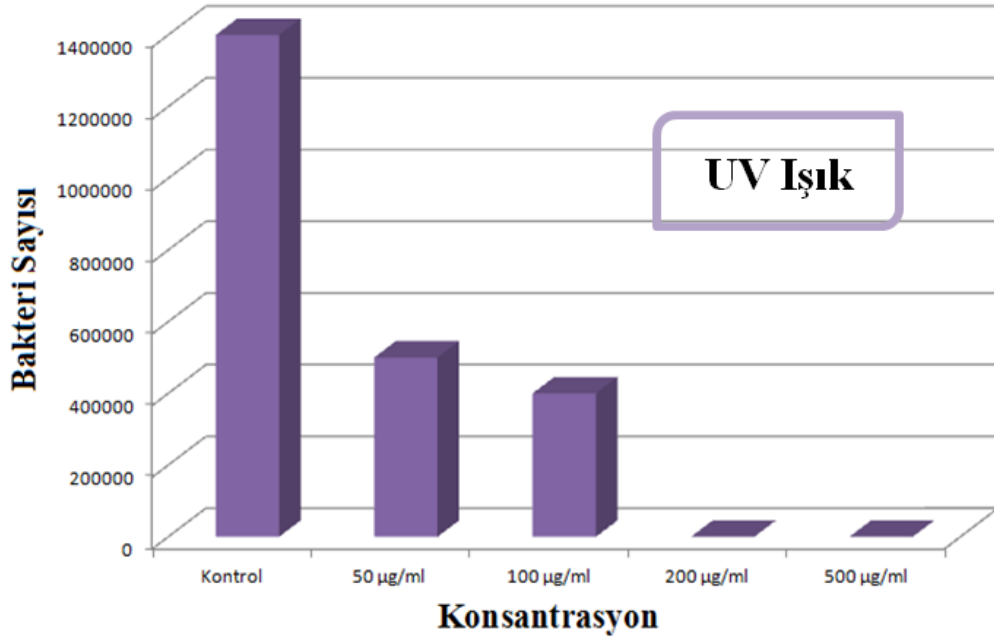
Saf TiO₂ nano parçacıklarının *S.Aureus* bakterileri üzerindeki antibakteriyal etkisinin incelenmesinde seri dilüsyon testinden yararlanılmıştır. Bir kontrol grubunun yanı sıra sırasıyla 50, 100, 200 ve 500 µg/ml'lik konsantrasyonda deney numuneleri hazırlanmıştır. Öncelikle bir gece etüvde bekletilen stok bakteri kültürünün absorbans değeri UV-spektrofotometresi yardımıyla ölçülmüştür. 0,1 absorbans değerinin 1×10^8 CFU/ml'e karşılık geldiği göz önüne alınarak, içerisinde 10 ml Luria Bertani besiyeri bulunan tüplerden birinci deney tüpünün içerisine 1×10^6 CFU/ml'e karşılık gelecek şekilde bakteri ekimi yapılmıştır. Bakterilerin besiyerinde homojen bir hal alması için ise pipetaj yapılmıştır. Daha sonra birinci tüpten alınan 1 ml bakteri+besiyeri süspansiyonu içerisinde 9 ml besiyeri bulunan ikinci tüpe aktarılmış ve yeniden yeterli şekilde pipetajlanmıştır. Bu işlem sonucunda bakteri süspansiyonu 10 kat seyrelmiş hale gelmiştir (10^{-1}). Bu seyreltme işlemine, bakteri miktarı 100000 kat (10^{-5}) azaltılincaya kadar devam edilmiştir. 10^{-5} seyreltmenin yapıldığı tüpte bulunan 10 ml bakteri + besiyeri süspansiyonu daha sonra her birine 1 ml düşecek şekilde 10 adet eppendorf tüpüne eşit hacimde dağıtılmıştır. Bu eppendorf tüplerden 5 tanesi karanlık ortam koşullarında, geri kalan 5 tanesi ise görünür ışık altında olacak şekilde iki farklı gruba ayrılmıştır. Eppendorf tüplerine sırasıyla, 50, 100, 200 ve 500 µg/ml konsantrasyonunda TiO₂ nano-toz süspansiyonu ilave edilmiştir. Kontrol grubuna ise herhangi bir nano parçacık ilavesi yapılmamıştır. Aynı işlem görünür ışık altında tutulacak tüpler için de yapılmıştır. Daha sonra iki gruba ayrılan tüplerden 5 tanesi 30 dakika süre ile görünür ışık altında tutulurken, geri kalan 5 tanesi karanlık ortam koşullarında bekletilmiştir. Bu sürenin ardından her bir tüpten 20'şer µl alınarak her bir tüp için ayrı ayrı olacak şekilde katı besiyerine aktarılmış ve tüm petriyi kaplayacak

şekilde yayma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan petri kapları daha sonra 37°C’de 24 saat inkübe edilmiştir. Bu sürenin sonunda bakterilerin petrilere oluşturduğu koloniler sayılarak nanopartiküllerin etkinliği kıyaslanmıştır.

TiO₂ nano parçacıklarının antibakteriyal etkinlik testleri karanlıkta ve [5,64] parçacıklarının bant aralığının görünür ışık için yeterli olmamasından dolayı, UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.29’da nano parçacıkların karanlıktaki etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 5.30’da ise nano parçacıkların UV ışığı altındaki etkileri görülmektedir. İlk olarak karanlıkta gerçekleştirilen test sonuçları dikkate alındığında TiO₂ antimikrobiyal etkinliği açık bir şekilde kendisini göstermektedir. Nano parçacıkların konsantrasyonların artmasıyla bakteri sayısındaki azalmada oldukça büyük bir artış gözlenmiştir. 50µg/ml’lik konsantasyonda bakteri sayısı kontrol grubundaki bakteri sayısının yarısından daha da aza düşmüştür. 500µg/ml’lik konsantasyonda ise bakteri sayısı kayda değer bir oranda azalma göstermiştir. UV ışığı altında gerçekleştirilen deneyde ise sonuçlar karanlıkta gerçekleştirilene göre çok daha iyidir. 200 ve 500 µg/ml’lik konsantrasyonlarda bakteri sayısı sıfıra düşmüştür, yani aynı şartlar altında kontrol grubunda bakteri sayısı fazlayken 200 ve 500 µg/ml’lik konsantrasyonlarda hiç bakteri kalmamıştır. 50 ve 100 µg/ml’lik konsantrasyonlarda ise, karanlıktakilere göre bakteri sayısındaki düşüş daha da fazladır. Dolayısıyla açık bir şekilde görülmektedir ki, UV ışığı altında TiO₂ nano parçacıkları antibakteriyal etkinlik göstermektedir.



Şekil 5.29 Saf TiO₂ nano parçacıklarının karanlıkta S.Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.

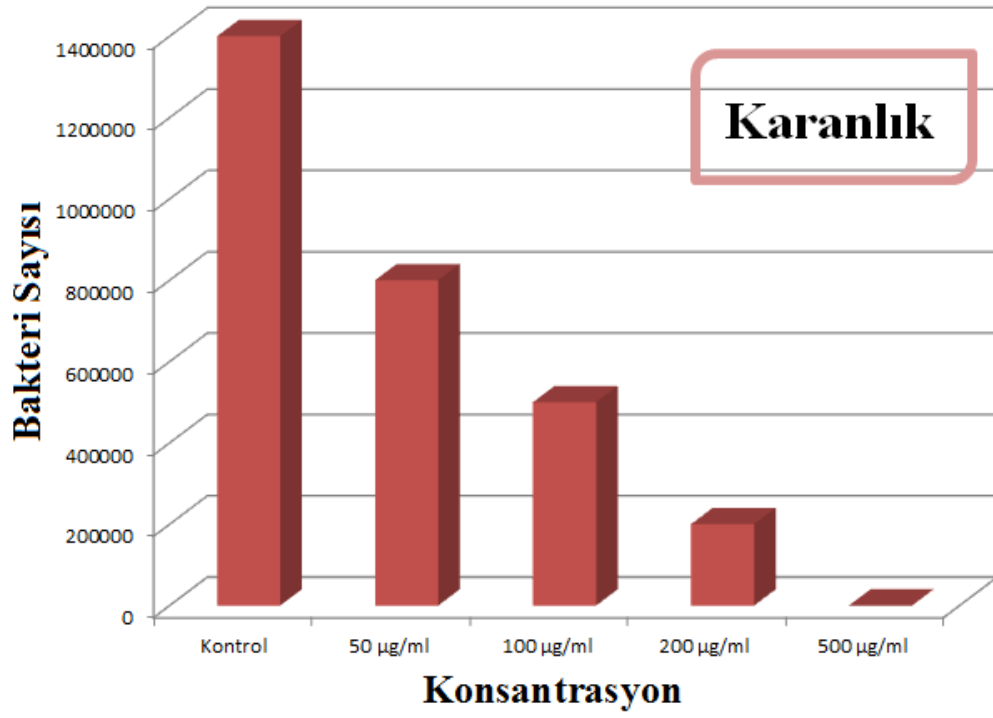


Şekil 5.30 Saf TiO₂ nano parçacıklarının UV ışık altında S.Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.

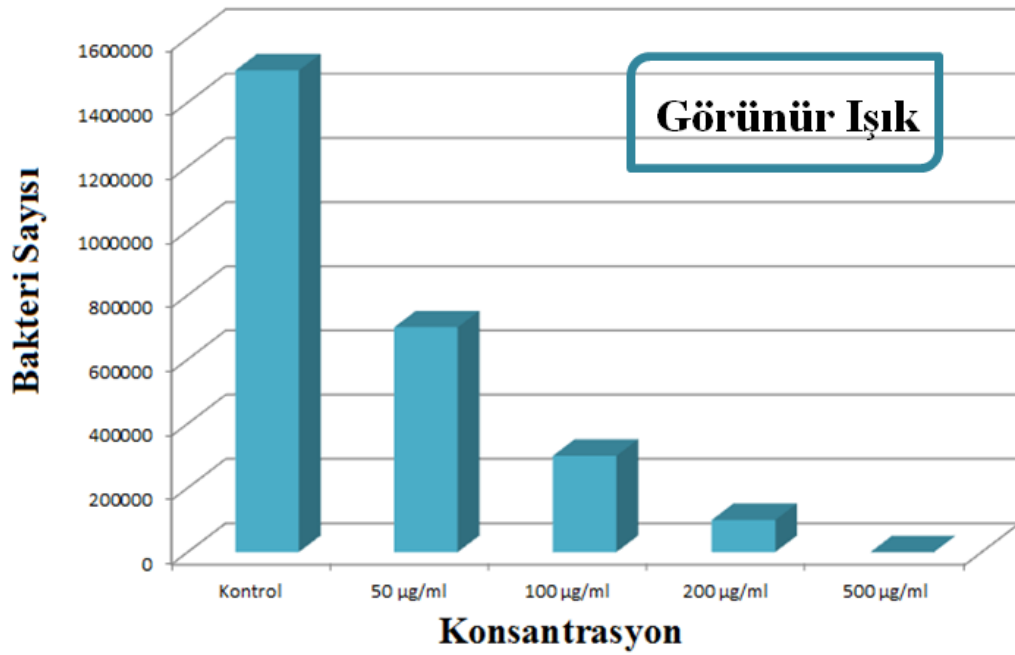
5.2.6.4 Ağırlıkça %5 Oranında Ag İçeren Ag-TiO₂ Nano Parçacıklarının S.Aureus Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi

Saf TiO₂ nano parçacıklarının antibakteriyal etkinlik testleri karanlıkta ve UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. TiO₂'yi Ag ile katkılandırarak fotokatalitik etkinliği görünür ışığın dalga boyuna çekilmeye çalışılmıştır. Ve Ag'nin de antibakteriyal etkinliği gelince Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının etkisinin daha fazla olması beklenendir ve beklendiği gibi de sonuç vermiştir. Gerçekleştirilen seri dilüsyon testi saf TiO₂ nano parçacıklarına uygulananla aynıdır. Sadece Eppendorf tüplerine aynı konsantrasyonlarda saf TiO₂ nano parçacıkları yerine %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıkları eklenmiştir.

Şekil 5.31'de nano parçacıkların karanlıktaki etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 5.32'de ise nano parçacıkların görünür ışık altındaki etkileri görülmektedir. Saf TiO₂ nano parçacıklarının gösterdiği antibakteriyal etkinlik ile kıyaslandığında Ag katkısının etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Ag-TiO₂ nano kompozit tozu görünür ışık altında da bakterileri inhibe etmeye başlamıştır. Karanlık ortam deney koşulları ile kıyaslandığında ise görünür ışık altında alınan sonuç nazaran daha yüksektir. Her iki durumda da kontrol grubuna kıyasla nano parçacık içeren deneylerde konsantrasyonun artmasıyla bakteri inhibasyonu da artış göstermiştir.



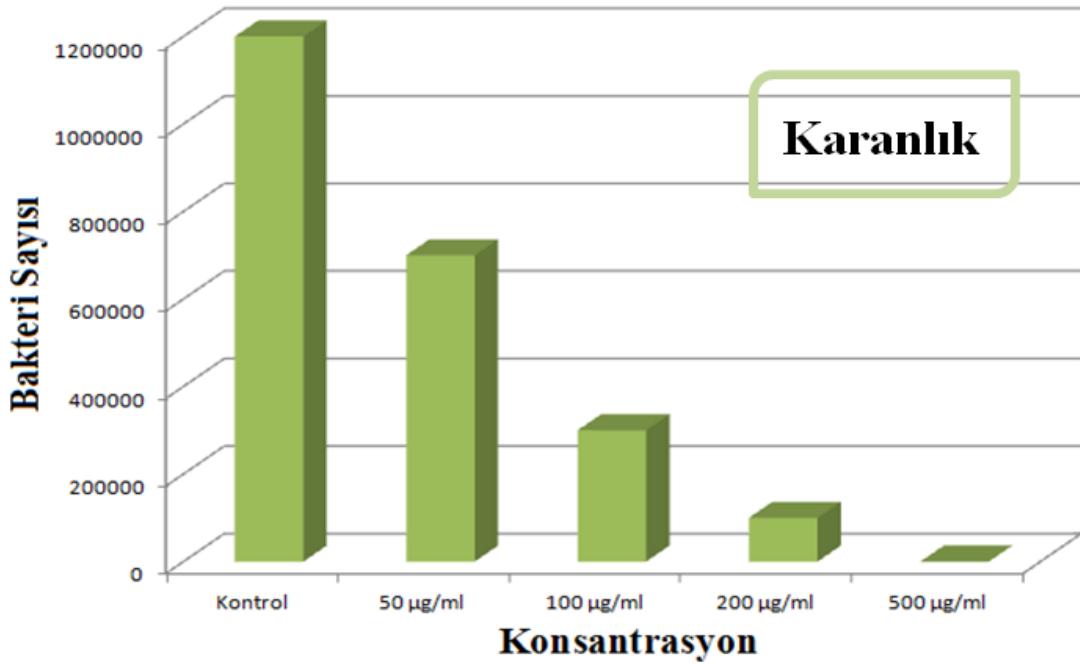
Şekil 5.31 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının karanlıkta S.Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.



