

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

ÇEŞİTLİ METAL OKSİT NANOTÜPLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

TUĞBA İPEKSAÇ

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

**DANIŞMANLAR
PROF. DR. CENGİZ KAYA
DOÇ. DR. FİGEN KAYA**

İSTANBUL, 2012

Bu çalışma, TÜBİTAK'ın 109R007 no'lu COST projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi 2012-07-02-03 no'lu projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisansüstü tez çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan, desteğini esirgemeyen ve bana açtığı yeni kapılarla mesleğimi icra etmeye başlamam konusunda ön ayak olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Cengiz KAYA'ya ve eş danışmanım Doç. Dr. Figen KAYA'ya tüm saygıyla teşekkür ederim. Deneylerimde ve sorun yaşadığım zamanlarda bana çok yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ'a ve Arş. Gör. Cansu NOBERİ'ye ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin antibakteriyel kısmıyla ilgili konularda bilgilerini benimle paylaşan Biyomühendislik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Adil ALLAHVERDİYEV'e, Yrd. Doç. Dr. Melahat BAĞIROVA'ya ve testleri gerçekleştiren Arş. Gör. Emrah Şefik ABAMOR'a, deneylerimi gerçekleştirebilmem için tüm imkânları sağlayan Dr. Melek EROL'a (TÜBİTAK) gerçekleştirdiğim deney sonuçlarını analiz ederek anlam kazandıran karakterizasyon çalışmalarımdeki yardımları için İTÜ Met. ve Malz. Müh. Bölüm Başkanı Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Hüseyin SEZER'e, Talat ALPAK'a, Dr. Özgür DUYGULU'ya (TÜBİTAK) ve Ali ÇELİK'e (A.Ü.) de ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmam için 109R007 no'lu proje kapsamında maddi imkân sağlayan TUBİTAK'a teşekkür ederim.

Haziran, 2012

Tuğba İPEKSAÇ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
METAL OKSİT NANOTÜPLER	4
2.1 Tarihçe	4
2.2 TiO ₂ Nanopartiküller ve Nanotüpler	5
2.2.1 TiO ₂ Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Özellikleri	6
2.2.2 TiO ₂ Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Uygulama Alanları	8
2.3 ZnO Nanopartiküller ve Nanotüpler	8
2.3.1 ZnO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Özellikleri	8
2.3.2 ZnO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Uygulama Alanları	10
2.4 CuO Nanopartiküller ve Nanotüpler	12
2.4.1 CuO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Özellikleri	12
2.4.2 CuO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Uygulama Alanları	12
BÖLÜM 3	
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİK	14

3.1	Fotokatalitik Etkinlik ve TiO_2 'nin Fotokatalitik Özelliği	14
3.2	Antibakteriyel Etki.....	15
BÖLÜM 4		
SENTEZ YÖNTEMLERİ		19
4.1	Sol Jel Sentez Yöntemi	19
4.2	Hidrotermal Yöntem	22
BÖLÜM 5		
ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME İLE KAPLAMA YÖNTEMİ		25
5.1	Elektrokinetik Biriktirme	25
5.2	Süspansiyonun Geliştirilmesi	27
5.3	Kaplama Süreci.....	29
5.4	Kurutma ve Sinterleme	31
BÖLÜM 6		
NANOTÜP OLUŞUM MEKANİZMALARI		33
6.1	TiO_2 Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları	33
6.2	ZnO Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları	37
6.3	CuO Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları	38
BÖLÜM 7		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		40
7.1	Titanyum Dioksit (TiO_2)Nanotüplerin Sentezi.....	40
7.1.1	TiO_2 Nano Tozların Sol Jel Yöntemi ile Sentezi.	40
7.1.2	TiO_2 Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi	42
7.1.2.1	TiO_2 Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Miktar Optimizasyonu Deneyleri	43
7.1.2.2	TiO_2 Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Kalsinasyon İşleminin Etkisi	48
7.1.2.3	TiO_2 Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Sıcaklık Optimizasyonu Deneyleri	49
7.2	Çinko Oksit (ZnO)Nanotüplerin Sentezi	51
7.2.1	ZnO Nano Tozların Sol Jel Yöntemi ile Sentezi.	52
7.2.2	ZnO Nano Levhaların Sol Jel Yöntemi ile Sentezi.....	53
7.2.3	ZnO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi.	54
7.2.3.1	ZnO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Başlangıç Malzeme Yapısının İncelenmesi.....	55
7.2.3.2	ZnO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Tutma Süresinin Etkisi.....	60
7.2.3.3	ZnO Nanotüp Dönüşümünde Kalsinasyon Yöntemi.....	60
7.3	Bakır (II) Oksit (CuO) Nanotüplerin Sentezi	61
7.3.1	CuO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi.	62

7.3.1.1	CuO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezinde Farklı Tutma Sürelerinin İncelenmesi	62
7.3.1.2	CuO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezinde Kalsinasyon, Farklı Sıcaklıklar ve Tutma Sürelerinin İncelenmesi.....	66
7.4	TiO ₂ , ZnO ve CuO Nanotüplerin Metalik Filtrelere EKB (EPD) Yöntemi ile Kaplanması.....	70
7.4.1	TiO ₂ Nano Tozların ve TiO ₂ Nanotüplerin Nikel Filtre üzerine Kaplanması.....	70
7.4.1.1	TiO ₂ Nano Tozların Nikel Filtre Üzerine Kaplanması	70
7.4.1.2	TiO ₂ Nanotüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması	71
7.4.2	ZnO Nanotüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması.	73
7.4.3	CuO Nanotüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması	74
7.5	Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmiş Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi	75
7.5.1	TiO ₂ Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi.	76
7.5.2	ZnO Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi.....	78
7.5.3	CuO Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi.	79
SONUÇ VE ÖNERİLER		82
KAYNAKLAR.....		85
ÖZGEÇMİŞ.....		95

SİMGE LİSTESİ

ml	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Derece Santigrat
µm	Mikrometre
Φ	Zeta Potansiyeli
ε	Dielektrik Sabiti
η	Vizkozite
atm	Atmosfer
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

EKB	Elektrokinetik Biriktirme (Electrophoretic Deposition-EPD)
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
EDS	Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
XRD	X Işınları Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Çinko oksidin 1868 yılına ait bir reklamı 5
Şekil 2. 2	Rutil ve anataz kristal yapıları 6
Şekil 2. 3	ZnO kristal yapıları kübik simetri (a), würtzit (b) 9
Şekil 3. 1	Fotokatalizör etkisinin şematik gösterimi 15
Şekil 3. 2	Antibakteriyel sistemlerin etkileri 17
Şekil 4. 1	Sol jel yönteminin şematik gösterimi 20
Şekil 5. 1	Çeşitli yöntemlerle elde edilebilen kaplama kalınlıkları 26
Şekil 6. 1	Muhtemel oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi 34
Şekil 6. 2	130°C’de hidrotermal işlem sonrası elde edilen TiO ₂ numunelere ait TEM görüntüleri; 12 saat sonra (a), 24 saat sonra (b), 24 saat sonra saf su ile yıkama (c), 24 saat sonra su ve nitrik asitle yıkama (d) 36
Şekil 6. 3	TiO ₂ nanotüp oluşum mekanizmasında [OH ⁻] iyonunun etkisinin şematik gösterimi 37
Şekil 6. 4	ZnO nanotüp oluşum mekanizması şematik gösterimi (a,b,c,d,e) ve würtzit ZnO kristal yapısı (f) 38
Şekil 6. 5	Kirkendall etkisi ile üretilmiş olan içi boş nano yapıların yüksek (YS) ve düşük (DS) sıcaklıklarda dönüşüm mekanizması şematik gösterimi 39
Şekil 7. 1	Sol jel yöntemiyle TiO ₂ nano toz üretim akım şeması 41
Şekil 7. 2	Sol jel yöntemiyle sentezlenmiş saf anataz TiO ₂ nanopartiküllerin EDS analiz sonucu 41
Şekil 7. 3	Santrifüj cihazı (a), kalsinasyon fırını (b). 42
Şekil 7. 4	Deneylerde kullanılan paslanmaz çelik otoklav (a), Berghof firmasında üretilmiş BR–300 yüksek basınçlı otoklav (b) 42
Şekil 7. 5	TiO ₂ nano toz solüsyonunun manyetik karıştırıcıda karıştırılması (a), santrifüj tüpünde yıkanması (b), Elde edilen TiO ₂ nanotüplerin görüntüsü (c) 43
Şekil 7. 6	Hidrotermal sentez yöntemi ile TiO ₂ nanotüp üretim akım şeması 44
Şekil 7. 7	1 g ve 6,75 g TiO ₂ tozu kullanılarak hazırlanmış TiO ₂ numunelerin XRD analizi sonuçları 46
Şekil 7. 8	6,75 g TiO ₂ tozu kullanılan TiO ₂ nanotüplere ait TEM görüntüsü (a,b), 1 g TiO ₂ tozu kullanılan TiO ₂ nanotüplere ait TEM görüntüsü (c,d), 2 g TiO ₂ tozu kullanılan TiO ₂ nanotüplere ait TEM görüntüsü (e,f) 47

Şekil 7. 9	2 g TiO ₂ nanotoz kullanılarak kalsine edilmeden incelenmiş numuneye ait TEM görüntüsü (a,b,c), 450°C'de 2 saat kalsine edildikten sonra incelenmiş numuneye ait TEM görüntüsü (d,e,f).....	49
Şekil 7. 10	150°C'de 24 saat tutulmuş numune (a,b,c), 130°C'de 24 saat tutulmuş numune (d,e,f), 110°C'de 24 saat tutulmuş numunelere ait TEM görüntüleri	51
Şekil 7. 11	Karıştırma sonrası elde edilmiş ZnO nano toz üretim solüsyonu (a), Kalsinasyon sonrası elde edilmiş ZnO nano toz (b).....	52
Şekil 7. 12	Sol jel yöntem ile sentezlenmiş ZnO nano tozların partikül boyutu analizi sonucu.....	53
Şekil 7. 13	Sol jel yöntem ile sentezlenmiş ZnO nano levhalara ait TEM görüntüleri (a,b).....	54
Şekil 7. 14	Hidrotermal yöntem ile ZnO nanotüp üretim akım şeması.....	55
Şekil 7. 15	Başlangıç malzemesi Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O olan ZnO nano tozlar ile elde edilmiş nano çubuk-tel yapısına (a), Miktarı artırılarak aynı şekilde sentezlenmiş olan nano toza hidrotermal işlem uygulanarak pH =7 olarak elde edilmiş ZnO çubuk-tel yapısına (b) ait SEM görüntüleri	56
Şekil 7. 16	Başlangıç malzemesi Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O içeren ZnO nano tozlar ile elde edilmiş nano çubuk-levha yapısı (a,b,c), Miktarı artırılarak aynı şekilde sentezlenmiş olan nano toza hidrotermal işlem uygulanarak pH =7 olarak elde edilmiş ZnO çubuk-levha yapısı (d,e,f), Başlangıç malzemesi ZnSO ₄ .7H ₂ O içeren ZnO nano levhalar ile elde edilmiş nanotüp yapısına ait TEM görüntüleri (g,h,i).....	57
Şekil 7. 17	Başlangıç malzemesi Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O olan sentezlenmiş ZnO nano toz ve bu tozlara uygulanan hidrotermal işlem sonrası elde edilen nano çubukların XRD analizi sonuçları	58
Şekil 7. 18	ZnO nano levha ve sentezlenmiş ZnO nanotüplerin XRD analizi sonucu	59
Şekil 7. 19	180°C'de 24 saat tutularak elde edilmiş ZnO nanotüp yapısı (a,b,c), 180°C'de 48 saat tutularak elde edilmiş ZnO nanotüp yapısına (d,e,f) ait TEM görüntüleri.	60
Şekil 7. 20	300°C'de kalsine edilmiş ZnO çubuk-levha yapıları numune (a), 500°C'de kalsine edilmiş ZnO çubuk-tel yapıları numunelere (b) ait TEM görüntüleri ..	61
Şekil 7. 21	Hidrotermal yöntem ile üretilen CuO nanotüp akım şeması	62
Şekil 7. 22	NaOH ve Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O karışımı (a), hidrazin hidrat eklendikten hemen sonraki karışım (b), 2 saat manyetik karıştırma sonrası elde edilen solüsyon (c)	63
Şekil 7. 23	60°C'de 5 saat tutulmuş CuO numunesine ait TEM-SEM görüntüsü (a,b,c), 60°C'de 15 saat tutulmuş CuO numunesine ait TEM-SEM görüntüsü (d,e,f) 100°C'de 24 saat tutulmuş CuO numunesine ait TEM görüntüsü (g,h).....	64
Şekil 7. 24	5 saat 60°C'de tutulmuş CuO numunesine ait EDS analizi sonucu (a), 15 saat 60°C'de tutulmuş CuO numunesine ait EDS analizi sonucu (b).	65
Şekil 7. 25	400°C'de 5 saat kalsinasyon sonrası elde edilen CuO naotüplere ait TEM görüntüsü (a,b,c), 60°C'de 24 saat hidrotermal işlemin ardından 400°C'de 5 saat kalsine edilmiş CuO numunesine ait TEM görüntüsü (d,e,f), 100°C'de	