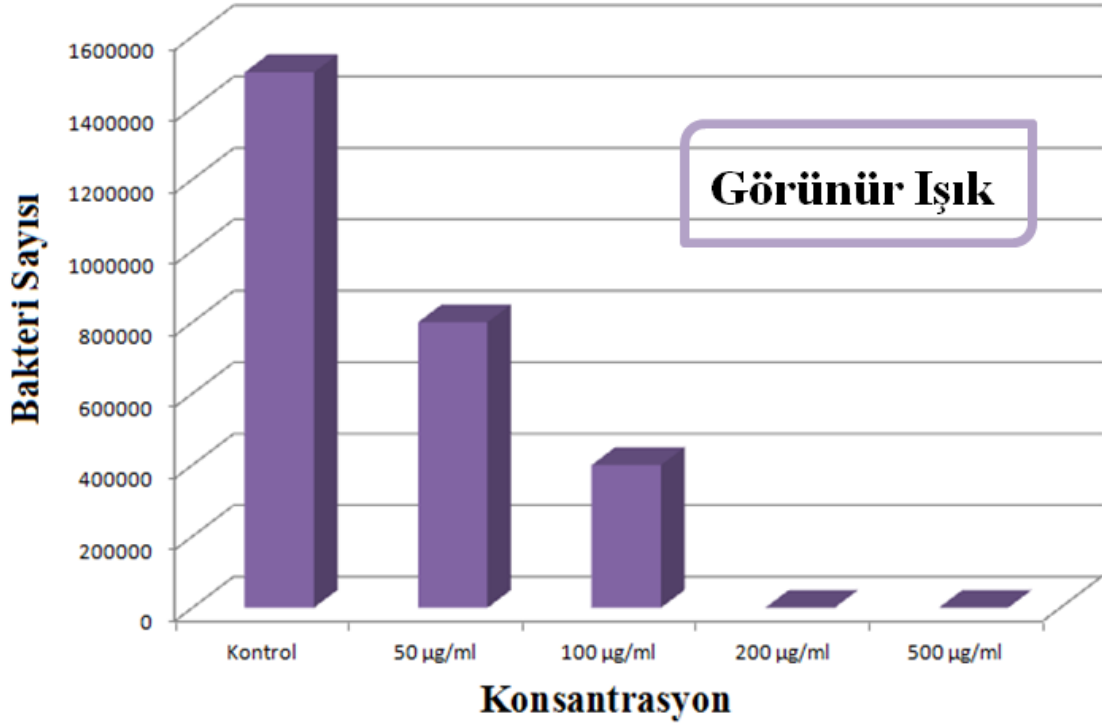
Şekil 5.32 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında S.Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.

5.2.6.5 Ağırlıkça %10 Oranında Ag İçeren Ag-TiO₂ Nano Parçacıklarının S.Aureus Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi

Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının antibakteriyal etkinliğinin %5'ine kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Antibakteriyal etkinlik deneyleri aynı şekilde karanlıkta ve görünür ışıktaki gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.32'de nano parçacıkların karanlıktaki etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 5.33'de ise nano parçacıkların görünür ışık altındaki etkileri görülmektedir. Her iki sonuç karşılaştırıldığında nano parçacıkların görünür ışık altındaki etkisinin çok daha fazla olduğu net bir şekilde görülmektedir. 200 ve 500 µg/ml'lik konsantrasyonlarda bakteri sayısı sıfıra düşmüştür. Nano parçacıkların karanlıktaki etkisine bakıldığında ve saf TiO₂'nin Şekil 5.29-30'daki test sonucu ve %5 oranında Ag içeren nano kompozit tozun Şekil 5.31-32'deki test sonucu ile kıyaslandığında artan Ag ilavesi ile parçacıkların antibakteriyal etkinliğinde artış gözlenmektedir. 500 µg/ml konsantrasyonda bakteri sayısı sıfıra kadar düşmüştür. Diğer konsantrasyonlardaki düşüş de saf TiO₂'ye göre fazladır.



Şekil 5.33 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının karanlıkta S.Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.

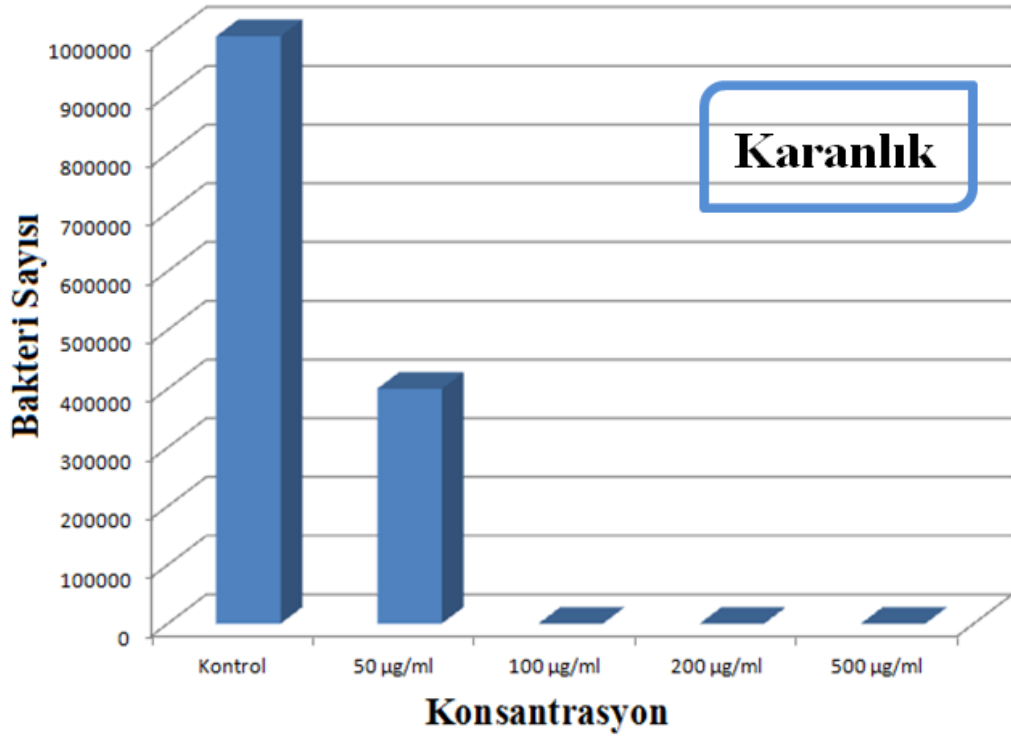


Şekil 5.34 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında S.Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.

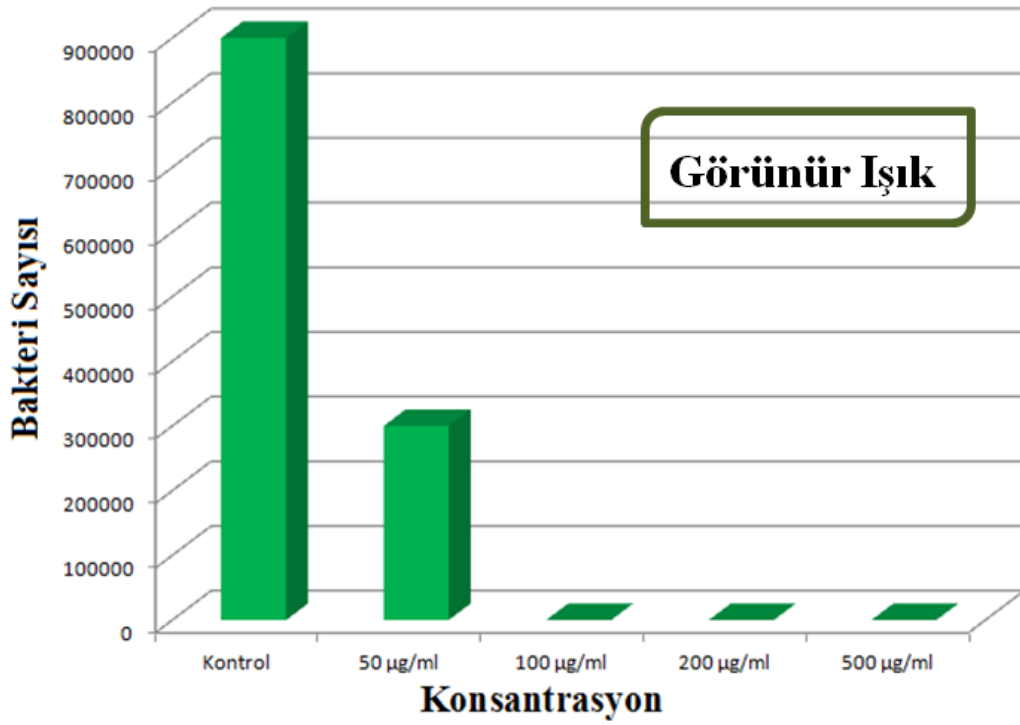
Her iki sonuç incelendiğinde Ag'nin katkısı hem TiO₂'nin fotokatalitik etkinliğini görünür ışığa çekmekte hem de antibakteriyal etkinliği arttırmakta yadsınamaz derecede büyüktür.

5.2.6.6 Ağırlıkça %15 Oranında Ag İçeren Ag-TiO₂ Nano Parçacıklarının S.Aureus Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyal Etkisi

Ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının antibakteriyal etkinliğinin saf TiO₂, %5 ve %10' dakilere kıyasla çok daha fazla olduğu görülmektedir. Antibakteriyal etkinlik deneyleri aynı şekilde karanlıkta ve görünür ışıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.35'te nano parçacıkların karanlıktaki etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 5.36'da ise nano parçacıkların görünür ışık altındaki etkileri görülmektedir. Yapıdaki Ag oranının artması hem karanlıkta hem de görünür ışık altında nano parçacıkların etkinliğini olumlu yönde etkilemiştir. Her iki durumda da 100, 200 ve 500 µg/ml'lik konsantrasyonlarda bakteri sayısının sıfıra düştüğü görülmektedir. 50 µg/ml'lik konsantrasyonun ise görünür ışıktaki etkisi karanlıktakine kıyasla daha fazladır.



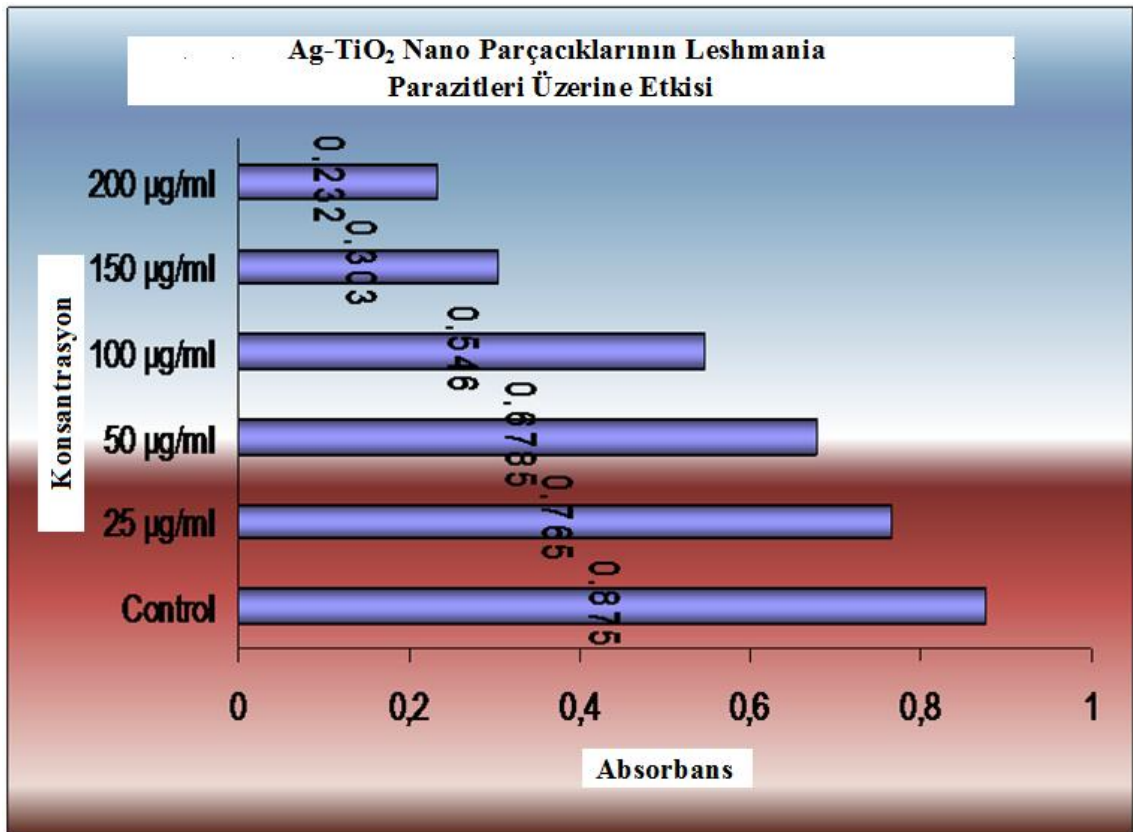
Şekil 5.35 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının karanlıkta S. Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.



Şekil 5.36 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında S. Aureus bakterileri üzerindeki etkisi.

5.2.6.7 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ Nano Kompozit Tozlarının *L.tropica Promastigotes* Üzerindeki Antileshmania Etkisi

Bu deneyde amaçlanan ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının *Lesmania Tropica Promastigotes* türü parazitler üzerinde antimikrobiyal herhangi bir etkiye sahip olup olmadığını belirlemektir. Bu amaçla MTT testi yapılmıştır. Deney, bir kontrol grubun varlığında gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla 25, 50, 100, 150 ve 200 µg/ml'lik farklı konsantrasyonlardaki nano parçacıklar deneysel gruplara ilave edilmiştir. Kontrol grubunda ise yalnızca parazitler bulunmaktadır. Deneysel ve kontrol grubundaki parazit canlılığın ölçümü için ise MTT testinden yararlanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.37'deki grafikte görülmektedir.



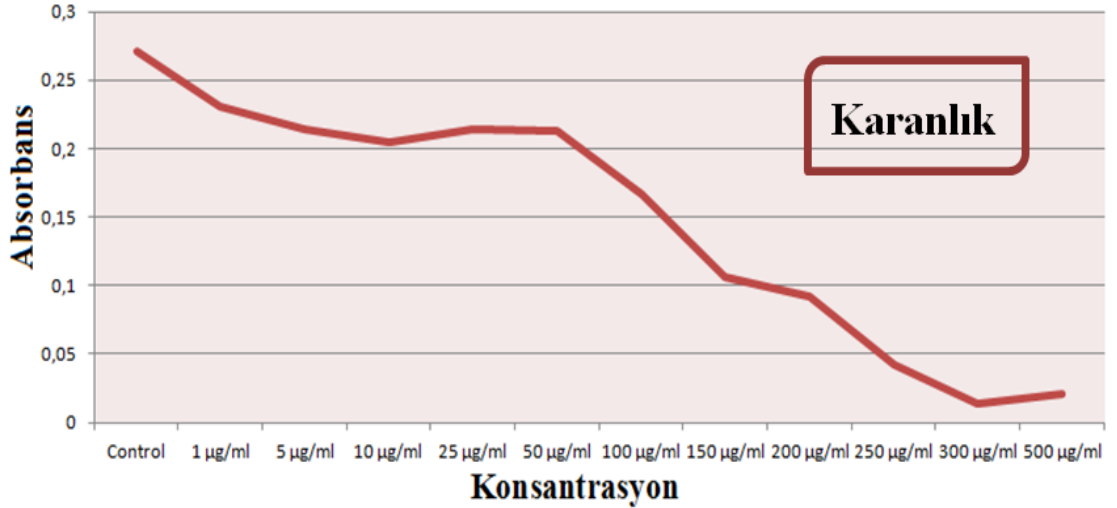
Şekil 5.37 Ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının *Lesmania Tropica Promastigotes* türü parazitler üzerindeki antimikrobiyal etkinlik test sonucu.

Sonuç olarak bu deney bize göstermiştir ki, %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano parçacıkları bütün konsantrasyonlarında *L.tropica promastigotes* üzerinde antileshmania

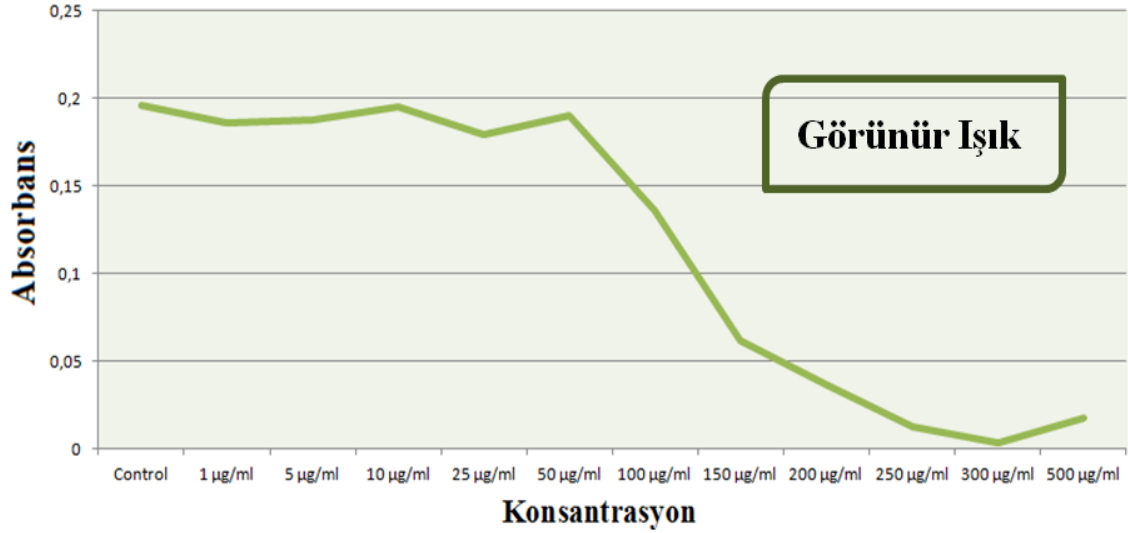
etkisi göstermektedir. En belirgin etkisini ise, 150 ve 200 µg/ml’lik konsantrasyonlarında göstermiştir.

5.2.6.8 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ Nano Kompozit Tozlarının *L.İnfantum Promastigotes* Üzerindeki Antileshmania Etkisi

Bu deneyde amaçlanan ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının *Lesmania İnfantum Promastigotes* türü parazitler üzerinde antimikrobiyal herhangi bir etkiye sahip olup olmadığını belirlemektir. Bu amaçla MTT testi yapılmıştır. Deney hem karanlık ortam da hem de görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. İki sonuç kıyaslandığında Ag-TiO₂ nano parçacıklarının görünür ışık altında daha etkin olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.38 ve Şekil 5.39’daki grafiklerde bu durum açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 5.38 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının *Lesmania İnfantum Promastigotes* türü parazitler üzerinde karanlıktaki antimikrobiyal etkinlik test sonucu.

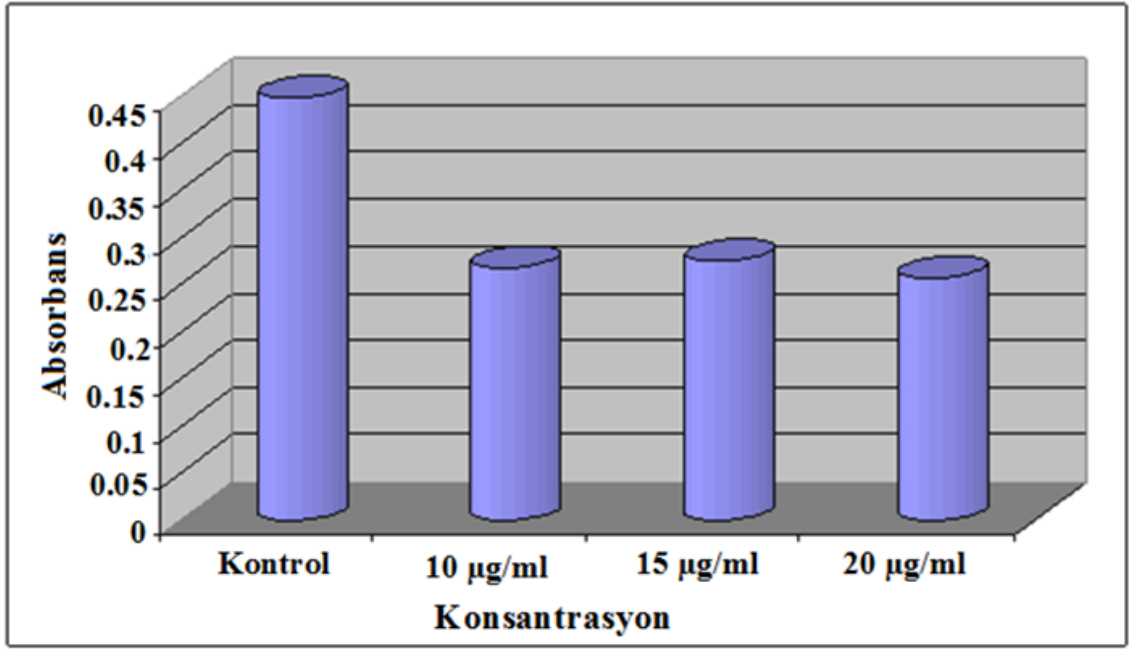


Şekil 5.39Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının *Lesmania Infantum Promastigotes* türü parazitler üzerinde görünür ışık altındaki antimikrobiyal etkinlik test sonucu.

5.2.6.9Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ Nano Kompozit Tozlarının UV Işını Altında *S.Aureus* Bakterileri Üzerindeki Etkisi

Bu deneyde amaçlanan ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlarının *S.Aureus* bakterileri üzerinde gösterdiği etkiyi UV Spektro Fotometresi kullanılarak belirlenmesidir.

Yapılan deneysel çalışmada Ag – TiO₂ nano parçacıklarının kontrol grubunun yanı sıra sırasıyla 10,15 ve 20 µg/ml konsantrasyonları kullanılmıştır. Öncelikle eppendorf tüplerinin içerisine 1 ml besiyeri ilave edilmiş ardından UV spektro’da 0,1 absorbans veren bakteri süspansiyonu besiyerinin içerisine eklenmiştir. Bunu takiben nanoparçacıkların farklı konsantrasyonları eppendorf tüplerinin içerisine eklenmiştir. Kontrol grubuna ise nanoparçacık konsantrasyonları yerine yalnızca distile su eklenmiş ve 24 saatlik inkübasyon gerçekleştirilmiştir. Bu süre zarfının ardından sonuçlar UV spektroda okunmuştur. Bu şekilde elde edilen veriler Şekil 5.40’daki grafikte görülmektedir.



Şekil 5.40 Ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag – TiO₂ nano parçacıklarının UV ışık altında *S.Aureus* bakterileri üzerine sayısal olarak etkisi

Sonuç olarak UV ışık altında Ag-TiO₂ nano parçacıklarının ilavesiyle hazırlanan konsantrasyonlar kontrol grubu ile kıyaslandığında, nano parçacık eklenen tüplerde bakteri sayılarında belirgin bir azalma görülmektedir. 10µg/ml içeren konsantrasyonda kontrol grubuna nazaran bakteri sayısında yaklaşık 0.2’lik bir azalma görülmekte ve tüplerin içindeki konsantrasyonun artmasıyla da bu durum sabit bir şekilde devam etmektedir.

5.3 Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi (EKB) İle 3-D Metalik Filtrelerin Kaplanması

Saf TiO₂ nano tozu ile %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozlar ile elektrokinetik biriktirme yöntemi kullanılarak kaplama yapılabilmesi için öncelikle kararlı kolloidal süspansiyonlar oluşturulmuştur. Dört farklı tozdan da %11lik süspansiyonlar oluşturulmuştur. Ön deneylerde %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu kullanılmış ve paslanmaz çelik düz yüzeyler kullanılarak EKB yöntemiyle kaplamalar gerçekleştirilmiş ve böylelikle optimum parametreler belirlenmiştir. Daha sonrasında ise diğer tozlar kullanılarak belirlenen parametrelerle 3-D nikel filtre malzemelerin kaplanmasına geçilmiştir. EKB yönteminde kullanılan kaplama ünitesine örnek Şekil 5.41’de gösterilmiştir.



Şekil 5.41 Elektrokinetik biriktirmede kullanılan kaplama ünitesi.

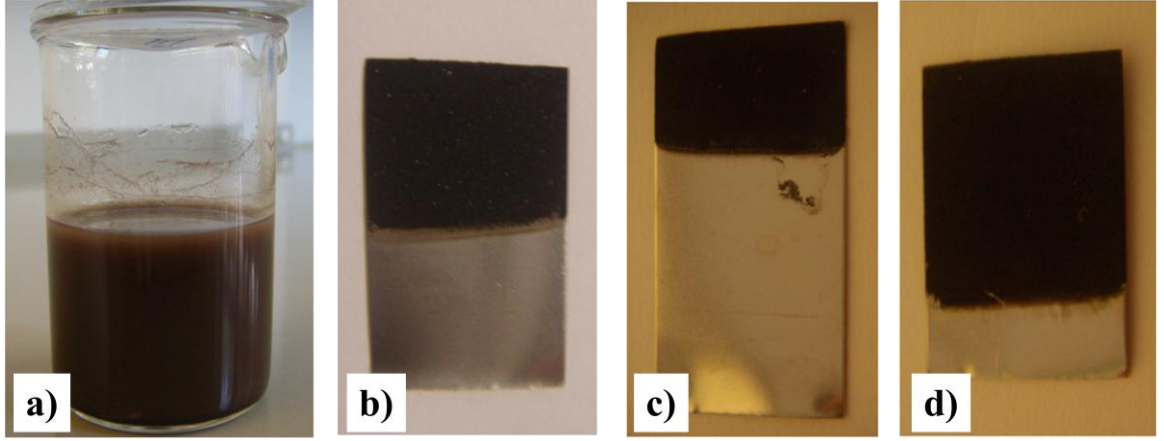
5.3.1 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ Nanotozlarının Paslanmaz Çelik Düz Yüzey Üzerine Kaplanması ve Optimizasyonu

Optimizasyon deneylerinde kullanılan Ag-TiO₂ nano tozu %10 oranında Ag içermektedir. 30ml etanol ve 0,3g nano tozun karıştırılmasıyla koloidal süspansiyon oluşturulmuştur. EKB işleminden evvel süspansiyon 2 saat süreyle önce manyetik ardından da ultrasonik olarak karıştırılmış ve böylelikle süspansiyon kararlı hale getirilmiştir. EKB yönteminin çalışabilmesi için süspansiyona asit (HNO₃) ilave edilerek 6 olan süspansiyonun pH'ı 2 çekilmiş ve parçacıklar yüklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan süspansiyon EKB yöntemi ile paslanmaz çelik düz yüzeyler üzerine kaplamalarda kullanılmıştır. Proses parametreleri değiştirilerek optimum voltaj ve süre değerleri saptanmıştır. Üç farklı voltaj değerinde çalışılmıştır. Her bir değer için süreler değiştirilmek suretiyle optimum değerler seçilmiştir. Öncelikle ön kaplama deneylerinde kullanılan 30V denenmiştir. Sırasıyla 30V'ta 1dak., 2dak., 3dak., 4dak., 5dak., 10dak. ve 15 dak. süreyle kaplamalar gerçekleştirilmiştir. 1dak. kaplama kalitesi açısından oldukça kısa gelirken 15dak.'nın ise uzun olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla 30V'ta kaplama yapılması için seçilen süreler 2dak, 5 dak. ve 10dak.'dır.

Çizelge 5.4 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nanotozlarından elde edilen kolloidal süspansiyonlar ile farklı parametreler altında gerçekleştirilen kaplamalar

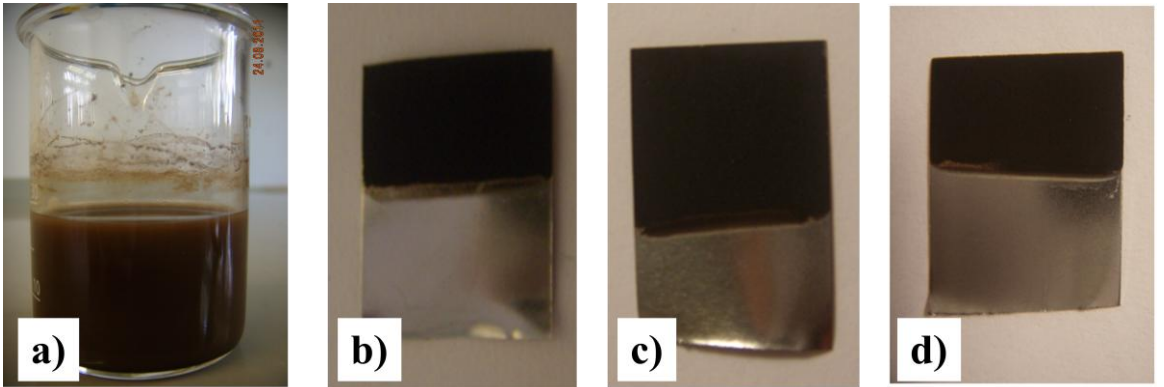
Malzeme	Solüsyon	Hazırlanma Süreleri	Uygulanan Voltaj / Zaman	pH	Çalıştı / Çalışmadı
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO ₃	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	30V & 1 ve 2 dak.	2	Çalıştı (fakat elde edilen kaplamanın kalınlığı yeterli değildi)
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO ₃	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	30V & 3, 4 ve 5 dak.	2	Çalıştı
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO ₃	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	30V & 10 ve 15 dak.	2	Çalıştı (fakat kaplama kalınlığı arzu edilenden fazlaydı)
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO ₃	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	40V & 1 ve 2 dak.	2	Çalıştı (fakat elde edilen kaplamanın kalınlığı yeterli değildi)
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO ₃	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	40V & 3, 4 ve 5 dak.	2	Çalıştı
Paslanmaz çelik düz	Etanol (30ml) & Nanotoz	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik	40V & 10 ve 15		Çalıştı (fakat kaplama kalınlığı arzu edilenden

yüzey	(0,3g) & HNO3	karıştırma	dak.	2	fazlaydı)
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO3	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	60V & 2 dak.	2	Çalıştı (fakat homojen bir kaplama elde edilemedi)
Paslanmaz çelik düz yüzey	Etanol (30ml) & Nanotoz (0,3g) & HNO3	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	60V & 5 dak.	2	Çalışmadı (Kaplama gerçekleşmedi)
Paslanmaz çelik düz yüzey	Asetilaseton (30ml) & Nanotoz (0,3g) & Iyodin (0,024g) & HNO3	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	30V & 2, 3,4 ve 5 dak.	2	Çalıştı fakat kuruma esnasında yapı yüzeyinde gözle görülen çatlaklar meydana geldi
Paslanmaz çelik düz yüzey	Asetilaseton (30ml) & Nanotoz (0,3g) & Iyodin (0,024g) & HNO3	120dak. manyetik & 120 dak. ultrasonik karıştırma	40V & 2,3,4 ve 5 dak.	2	Çalıştı fakat kuruma esnasında yapı yüzeyinde gözle görülen çatlaklar meydana geldi



Şekil 5.42 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan Ag-TiO₂ nano tozundan elde edilmiş kolloidal süspansiyon (a) ve EKB yöntemi ile kaplanan (b) 30V&2dak., (c) 30V&5dak. ve (d) 30V&10dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri

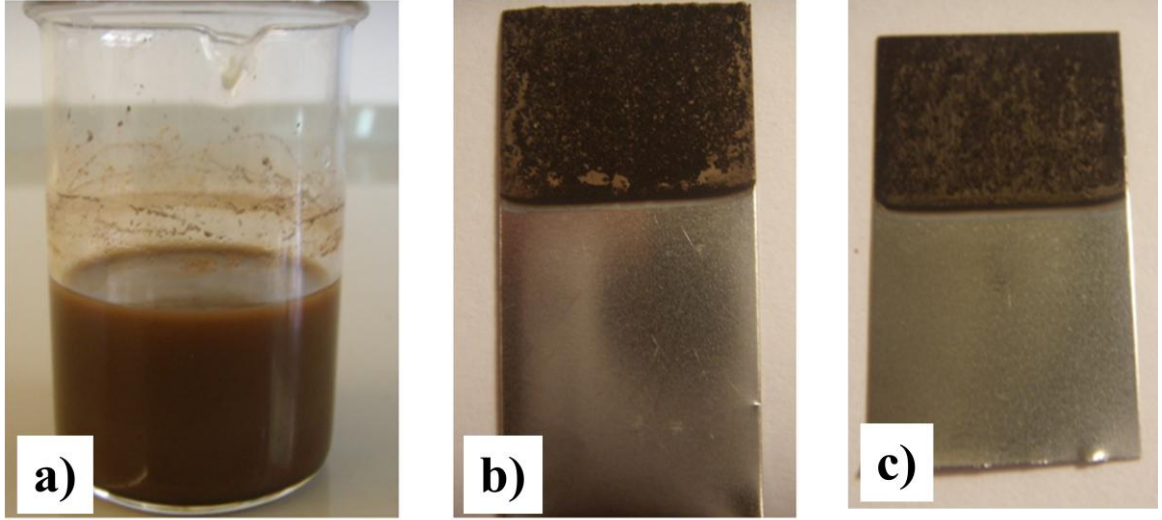
İkinci olarak süreler aynı şekilde sırasıyla 2dak., 5 dak. ve 10 dak. seçilerek 40V'ta kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama altlık malzemesi paslanmaz çeliktir.