	15 saat hidrotermal işlemin ardından 400°C'de 5 saat kalsine edilmiş CuO numunelere ait TEM görüntüsü (g,h,i).....	67
Şekil 7. 26	CuO/Cu ₂ O nano tel morfolojisi XRD analizi ve başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı CuO nanotüp XRD analizi sonucu	68
Şekil 7. 27	CuO nanotellerden elde edilen CuO nanotüp mekanizmasının şematik gösterimi- Cu ₂ O + CuO nanotel (a), kalsinasyon enasında oluşan difüzyon etkisi(b), oluşan CuO nanotüp (c).....	69
Şekil 7. 28	TiO ₂ EKB kaplama düzeneği (a), bilyeli karıştırma düzeneği (b).	71
Şekil 7. 29	Sol jel yöntemiyle sentezlenmiş saf anataz TiO ₂ nanopartiküllerin (a) SEM görüntüsü, (b) Nikel filtreye kaplanmış SEM görüntüsü.....	71
Şekil 7. 30	ZnO nanotüp (a), CuO nanotüp (b), TiO ₂ nanotüp (c) koloidal solüsyon görüntüleri.....	72
Şekil 7. 31	EKB yöntemi ile TiO ₂ nanotüp kaplanmış nikel filtre (a), optik mikroskop görüntüsü (b), SEM görüntüsü (c).....	73
Şekil 7. 32	ZnO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtreye ait SEM görüntüsü (a), ZnO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtrenin görüntüsü (b), çatlamış kaplamaya ait SEM görüntüsü (c)	74
Şekil 7. 33	CuO nanotüplerin EKB yöntemi ile kaplama düzeneği (a), bir tarafı CuO nanotüp kaplanmış filtre (b)	74
Şekil 7. 34	Nikel esaslı filtreye ait SEM görüntüsü (a), 3 dakika boyunca CuO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtreye ait SEM görüntüsü (b), 10 dakika boyunca CuO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtre ve oluşan çatlaklara ait SEM görüntüsü (c).....	75
Şekil 7. 35	Çatlamış CuO nanotüp kaplamaya ait EDS analizi sonucu	75
Şekil 7. 36	Saf TiO ₂ nanotüplerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi.....	77
Şekil 7. 37	Saf TiO ₂ nanotüplerin UV ışık altında S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi.....	77
Şekil 7. 38	Saf ZnO nanotüplerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi.....	78
Şekil 7. 39	Saf ZnO nanotüplerin UV ışık altında S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi.....	79
Şekil 7. 40	Saf CuO nanotellerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi	79
Şekil 7. 41	Saf CuO nanotüplerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi	80

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Titanyum dioksit kristal yapılarının bazı fiziksel özellikleri 7
Çizelge 3. 1	Çeşitli mikroorganizmaları öldürmek için gerekli minimum Ag, ZnO, Cu ₂ O, CuO ve Cu konsantrasyonları 18
Çizelge 4. 1	Nanotüp sentez yöntemlerinin karşılaştırması 24

ÇEŞİTLİ METAL OKSİT NANOTÜPLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Tuğba İPEKSAÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Eş Danışman: Doç. Dr. Figen KAYA

Nano yapılar son yıllarda fiziksel özellikleri ve uygulama alanları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Katalizör olma, depolama ve tahliye sistemleri gibi yeni uygulamalarda yüksek aktivite talebini yerine getirmek için gerekli olan yüksek porozite ve geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle nanotüpler, yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Metal oksit nanotüpler sahip oldukları sıra dışı morfolojileri sayesinde yöne bağımlı özellik (mekanik, elektriksel, optik v.b.) göstermektedirler. Bu duruma ek olarak mikron altı boyutta ve uygun morfolojide olmaları vasıtası ile geniş yüzey alanına sahip olmaları sayesinde geleneksel nanopartiküllerden daha üstün fotokatalitik ve antibakteriyel etki gösterirler.

Bu tez çalışması kapsamında TiO_2 , ZnO nano tozlar sol jel yöntemiyle sentezlenmiş ve TiO_2 , ZnO ve CuO metal oksit nanotüpler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen nanotüpler TEM, SEM ve XRD analizleri yardımıyla karakterize edilmiş ve kolloidal süspansyonları hazırlanarak elektrokinetik biriktirme yöntemi ile üç boyutlu metalik filtre üzerine kaplanmış, son olarak ise antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanotüp, Metal Oksit, Hidrotermal, Sol jel, Elektrokinetik Biriktirme, Antibakteriyel Etki

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF VARIOUS METAL OXIDE NANOTUBES

Tuğba İPEKSAÇ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Figen KAYA

In the recent years, nano compositions have been desirable for researchers due to their physical characteristics and their application areas. There is a growing tendency for investigation of nanotubes, mainly because of their properties like being a catalyst, having a high porosity and surface area that are essential for high activity demand in new applications such as storage and evacuation systems. Because of their unusual morphologies, metal oxide nanotubes show direction dependent properties (mechanical, electrical, optical, etc.). In addition, they show better photocatalytic and antibacterial effects than those of traditional nanoparticles due to their high surface areas arising from their sizes below microns and being in proper morphologies.

In this thesis TiO_2 , ZnO nano powders were synthesized by the sol gel method whereas TiO_2 , ZnO and CuO metal oxide nanotubes were synthesized by the hydrothermal method. The obtained nanotubes were characterized with the aid of TEM, SEM and XRD analyses. Their colloidal suspensions were prepared and covered on a three dimensional metallic filter with the electrophoretic deposition method, and finally their antibacterial properties were investigated.

Key words: Nanotube, Metal Oxide, Hydrothermal, Sol Gel, Electrophoretic deposition, Antibacterial Effect

1.1 Literatür Özeti

Her geçen gün artan dünya nüfusu ve sonucunda oluşan çevresel kirlenme tüm dünyayı ciddi bir şekilde etkilemektedir [1]. Biyokirlenme artan şiddette insan sağlığını tehdit etmekte ve salgın hastalıklara yol açmaktadır. Özellikle toplu kullanılan mekânlarda, insanlar çeşitli bakteri ve virüslere maruz kalarak hastalanmakta ve bu hastalıkları yaymaktadırlar. Bakterilerle mücadeleyi yerinde yapmak üzere iki yol izlenmektedir. Birincisi antibakteriyel etkiye sahip bazı iyonların ve/veya oksitlerin ortamda bulunmasını sağlayarak bakteri üremesini engellemek ve kontrol altına almak, diğer yöntem ise üreyen bakterilerin fotokatalitik etkiyle yok edilmesidir. Bilindiği üzere bazı metal iyonları bakterilerin metabolizmalarına girmekte ve enzimleri etkisiz hale getirmektedir. Diğer bazı sistemler ise hidrojen peroksit oluşturarak bakterilerin ölmesini sağlamaktadır [2]. Hava ve suyun yarıiletken fotokatalitik maddeler ile dezenfeksiyonu gibi çeşitli çözümler umut vaat eden çevresel iyileştirmeler olmuştur, çünkü daha az kimyasal ile oda sıcaklığında komple bir dezenfeksiyon mümkündür [1].

Nano ölçekli malzemeler, yeni nesil antibakteriyel uygulama olarak önem kazanmaktadır. Yüzey-hacim oranının yüksek olması ve eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması, bu malzemelerin önemini arttıran özelliklerin başında gelir [3,4]. Metal nano partiküllerin, ana malzeme özelliklerinden farklı olarak gösterdikleri optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile son yıllarda dikkat çekerek bilgi depolama, fotonik ve antibakteriyel uygulamalarda oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar [3]. Çinko oksit, piezoelektrik uygulamalarında, güneş pillerinde,

kimyasal sensörlerde, antibakteriyel vb. uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Nano çinko oksidin antibakteriyel etkinliği üzerine yapılan çalışmalarda, en kuvvetli etki gösterdiği bakteri olarak *Staphylococcus aureus* belirlenmiştir [6]. Titanyum dioksit ile karşılaştırıldığında en büyük avantajı daha geniş bir spektrum aralığında UV ışını absorbe edebilmektedir.

Bakır oksit nano akışkanlarda termal iletkenliği arttırıcı olarak, NO_x gazlarının ve dizel islerinin azaltılmasında ve ayrıca silahlarda ve roket yakıtlarında, gaz sensörlerinde, manyetik bellek araçlarında, pillerde, güneş enerjisi dönüştürücülerinde ve yarı iletkenlerde kullanılmakta ve kullanılması öngörülmektedir [7].

Metallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre değişen uygulamaları, boyut, morfoloji ve partiküllerin yapısıyla değişmektedir [8]. Nano boyutta tüp şeklindeki yapılar fiziksel özellikleri ve nano elektronikte potansiyel uygulama alanları nedeniyle çok büyük ilgi görmektedir. Iijima'nın karbon nanotüpleri keşfetmesinden sonra BN, B_xC_yN_z, MoS₂, WS₂, VO_x ve TiO₂ gibi başka nanotüpler de başarıyla sentezlenmişlerdir [9].

Çok uzun bir dönem boyunca mikroorganizmaları kontrol etmek için halojen iyonları içeren çok karışık karışımlara sahip deterjan gibi kimyasal sistemler kullanılmıştır. Bu sistemler insan vücuduna zarar vermekte ve deriyi tahriş etmektedir. Kimyasal sistemleri geliştirmek için yapılan yoğun çalışmalardan dolayı alternatif antibakteriyel sistemlerin geliştirilmesi gecikmiştir [10].

Bu tez çalışmasında, TiO₂, CuO, ZnO nanotüplerin hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmesi ve metalik filtrelele elektrokinetik biriktirme yöntemi ile kaplanarak antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Toz halinde elde edilen nanotüplerin ve kaplamaların antibakteriyel etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla antibakteriyel etkinlik testleri uygulanmıştır. Faz saptamaları için XRD ve tane boyutları ve şekillerinin belirlenebilmesi için HR-TEM analizleriyle tozların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kaplanan filtrelelerin SEM görüntüleri çekilmiş, EDS analizleri yapılarak bileşimin oranları saptanmıştır. Literatürden de yararlanarak sentezlenen nanotüplerin dönüşüm mekanizmaları anlaşılmaya çalışılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı, öncelikli olarak TiO_2 , ZnO ve CuO nanotüpleri hidrotermal sentezleme yolu ile elde etmektir. Çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılarak elde edilen nanotüplerin bir sonraki aşamada, kolloidal süspansiyonların oluşturulması ve elektrokinetik biriktirme yöntemi ile 3-D metalik filtreler üzerine kaplanması amaçlanmıştır. Son olarak ise, sentezlenen nanotüplerin ve bu tozlardan elde edilen kaplamaların SEM, XRD ve TEM analizlerinin de içinde bulunduğu çeşitli karakterizasyon yöntemleri yardımıyla analiz edilmeleri ve çeşitli yöntemlerle antibakteriyel etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, günümüzde çok popüler olan metal oksit nanopartiküller ve nanotüpler incelenmiş olup, genel özellikleri, üretim yöntemleri, hayatımızdaki kullanım alanları hakkında bilgiler verilmiştir. TiO_2 , ZnO ve CuO nanotüpler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Farklı sıcaklıklar, farklı başlangıç malzemeleri ve tutma süreleri deneyleri yapılarak, özellikleri karşılaştırılmıştır. 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. Son olarak ise, nanotüplerin antibakteriyel etkinlik testleri gerçekleştirilmiştir ve birbiriyle kıyaslanmıştır.

METAL OKSİT NANOPARTİKÜLLER VE NANOTÜPLER

Metal oksitler sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çok ilgi çekici malzemelerdir. Örneğin metal oksitler süper iletkenlikten metalik olmaya, yarı iletkenlikten yalıtımlı olmaya kadar çok geniş oranda elektriksel özelliklere sahiptir. Böylesine farklı özellikler metal oksitlerin; korozyondan korunma, katalizör, yakıt pilleri, gaz sensörleri, güneş pilleri, manyetik depolama, alan etkili transistör gibi pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Karbon nanotüplerin keşfedilmesinin ardından nanotüp yapılar ve oluşum mekanizmaları çalışmalarına daha fazla önem verilmiştir [11]. İçi boş nano kristaller, katalizör olarak kullanımda ve ilaç taşıyıcı ajanlar gibi kullanımlarda önemli bir yere sahiptir [12].

2.1 Tarihçe

Titanyum dioksit nanotüplerin substrat yardımıyla üretimi ilk kez Hoyer tarafından yayınlanmıştır. Bundan sonra TiO_2 nanotüplerin üretiminde elektrokimyasal anodik oksidasyon ve hidrotermal yöntemler ile sentez gerçekleştirilmiştir [13]. Çinko oksit beyaz pigment, kauçuk yapıştırıcı ve daha pek çok alanda yüzyıllardır kullanılmaktadır. Yanık ve çıbanların tedavisi için medikal merhem olarak kullanılmış daha sonra pirinç için çinko kaynağı olarak kullanılmıştır ve bu keşfi Romalıların yaptığı düşünülmektedir. Pirinç; toz çinko cevheri, aktif kömür, granül bakır karışımının ergitilmesi ile üretilmektedir ve pirinç ergitme fırınlarının duvarlarından, bacalarından toplanan ZnO bir yan ürün olarak görülmüş ve Romalılarca *cadmia fornacis* (fırın birikmesi) olarak bilinen çinko oksit merhem olarak kullanılmak üzere saflaştırılmıştır. Çinko oksidin

vücut losyonu olarak (kalamın losyonu olarak bilinen çinko ve demir oksit bulamacı şeklinde) kullanılması bugüne kadar devam etmiştir. 1700 yıllarında Almanya Zn metal oksidasyonu ile ZnO tozu üretimine öncülük etmiştir ve Fransa’da 1781 yılından itibaren bu yollarla beyaz pigment üretilmiştir. Bu yeni pigment (aynı zamanda çinko beyazı veya çin beyazı olarak bilinir) o yıllarda kullanılan “beyaz kurşun” ile yarışmaktadır çünkü kükürtlü gazların varlığında rengi koyulaşmamaktadır ve daha iyi örtücülük gücü vardır. Bu özelliklerin anlatıldığı 1868 yılına ait bir reklam Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2. 1 Çinko oksidin 1868 yılına ait bir reklamı [14].

19. yüzyılda ZnO üretmek için iki proses; endirekt (French) proses ve direkt (American) proses geliştirilmiştir fakat kullanımları günümüzde hala tartışmalıdır. Çinko oksit; çinko metalinin direkt oksitlenmesi, cevherin çinko metaline redüklenmesini takiben kontrollü tekrar oksidasyon veya daha az kullanılan, sulu çözeltiden oksit veya karbonatların çöktürülmesini takiben kalsinasyon yöntemleri ile üretilebilmektedir [14].