Şekil 5.43 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan Ag-TiO₂ nano tozundan elde edilmiş kolloidal süspansiyon (a) ve EKB yöntemi ile kaplanan (b) 40V&2dak., (c) 40V&5dak. ve (d) 40V&10dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri

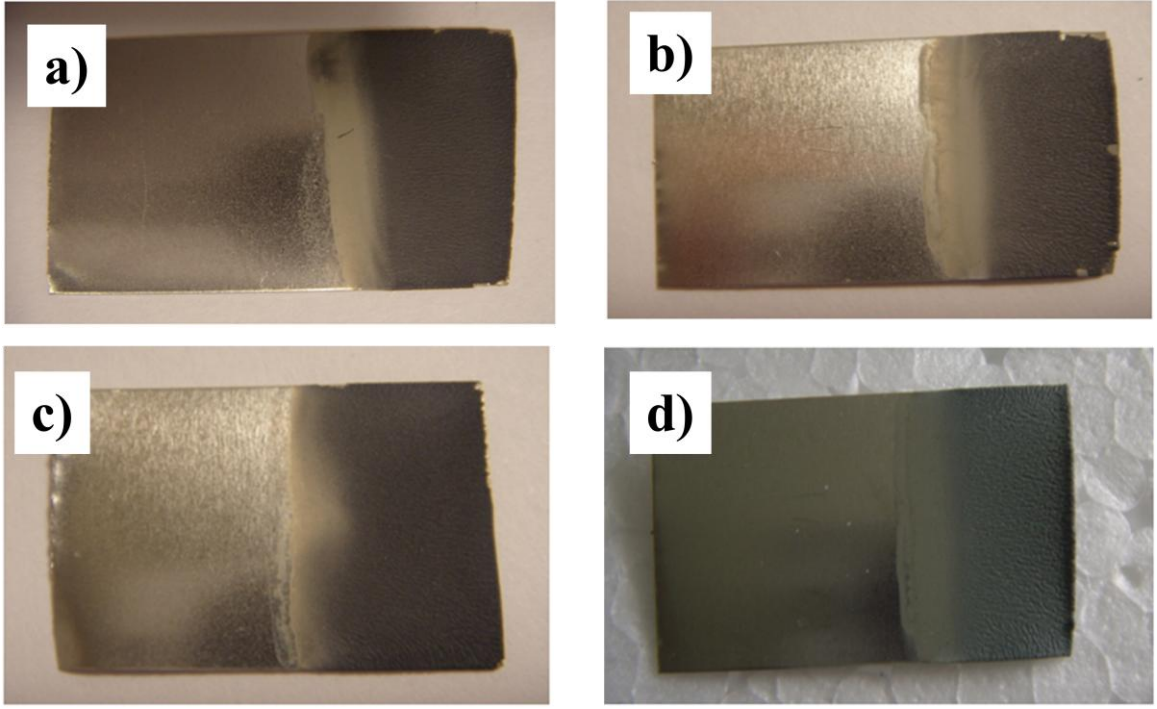
Üçüncü ve son olarak 60V'ta kaplama prosesi denenmiştir. 2 dakika süreyle gerçekleştirilen ilk kaplama da yüzey üzerinde gözle görülebilen şekilde homojen olmayan bir kaplama tabakası meydana gelmiştir. Sürenin kısa olabileceği göz önünde bulundurularak depozisyon süresi uzatılmış fakat buna rağmen istenen homojen bir kaplama elde edilememiştir. 60V'ta 5 dakika boyunca gerçekleştirilmeye çalışılan

kaplama işleminin sonucunda kararlı kolloidal süspansiyonun bozunduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla 60V'ta daha fazla optimizasyon denemeleri gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 5.44 Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan Ag-TiO₂ nano tozundan elde edilmiş kolloidal süspansiyon (a) ve EKB yöntemi ile kaplanan (b) 60V&2dak. ve (c) 40V&5dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri

Çözücü olarak etanolün kullanılarak hazırlanan kolloidal süspansiyona alternatif olarak asetilasetonun çözücü iyodinin ise yüzey ajanı olarak kullanıldığı koloidal süspansiyonlarla kaplamalar denenmiştir [51]. 30ml asetilasteon ve 0,3g Ag-TiO₂ nanotozunun karıştırılmış ve bu karışıma 0,024g iyodin yüzey ajanı olarak eklenmiştir. Bu şekilde %1'lik kararlı koloidal süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlık aşaması diğer süspansiyonlarda olduğu gibi 2 saatlik manyetik karıştırma sonrası 2 saatlik ultrasonik karıştırma ile neticelenmiştir. Ardından pH'ı 6 olan süspansiyona asit (HNO₃) ilave edilerek pH 2'ye çekilmiştir. Ön deneylerde 30V ve 40V'ta çalışılmıştır. Sırasıyla her iki voltaj değerinde de 2dak., 3dak., 4dak. ve 5 dak. süreyle kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kaplamalarda altlık malzeme olarak paslanmaz çelik düz yüzeyler kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar ilk aşamada homojen gibi görünse de kuruma gerçekleştikten sonra kuruma prosesine bağlı olarak kaplama yüzeylerinde çatlaklar olduğu görülmüştür. Asetilasetonun etanole kıyasla çok daha uzun sürede kuruması gerçekleştiğinden kaplama üzerinde çatlaklar meydana gelmiştir.



Şekil 5.45Elektrokinetik Biriktirme (EKB) yöntemi ile kaplanan (a) 30V&2dak., (b) 30V&5dak., (c) 40V&2dak. ve (d) 40V&5dak. paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri

Yukarıda detaylandırıldığı şekilde gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda elektrokinetik biriktirme deneylerinin hangi koşullarda gerçekleştirilmesi gerektiğine karar verilmiştir. Çözücü olarak etanol tercih edilmektedir. Bunun en büyük nedeni asetil aseton ile kıyaslandığında etanolün kullanıldığı kaplamalarda kuruma çatlaklarının meydana gelmemesidir. Optimum voltaj 30V seçilirken optimum sürenin 5 dakika olması gerektiğine karar verilmiştir. Deneylerin yoğunlaştırıldığı 2 dakika, 5 dakika ve 10 dakika kıyaslandığında; 2 dakikada gerçekleştirilen kaplamanın arzu edildiği şekilde yeterli kalınlığa ulaşmadığı, 10 dakikalık sürede gerçekleştirilen kaplama da ise arzu edilenden fazla kalınlığa ulaşıldığı görülmüştür. Dolayısıyla 5 dakikanın ideal süre olduğuna karar verilmiştir.

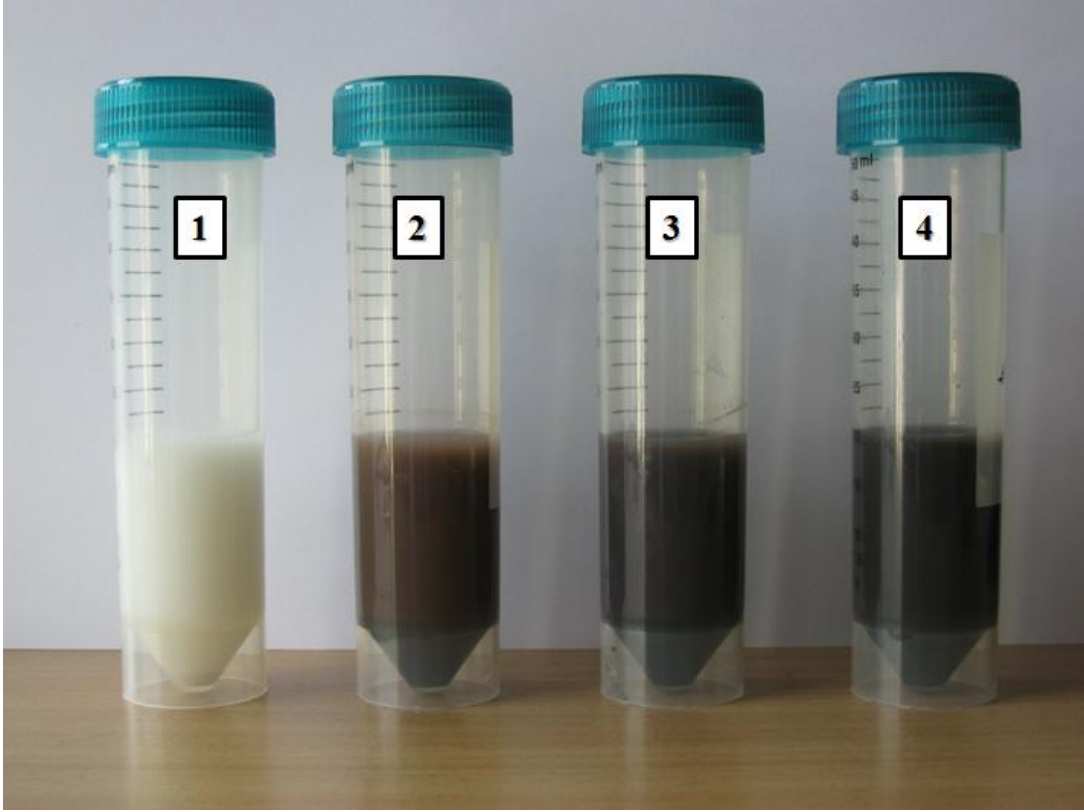
Diğer taraftan 30V ve 40V'ta gerçekleştirilen kaplamalar makro düzeyde incelendiğinde, Şekil 5.41 ile Şekil 5.42'de de açık bir şekilde görülebildiği üzere, herhangi bir farkı rastlanmamıştır. Dolayısıyla da işlemin ekonomikliğı göz önüne alındığında 40V yerine 30V ile çalışılmıştır. 60V ise 2 dakika gibi kısa bir sürede dahi Şekil 5.43'de görülebileceği şekilde yüzeyde homojen olmayan bir kaplamanın varlığına sebep olmuştur. 5 dakika denendiğinde ise elde edilen kaplama kalitesinin

daha da kötü olduğu görölmüştür. Bu sebeplerden göz önünde bulundurulduğunda 60V ile çalışılamayacağına karar verilmiştir.

Elektrokinetik biriktirme ile 3-D metalik filtrelerin kaplanmasında optimizasyon deneyleri sonucunda varılan karar; etanolün çözücü olarak kullanıldığı kararlı kolloidal süspansiyonlarla, 30V'ta 5 dakika süreyle kaplama deneylerinin gerçekleştirilmesidir. Altılık malzeme olarak nikel filtreler kullanılmıştır. Bu bilgiler ışığında kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Sentezlenen Nano Tozların Elektrokinetik Biriktirme (EKB) Yöntemi Kullanılarak 3-D Nikel Filtreler Üzerine Kapanması ve Karakterizasyonu

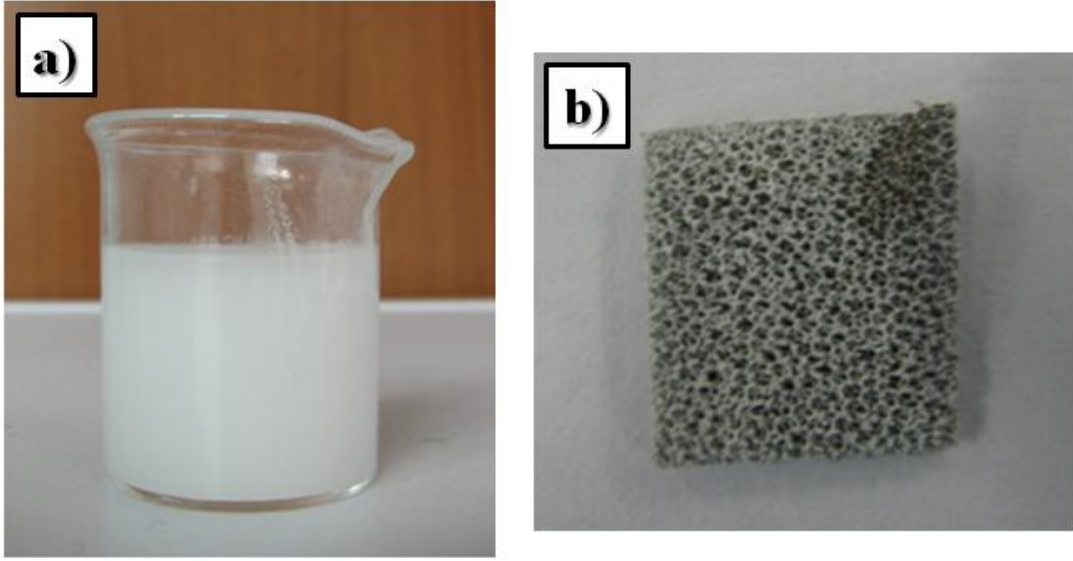
Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler yardımıyla süspansiyonlar oluşturulmuş ve kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Her dört toz içinde aynı işlem basamakları takip edilmiştir. Etanolün çözücü olduğu %1'lik kararlı kolloidal süspansiyonlar hazırlanmıştır. 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı ve ardından 2 saat süreyle ultrasonik olarak karıştırılıp elde edilen süspansiyonların pH'ı HNO₃ ilavesi ile 6'dan 2'e çekilip, 30V'da 5 dakika süreyle kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.46'da elde edilen kararlı kolloidal süspansiyonlar gösterilmektedir. Birinci süspansiyon saf TiO₂ nano parçacıkları içermektedir. Diğerleri ise sırasıyla %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozlarından hazırlanmıştır.



Şekil 5.46 Nano parçacıklardan hazırlanan kararlı kolloidal süspansiyonlar.

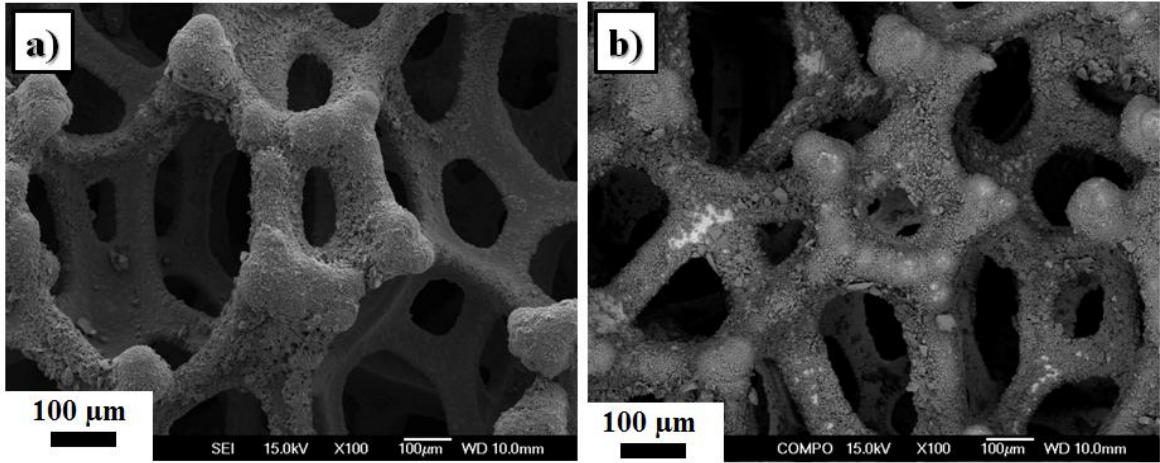
5.3.2.1 Saf TiO_2 Nano Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu

Şekil 5.47’de saf TiO_2 nano tozları ile hazırlanan kararlı kolloidal süspansiyon ve bu süspansiyon yardımıyla elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi ile kaplaması gerçekleştirilen nikel filtre görülmektedir. Şekil 5.47 (a)’da görüldüğü üzere yukarıda bahsedildiği şekilde hazırlanan süspansiyon kararlılığı korumaktadır. Şekil 5.47 (b)’de ise EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtre görülmektedir. Kaplanmış filtre makro boyutta incelendiğinde elde edilen kaplamanın homojen bir şekilde filtrenin yüzeyini sardığı görülebilmektedir.



Şekil 5.47 Saf TiO₂ nano tozundan elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b)

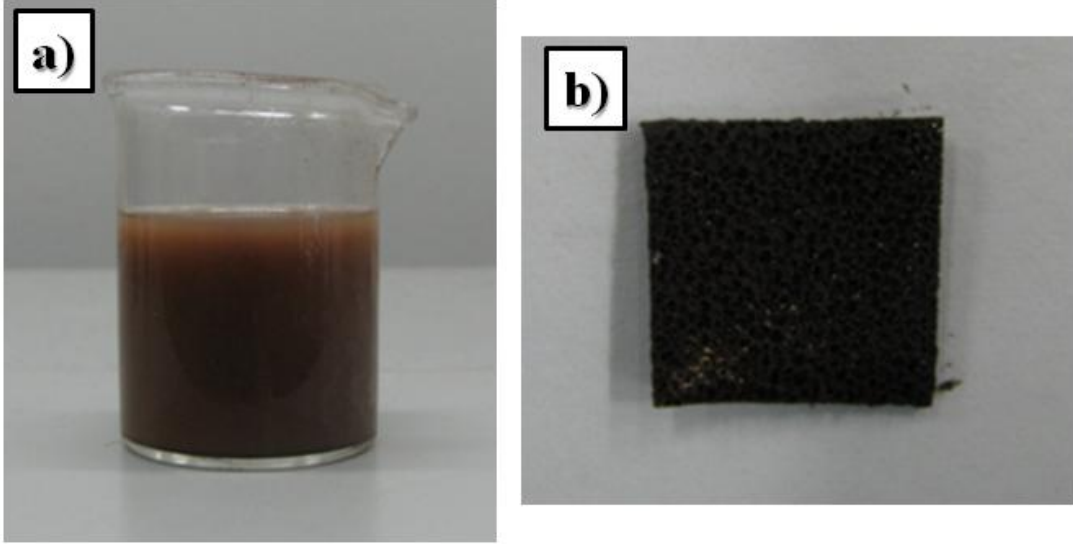
Elde edilen kaplamanın kalitesi ve filtrenin iç yüzeyine penetrasyonu konusunda SEM analizlerinden yararlanılmıştır. Küçük büyötmelerle alınan SEM görüntüleri filtrenin karakterizasyonu konusunda oldukça yararlı olmaktadır. Şekil 5.48'de kaplamanın hem ikincil elektronlar yardımıyla(a), hem de geri saçılan elektronlar yardımıyla(b) alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Yapıda tek faz bulunmasına rağmen kaplamanın gerçekleşip gerçekleşmediği, ne kadar homojen bir şekilde gerçekleştiği konusunda geri saçılan elektronlarla alınan görüntü ikincil elektronlarla alınana göre daha yardımcı olmaktadır. Bunu nedeni ise, altlık malzeme olarak kullanılan nikelin atom numarasının titanyum ve oksijene göre daha büyük olmasıdır. Dolayısıyla da filtre üzerinde kaplanmayan yerler, kaplanan yerlere göre daha parlak görölmektedir.



Şekil 5.48 Saf TiO_2 nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri

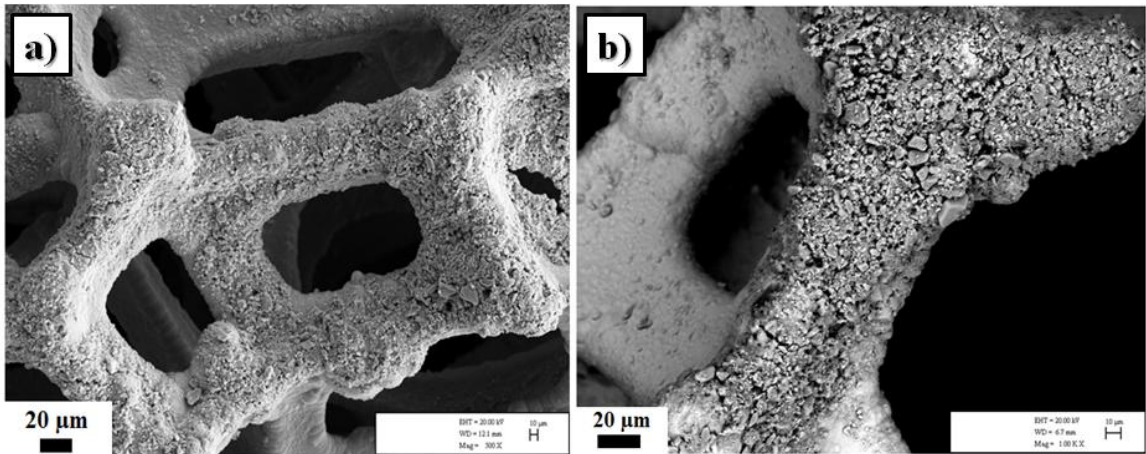
5.3.2.2 %5 Oranında Ag İçeren Ag- TiO_2 Nano Kompozit Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu

Şekil 5.49’da ağırlıkça %5 oranında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozları ile hazırlanan kararlı koloidal süspansiyon ve bu süspansiyon yardımıyla elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi ile kaplaması gerçekleştirilen nikel filtre görülmektedir. Saf TiO_2 ile kıyaslandığında Ag ilavesinden dolayı süspansiyonun renginin beyaz yerine kahverengi olduğu görülmektedir. Aynı şekilde elde edilen kaplama da kahverengidir. Makro düzeyde inceleme yapıldığında kaplama tabakasının filtre yüzeyine yayıldığı ve filtrenin iç bölgesine de ulaştığı görülmektedir.



Şekil 5.49 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozundan elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b)

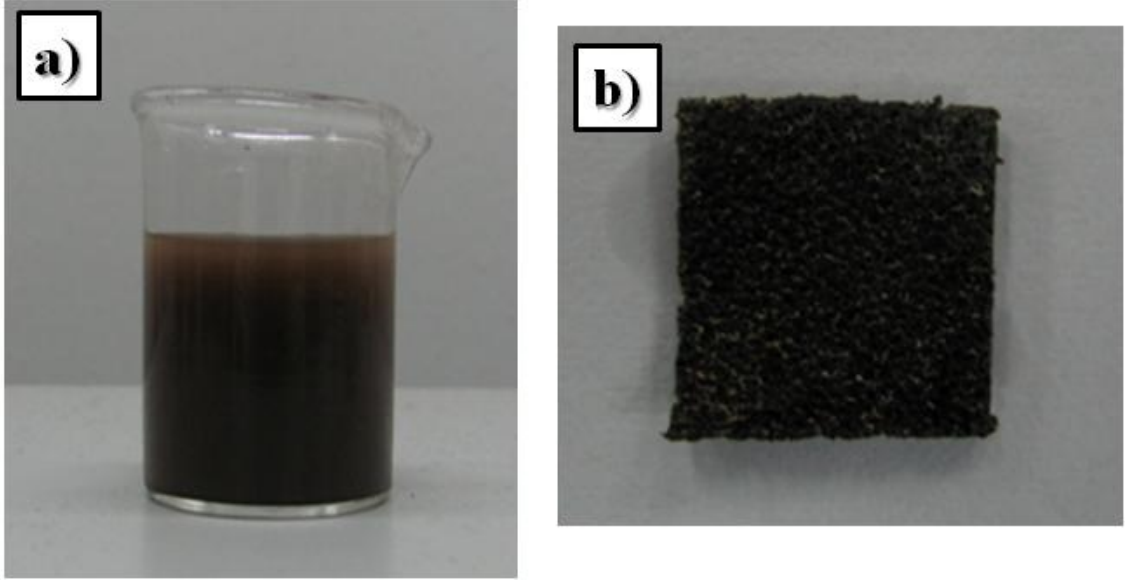
Şekil 5.50'de elde edilen kaplamanın hem ikincil elektronlar yardımıyla(a), hem de geri saçılan elektronlar yardımıyla(b) alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen kaplamanın kimi bölgelerde daha homojen kimi bölgelerde ise nazaran daha az olduğu göze çarpmaktadır. Özellikle geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan görüntü sayesinde yapıdaki Ag ve TiO₂ nano parçacıkları rahat bir şekilde birbirinden ayrılıp seçilebilmektedir. Nano tozların Şekil 5.13'teki SEM görüntülerinde görülen faz farkı aynı şekilde kaplama üzerinde de görülmektedir.



Şekil 5.50 %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri

5.3.2.3 %10 Oranında Ag İçeren Ag-TiO₂ Nano Kompozit Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu

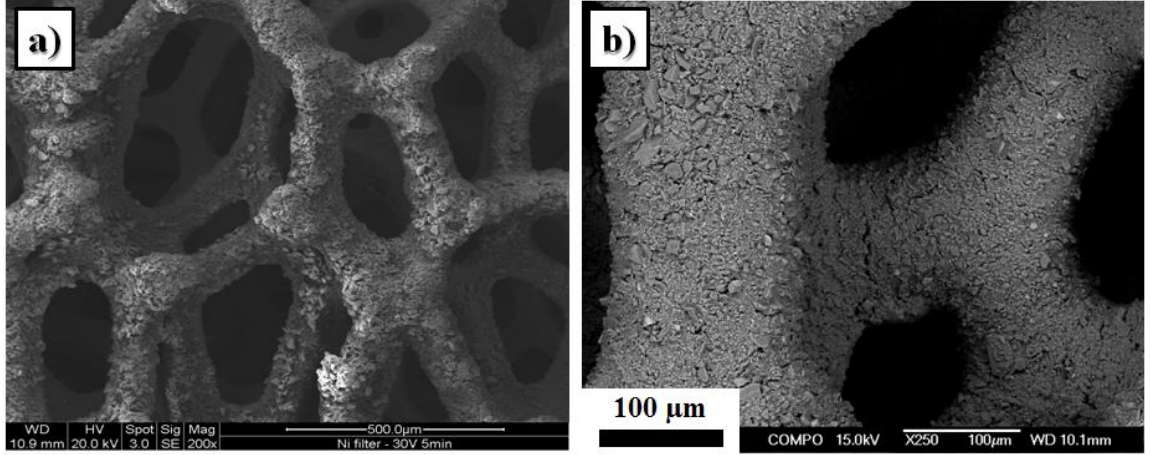
Şekil 5.51’de ağırlıkça %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozları ile hazırlanan kararlı kolloidal süspansiyon ve bu süspansiyon yardımıyla elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi ile kaplaması gerçekleştirilen nikel filtre görülmektedir. Elde edilen kaplama makro olarak incelendiğinde dış yüzeyinde homojen bir şekilde kaplamanın gerçekleştiği görülmektedir. Bunun yanı sıra filtre malzemenin iç bölgelerinin de kaplandığı görülebilmektedir. %10 oranında Ag içeren nano tozlarla elde edilen kaplama süspansiyonu ve kaplamanın rengi, Ag ihtivasından dolayı kahverengidir.



Şekil 5.51 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozundan elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V’ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b)

Şekil 5.52’de elde edilen kaplamanın hem ikincil elektronlar yardımıyla(a), hem de geri saçılan elektronlar yardımıyla(b) alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen kaplama oldukça yoğun ve nazaran homojen bir yapıdadır. Şekil 5.52(a)’da görüldüğü gibi filtrenin üst yüzeyinin yanı sıra iç bölgesinde de kaplamanın meydana geldiği görülmektedir. Şekil 5.52(b)’de özellikle ara bağlantı bölgelerindeki kaplamalar da rahat bir şekilde görülmektedir. Geri saçılan elektronlar yardımıyla alınan bu görüntüde faz farkından dolayı Ag nano parçacıkları kendilerini göstermektedirler, fakat elde

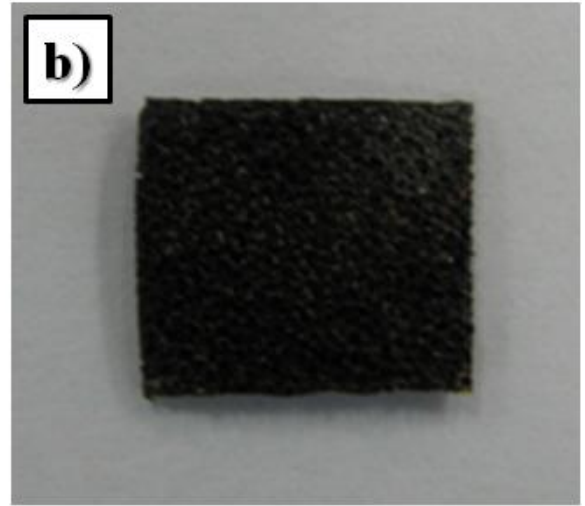
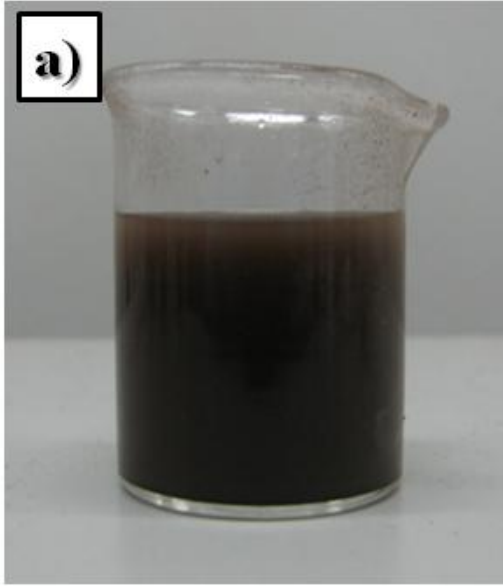
edilen kaplamanın yoğunluğundan dolayı %5 oranında Ag içeren ile alınan SEM fotoğrafındaki (Şekil 5.50(b)) kadar belirgin değildir.