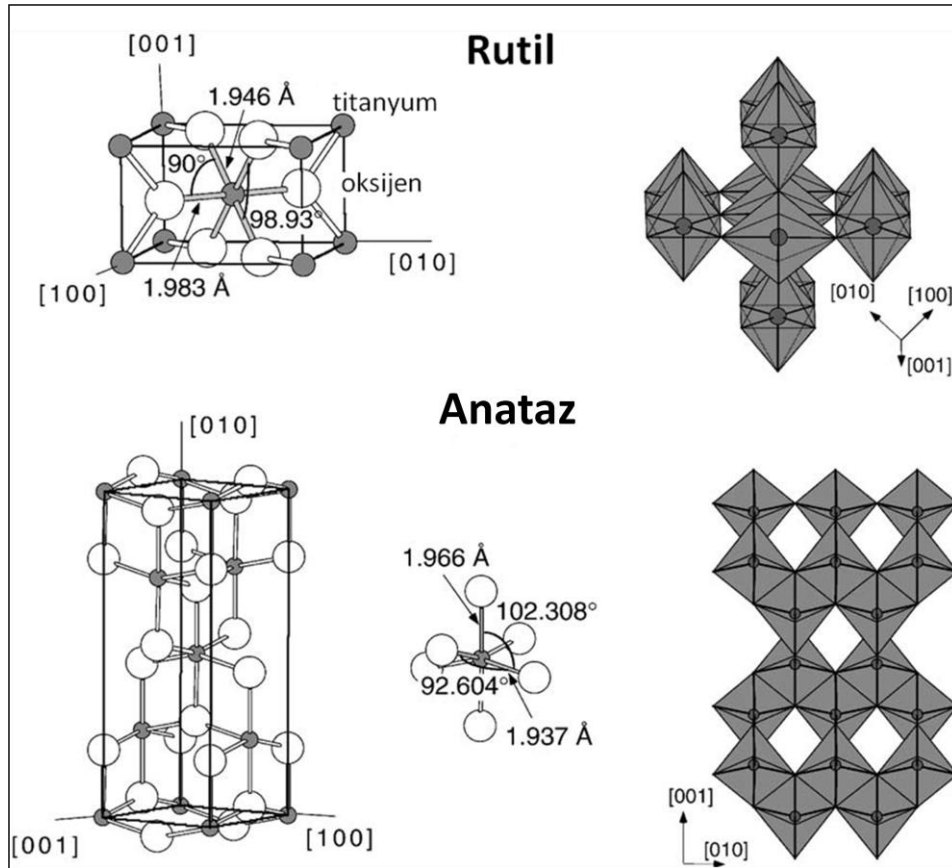
2.2 TiO₂ Nanopartiküller ve Nanotüpler

Titanyum dioksit (TiO₂), ince film uygulamaları için uygun özelliklere sahiptir. Titanyum dioksit nanotüpler mükemmel optik geçirgenliği, yüksek kırılma indisi, kimyasal

kararlılığı, yüksek spesifik yüzey alanı, iyon değiştirebilme yeteneği ve fotokatalitik özelliği nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptir [13,15].

2.2.1 TiO_2 Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Özellikleri

Titanyum; anataz, brokit ve rutil olmak üzere üç kristal formda bulunmaktadır; anataz ve rutil kristal yapıları Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Anataz TiO_2 ; pigment, gaz sensörü, enerji depolama, katalizör, ışığa maruz kaldığında voltaj/elektrik üretme, çevresel arıtmada fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Yüksek en/boy oranlı titanyum dioksit yapılardan elektron aktarımını kolaylaştırması ve boya adsorbsiyonunu (tutunma) artırması beklenmektedir [16, 17].



Şekil 2. 2 Rutil ve anataz kristal yapıları [18].

Tetragonal yapıdaki rutil titanyum dioksitin kafes parametreleri $a=b=4.587 \text{ Å}$, $c=2.953 \text{ Å}$ ve tetragonal yapıdaki anataz titanyum dioksitin kafes parametreleri $a=b=3.782 \text{ Å}$, $c=9.502 \text{ Å}$ ’dır [18]. Çizelge 2.1’de de titanyum dioksit ile ilgili bazı fiziksel özellikler verilmiştir. Rutil ve anataz; tetragonal yapıda ve kimyasal olarak aynı olmalarına

rağmen, ancak X-ışını ile ayırt edilebilirler. Rutil kristali anataz kristalinden önemli farklılıklar gösterir. Özellikle yüksek kırılma indisine ve yüksek yoğunluğa sahiptir. Ayrıca daha karardır. 1825 °C'de erir. Anatazın ise spesifik bir erime noktası yoktur, erime noktasına ulaşmadan önce rutile dönüşür ve geri dönüşü olmaz [17].

Çizelge 2. 1 Titanyum dioksit kristal yapılarının bazı fiziksel özellikleri [18].

Kristal Yapı	Kafes Yapısı	Kafes Parametreleri			
		a	b	c	a/c
Rutil	Tetragonal	0.4584	0.4584	0.2953	0.644
Anataz	Tetragonal	0.3733	0.3733	0.937	2.510
Brukit	Rombohedral	0.5436	0.9166	0.5135	0.944
Yoğunluk (kg/m ³)					
Rutil	4240				
Anataz	3830				
Brukit	4170				

Ayrıca yarıiletken olan anataz TiO₂; kimyasal ve biyolojik olarak inert olması, mekanik olarak dayanıklı olması, çok iyi fotokatalizör aktiviteye sahip olması, düşük maliyet ve kolay çöktürülebilir olması gibi çok çeşitli özelliklere sahiptir. Titanat (titanyum dioksit) nanotüplerin iyon absorpsiyonu çok iyidir ve başlangıç malzemesi olarak kullanılan TiO₂'ye göre daha fazla hidroksil grup içerir [19].

Anataz TiO₂ fazın c=9.502 Å kafes parametresi a=3.782 Å parametresinden daha büyük olduğu için kıvrılarak nanotüp oluşturması beklenmektedir [20]. 20-30 nm boyutlarındaki titanyum dioksit nano partikülün yüzey alanı yaklaşık olarak 50 m²/g iken TiO₂ nanotüplerin yüzey alanı 400 m²/g'yi geçmektedir [21].

2.2.2 TiO₂ Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Uygulama Alanları

Titanyum dioksitin çok geniş kullanım alanları vardır; örneğin boya, kâğıt, kumaş elyafı ve kozmetikte kullanılmaktadır [22].

Titanyum dioksitin üçüncü kristalin formu olan brukitin ticari uygulaması yoktur. Çok aktif olan anataz formundaki pigmentler ise, nem ve gün ışığına maruz kaldığı zaman çok hızlı kireçlenme gösterdiği için boyalarda kullanılmaktadır [23]. Rutil form anatazdan daha az foto aktiftir ve sahip olduğu daha yüksek kırılma indisi nedeniyle daha yüksek opaklık göstermektedir [17].

Yapılan araştırmalarda TiO₂'nin UV ışığı altında ışık absorpsiyonunun ve kırılma indisinin arttığı, bunun da viskoziteyi ve yüzey gerilimini düşürdüğü tespit edilmiştir [24].

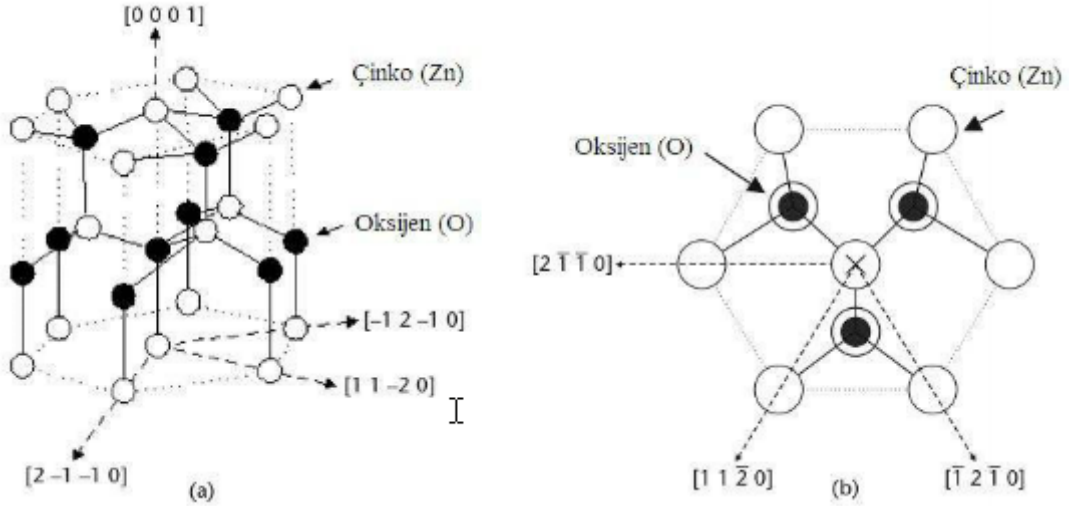
Titanyum dioksit genel olarak heterojen katalizör, hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, fotokatalizör olarak, gaz sensörü, beyaz pigment, korozyon korumalı kaplamalarda kullanılır [25]. Bununla birlikte biyolojik olarak inert olması ve mekanik dayanımı sayesinde kemik naklinde önemli bir rol oynamaktadır [19].

2.3 ZnO Nanopartiküller ve Nanotüpler

Çinko oksit, piezoelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir elementlerden biridir [26].

2.3.1 ZnO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Özellikleri

Çinko oksit würtzit veya kübik küresel (kaya tuzu yapısı) yapısında kristalleşmektedir. Çinko oksit kristalleri kararlı halde würtzit yapısında olmasına rağmen yüksek basınç altında kübik simetri yapısında düzene girebilir. Şekil 2.3(a)'da kübik simetri yapı ve Şekil 2.3(b)'de würtzit kristal yapı görülmektedir [26].



Şekil 2. 3 ZnO kristal yapıları kübik simetri (a), würtzit (b) [26].

ZnO kristal yapısında bulunan oksijen boşlukları ve ara yer çinko atomu gibi hatalar sonucunda n tipi yarı iletken olmasına rağmen belirli koşullar altında yapının p tipi yarı iletkenlik gösterdiği de görülmüştür [27].

Çinko oksidin ışık altında fotokimyasal etkisi de araştırılmıştır. Bazı durumlarda oksitleyici, bazı durumlarda indirgeyici, bazı durumlarda ise her iki reaksiyonu da eşzamanlı başlattığı belirlenmiştir. Bu reaksiyonların temel mekanizması, ışık altında yapıda oluşan serbest elektronların ortamdaki bileşenler ile etkileşimi sonucunda kimyasal reaksiyon vermesidir. Reaksiyon esnasında ortamda bulunan organik bileşenler de oksitlenirler. Günümüzde kullanılan kendi kendini temizleyen kaplamalarda çinko oksidin bu özelliğinden yararlanılmaktadır [28].

Çinko oksidin 7-8 pH değerlerinde antibakteriyel özellik gösterdiği belirlenmiştir ve bu pH değerleri yıkama ve içme suyu için uygun değerlerdir. Çinko oksidin antibakteriyel aktivitesinin yüzeyinden H_2O_2 üretmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bakteri hücresine nüfuz ettiği ve hücrenin büyümesini engellediği ya da hücreyi öldürdüğü düşünülmektedir. Antibakteriyel etkinin azalan tane boyutuyla arttığı görülmüştür [29, 30].

2.3.2 ZnO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Uygulama Alanları

Titanyum dioksitin (TiO_2) artık yerini almış olmasına rağmen çinko oksit, hala önemli bir inorganik beyaz pigmenttir. Beyaz pigmentin en önemli özelliği düşük ışık absorbanlığı (soğurganlığı) ile birlikte görünür bölgedeki yüksek radyasyon dağılımıdır (dalga boyu 400-800 nm). Bununla birlikte saçılma gücü partikül boyutuna ve ışık demetinin dalga boyuna bağlıdır. Bu nedenle partikül boyutu kontrol edilerek bir yere kadar istenilen saçılma gücü elde edilebilir. Diğer yandan çinko oksidin boya olarak kapaticılığı titanyum dioksitle yarışamaz. Kapaticılık özelliği kırılma indisi ile ilişkilidir ve rutil kristalin (TiO_2) ortalama kırılma indisi (2.73) çinko oksidin kırılma indisinden (2.02) oldukça yüksektir. Ancak çinko oksit hala gemilerde çürümeyi önleyici boya olarak kullanılmaktadır.

Çinko oksit bir polimerin kullanımında çeşitli yararlar sağlayabilir. Akrilik polimerlere, poliviniliden florit (PVDF), epoksi reçinelere ve naylon 6.6' ya eklendiğinde; gelişmiş ısı, yangın, su direnci ve mekanik dayanım gibi özellikler katmaktadır. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polipropilen (PP), doymamış polyesterler, poliklorfloretilen ve PVC gibi polivinilhalidler gibi poliolefin reçinelerde stabilizatör olarak da kullanılabilir. Bu matrislerde; UV adsorbsiyon özellikleri, termal kararlılık ve gerilim dayanımı artışı sağlar. Çinko oksit aynı zamanda polyester fiberlerin boyanma yeteneğini ve vinil polimerlerin anti-statikliğini, fungi-statikliğini (mantarların üreyip çoğalmasını engelleyen madde), emülsiyon kararlılığını geliştirir.

Klinik olarak ise çinko oksit, yaraların iyileşmesini sağlar, yaraları temiz ve nemli tutar. Yüksek yüzey alanlı ZnO , akne veya ayak mantarı (*Tinea pedis*) gibi mantar enfeksiyonlarını tedavi etmek amacıyla losyon veya kremlerde kullanılabilir. Aktif ZnO ciltte yağlanmaya neden olan *propionibacterium acnes* gibi bakterilerin büyümesini serbest yağ asitlerini ayırarak, engelleyebilir.

Klorid ve sülfat gibi çinko tuzları; diş macunu, dolgu ve protez malzemesi gibi dental malzemelerde kullanılırlar fakat ağızda hoş olmayan kalıcı bir tat bırakırlar. Çinko oksit, örneğin diş macunundaki bu problemi azaltabilir. Diş macunu bileşimlerinde anti-plak, diş eti iltihabına karşı, anti-bakteriyel veya tartar önleyici olarak genellikle %0.1-10 çinko oksit eklenmektedir.

ZnO: Zn olarak bilinen fosfor, yıllardır katot ışınlı tüpte ve elektron demetinin ışığa çevrildiği diğer cihazlarda (yeşil ışık) kullanılmaktadır. Bir başka uygulaması özelleştirilmiş kâğıt kaplamada, duvar kâğıdında ve laminatlarda olmuştur. Yüksek saflıktaki ZnO fotoiletken özelliklere sahiptir.

Çinko oksit ve ondan türetilmiş maddeler çeşitli yerlerde mantarların kontrolünü sağlamada kullanılmaktadır. Çinko oksit mantar ilacı değil; mantar gelişimini önleyici (fungistat) bir maddedir. Mantar gelişimini önleyici özelliği çinko oksidin yüzey alanının artmasıyla artar. ZnO mantarın lifsel kısmının (miselyum) büyümesini veya sporların çimlenmesini önler.