Şekil 5.52 %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri

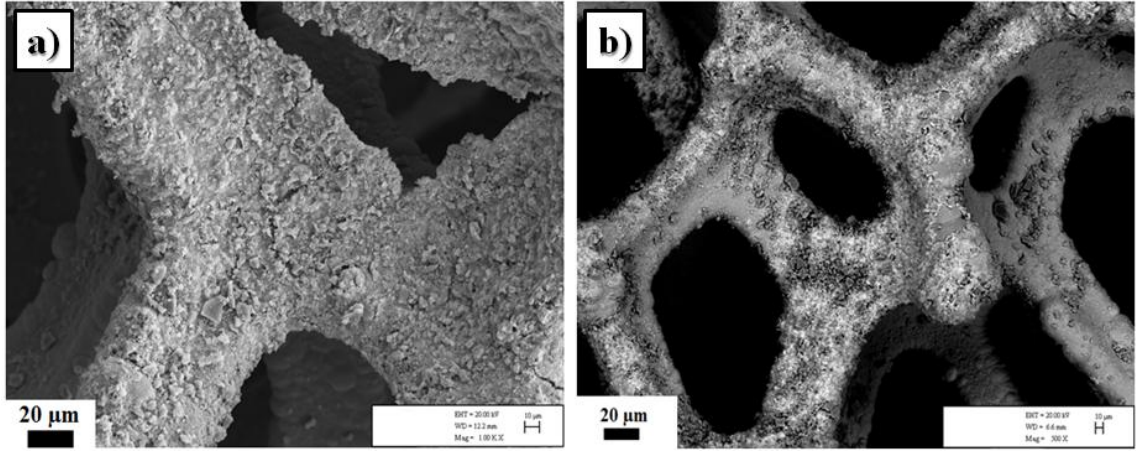
5.3.2.4 %15 Oranında Ag İçeren Ag-TiO₂ Nano Kompozit Tozu ile Elde Edilen Kaplama ve Karakterizasyonu

Şekil 5.53'de ağırlıkça %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozları ile hazırlanan kararlı koloidal süspansiyon ve bu süspansiyon yardımıyla elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi ile kaplaması gerçekleştirilen nikel filtre görülmektedir. Yapıdaki Ag oranı arttıkça elde edilen süspansiyonun rengi de orantılı olarak koyulaşmaktadır. Hidrotermal işlem sonrasında otoklavdan çıkan solüsyonların ve onlardan elde edilen nano tozların ve en son olarak da kaplama süspansiyonlarının renkleri de sürekli olarak değişim göstermektedir. %15 oranında Ag içeren süspansiyon içlerinde en koyu renge sahip olmaktadır. Bu durum kaplama sonucu elde edilen filtre üzerinde de görülebilmektedir. Makro anlamda kaplama incelendiğinde yüzeyde homojenitenin elde edildiği görülmektedir. İç kısımlarda da kaplama meydana gelmiştir.



Şekil 5.53 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozundan elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü(a) ve 30V'ta 5 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış nikel filtrenin görüntüsü(b)

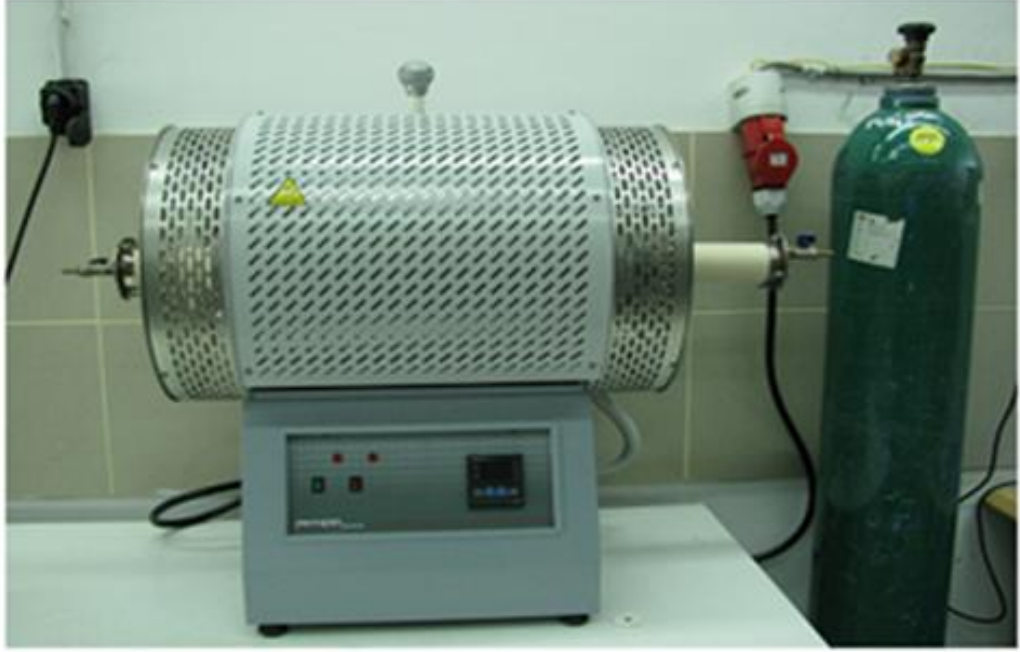
Şekil 5.54'te elde edilen kaplamanın hem ikincil elektronlar yardımıyla(a), hem de geri saçılan elektronlar yardımıyla(b) alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Özellikle geri saçılan elektronlar yardımıyla alınmış görüntüde yapıdaki Ag miktarının diğerlerine göre en fazla olduğu açık bir şekilde kendisini belli etmektedir. Ag ve TiO₂ arasındaki atom numarası farklılığından dolayı Ag nano parçacıkları analiz görüntüsünde parlamakta ve oldukça net olarak seçilmektedirler. Elde edilen kaplama fazla yoğun olmamakla birlikte iç kısımlara da nüfuz ettiği görülmektedir. Nano tozların Şekil 5.16'teki SEM fotoğraflarında kendisini belli eden iğnesel yapıların kaplamada da olduğu görülmektedir. Yapıdaki Ag oranının artmasının bu şekilde bir büyümeye yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 5. 54 %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozu ile EKB yöntemi kullanarak kaplanan nikel filtrenin ikincil elektronlar(a) ve geri saçılan elektronlar(b) yardımıyla alınan SEM analiz görüntüleri

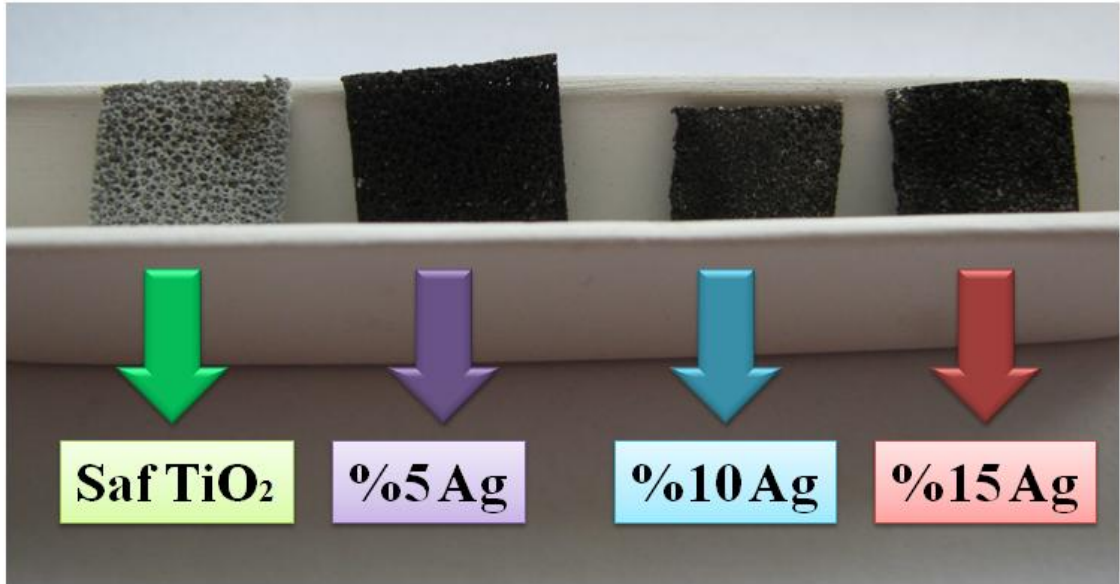
5.3.3 Kaplamaların Sinterlenmesi İşlemi

Elektrokinetik biriktirme sonucu elde edilen kaplamaların filtre malzemeler üzerinde tutunmaları zayıftır. Herhangi bir etki sonucu kaplama filtreden kolaylıkla ayrılabilir. Bunu önleyebilmek ve bağlanma mukavemetini arttırmak adına kaplanan filtreler sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Sinterleme inert gaz (azot gazı) ortamında gerçekleştirilmiş ve son ana kadar inert atmosfer korunmuştur. Böylelikle oksitlenmelerin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Sinterleme işlemi 550°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın seçiminde faz dönüşüm sıcaklıkları dikkate alınmış ve TiO₂’nin rutil fazı dönüşümüne olanak vermeyecek bir sıcaklık seçilmiştir. Rutil fazının dönüşüm sıcaklığının 600°C üzerinde başladığı bilinmektedir, dolayısıyla 550°C ideal bir sıcaklıktır. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklar tane büyümesine olanak sağladıklarından, böylesi bir durumun da önüne geçmek amacıyla sıcaklık düşük tutulmuştur.

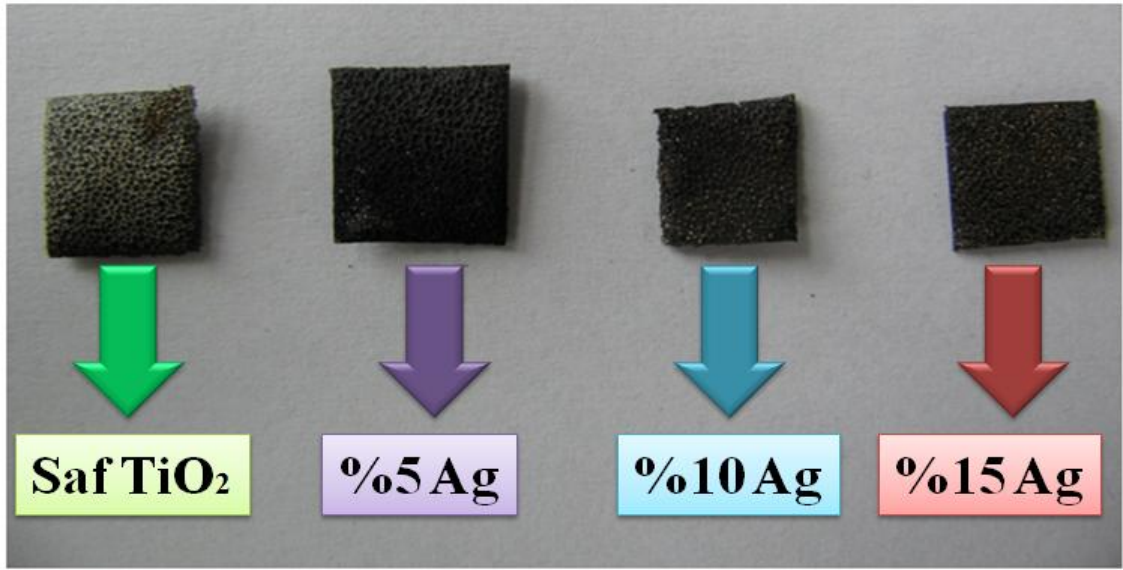


Şekil 5.55 Sinterme işleminin gerçekleştirildiği tüp fırın.

Sinterleme işlemi için Şekil 5.55’de resmi bulunan tüp fırın kullanılmıştır. Kaplanmış filtre numuneler seramik kayıkçık içerisine konulup (Şekil 5.55)o şekilde fırına yerleştirilmişlerdir.



Şekil 5.56 Kaplanmış filtrelerin sinterleme öncesi görüntüleri.



Şekil 5. 57 Kaplanmış filtrelerin sinterleme sonrası görüntüleri.

Sinterleme işlemi sonrasında filtreler üzerinde az da olsa oksitlenmenin meydana geldiği gözlemlenmiştir.

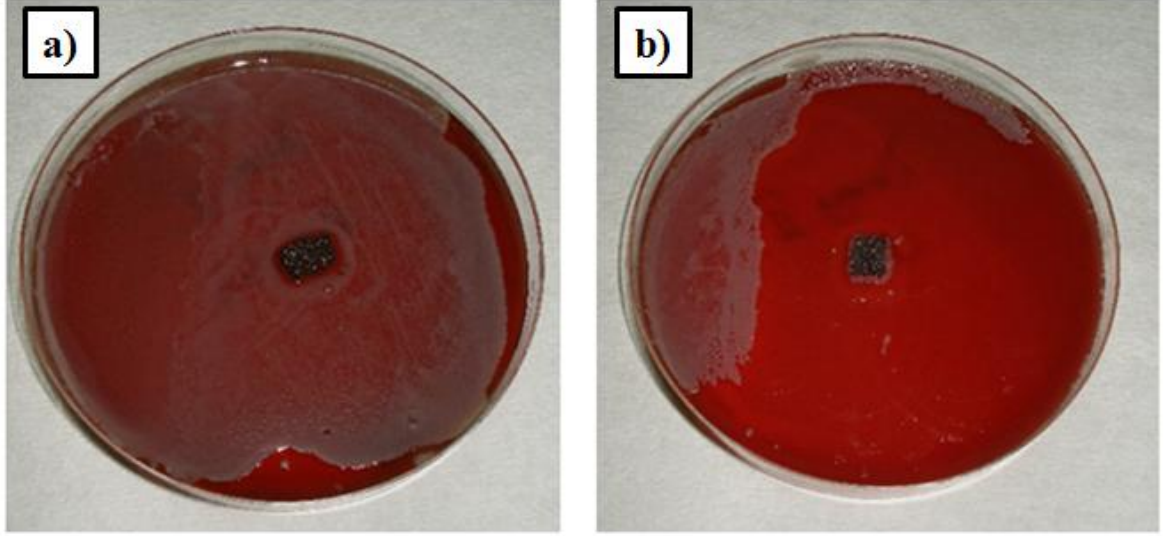
5.3.4 Kaplamaların Antimikrobiyal Test Sonuçları

Saf TiO_2 nano tozlarından ve sırasıyla ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında Ag içeren Ag- TiO_2 nano kompozit tozları ile elde edilen kaplamaların antimikrobiyal testlerinde Disk Difüzyon Testlerinden yararlanılmıştır.

5.3.4.1 Disk – Difüzyon Testi

Agar difüzyon testleri, laboratuarda rutin gereksinmelere oldukça yarar sağlayan, kolay ve kısa sürede sonuç veren testlerdir. Bu testlerin disk difüzyon ve çukur agar olmak üzere iki alt grubu bulunmaktadır ve bu her iki test de birbirinin yerine kullanılabilir. İki testin de prensipleri birbirine yakındır. Her ikisinde de çeşitli malzemelerin agar yüzeylerine ekilmiş bakterilere karşı antibakteriyal özelliklerinin sorgulanması amaçlanmaktadır. Bu testlerde antibakteriyal etkinliğe steril edilmiş agar yüzeyine ekilen bir bakteri suşuna karşı antibakteriyal özelliği araştırılacak olan malzemenin inkübasyonu sonucunda etrafında oluşturduğu halkaların ölçümü ile karar verilmektedir. Disk difüzyon testinde malzeme emdirildiği kağıt diskle birlikte agar yüzeyine yerleştirilmektedir. Agar testlerinde test malzemeleri ile agar arasında mükemmel bir temas olması bu testlerin özellikle katı malzemelerin değerlendirilmesinde oldukça önemli bir yere sahip olmasını açıklamaktadır. Agar difüzyon testlerinin prensibi, test malzemesinin agarda difüze olmasına ve difüze

petrilerden bir tanesi karanlıkta bekletilirken diğeri UV ışık altına konulmuştur. 30 dakika süreyle UV ışığa maruz kalan petriler daha sonra inkübatöre koyulup, 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Bu şekilde elde edilen sonuçlara göre, Ag – TiO₂ nanopartikülleri karanlık ortamda büyük bir inhibisyon zonu oluşturmamakla birlikte, UV ışık altında petrideki bakterlerin büyümelerinin büyük oranda inhibe olmasını sağlamıştır. UV ışık altında oluşturduğu inhibisyon zonu yaklaşık 10 mm kadardır ve bu oldukça iyi bir neticedir.

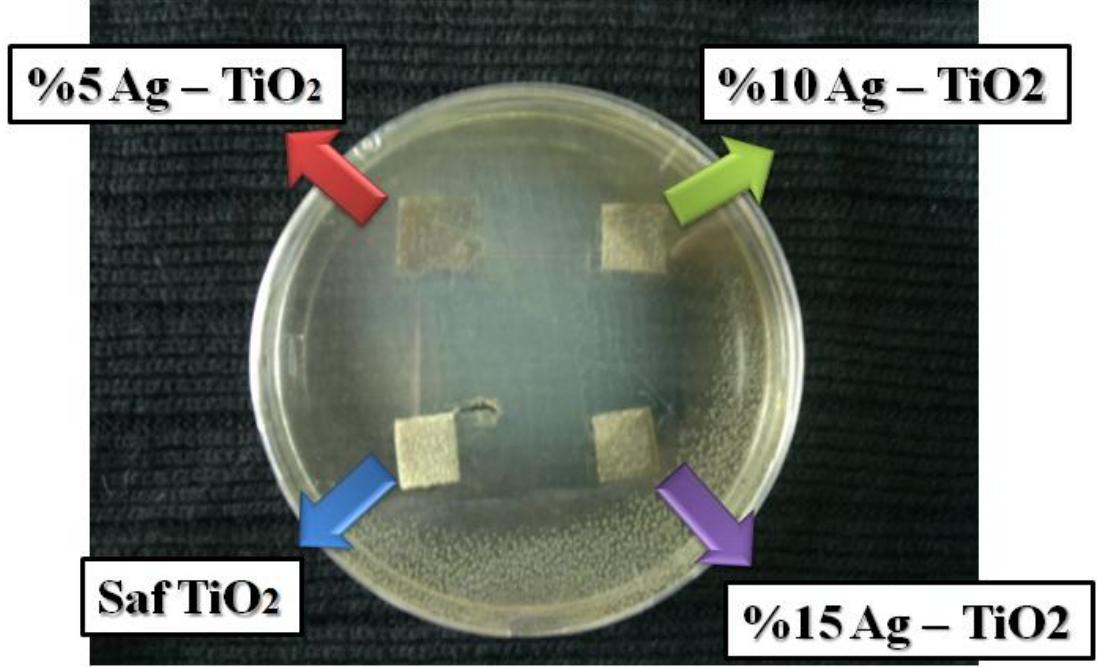


Şekil 5.59 %10 oranında Ag içeren Ag – TiO₂ nanopartikülleri ile kaplanmış filtrenin (a) karanlıkta, (b) UV ışık altında anti-bakteriyal etkisinin görüntüleri

%10 oranında Ag içeren nano toz bu şekilde güzel bir sonuç verdikten sonra dört farklı nano toz ile elde edilmiş kaplamaların antibakteriyal testleri gerçekleştirilmiştir. Fakat bu testte bir öncekinden farklı olarak sıvı yerine katı besiyeri kullanılmıştır. Şekil 5.59 ve 5.60 incelendiğinde besiyerleri arasındaki fark açık bir şekilde kendisini göstermektedir.

Şekil 5.60'da dört farklı kaplamanın antibakteriyal etkinlik test sonucu verilmiştir. Antibakteriyal etkinlik testi görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.60'dan da görüldüğü şekilde inhibisyon zonu yalnızca saf TiO₂ ve %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano tozunun kullanılarak elde edilen kaplamaların çevresinde olduğu göze çarpmaktadır. Diğer kaplamalarda herhangi bir antibakteriyal etki gözükmemektedir. Saf TiO₂ ve %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ tozlarından elde edilen kaplamaların çevresinde oluşan inhibisyon zonu yaklaşık olarak 2 nm'dir ki, bu oluşması arzu edilen büyük bir inhibisyon zonu değildir. Bu durumun sebebi ise filtreler üzerindeki

kaplamayı oluşturan nano parçacıkların besiyerine nüfuz etmemeleridir. Kaplama tabakası filtre malzeme üzerinde kaldığı için çevresindeki bakterilerle etkileşime geçemeyip onları inhibe edememektedir.



Şekil 5.60 Kaplamaların antibakteriyal etkinlik testi.

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Genel Sonuçlar

Yüksek lisans tez çalışması bünyesinde gerçekleştirilen deneyler iki ana başlık altında toplanabilmektedirler. Antimikrobiyal etkinlik gösteren Ag – TiO₂ nano parçacıklarının hidrotermal sentezleme yardımı ile üretimi ve elde edilen bu parçacıkların karakterizasyonu deneysel çalışmaların ilk aşamasını oluştururken; sentezlenen bu tozlardan elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplamaların gerçekleştirilmesi ve bu kaplamaların karakterizasyonu ise ikinci aşamayı teşkil etmektedir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında hidrotermal sentez (180°C, 2 saat) ile Ag-TiO₂ nano kompozit tozu sentezlenmiştir [4,6]. Bu şekilde Ag-TiO₂ nano kompozit tozunun eldesi orijinal katkıdır. Bu konuda daha öncesinde yapılan çalışmalar sonucunda da Ag-TiO₂ nano tozu elde edilmiştir; fakat her birinde yöntem farklıdır. Amin vd.[4] ve Ashkarran vd.[20] nano kompozit tozun üretiminde sol-jel methodundan yararlanırlarken, Kim vd.[21] kimyasal indirgeme yöntemini kullanmışlardır. Diğer taraftan kompozit nano tozun üretiminde TiO₂ nano parçacıkları ticari (çoğunlukla P-25(Degussa) tozu tercih edilmektedir [21]) olarak sağlanırken; deneysel çalışmalar esnasında TiO₂ kimyasallar yardımıyla sentez yoluyla elde edilmiştir. Belirli optimizasyon aşamalarından geçtikten sonra sentez parametreleri belirlenmiştir. Bu şekilde dört farklı nano toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Ag katkısız saf halde TiO₂ ki Ag'nin TiO₂ parçacıkları üzerindeki etkisini daha net anlayabilmek için, %5 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozu, %10 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozu ve %15 oranında Ag içeren Ag-TiO₂ nano kompozit tozunun hidrotermal yöntem ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nano parçacıklar çeşitli

karakterizasyon yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Öncelikli olarak SEM analizinden yararlanılmıştır. Hem ikincil elektronlar hem de geri saçılan elektronlar yardımıyla analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. İncelenecek yapı çift fazlı olduğundan dolayı geri saçılan elektronlar oldukça büyük fayda sağlamıştır. Ag'nin atom numarası Ti ve O'ya nazaran daha büyük olduğundan geri saçılan elektronlarla alınan analiz görüntülerinde onlara göre daha parlak çıkmıştır. Dolayısıyla da yapıda Ag'nin artışıyla meydana gelen değişiklikler kolaylıkla belirlenebilmiştir. Özellikle %15 oranında Ag içeren yapıda (Şekil 5.15) Ag nano parçacıklar iğnesel olarak büyüme eğilimi göstermişlerdir. Yapının geneline bakıldığında bu durum kendisini oldukça net bir şekilde göstermektedir. Diğer taraftan %5 ve %10 Ag içeren yapılarda böylesi bir duruma rastlanılmamıştır. Dolayısıyla da Ag'nin yapı içerisinde artması bu duruma neden olarak gösterilebilmektedir. Daha ileriki aşamalarda Ag oranı daha da arttırılarak bu durum kontrol edilebilir. Bu nano tozlardan elde edilen kaplamalarda da aynı durum kendisini göstermiştir (Şekil 5.52). SEM analiz fotoğrafları üzerinden yapılan EDS analizlerinde beklenenden farklı bir elementin varlığına rastlanılmamıştır. Elde edilen tozların tane boyut dağılımlarını ve morfolojilerini belirleyebilmek açısından TEM analiz fotoğraflarından yararlanılmıştır. Her bir toza ait TEM fotoğrafı göstermiştir ki, TiO_2 parçacıkları dikdörtgen şeklinde büyüme gösterirken üzerinde biriktirilen Ag nano parçacıkları küresel morfolojidedir. Şekil 5.18'de saf TiO_2 'ye ait TEM fotoğraflarından TiO_2 parçacıklarının 15 nm boyutlarında oldukları saptanmıştır. Hidrotermal işlem ile elde edilen 15 nm oldukça küçüktür; fakat hidrotermal yerine sol-jel yöntemi kullanılsaydı nano parçacıklar daha küçük olarak elde edilebilirdi. Sol-jel yöntemi kullanıldığında, elde edilen TiO_2 nano parçacıklarının boyutları kalsinasyon işlemi öncesinde 2-5 nm civarında iken, kalsinasyon sonrası 10 nm olarak elde edildiği bu konuda daha önceden yapılan çalışma yardımıyla [22] görülmüştür. Bu da bize göstermektedir ki, yüksek sıcaklıklarda hidrotermal işlem nano parçacıkların boyutlarını büyütmektedir. Yapıya Ag'nin katılması ve oranının artması TiO_2 nano parçacıklarının boyutlarını da etkilemiştir. 3 farklı oranda da Ag'nin yapıya katılması sonucu TiO_2 nano parçacıklarının boyutları 40nm'ye çıkmıştır. Morfolojilerinde ise herhangi bir değişikliğe rastlanılmamıştır. Ag nano parçacıkları ise TiO_2 'lere kıyasla çok daha küçük boyutlarda elde edilmiştir. Boyutları 7-15 nm arasında değişiklik göstermektedir. Morfoloji ise hepsinde küreseldir. DTA analizleri ise Ag katkısının TiO_2 nano parçacıklarının dönüşüm sıcaklıklarına olan etkisini göstermektedir. Saf TiO_2 nano

parçacıklarının anataz-rutil dönüşümlerinin literatürde yer alan sıcaklıklarda [65,66,67] gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Her dört eğri de incelendiğinde 300°C'ye kadar yapıdaki organik maddelerin yanarak yapıdan uzaklaştığı ve bunun sonucunda da yapıda belli bir miktar ağırlık kaybının meydana geldiği görülmektedir. 400°C civarında ise anataz dönüşümleri yapıda başlamaktadır [67]. Saf TiO₂ yapısındaki rutil dönüşümü ise 750°C civarında tamamlanmaktadır [66]. Ag katkısının TiO₂'nin dönüşüm sıcaklıkları üzerine etkisini inceleyen ve karşıt görüşler belirten iki farklı çalışma mevcuttur [66,67]. Garcia-Serrana vd. [66]'lerine göre Ag katkısı sonucunda TiO₂'nin dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlenmektedir [66]. Diğer taraftan ise Chao vd.[67]'lerine göre ise Ag katkısı TiO₂'nin dönüşüm sıcaklıklarını düşürmektedir. Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular ikinci görüşü destekler niteliktedir. Ag katkısı sonucunda TiO₂'nin anataz-rutil dönüşüm sıcaklıklarında saf TiO₂'ye nazaran düşüş gözlenmektedir. Yapılan XRD analizlerinde ise yapıda istenen fazlardan başka yabancı bir fazın bulunmadığı saptanmıştır. En son aşama olarak ise her bir nano tozun antimikrobiyal etkinliği araştırılmıştır. TiO₂'nin Ag ile katkılanırılmasının en belirgin sebebi dalga boyundan dolayı görünür ışık altında fotokatalitik etki gösteremeyen TiO₂'nin bant aralığını görünür ışığa çekebilmektir [5,20,64]. Öncelikle saf TiO₂ nano tozları ile antibakteriyal deneyler gerçekleştirilmiştir. Karanlıkta ve UV ışık altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda beklendiği üzere UV ışık altında TiO₂ daha iyi antibakteriyal sonuç vermiştir. Ag ile katkılanırılan TiO₂'nin antibakteriyal testleri karanlıkta ve görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Ag ilavesi ile TiO₂'nin antimikrobiyal etkisinin de arttığı test sonuçlarından oldukça açık bir şekilde gözlenmiştir. Deneysel çalışmaların ilk kısmı bu şekilde özetlenebilmektedir.

Elde edilen nano tozların etanolün çözücü olarak kullanıldığı kararlı kolloidal süspansiyonların hazırlanması ve elektrokinetik biriktirme yöntemi ile 3-D metalik filtreler üzerine kaplanması, bunların karakterizasyonu ve antimikrobiyal etkinlik testleri ise deneysel çalışmaların ikinci kısmını teşkil etmektedir. Kaplama süspansiyonları etanol yardımıyla hazırlanmıştır. pH ayarlaması sonucunda her bir süspansiyonun pH'ı HNO₃ ilavesi ile 2'ye çekilmiş ve elektrokinetik biriktirme yardımıyla metalik filtrelerin kaplanması işlemi gerçekleştirilmiştir (30V, 5dakika).

Elde edilen kaplamalar SEM analiz fotoğrafları yardımıyla karakterize edilmişlerdir. Tozlarda olduğu üzere kaplamalarda da ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlardan yararlanılmıştır görüntü alınırken. Elde edilen kaplamaların arzu edilen düzeyde

homojen oldukları görülmektedir. Bunun yanı sıra filtrenin iç bölgelerinin de tıpkı arzu edildiği gibi kaplandığı görülmektedir. Kaplamalar gerçekleştirildikten sonra bağlanma mukavemetlerini artırma amaçlı sinterleme işlemine tabii tutulmuşlardır (550°C, 1 saat). Oksitlenmenin önüne geçebilmek adına sinterleme inert gaz ortamında tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Son aşama olarak kaplamaların antimikrobiyal etkinlikleri test edilmiştir.

6.2 Öneriler

1) %5 ve %10 oranında Ag içeren yapılarda rastlanmamasına rağmen %15 oranında Ag içeren yapıdaki iğnesel büyümenin (Şekil 5.16) devam edip etmeyeceği kontrol edilebilir. Bu amaçla yapıda daha fazla miktarda Ag olacak şekilde sentezleme gerçekleştirilerek bu durum araştırılabilir.