Yarıiletken olan çinko oksidin bu spesifik optik ve elektronik özelliğinden yola çıkılarak elektronik ve optoelektronik alanda yapılmış pek çok yeni çalışma vardır [14].

Optoelektronik özellik; ışığın yarıiletken malzeme içerisinde ve çoğunlukla da elektrik alanının varlığında elektriği ışığa (elektronu fotona) veya ışığı elektriğe (fotonu elektrona) dönüştürme özelliğidir. Yarıiletken lazerler, LED (ışık yayan diyot), foton dedektörleri optoelektronik özellik gösteren cihazlardır [31].

Geniş eksiton bağlanma enerjisi LED lambaların üretiminde önemli bir faktördür. Eksiton enerji seviyeleri çok küçük olduğu için (meV mertebesinde) oda sıcaklığında ($kT=26$ meV) deneysel olarak gözlenemez. Çinko oksit 60 meV 'luk yüksek eksiton başlanma enerjisi ile mavi/UV ışık yayıcı ile görünür olur. UV lazerlerde, mavi ışık yayan diyotlarda ve organik LED'lerde hala kullanılmaktadır [14,32].

Ayrıca ZnO, metanol ve izo bütül alkol üretimlerinde katalizör olarak ve desülfürizasyon için de kullanılmaktadır [14].

Son zamanlarda güneş hücrelerinde, sensörlerde ve varistörlerde (Varistör gerilimi olarak bilinen gerilimin altında neredeyse hiç akım çekmez. Gerilim değeri çalışma voltajını geçtiğinde direnci hızlı bir şekilde düşerek akım çekmeye başlar. Genellikle elektronik sistemlerin girişine paralel takılarak aşırı gerilimlerde devreye girmesi ve gerilimin daha da yükselmemesi amaçlanır.) uygulamaları da araştırmacıların ilgisini çekmektedir [33,34].

2.4 CuO Nanopartiküller ve Nanotüpler

1D nano yapıların içinde nano boyuttaki bakır oksitler; özellikle de kükrik oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu₂O) değişik özellikleri nedeniyle çok ilgi çekmektedir [35].

2.4.1 CuO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Özellikleri

Bakır (II) oksit (CuO) atom ağırlığı 79,57 g/mol, yoğunluğu 6,40 g/cm³, ergime sıcaklığı 1026 °C olan bir metal oksittir. CuO'nun kristal yapısı monoklinik kristal sistemindedir. Bir geçiş metal oksidi olan CuO dar bant aralığına (E_g=1.21 eV) sahip P-tipi yarı iletken bir malzemedir. Su içinde çözünmeyen CuO mineral asitlerinde, sıcak formik asitte veya asetik asitte hızlıca çözünürken amonyak çözeltilerinde yavaşça çözülmeaktadır [36].

Bakır oksitler, kristal boyutu nano boyutlara küçüldükçe aynı hacmin bütün halinden çok farklı ve benzersiz özellikler göstermektedir. Yüksek yüzey alanı, aşırı aktif yüzey, yüksek optik, elektrik, elektronik ve katalitik özellikler bu partikülleri cazip hale getirmiştir. Bu özelliklerden hareketle pratik uygulamalarda asıl istenen şey CuO nanopartiküllerinin boyutunun ve morfolojisinin ayarlanarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol altına alınmasıdır [37]. Son zamanlarda CuO, partikül boyutu nano boyutlara düşürüldüğünde (5 nm) beklenmeyen bir manyetik davranış göstermiştir [38].

CuO nano partiküller hastaneden kazanılan enfeksiyonlar da dâhil olmak üzere bakteriyel patojenleri öldürmede etkilidir. Ancak karşılaştırıldığında nano Ag ve Cu miktarından daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılması gerekir [39].

2.4.2 CuO Nanopartiküllerin ve Nanotüplerin Uygulama Alanları

Bakır oksit; seramiklerde pigment olarak, sulu çözeltilerde termal iletkenliği arttırmak için, NO_x ve dizelden çıkan isin azaltılmasında katalizör olarak, silahlarda ve roketlerde itici gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [40].

P-tipi yarı iletken olan CuO, katalizörler, gaz sensörleri ve fotovoltaiik hücreler için önemli işlevsel bir malzemedir. Elektronik ve manyetik özellikleri nedeniyle CuO, yüksek sıcaklık süper iletken malzemelerinin temel bileşenlerinden biridir ve bu nedenle oldukça ilgi çekmektedir [38]. CuO boya maddesi ve elektronik alet üretimi için

geniş bir uygulama alanına sahiptir [41]. Ayıca CuO, hidrokarbonları karbondioksit ve suya çevirebilen verimli bir heterojen katalizördür [42].

METAL OKSİT NANOPARTİKÜLLER VE NANOTÜPLER

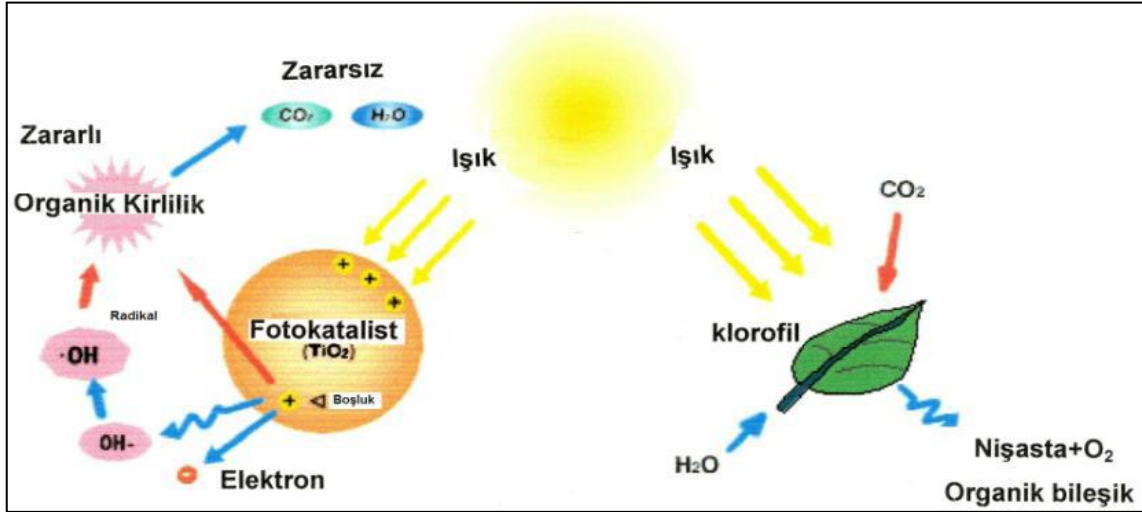
Bugünlerde artan çevre problemlerini çözmek amacıyla yarı iletken fotokatalitik teknoloji dikkat çekmektedir [43]. Yaşadığımız çevrede etkili kullanımı, ışık enerjisi kullanımıyla olmuştur [44]. Otomobillerden yayılan azot oksitler (NO_x , NO ve NO_2) hava kirliliğine neden olur. TiO_2 esaslı veya metal oksit fotokatalistler, NO_x gazlarını kirli havadan uzaklaştırmak için geliştirilmiştir [45]. Yine fotokatalitik teknoloji sayesinde, otoyollarda kullanılan lambalarda oluşan, motorlu araçların neden olduğu lekeler ve karartılar önlenabilir. Aynı teknoloji kullanılarak, otomobil ön camlarının, aynaların ve gözlük camlarının buğulanmadan korunması mümkündür. Ayrıca fotokatalistler koku giderici etkiler de sergilerler [44].

3.1 Fotokatalitik Etkinlik ve TiO_2 'nin Fotokatalitik Özelliği

Fotokatalizör, herhangi bir katının, ışık etkisi ile aktif hale geçerek reaksiyon sağlaması ve tüm reaksiyon süresince tükenmemesidir. İdeal bir fotokatalizör kararlı olmalı, görünür ışık veya UV ışığıyla aktivite gösterebilmeli, düşük tane boyutu, yüksek yüzey alanına sahip olmalı ve toksik olmamalıdır [46].

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi bitkilerdeki klorofil, güneş ışığı ile etkileşerek su ile karbon dioksiti oksijene ve glukoza dönüştürürken TiO_2 de, güneş ışığından absorpladığı UV ışıması veya evlerde kullanılan flüoresan lambasındaki ışıkla etkileşerek herhangi bir organik maddeyi karbon dioksit ve suya dönüştürür [47].

Hidrofilik özellik kazandırılmış yüzey, kirliliklerin fotokatalitik etki ile parçalanarak ortamdan uzaklaştırılmasıyla kendi kendini temizleme özelliği kazandırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Hidrofobik olduğu durumda, kirliliklerin parçalanmasında önemli rolü olan hidroksil grupları suyun yokluğunda oluşmayacaktır [48].



Şekil 3. 1 Fotokatalizör etkisinin şematik gösterimi [47].

Pek çok oksit yarı iletken fotokatalistin yanında TiO_2 ; biyolojik ve kimyasal olarak inert olması, toksik olmaması, uzun vadede fotolitik ve kimyasal korozyona karşı kararlı olması gibi özellikleri nedeniyle önemli bir fotokatalisttir. Titanyum dioksit tozu suları temizlemek için fotokatalist olarak kullanıldığında, yüzey alanına bağlı olarak yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir [21]. Titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesi; kristallilik, kristal faz, faz kararlılığı, kristal boyutu, spesifik yüzey alanı, mezoporozite gibi fiziksel özelliklere bağlıdır [1]. Malzemelerin yüzey alanı morfolojiye bağlı olarak, fotokatalitik reaksiyonda önemli bir rol oynar ve yüzey alanı partiküller küçüldükçe veya tüp formuna geldikçe artar

Aynı zamanda ZnO yapılar da, yarı iletken fotokatalistlerdir ve TiO_2 'den daha geniş bant aralığına (3.37 eV) sahiptir [43].

3.2 Antibakteriyel Etki

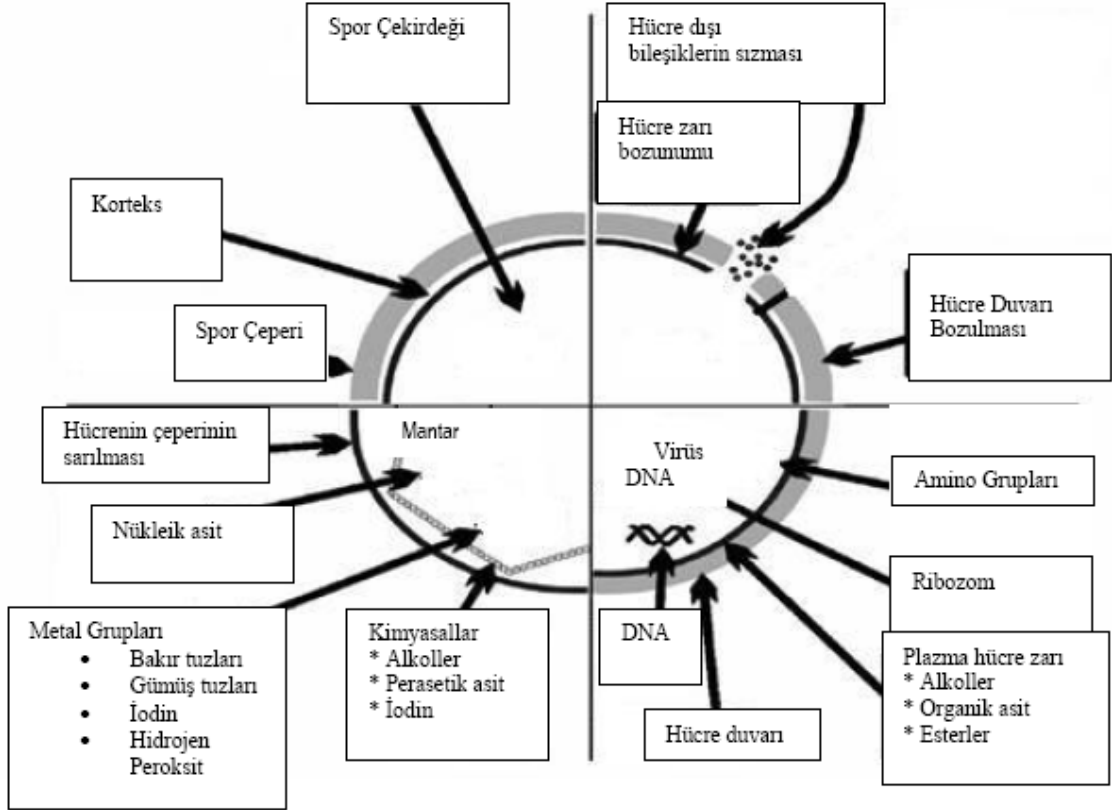
Mikro organizma; gözle görülemeyecek kadar küçük mikro yapıdaki canlılara verilen genel isimdir. Bu canlılara halk arasında "mikrop" adı da verilmektedir; ancak halk arasında mikrop tanımı; zarar veren, hastalık yapıcı anlamında da kullanılır. Bilimsel

olarak ise bu doğru değildir. Yeryüzünde bulunan mikro organizmaların % 99' u sağlık açısından zararsız ve çevreye faydası bulunan canlılardır. Sadece % 1' lik kısmı patojenik, hastalık yapıcı mikroorganizmalardır. Mikrobiyoloji biliminde bakteri denince ilk akla gelen yapı hücre içerisinde zarlı bir yapı bulunmamasıdır. Bu yapılarda hücre çekirdeği de diğer mikro organeller gibi hücre zarı içerisinde yayılmış bir halde bulunur [50]. Bakterilerin boyu 0,5-10 μm , çapı 0,2-1 μm arasında değişir. Hücre çeperleri diaminopimelik asit adı verilen bir aminoasit türevidir (sadece bakteriler ve mavi-yeşil alglerde bulunur) ve bir glikoz türevidir olan muramikasit'ten oluşur. Bazılarında hücre çeperinin yanı sıra dış kısımda polisakkaritten oluşan bir kapsül bulunur. Mitokondri, nükleus zarı, endoplazmik retikulum ve golgi yoktur. Hücre stoplazmasında dağınık olarak bulunan DNA molekülü bakteriden 500 kat daha uzundur [51].

Bu tez çalışmasında antibakteriyel testler için de kullanılmış olan *Staphylococcus aureus* adlı bakteri, insanlarda pek çok enfeksiyona neden olmaktadır. Ortam şartlarına dayanıklı olduklarından doğada çok yaygındırlar. İnsanlarda enfeksiyon yapan patojen stafilokokların kaynağı yine insanlardır. Doğal olarak en fazla burun ve boğaz boşluğunda, insan ve hayvan dışkılarında, ciltte apseli yaralarda ve sivilcelerde yoğun olarak bulunurlar. Gıdalarda ve gıda işletmelerinde, elle gıda hazırlayanlarda, hastane personeli ve hastane ortamlarında da yaygın olarak bulunurlar. Nazal stafilokoklar, taşıyıcılarla çevreye yayılarak tehlike oluşturmaktadırlar. Taşıyıcı olan ve özellikle gıda sektöründe bizzat elleriyle gıda hazırlayanlar stafilokok besin zehirlenmelerinin önemli kaynağıdırlar. Günümüzde *S. aureus*'un birçok antibiyotiğe direnç gösteren izolatlarının ortaya çıkması çoğu hastane için önemli bir sorun haline gelmiştir. Hem coğrafik bölgeler arasında hem de aynı bölgede değişkenlik gösteren metisilin dirençli *S. aureus* (MRSA) prevalansının belirlenmesinde izolatların çeşitli antibiyotiklere ve özellikle metisiline dirençliliğinin araştırılması ve yok edilmesi önem arz etmektedir. Çünkü MRSA izolatları ciddi ve tedavisi güç enfeksiyonlar oluşturmaktadırlar [52].

Antimikrobiyal sistemler genellikle mikrop yok edici, kokuyu önleyici ve dezenfektan olarak adlandırılırlar. Çeşitli antimikrobiyal sistemlerin bakteri, virüs, mantar ve bitkisel bakteriler üzerindeki etkileri Şekil 3.2'de görülmektedir. Antimikrobiyal sistemler etkilerini beş mekanizmada gösterirler:

- Metabolik antagonistik etki yaparlar,
- Hücre duvar sentezini bozarlar,
- Hücre zarının geçirgenliğini ve fonksiyonunu bozarlar,
- Protein sentezini bozarlar,
- Nükleik asit sentezini bozarlar [53].



Şekil 3. 2 Antibakteriyel sistemlerin etkileri [53].

Antibakteriyel etkenler bakterilere çeşitli şekillerde etki yapabilirler. Bu yollar hakkındaki bilgiler yetersizdir. Bununla beraber, genelleştirme yapılacak olursa bazı etkenler, yüksek konsantrasyonları halinde, hücre proteinlerinin kolloidal yapılarını bozarak bunları pıhtılaştırırlar. Bazı etkenler, belirli şartlar altında özgül olarak hücre zarını parçalarlar. Hücrelerinin temel enzimlerinin birçoğu sülfidril (-SH) grupları taşırlar ve ancak bu gruplar serbest ve redüklenmiş halde bulunursa iş görebilirler. Bunun içindir ki, sülfidril gruplarını oksitleyen veya bunlarla birleşen etkenler, kuvvetli antibakteriyel etki yaparlar. Son olarak, bazı etkenler ise, zıt kimyasal etkileriyle bir veya birkaç özgül enzimatik reaksiyonu bozmak suretiyle etkili olabilirler [54].

Çizelge 3. 1 Çeşitli mikroorganizmaları öldürmek için gerekli minimum Ag, ZnO, Cu₂O, CuO ve Cu konsantrasyonları [39].

Mikroorganizma	Gerekli Minimum Bakteri Öldürücü Konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)				
	Ag	ZnO	Cu₂O	CuO	Cu
EMRSA-16	100	5000	2500	1000	250
EMRSA-15	100	5000	2500	250	250
MRSA 252	100	>5000	2500	1000	1000
Staphylococcus aureus (Golden)	100	2500	2500	2500	1000
S. aureus (Oxford)	100	5000	2500	100	250
Staphylococcus epidermidis SE-51	100	2500	2500	2500	500
S. epidermidis SE-4	100	2500	2500	2500	1000
Escherichia coli NCTC 9001	100	>5000	500	250	250
Proteus spp.	100	>5000	5000	5000	2500
Pseudomonas aeruginosa PAOI	100	>5000	2500	5000	2500

Çizelgede çeşitli mikroorganizmaları öldürmek için gerekli minimum Ag, ZnO, Cu₂O, CuO ve Cu konsantrasyonları verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi genel olarak çoğu bakteriyi öldürmek için en az miktar gerektiren metal oksit CuO'dur [39].

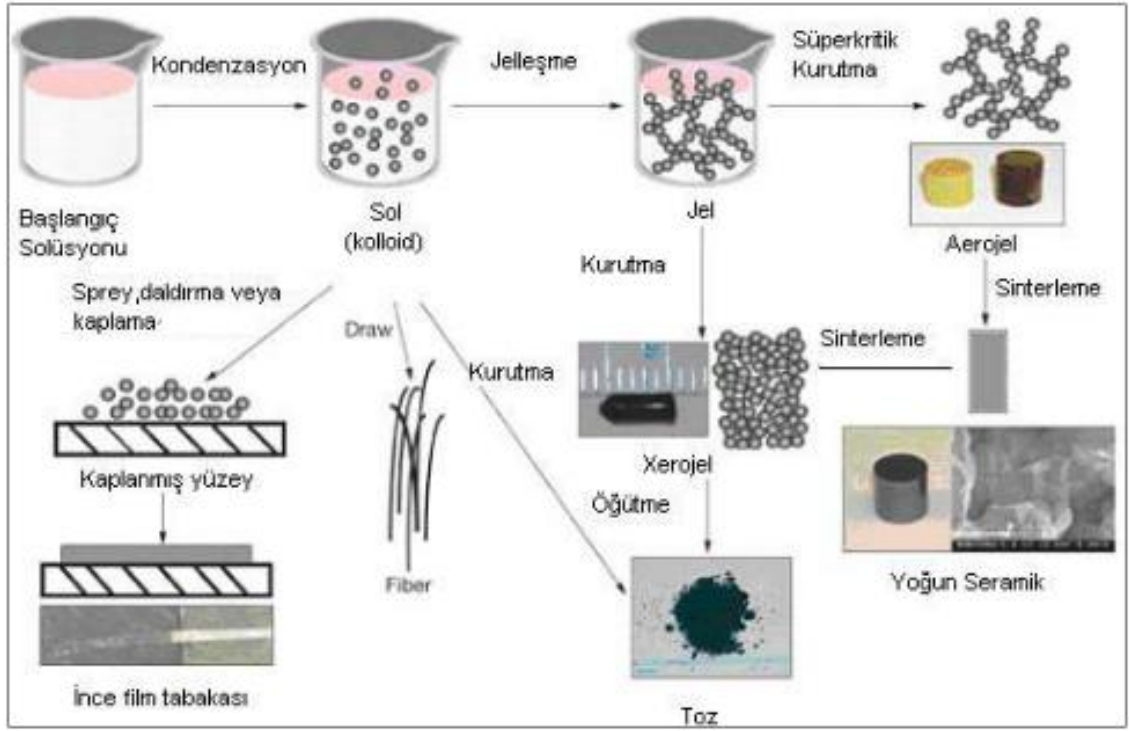
SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.1 Sol Jel Sentez Yöntemi

Sol jel cam, jel ve seramik tozları elde etmede kullanılan bir kimyasal sentezleme yöntemidir. Sol jel tekniği koloidal çözeltilerin jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesi olarak da tanımlanabilir. Sol jel kimyasının esası inorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır ve oda sıcaklığında gerçekleştirilir [55]. Bunun için metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilir. Solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon oluşmakta ve gitgide büyüyen bir ağ sisteminin içerisindeki bütün, birleşerek komple bir yapı (jel) meydana getirmektedir. Burada kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir [1]. Jel ise, koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Sol, sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.

Sol jel prosesinde hidroliz ve kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonları olmak üzere iki ana aşama vardır. Reaksiyon hızları; asit ve baz katalizör tipleri, solvent tipi, su miktarı ve reaksiyon sıcaklığı gibi çeşitli deney parametreleri kontrol edilerek izlenebilir. Yapılan çalışmalar su ve katalizörün iki önemli etken olduğunu göstermiştir. Bu iki faktör yalnızca reaksiyon oranını değil aynı zamanda final ürün özelliklerini de

kontrol etmektedir. Geleneksel sol jel metotları şimdiye kadar tek tip katalizör (HCl veya NH_4OH) ile çalışılmıştır. Yine de bu katalizörler avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Örneğin HCl içeren asit katalizörler daha küçük partikül boyutu oluşumunu, daha geniş yüzey alanı ve daha düşük agregasyonu sağlar [1]. Şekil 4.1’de sol jel sentez yönteminin mekanizması ve farklı uygulama alanları için örnekler mevcuttur [56].



Şekil 4. 1 Sol jel yönteminin şematik gösterimi [56].

Sol jel yönteminin üstünlükleri göz önüne alınırsa;

- 1) Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde seramik ve camlar yapılır.
- 2) Klasik eritmeyle üretimi zor olan, erime sıcaklıkları yüksek ve soğuma sırasında kristallenme eğilimi gösteren maddelerden düşük sıcaklıklarda cam elde edilir.
- 3) Ürünler yüksek saflıkta elde edilir. Ortamdan gelen safsızlıklar ve reaksiyon kabıyla etkileşim oldukça düşüktür. Bu özellik nedeniyle optik ürünlerde önemli avantajlar sağlanır.

- 4) İşlem sırasındaki karıştırma, moleküler düzeyde olduğu için üretilen seramik, cam ve tozlar homojen bir yapıya sahiptir. Bu durum yine optik özellikleri olumlu etkiler.
- 5) Polimerizasyon sırasında jel içinde değişik zincir uzunluğunda polimer moleküllerinin bulunması ve işlem sırasında bunların kısmen faz ayrımına uğramaları nedeniyle yapıda bileşim farklılığı göstermeden yapısal değişiklikler gösteren bölgeler oluşur.
- 6) İşlem için gerekli ısı işlem sıcaklıkları genellikle 1000 °C'nin çok altında hatta oda sıcaklığında olduğu için enerjide önemli ölçüde tasarruf sağlanır.
- 7) Eritme işleminde buharlaşmadan kaynaklanan kayıplar bu yöntemde en azdır hatta yoktur.
- 8) Jel yapısındaki porların büyüklük ve dağılımı; kurutma işleminin kontrollü bir şekilde yapılmasıyla, asit veya baz katalizör kullanılmasıyla veya ısı işlem sıcaklığı gibi işlem parametreler ile istenilen şekilde ayarlanabilir.
- 9) Camların ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olmayan plastik gibi maddelerin yüzeyleri sol jel ile üretilen ürünlerle kaplanarak bu maddelerin çizilme, sürtünme, aşınma, antibakteriyel v.b. fiziksel, optiksel ve kimyasal özellikleri geliştirilir.
- 10) Nano boyutta toz kolaylıkla elde edilir.

Sol jel yönteminin dezavantajları ise;

- 1) Hammadde fiyatları yüksek olduğu için üretilen tozların maliyeti yüksektir bu nedenle uygulamaları sınırlı kalabilmektedir.
- 2) İşlem süresinin uzunluğu üretim miktarını kısıtlayıcı bir faktördür. Yürüyen hat üzerinde kaplama yapılamamaktadır.
- 3) Kullanılan organik hammaddelerin sağlığa zararlı olmaları durumunda özel koruyucu alınması gerektiği için maliyet artar.
- 4) Jel içinde kalan porlar, hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramiklerde hataya neden olur.

Sol jel yöntemi, son katının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tüm proses boyunca ayarlanabilir olması nedeniyle çok önemlidir. Buna ek olarak büyük miktarlarda ve yüksek saflıkta ürün elde edilebilen basit ve kolay bir prosestir.

4.2 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez yöntemi tanım olarak, herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyonun çözücü ortamında 1 atm basınçtan daha yüksek basınçta ve kısmen daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi işlemidir. Olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için genellikle 100 °C üzerindeki sıcaklık ve 1 atmosfer üzeri yüksek basınçta, sulu ortamdaki heterojen reaksiyonları kapsar. Uygulanmadığında reaktiflerin çözeltiye kompleks olarak geçmesinin mümkün olmadığı hidrotermal şartlarda reaktiflere ya su ya da çok iyi çözünebilir bir mineralleştirici ilave edilir. Bu şekilde kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine materyalin geçişine yardım eden sıcaklık eğilimidir. Bu yöntem sol jel yönteminin değişik bir uygulaması veya modifiye edilmiş hali olarak kabul edilebilir. Çünkü yöntemin esasını da sol jel reaksiyonları oluşturmaktadır [57].

Tek kristalli bileşikler sentezlemek için hidrotermal sentez mükemmel bir metottur. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar, aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur, son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmektedir ve oldukça küçük tanecik dağılımına sahip oldukları için de istenen amaca uygun ince filmler için gereken özelliğe sahiptir.

Her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de, çözünmeden de diğer şartların kontrolü ile (sıcaklık, pH) istenilen özellikler elde edilebilmektedir. Ayrıca mekanik öğütme ve kalsinasyon gibi işlemlere ihtiyaç duyulmadığı için hidrotermal yöntemler son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir [58].

Hidrotermal teknoloji diğer nano kristal üretim tekniklerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Bu avantajları şu şekilde sıralayabiliriz; düşük maliyet, daha az enerji tüketimi, kolay, çevreci bir yöntemdir. Bu teknikte sıcaklık, basınç, pH gibi parametreler

değiştirilerek istenilen boyutta ve morfolojide nano kristaller üretmek mümkündür [57].

Bu yöntemin bazı genel avantajları olarak; düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olduğu için enerji tasarrufu sağlanması, elde edilen ürünün tamamen saf olması, deney düzeneğini kolay olması, yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezinin mümkün olması, homojen çöktürme yapılabilmesi, edilen taneciklerin nano boyutta olması söylenebilir.