2) Hidrotermal koşullarda sıcaklık optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra süre konusunda da optimizasyona gidilebilir. Daha uzun ve daha kısa sürelerde hidrotermal sentez gerçekleştirilerek sürenin parçacık boyutu üzerindeki etkisi araştırılabilir.

3) Elektrokinetik biriktirme parametrelerinde optimizasyon çalışmaları yapılabilir. Süre ve voltajın kaplama kalitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bunun yanı sıra diğer parametrelerin optimizasyonunda çalışılabilir. Ayrıca çeşitli dispersantların ilavesinde süspansiyonun kararlılığı ve elde edilen kaplamanın kalitesi incelenebilir.

4) Kaplama süspansiyonlarının kararlılıkları test edilebilir. Bu konuda sedimentasyon testinden yararlanılabilir.

5) Kompozit nano tozların ve tozlardan elde edilen kaplamaların bakteriler üzerindeki etkileri *S.Aureus* bakteri kullanılarak test edilmiştir. Bunun yanı sıra literatürde belirtildiği üzere nano kompozit tozların *E.Coli* bakterileri üzerindeki etkinliği de çeşitli antibakteriyal deneyler yardımıyla araştırılabilir.

6) Literatürde TiO_2 'nin çoğunlukla UV ışık altında etkili olup görünür ışık altında bant aralığından dolayı çalışmadığı kanıtlanmıştır. Fakat bizim elde ettiğimiz deneysel verilerde saf TiO_2 nano tozları yardımıyla kaplanan filtre görünür ışık altında az da olsa antibakteriyal etkinlik göstermektedir. Bu konu üzerine deneysel çalışmalar derinleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Martinez-Gutierrez, F., Olive, P.L., Banuelos, A., Orrantia, E., Nino, N., Sanchez, E.M., Ruiz, F., Bach, H. ve Av-Gay, Y., (2010). “Synthesis, Characterization, and Evaluation of Antimicrobial and Cytotoxic Effect of Silver and Titanium Nanoparticles”, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6: 681 – 688.
- [2] Rai, M., Yadav, A. ve Gade, A., (2009). “Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials”, *Biotechnology Advances*, 27: 76 – 83.
- [3] Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., Li, D. ve Alvarez, P.J.J., (2008). “Antimicrobial Nanomaterials for Water Disinfection and Microbial Control: Potential Applications and Implications”, *Water Research*, 42: 4591 – 4602.
- [4] Amin, S.A., Pazouki, M. ve Hosseinnia, A., (2009). “ Synthesis of TiO₂-Ag Nanocomposite with Sol-Gel Method and Investigation of It’s Antibacterial Activity Against E.Coli”, *Powder Technology*, 196: 241 – 245.
- [5] Kim, K.D., Han, D.N., 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.
- [6] Kometani, N., Seki, M. ve Yonezawa, Y. (2005). “Hydrothermal Synthesis of Silver Nanoparticles”, *Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology*, 27 June – 1 July 2005, Karlsruhe.
- [7] Boccaccini, A.R., Keim, S., Ma, R., L.,Y. ve Zhitomirsky, I., (2010). “Electrophoretic Deposition of Biomaterials”, *Journal of Royal Society Interface*, 7: 581 – 613.
- [8] Mylonas, A. ve Papaconstantinou, E., (1994). “Photocatalytic Degradation of Chlorophenols to CO₂ and HCl with Polyoxotungstates in Aqueous Solution”, *Journal of Molecular Catalysis*, 92: 261 – 267.
- [9] Lubkin, G.B., (1996). “Power Applications of High Temperature Superconductors”, *Physics Today*, 49:48.

- [10] Sayılkan, F., (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [11] Herrmann, J.M., (1999). “Heterogenous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants”, *Catalysis Today*, 53(1):115 – 129.
- [12] Chen, X. ve Mao, S.S., (2007). “Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications”, *Chemical Reviews*, 107 (7): 2891 – 2959.
- [13] Reddy, K.M., Manorama, S. ve Reddy, A.R., (2002). “Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles”, *Materials Chemistry and Physics*, 78: 239 – 245.
- [14] Ye, Q., Liu, P.Y., Tang, Z.F. ve Zhai, L., (2007). “Hydrophilic Properties of Nano-TiO₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering”, *Vacuum*, 81: 627 – 631.
- [15] Augustynski, J., (1993). “The Role of the Surface Intermediates in the Photoelectrochemical Behaviour of Anatase and Rutile TiO₂”, *Electrochimica Acta*, 38: 43.
- [16] Diebold, U., (2003). “The Surface Science of Titanium Dioxide”, *Surface Science Reports*, 48: 53 – 229.
- [17] Lee, M.S., Hong, S.S. ve Mohseni, M., (2005). “Synthesis of Photocatalytic Nanosized TiO₂ – Ag Particles with Sol-Gel Method Using Reducing Agent”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242: 135 – 140.
- [18] Wang, D., Xiao, L., Li, X., An, J. ve Duan, Y., (2011). “Highly Efficient Visible Light TiO₂ Photocatalyst Prepared by Sol-Gel Method at Temperatures Lower Than 300°C”, *Journal of Hazardous Materials*, 192: 150 – 159.
- [19] Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J.T., (1995). “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results”, *Chemical Reviews*, 95: 735 – 758.
- [20] Ashkarran, A.A., Aghigh, S.M., Kaviani-pour, M. ve Farahani, N., J., (2011). “Visible Light Photo- and Bioactivity of Ag/TiO₂ Nanocomposite with Various Silver Contents”, *Current Applied Physics*, 11: 1048 – 1055.
- [21] Kim, K.D., Han, D.N., 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.
- [22] 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.
- [23] Son-di, I. ve Salopek-Son-di, B., (2004). “Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E.Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275: 177 – 182.
- [24] Lok, C.N., Ho, C.M., Chen, R., He, Q.Y., Yu, W.Y., Sun, H., Tam, P.K.H., Chiu, J.F. ve Che, C.M., (2007). “Silver Nanoparticles: Partial Oxidation and

- Antibacterial Activities” , Journal of Biological Inorganic Chemistry, 12: 527 – 534.
- [25] Dror-Ehre, A., Mamane, H., Belenkova, T., Markovich, G. ve Adin, A., (2009). “ Silver Nanoparticle-E.Coli Colloidal Interaction in Water and Effect on E.Coli Survival”, Journal of Colloid and Interface Science, 339: 521 – 526.
 - [26] Reddy, M.P., Venugopal, A. ve Subrahmanyam, M., (2007). “ Hydroxyapatite-Supported Ag-TiO₂ as Escherichia Coli Disinfection Photocatalysis”, Water Research, 41:379 – 386.
 - [27] Keleher, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson, L. ve Li, Y., (2002). “Photo-catalytic Preparation of Silver Coated TiO₂ Particles for Antibacterial Applications”, World Journals of Microbiology and Biotechnology, 18: 133 – 139.
 - [28] Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1999). “The Effect of SiO₂ Addition in Super-Hydrophilic Property of TiO₂ Photocatalyst”, Journal of Materials Science, 34(11): 2569 – 2574.
 - [29] Byrappa, K. ve Yoshimura, M., (2001). Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing, Noyes Publications, New Jersey.
 - [30] Byrappa, K. ve Adschiri, T., (2007). “Hydrothermal Technology for Nanotechnology”, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53: 117 – 166.
 - [31] Somiya, S. ve Roy, R.,(2000). “Hydrothermal Synthesis of FineOxide Powders”, Bulletin of MaterialScience, 23(6): 453 – 460.
 - [32] Byrappa, K. ve Yoshimura, M., (2008). “Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future”, Journal of Material Science, 43: 2085 – 2103.
 - [33] Athar,T., (2010). “Metal Oxide Nanopowder”, EmergingNanotechnologies for Manufacturing, 325 – 385.
 - [34] Besra, L. ve Liu, M., (2007). “A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)” , Progress in Materials Science, 52: 1 – 61.
 - [35] Hamaker, H.C., (1940). “Formation of a Deposit by Electrophoresis”, Transactions of the Faraday Society, 35: 279 – 287.
 - [36] Sarkar, P. ve Nicholson, P.S., (1996). “Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Applications to Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 79 (8): 1987 – 2002.
 - [37] Powers, R.W., (1975). “The Electrophoretic Forming of Beta Alümina Ceramic”, Journal of Electrochemical Society, 122(4):482 – 486.
 - [38] Ferrari, B. ve Moreno, R., (1996). “The Conductivity of Aqueous Al₂O₃ Slips for Electrophoretic Deposition”, Materials Letters, 28:353 – 355.
 - [39] Hirata, Y., Nishimoto, A. ve Ishisara, Y., (1991). “Forming of Alümina Powder by Electrophoretic Deposition”, Journal of Ceramic Society Japan, 99: 108 – 113.

- [40] Sussman, A., ve Ward, T.J., (1981). "RCA Rev.", 42:178.
- [41] Zhang, Z., Huang, Y. ve Jiang, Z., (1994). " Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in Nonaqueous Sol", Journal of American Ceramic Society, 77: 1946 – 1949.
- [42] Shi, J., (2002). "Steric Stabilization", The Ohio State University, USA.
- [43] Sarkar, P., De., D. ve Rho, H., (2004). "Synthesis and Structural Manipulation of Ceramics by Electrophoretic Deposition", Journal of Materials Science, 39: 819 – 823.
- [44] Corni, I., Ryan, M.P., ve Boccaccini, A.R., (2008). "Electrophoretic Deposition: From Traditional Ceramics to Nanotechnology", Journal of European Ceramic Society, 28: 1353 – 1367.
- [45] Kometani, N., Seki, M. ve Yonezawa, Y., (2005). "Hydrothermal Synthesis of Silver Nanoparticles", Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 27 June – 1 July 2005, Karlsruhe.
- [46] Fujishima, A. ve Honda, K., (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, 238(5358): 37 – 38.
- [47] Lin, W.C., Chen, C.N, Tseng, T.T, Wei, M.H., Hsieh, J.H. ve Tseng W.J., (2010). "Micellar Layer-by-Layer Synthesis of TiO₂/Ag Hybrid Particles for Bactericidal and Photocatalytic Activities", Journal of European Ceramic Society, 30: 2849 – 2857.
- [48] Chen, S.F., Li, J.P., Qian, K., Xu, W.P., Lu, Y., Huang, W.X. ve Yu, S.H., (2010). " Large Scale Photochemical Synthesis of M@TiO₂ Nanocomposites (M=Ag, Pd, Au, Pt) and Their Optical Properties, CO Oxidation Performance and Antimicrobial Effect", Nano Research, 3: 244 – 255.
- [49] Van der Biest, O.O. ve Vandeperre, L.J., (1999). "Electrophoretic Deposition of Materials", Annual Review of Materials Science, 29: 327 – 352.
- [50] Ferrari, B. ve Moreno R., (2010). "EPD Kinetics: A Review", Journal of European Ceramic Society, 30: 1069 – 1078.
- [51] Boccaccini, A.R., Karapappas, P. and Marijuan, J.M., (2004). "TiO₂ Coatings on Silicon Carbide and Carbon Fibre Substrates by Electrophoretic Deposition", Journal of Materials Science, 39: 851 – 859.
- [52] Processing of Ceramic Materials: Shaping, <http://sirius.mtm.kuleuven.be/Research/C2/EPD.htm>, 09 Ocak 2012.
- [53] Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T. ve Wake, H., (1985). "Photochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders", FEMS Microbiology Letters, 29 (1-2): 211 – 214.
- [54] Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1998). "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts", Environmental Science and Technology, 32(5): 726 – 728.
- [55] Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D., Huang, Z., Wolfrum, E.J. ve Jacoby, W.A., (1999). "Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: Toward

- an Understanding of It's Killing Mechanism", Applied and Environment Microbiology, 65(9): 4094 – 4098.
- [56] Huang, Z., Maness, P.C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L. ve Jacoby, W.A., (2000). "Bactericidal Mode of Titanium Dioxide Photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 130(2-3): 163 – 170.
- [57] Sunada, K., Watanabe, T. ve Hashimoto, K, (2003). "Studies on Photokilling of Bacteria on TiO₂ Thin Film", Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 156: 227 – 233.
- [58] Mossman, T., (1983). "Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assay", Journal of Immunological Methods, 65: 55 – 63.
- [59] Doğan, A., Doğan, A.L., Canpınar, H. ve Demirpençe, E., (2004). "Hidroksiürenin Lökositlerin Mikrobisid Fonksiyonlarına Etkileri", Türk Biyokimya Dergisi, 29(3): 232 – 236.
- [60] Science Buddies, http://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/project_ideas/MicroBio_p015.shtml, 10 Ocak 2012.
- [61] <http://biology.kenyon.edu/courses/biol09/tetrahymena/serialdilution3.htm>, 12 Ocak 2012.
- [62] Çakır, A. ve Yıldırım, S., (2008). "Dentin Bağlayıcı Sistemlerin Antibakteriyal Özelliklerinin Değerlendirilmesi İçin Kullanılan İn Vitro Yöntemler", Selçuk üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 17: 141 – 145.
- [63] Antibiotic Disk Susceptibilities, (Kirby-Baues Disk-Diffusion Method), Pathogenic Microbiology, <http://www.life.umd.edu/classroom/bsci424/LabMaterialsMethods/AntibioticDisk.htm>, 11 Ocak 2012
- [64] Rupa, A.V., Manikandan, D., Divakar, D. ve Sivakumar, T., (2007). "Effect of Deposition of Ag on TiO₂ Nano Particles on the Photodegradation of Reactive Yellow-17", Journal of Hazardous Materials, 147: 906 – 913.
- [65] Djaoued, Y., Badilescu, S., Ashrit, P.V., Bersani, D., Lottici, P.P. ve Robichaud, J., (2002). "Study of Anatase to Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 24: 255 – 264.
- [66] Garcia-Serrano, J., Gomez-Hernandez, E., Ocampo-Fernandez, M. ve Pal, U., (2009). "Effect of Ag Doping on the Crystallization and Phase Transition of TiO₂ Nanoparticles", Current Applied Physics, 9: 1097 – 1105.
- [67] Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U. ve Larbot, A., (2003). "Effect of Silver Doping on the Phase Transformation and Grain Growth of Sol-Gel Titania Powder", Journal of European Ceramic Society, 23: 1457 – 1464.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cansu NOBERİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.05.1987, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : cnoberi87@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	FMV Özel Ayazağa Işık Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011 – Halen devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya C. (2012).“ Electrophoretic Deposition of Hydrothermally Synthesised Ag-TiO₂ Hybrid Nanoparticles onto 3-D Ni Filters“, Materials Letters, 67(1): 113 – 116.

Uluslararası Bildiri

1. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F., Kaya C., Abamor, E.S., Bagirova, M. ve Allahverdiyev, A. (2011).“Synthesise and Characterization Ag-TiO₂ Nano Composite Particles for Antimicrobial Applications“, EuroBioMat2011, 13-14 Nisan 2011, Jena, Almanya.
2. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F., Kaya C., Abamor, E.S., Bagirova, M. ve Allahverdiyev, A. (2011).“ Ag-TiO₂ Nano-Powders by Hydrothermal Synthesis and Their Antimicrobial Properties“, NanoTR7, 27 Haziran-01 Temmuz 2011, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
3. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya C. (2012).“ Synthesis and Electrophoretic Deposition of Nano ZnO onto 3-D Filters “, SERES’11, 10-12 Ekim 2011, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.

Ulusal Bildiriler

1. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya C. (2012).“ Çinko Oksit Nano Tozlarının Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu“, NanoKon’11, 17-18 Haziran 2011, YTÜ, İstanbul, Türkiye.