Hidrotermal yöntemin sol jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Nano boyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmektedir ve bu herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir. Bu da, çözücülerin tekrar sentez aşamasında kullanılabileceğini düşündürülebilir. Pahalı otoklav sisteminin getirdiği dezavantajı da ortadan kaldıracabilecek en büyük avantajı, sentezlenen nano boyuta sahip taneciklerin "amfifilik" özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında 100-250 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nano tanecikler, amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözgen sistemlerinde kolayca şeffaf sollar oluşturabilmektedir. Bu da, son yıllarda üzerinde en fazla çalışılan konulardan biri olan fotokatalitik şeffaf ince filmlerin hazırlanmasına imkân sağlamaktadır [46].

TiO₂ nanotüp yapısı hidrotermal yöntem ile kapalı kaptaki elde edildiğinde çok iyi kristalin oluşumu ve saf faz yapısını bir adımda gerçekleştirir. Nano boyutta tüplerin üretilmesinde kullanılan substrat yardımıyla sentez, Elektrokimyasal anodik oksidasyon ve hidrotermal sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları ile oluşan tüp özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Nanotüp sentez yöntemlerinin karşılaştırması [13].

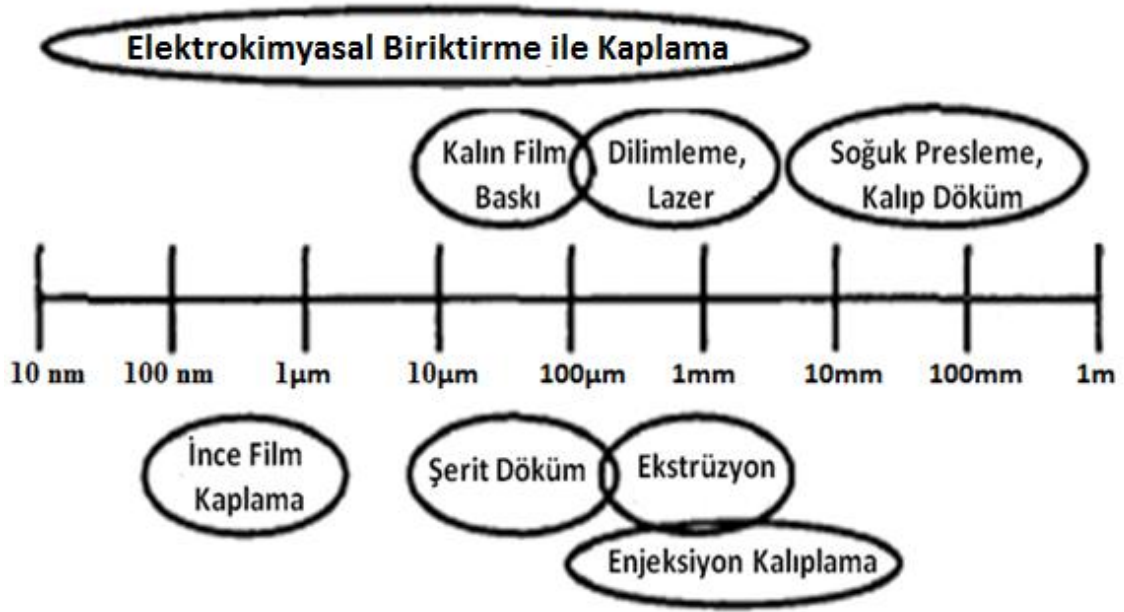
Sentez Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları	Oluşan Tüp Özelliği
Substrat yardımıyla sentez	(1) Kullanılan substrat sayesinde nanotüp yapısı kısmen kontrol edilebilir	(1) Karmaşık bir sentez yöntemidir. (2) Üretim sırasında tüp morfolojisi zarar görebilir.	Yönlenmiş (toz halde)
Elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemi	(1) Pratik uygulamalar için daha uygulanabilir bir yöntemdir. (2) Yüksek en boy oranı ile yönlendirilmiştir (3) Geniş ve kapsamlı uygulamalar için uygundur.	(1) HF kullanımı nedeniyle hızlı formasyon kinetiklerine maruz kalmaktadır. (2) Üretim miktarı sınırlıdır. (3) Üretim ekipmanı fiyatları yüksektir.	Yönlenmiş (ince film)
Hidrotermal Yöntem	(1) Nanotüp morfolojisini elde etmek kolaydır. (2) Nanotüplerin özelliklerinin geliştirilmesi için pek çok modifikasyon kullanılabilir. (3) Geniş ve kapsamlı uygulamalar için uygundur.	(1) Uzun reaksiyon süreleri gerekir. (2) Yüksek konsantrasyonlu NaOH kullanılmalıdır. (3) Üniform boyut elde etmek zordur.	Gelişigüzel Yönlenmiş (toz halde)

Farklı kimyasallar veya farklı hidrotermal işlem sıcaklıklarında oluşan TiO_2 nano yapılar değişim göstermelerine örnek olarak; amorf TiO_2 , 5-15 M NaOH çözeltide 100-160 °C arasında tüp şeklinde olmayan 5-30 nm kalınlığında iğnesel nano fiberler oluşturmaktadır. Sıcaklık 180-220 °C arasında olduğunda başlangıç malzemesi ne olursa olsun (kristalin veya amorf) %100 verimle 30-500 nm genişliğinde nano şeritler oluşmaktadır. TiO_2 tozları NaOH çözeltisi yerine KOH çözeltisi ile 130-240 °C sıcaklık aralığında reaksiyona sokulduğunda 5-10 nm çapında nanotel oluşmaktadır. KOH çözeltisinin konsantrasyonu ürünlerin yapısını etkilememektedir. Titanyum dioksit nanotüpler ise 100-180 °C sıcaklıklar arasında elde edilmektedir ve 100-150 °C arası sıcaklıklar dönüşüm için en uygun sıcaklıklardır [59].

ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KAPLAMA

5.1 Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi

Nano boyutta partikülleri sıvı ortam içerisine dağıtarak, elektrik alanı altında partiküllerin yüzeyindeki yük ve/veya dipoller etkileştirilerek yeni yapıların üretiminde kullanılabilmektedir. Elektrokimyasal biriktirme (EPD), yüklü partiküllerin elektrik alanı etkisinde hareketidir. Elektrokinetik kaplamada partiküllerin toplandığı noktaya kadar partikül göçü ve zıt yüklü elektrotta çökerek oluşumu sağlanmaktadır. Bu yöntem ile ince/kalın dielektrik tabakaların oluşturulmasında kullanılmaktadır. EKB kaplamanın avantajı kaplamaların, nanometre boyutundaki partiküllerin tek tabakalı kaplamalarından santimetre kalınlığında seramik bünyelere kadar elde edilebilmesidir. Bu teknik ile elektroseramik ve kompozit malzemelerin üretiminde farklı başlangıç tozları ile ulaşılamayan boyut ve özelliklerde ürünler elde edilmektedir. Şekil 5.1’de çeşitli yöntemlerle kaplama yapılabilen film kalınlıkları gösterilmiştir.



Şekil 5. 1 Çeşitli yöntemlerle elde edilebilen kaplama kalınlıkları [60].

Kalın filmlerin metal oksit gaz sensörlerinin kalınlığı 10 μ m ve 300 μ m aralığında ve hatta daha kalın olurken ince film metal oksit gaz sensörleri 5 nm-1000 nm arasında kalınlığa sahiptir. Kalın film ile ince film arasındaki sınıflandırma görecelidir ve daha çok tercih edilen kaplama tekniklerine göre sınıflandırılır: ince filmler için fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), buharlaştırma, spreyleme, elektrokinetik biriktirme (EPD) ve kalın filmler için ipek baskı, boyamadır. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi birçok kaplama tekniği ile sınırlı kalınlıkta filmler üretilebilirken, EPD prosesi ile 10 nanometreden milimetreye kadar farklı kalınlıklarda kolaylıkla kaplama yapılabilmektedir. Ticari olarak elde edilebilen mikron altı tozları ile elde edilebilecek en küçük aygıtlar kalın film metotları ile üretilebilen 5-10 μ m boyut aralığında olanlardır. Kalın film teknikleri mikron altı boyutunda aygıtların üretimini mümkün kılarken kaplama süresi uzun olabilir ve 1 μ m ve daha kalın kompleks oksit filmlerin şekillendirilmesinde stokiyometriyi kontrol etmek zor olabilmektedir. İnce filmlerden kalın filmlere kadar üretim yapılabilen ve aynı zamanda toz sürecinde stokiyometri kontrolünü sağlayan bir yöntem olduğundan EPD çok avantajlıdır. Şekilden de görüldüğü gibi farklı kaplama tekniklerinin özelliklerinin birleştiği bir tekniktir.

5.2 Süspansiyonun Geliştirilmesi

EPD için gerekli olan süspansiyonun temel özellikleri metastabilite, yüksek yüzey yükü (zeta potansiyeli) ve elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmemesidir. Sulu ortamda 2 volttan daha yüksek potansiyelde elektrolizden dolayı gaz kabarcıklarının oluşması nedeniyle tercih edilmez, genel olarak sulu olmayan tipik olarak alkol ve keton gibi ortamlar kullanılır. Partikül yükleme mekanizmaları:

1) Partiküldeki iyonların çözünmesi; bu mekanizma yüzeyden tercihli olarak hem katyonların hem de anyonların çözünmesidir.

2) Yüzeydeki OH grupları ile asit/baz reaksiyonları; metal oksit yüzeyleri çok az miktarda su ile bile açıkta bulunan metal iyonu ile OH bağı ve oksijen atomu ile H bağı oluşturacak şekilde hidroksit yüzey tabakası meydana getirir. Bu yüzey hidroksit gruplarının eğilimi hem proton alma hem de proton vermedir. Bu şekilde yüzeye asidik veya bazik karakter verir. Eğer bazik bir yüzey daha asidik bir çözelti ile temas ederse, yüzey kendiliğinden pozitif yüklü hale gelecektir. Bunun gibi asidik partikül de bazik çözelti içerisinde negatif yüklü hale gelecektir. Hem proton alan hem veren nötr çözeltiler için, alkoller gibi, proton aktivitesi güçlü asitlerin ve baların ilavesi ile sulu süspansiyonlardaki gibi yönlendirilebilir.

3) İyonların seçici adsorbiyonu; yukarıda anlatılanlar solüsyondan iyon komplekslerinin oksit yüzeylerine adsorblanması eğilimi nedeniyle karmaşıktır. Örneğin etanol içinde çok az miktarda su ile TiO_2 için, baz aminoetanol ilavesi ile partiküllerde pozitif yük sağlanabilir.

4) Yüzey aktif madde kullanımı; oksit partikül yüzeyinde yük yaratmak için uygundur. Çözücü içinde çözülebilen, proton alabilen ya da verebilen küçük asidik ve bazik grup ve çözücü içinde çözülebilen uzun hidrokarbon zincir grubuna sahip olacaktır. Bazik yüzeyi olan partiküller asidik son grubu olan yüzey aktif maddeler ile kullanılabilir. Yüzey aktif maddenin molekülleri partikül yüzeyine adsorbe olacak ve çözücü içinde tekrar çözüldüklerinde partiküle proton bırakarak partikülü pozitif yüklü hale getirme eğiliminde olacaktır.

Organik sıvılarda veya su içerisinde seramik veya cam partiküllerin kullanıldığı şartlarda son mekanizma gerçekleşmez ancak ilk iki mekanizma değişmeden meydana gelir.

Partiküldeki net yükün işareti sadece iyonların negatif ya da pozitif olmasına bağlı olmayacak aynı zamanda sıvı fazdan katı partiküle iyonların seçici adsorbsiyon ya da katı fazdan sıvıya iyonların ayrışması, mekanizmalarından hangisinin baskın olduğu da etki edecektir. Bunlarla birlikte pozitif yüklü partikül negatif yüklü gibi davranabilir, örneğin eğer partikül çevresinde çekilmiş aşırı miktarda negatif iyon varsa pozitif elektrot tarafından çekilebilir. Bu nedenle bilinmeyen bir sistemde anodik, katodik veya kaplama yapılamaz olduğunu önceden bilmek çok zordur. Su içinde katı partiküllerin çoğu negatif yüklüdür ancak organik sıvılarda yüklenme hem pozitif hem de negatif olabilir.

Bu dört mekanizmadan hiçbirisi tam olarak bir kurala bağlanamamıştır ve hepsi hem tek başına hem de kombinasyon halinde, kullanılan kaplama sisteminin spesifik detaylarına bağlı olarak aktif olabilmektedir.

Akışkan içindeki yüklü partiküller ve zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim nedeni ile partikül çevresinde küçük, daha yüksek ozmotik basınçlı bölge (difüz tabaka) oluşur. İki partikül birbirine yaklaştığında onların yüksek basınç bölgeleri, partikülleri ayrı tutmak için tampon gibi davranacaktır. Bu bölgedeki basınç partikülün yüzeyi ve çevreleyen akışkan arasındaki yük farkı olarak tanımlanır ve bu bölgenin kalınlığı akışkanın dielektrik sabiti ile ayrılan iyonların konsantrasyonu ile ve valans ile tanımlanır.

Bir çözücü içinde partikül yüzeyinde bir defa yük oluştuğunda süspansiyonun kararlılığı için en kritik değişken iyonik konsantrasyondur. Eğer iyonik konsantrasyon çok yüksek ise partikül etrafındaki yüksek basınç bölgesi çok ince olacaktır ve partiküller kısa aralıklı Van der Waals kuvvetlerinin etkisinde yaklaşabilirler. Aynı biçimde, eğer iyonik konsantrasyon çok düşük ise, yüksek basınç bölgesi çok difüz ve partikülleri ayrı tutmada daha az etkili olur. Partiküllerin EPD için yüklenmesi gerektiğinden elektrostatik stabilizasyon neredeyse tüm rapor edilmiş EPD sistemlerinde yüzey yüklemesi için kullanılmıştır. Ancak, bu metodun bazı limitleri vardır. Düşük dielektrik sabitli akışkanlarda (5'ten küçük) elektrostatik stabilizasyon için yeterli iyonik konsantrasyon geliştirmek zordur. Aynı zamanda stabilize edilebilecek partiküller içinde en düşük boyut limiti vardır. Bu limit henüz bulunamamıştır, ancak 100 nm partikül çapı partikül büyüklüğünde olduğu düşünülmektedir. Daha küçük partiküller için

sterik/elektrostatik stabilizasyon güven vermektedir, ancak bu konu üzerinde çalışmalar devam etmekte ve elektroseramik uygulamalarında bu sistemlerin kullanımı araştırılmaktadır [60].

Elektrokinetik kaplama süreci için hazırlanacak olan süspansiyonun stabilitesi önemlidir. Toz malzeme kararlılığına etki eden faktörlerden biri ise morfolojidir.

EPD yöntemi ile bilindiği gibi istenilen kalınlıkta istenilen iletken yüzeye kaplama yapılabilir. EPD yöntemi ile kaplama yapabilmek için süspansiyonun stabil olması, süspansiyondaki partiküllerin elektrik alanı altında hareket edebilmesi ve kuruma sonrası çatlak oluşmaması beklenen özellikler arasındadır. Yapılan kaplamaların bazılarında mikro çatlaklar görülebilmektedir. Mikro çatlakların önlenmesinde bağlayıcı ilavesi uygun bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Polivinil butiral (PVB) reçineler seramik şerit döküm malzemeleri sürecinde uzaklaştırılabilen bağlayıcı seçeneği olarak bilinmektedir. Reçine seramik şerite mükemmel yaş mukavemet ve esneklik kazandırmaktadır. Genelde kullanılan çözücülerle ve plastikleştiricilerle uyumludur ve sinterleme esnasında temiz bir şekilde sistemden uzaklaştırılabilir [61].

5.3 Kaplama Süreci

1 μm veya daha küçük olan kolloidal partiküller Brownian hareketinden dolayı uzun süre süspansiyon içinde asılı kalma eğilimindedirler. 1 μm 'den büyük partiküllerin süspansiyon içinde asılı kalmaları için sürekli hidrodinamik yaşlandırma ve/veya yüzey yükleyici ilaveler gereklidir. Süspansiyonun önemli bir özelliği de kararlılıktır. Süspansiyon kararlılığı çökme oranı ve aşağı gitme eğilimi veya flokülasyona engel olunmasıyla karakterize edilir. Elektrik alanının fonksiyonu partikülleri elektrotla doğru yönlendirmektir ve kaplanmış yüzey üzerine yerçekimi kuvveti gibi aynı doğrultuda basınç uygulamaktır. Eğer süspansiyon çok kararlı ise partiküller arasındaki itici güç elektrik alanı tarafından yenilemeyecektir ve kaplama oluşmayacaktır. Elektrokinetik biriktirme ile kaplama için bazı modellere göre elektrot çevresinde süspansiyon kararsız olabilir. Bölgesel kararsızlıklar partiküllerin deşarjı ya da elektrolizi nedeniyle iyonların oluşmasından kaynaklanabilir. Bu iyonlar daha sonra elektrot yüzeyine yakın flokülasyona sebebiyet verir. EPD kaplamada dikkat edilmesi gereken bir noktada

kısmen su içinde bulunan iletkenliği etkileyen safsızlıklardır. Bazen öğütülmüş süspansiyonun iletkenliği ile saf sıvının iletkenliği ayrılan ya da adsorbe olan iyonlardan kaynaklanan farklı yüklenme tipleri nedeniyle çok farklı olabilmektedir. Powers yaptığı çalışmalarda dielektrik sabiti 12 ile 25 arasında olan sıvılarda kaplama elde edebilmiştir. Çok düşük dielektrik sabitinin olduğu durumlarda kaplama yetersiz ayırma gücü sebebiyle yapılamamakta iken yüksek dielektrik sabitine sahip sıvılarda ise sıvıdaki yüksek iyonik konsantrasyon elektriksel çift tabakayı kısalttığı ve elektrokinetik mobilitayı düşürdüğü için kaplama yapılamamaktadır [60].

Kaplamanın oranı teorik olarak Hamaker denklemi kullanılarak belirlenebilir:

$$M = \int_0^t aAC\mu E. dt \quad (5.1)$$

M= t zamanında yapılan kaplamanın kütlesi

C = süspansiyondaki partikül konsantrasyonu (kg/m³)

E = elektrik alanı (V/m)

A = elektrot alanı (m²)

μ = elektrokinetik mobilite (m²/Vs)

a = elektrot yakınında kaplanan partiküllerin oranını temsil eden katsayı

A, C ve E haricen kontrol edilebilen parametreler iken, μ süspansiyon özelliği tarafından belirlenir. Basitleştirilmiş çift tabaka teorisinde kapasitans ile μ arasındaki bağıntı Smoluchowski denklemi ile verilmektedir:

$$\mu = \epsilon\phi/4\pi\eta \quad (5.2)$$

ϵ = sıvının dielektrik sabiti_z

η = sıvının viskozitesi

Φ = elektrokinetik (zeta) potansiyeli

Elektrokinetik mobilite prensibi kullanılarak süspansiyonun partikül yük yoğunluğu tespit edilebilir, ancak partikül boyutu, şekli, dağılımı ve iletkenliği gibi bazı bilgilerin varsayımını gerektirmektedir. Süspansiyonun karakterizasyonu için en yaygın kullanılan parametre zeta potansiyelidir ve ticari olarak temin edilebilen elektrokinetik

hücrelerinde elektrik alanı uygulanarak süspansiyondaki partiküllerin hız ve mobilite ölçümleri ile tespit edilebilir. Smoluchowski denklemi çift tabaka bölgesi partikül yarıçapından küçük olduğunda geçerlidir, örneğin sulu süspansiyonlardaki büyük tanelerde geçerlidir. İyonlaşmayan çözücülerin içerisindeki küçük partiküller için Huckel denklemini kullanmak daha uygun olur:

$$\mu = \epsilon\phi/6\pi\eta \quad (5.3)$$

Bu denklem sadece küresel partiküller için tam olarak geçerlidir.

Araştırmacılar EPD sırasında katı kaplama tabakasının oluşmaya başlamadan önce kaplama elektrotunda yoğun bir çamurun olduğu şeklinde bir etkiye dikkat çekmişlerdir. Bu çamur çökeltme yüzeyinde kalır ve çökeltme voltajı kapatılıncaya kadar büyür, bunun üzerine kayar ve süspansiyonun içinde tekrar dağılır. Hamaker ve Verwey bu davranışı sedimantasyon benzeri mekanizmaya bağlamışlardır ki; bu mekanizmada elektrostatik alan tek partiküllerin teması geçmesi için yetersizdir. Ama çamurun içindeki pek çok partikülün kuvvetinin toplamı çamurun alt tabakasındaki partiküller arasındaki itmeyi yenecek yeterli basıncı yaratmaktadır. Koelmas ve Overbeek bir alternatif teori ortaya atmışlardır. Onlar elektroda yakın bölgede çift tabakada daha yüksek iyonik konsantrasyon ile partiküllerin itici tabakasının inceltildiğinin gösterildiği deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu itici tabakanın inceltilmesi ile ardından partiküllerin teması geçmesi ve kaplama oluşumu kolaylaştırılmaktadır. Bazı çalışmalarda da voltaj uygulanması ile kayda değer çamur tabakası oluşmadan ve kaplamanın aniden oluşumu gözlemlenmiştir. Bu davranış için iki açıklama vardır: i) daha düşük kararlılıktaki bazı süspansiyonlar için elektrottaki voltaj gradyanı partiküller arası itmeyi yenebilir veya ii) partikül yüzeyindeki yükler elektrotta deşarj için yeterli mobilitededir [60].

5.4 Kurutma ve Sinterleme

EPD sürecinin optimizasyonundan sonra, kaplama kurutulmalıdır ve yoğun film eldesi için sinterlenmelidir. Kurutma esnasında artan diferansiyel kapiler kuvvetlerden dolayı oluşabilecek çatlağı önleyebilmek için kurutma aşamasının kontrollü olarak yapılması gereklidir. Bu kuvvetlerin etkisi stabil (aglomeresiz) süspansiyonun sağlanması

azaltılabilir. Bu durum; kapiler kuvvetleri homojenize eden, çatlağın olabilirliğini azaltan por boyut dağılımını daraltmaya yardımcı olur.

EPD partikül filminde sinterleme büzülmesi rijit altlığa da bağlıdır. Bu bağlılık nedeni ile sinterleme süreci esnasında filmde çatlaklar ve porlar gibi kusurlara sebep olabilen kısa süreli gerilme kuvvetleri meydana gelebilir. Bu kusurlar filmin yoğunlaştırılması esnasında sıvı faz veya viskoz sinterleme gibi stres azaltan mekanizmalar varsa azaltılabilir. Bu gibi mekanizmalar partikül tekrar düzenlenmesi ve çözünme-tekrar yoğunlaşmayla, bölgesel anlık stresleri azaltır.

Farklı araştırmacılar EPD filmlerde doğal olmayan sinterleme problemlerinin üstesinden gelebilmek için sinterleme hızını arttırma veya çok katmanlı kaplamayı denemişlerdir. Kakemoto ve arkadaşları BaTiO₃'ü sinterleme kusurları olmadan CO₂ laser ışığı ile film yüzeyi üzerine yoğunlaştırmayı başarmışlardır. Sugiyama ve arkadaşları tekrarlanan kaplama-sinterleme süreci ile filmde kusurların süzülmesinin önlendiğini göstermişlerdir [60].

Nano partiküllerin dağılarak kararlı süspansiyonlar oluşturması ince film kaplamalarında teknolojik öneme sahiptir. Özellikle kolloidal süspansiyonlardan hazırlanan oksit nanopartikül esaslı filmler güneş pillerinde ve gaz sensörleri uygulamalarında faydalı olduğu bulunmuştur [38]. EPD ile kalın/ince filmler üretilmektedir. Bu filmlerin kalitesi partikül yüzey yükü, süspansiyon iyonikliği ve yoğunlaşma aşaması esnasında birlikte sinterlemenin meydana getirdiği problemin üstesinden gelmek için stres azaltıcı metotların dikkatli kontrolünü gerektirmektedir.

NANOTÜP DÖNÜŞÜM MEKANİZMALARI

Nanotüplerin sentez mekanizmaları iki ana grupta toplanabilir: (1) altlık kullanılan sistem ve (2) direkt kimyasal ve fiziksel yol. Kimyasal ve fiziksel yol ile pek çok çeşitte ve boyutta nanotüp sentezlenebilir. Ancak hepsinin detayları ve oluşum mekanizmaları farklıdır, fakat tüm nanotüp ürünler genellikle yaprakların kıvrılması mekanizmasına dayanır [8].

Nanotüpler; yaprakların yuvarlanmasıyla yukarıya kıvrılmış şekilde eksenel büyüme, kalıplarda gözeneklerin kaplanması veya nano tellerin iç kısmının boşaltılması gibi yöntemlerle üretilebilirler [12]. Çeşitli metal oksit nanotüpler hidrotermal yöntemlerle sentezlenmiştir, ancak dönüşüm mekanizmaları henüz kesin olarak açıklanamamıştır. Bununla beraber yapılan çeşitli deney ve analizler ile dönüşüm mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır.

6.1 TiO₂ Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları

Araştırmacılar alkali hidrotermal metot ile sentezlenen titanyum dioksit nanotüpler için farklı oluşum mekanizmaları bildirmektedirler. Bazı araştırmacılar titanyum dioksit nanotüplerin nano-ağaç, yaprak ve tüp yapısı olmak üzere üç aşamada oluştuğunu iddia etmektedir [62].

Oluşacak ürünlerin morfolojisi;

 Başlangıç malzemesinin kristal yapısı

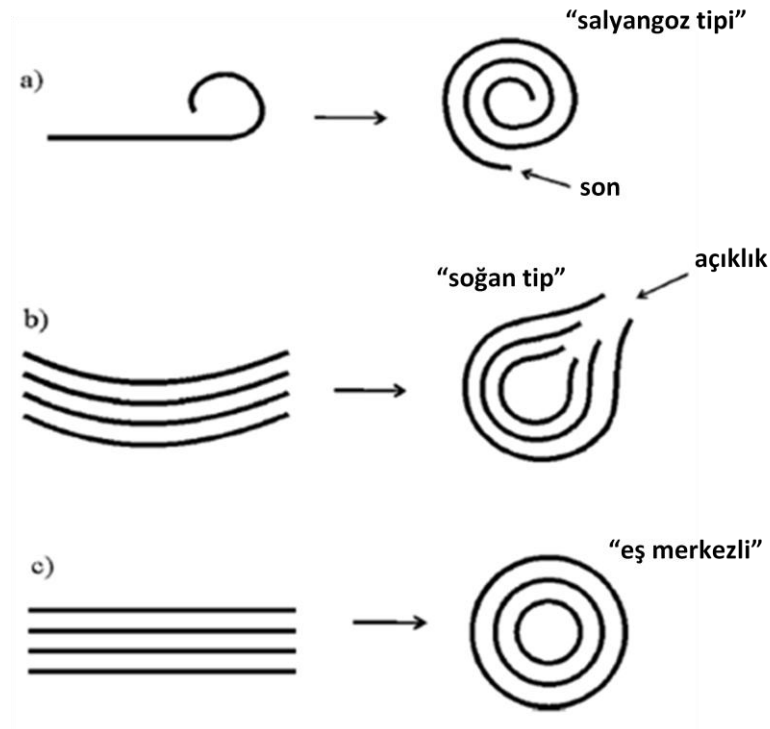
Alkalın çözelti konsantrasyonu

Reaksiyon sıcaklığı

Zaman

parametrelerine bağlıdır.

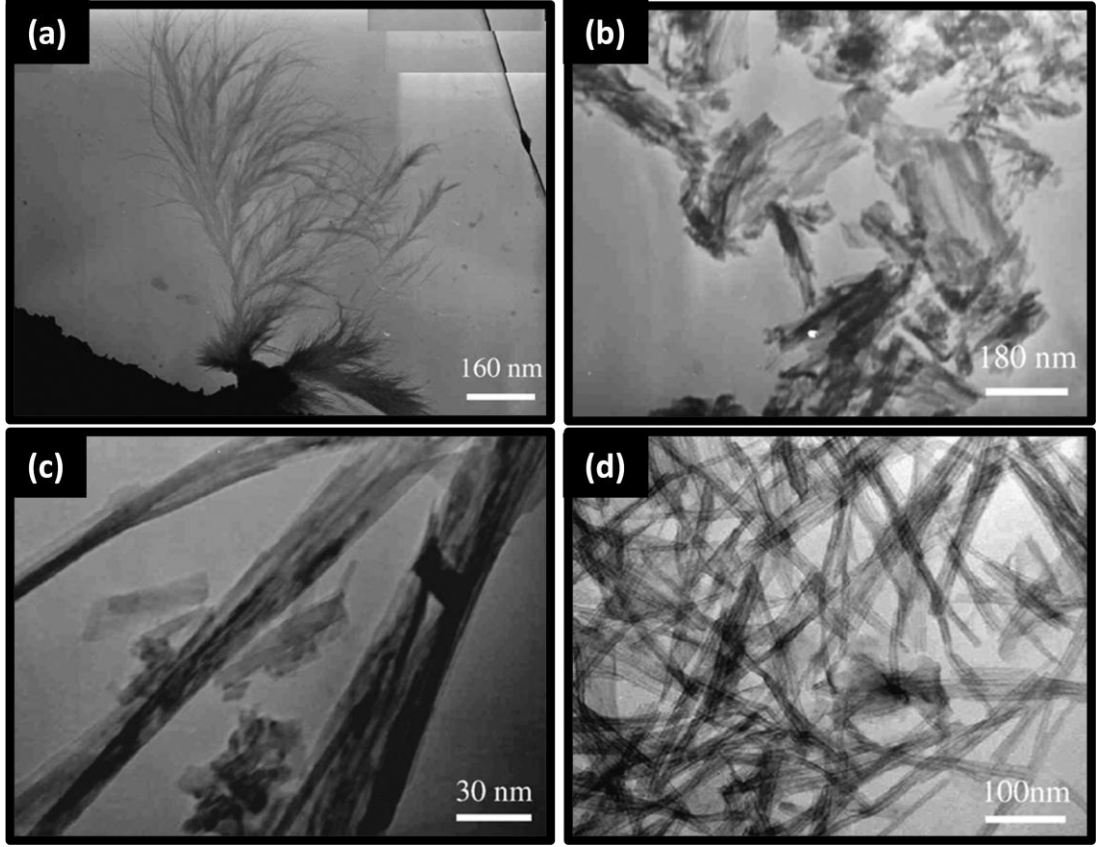
TiO₂ nanotüplerin, alkali koşullar altında tek katlı nano yaprakların kıvrılarak ya da katlanarak nanotüp şeklini alması ile oluştuğu düşünülmektedir ancak oluşumun gerçek sıralaması tam olarak açıklanabilmiş değildir [63]. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan anataz TiO₂ nano partiküllerin konsantre NaOH çözeltisinde çözündüğü ve yeniden kristalleşerek nano yaprakları oluşturduğu düşünülmektedir [64]. Çok katmanlı nanotüp oluşumu için muhtemel mekanizmalar Şekil 6.1’de gösterildiği gibi (a) tek katlı nano yaprağın salyangoza benzer sarmal bir biçimde kıvrılması, (b) Sıralanmış nano yaprakların soğan şeklinde birleşmesi veya (c) çok katmanlı nanotüplerin direkt oluşumudur. Yüksek çözünürlüklü ve detaylandırılmış TEM görüntüleri mekanizmanın bir açıklamasını yapabilir (Şekil 6.10 (d,ı)). Çok katlı nanotüplerin dairesel bir kesiti (a) sürekli ve iki bitişli bir sarmal, (b) bağlantı açıklığı olan yapı ve (c) eş merkezli bir dizilim gibi görüntüler vermektedir [63].



Şekil 6. 1 Muhtemel oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi [63].

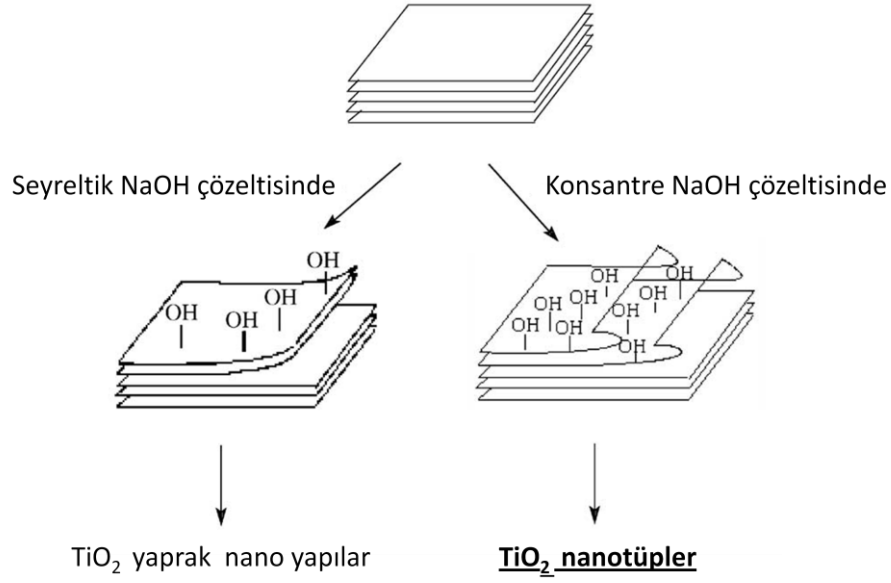
Son mekanizma pek mümkün değildir. Yaprakların kıvrılma mekanizması daha olasıdır. Mekanizma (a) için -nano yaprakların kıvrılması- eksenel olarak iki taraftan bakıldığında duvar tabakalarının sayısındaki eşitsizliğin ve yaklaşık 0.78 nm ara boşluğun (bir anataz kafes parametresinin nerdeyse iki katına yakın), tek katlı yaprağın kıvrılması için destek olduğu düşünülmektedir. Bu özellik birleşmiş nano yaprakların sarmalanması ile de açıklanabilir. Üstelik tek katmanlı nano yaprakların spiral sarmalanmasının, eksenel olarak tek bir tüpe bakıldığında, en fazla bir katman değerinde farklılık gösteren duvar kalınlığını oluşturması beklenmektedir. Genellikle önemli ölçüde farklılık gösteren duvar kalınlıklarına sahip tüpler gözlenir [63].

TiO₂ nanotüp dönüşümünde; öncelikle yaprak şeklinde kristalin TiO₂ nano yapıların otoklavda hidrotermal işlemde sonra oluştuğu ve ardından, tabaka tabaka kristalin yaprakların yıkamadan sonra tüp yapısına girdiği belirtilmektedir. TiO₂ nanotüp mekanizmasını anlayabilmek için 130 °C’de hidrotermal işlem uygulanan çözeltiden 12 saat sonra, 24 saat sonra, 24 saat sonra saf su ile yıkama, 24 saat sonra saf su ve nitrik asit ile yıkama sonucu elde edilen numunelerin TEM görüntüleri (Şekil 6.2) incelenmiştir. Nanotüp oluşumunun asit ile yıkamanın ardından gerçekleştiği görülmektedir [62].



Şekil 6. 2 130 °C’de hidrotermal işlem sonrası elde edilen TiO₂ numunelere ait TEM görüntüleri; 12 saat sonra (a), 24 saat sonra (b), 24 saat sonra saf su ile yıkama (c), 24 saat sonra su ve nitrik asitle yıkama (d) [62].

Yaprakların kıvrılması için itici güç, yüzeyin tercihli olarak sodyum ve hidrojen katkılanmasından oluşan asimetriden kaynaklanabilir [63]. Titanyum dioksit yaprakların kıvrımlılığı yüzeyde bulunan hidroksit iyonlarının [OH⁻] sayısına bağlıdır. Baz konsantrasyonu düşük olduğunda yapraklar tamamen kıvrılamaz, [OH⁻] iyonu artırıldığında ise yapraklar daha fazla kıvrılır [20]. Yaprakların iyon etkisiyle kıvrılma mekanizması şematik olarak Şekil 6.3’de gösterilmektedir.



Şekil 6. 3 TiO₂ nanotüp oluşum mekanizmasında [OH⁻] iyonunun etkisinin şematik gösterimi [20].

TiO₂ nano yaprak ve nanotüplere bağlı olan Na⁺ iyonları, su ve seyreltik asitle yıkamanın ardından yer değiştirebilir veya uzaklaştırılabilir [59], ancak yapılan başka bir çalışmada 24-72 saat arasında hidrotermal işlem sonrası su ve asit ile yıkama yapılmadan da TiO₂ nanotüpler de elde edilmiştir [9]. Araştırmacılar asit ile yıkamanın iyon değişimini gerçekleştirdiğini düşünmektedirler. Titanyum nanotüp dönüşümünü Na ve H iyonlarının belli bir oranda olmasına dayandırmaktadırlar [13].

Nanotüp dönüşümü için reaksiyon sıcaklığı yükseltildiğinde nano yaprakların kalınlığı, reaksiyon zamanının uzatıldığı koşullardan daha fazla artmaktadır [64]. Hidrotermal işlem, 90 °C'de 4 saatten daha fazla uygulandığında TiO₂ nano partiküllerin yanında nano yapraklar oluşmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 90 °C ila 120 °C sıcaklıklar arasında tutulduğunda çok daha ince nano yaprakların yanında TiO₂ nanotüpler oluşmuştur [11].

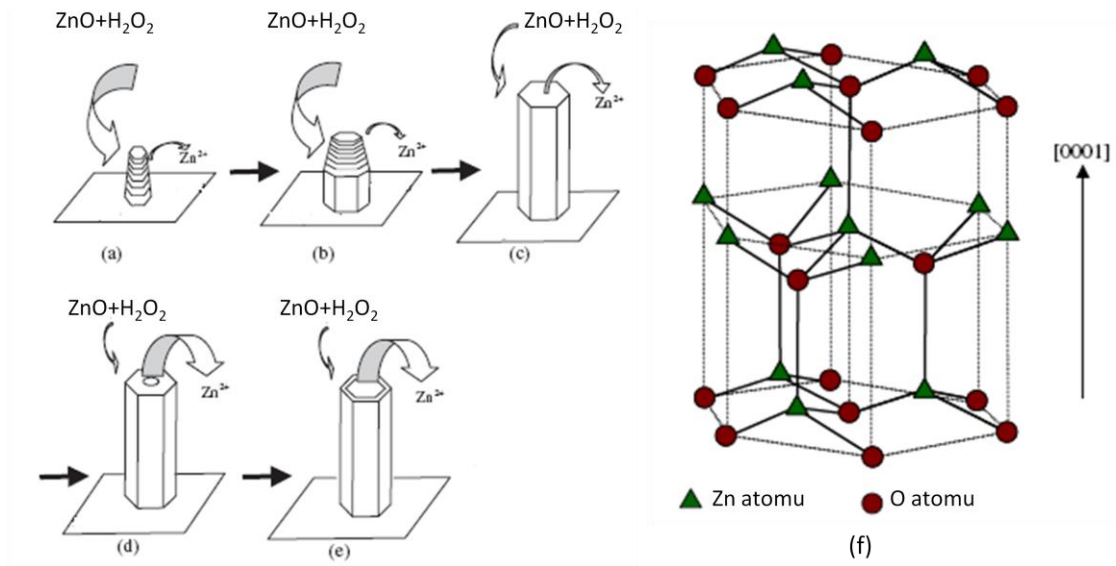
6.2 ZnO Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları

Nano yapıların oluşturulmasında yüzey aktif madde ve altlık kullanımı yöntemleriyle ilgili çok çalışma yapılmıştır, altlık kullanılmayan yöntemler ise çok daha azdır.

ZnO nanotüplerin oluşum prosesi iki aşamaya bölünebilir. İlk aşamada, H₂O₂ solüsyonu ile ZnO parçacıkları arasında kapalı hidrotermal sistem başlangıcında bir denge oluşur. İkinci aşamada H₂O₂ bileşenlerine ayrışır ve gaz halindeki oksijeni serbest bırakır,

reaksiyon sıcaklığı artar ve bu da sulu çözelti içinde aşırı doymunlaşmayı sağlar. Bu süreçte denge koşulları sağlanmadığı için partikül şeklinde yapıların oluşması daha zordur ve bu koşullarda ZnO nanotüpler oluşur. Reaksiyonda H_2O_2 kullanılmadığında sadece küresel tanelerin oluştuğu, miktarı 10 ml olduğunda ise nanotüplerin oluştuğu görülmüştür. 10 ml H_2O_2 çözeltisi ile reaksiyon süresi uzatıldığında ise daha uzun boylarda nanotüplerin elde edildiği görülmüştür. Bu durumda H_2O_2 varlığının ZnO nanotüp oluşumunda kritik bir rol oynadığı ortaya çıkmıştır.

Hidrotermal reaksiyonun başlangıcında H_2O_2 'nin termal dengeyi bozduğu ve ayrışan yüksek konsantrasyondaki O_2 gazının nanotüp dönüşümünün hızlandırılmasında kinetik bir faktör olduğu düşünülmektedir [34]. ZnO çözünme hızı başlangıçtan itibaren çökelmeden daha hızlıdır ve böylece oluşan çubuktaki en üst yüzeyin [0001] tercihli olarak kimyasal çözünmesi nanotüpün oluşumunu (Şekil 6.4) sağlar [65].



Şekil 6. 4 ZnO nanotüp oluşum mekanizması şematik gösterimi (a,b,c,d,e) ve würtzit ZnO kristal yapısı (f) [65].

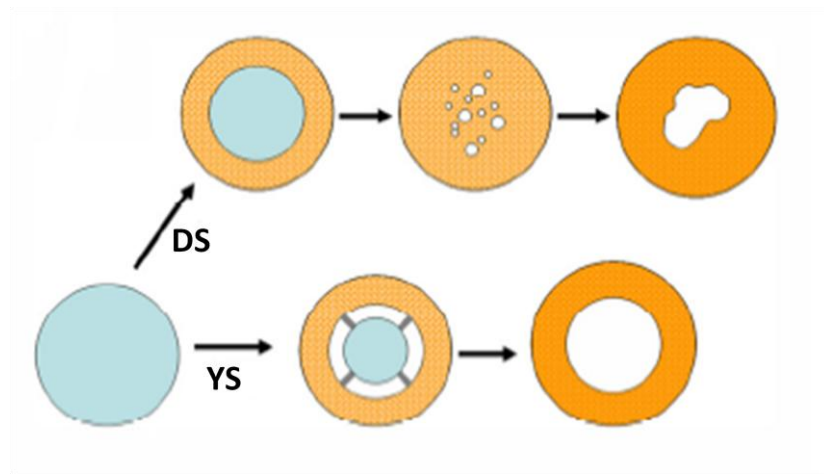
6.3 CuO Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları

Nano-optoelektronik endüstrisinde ilk adım olarak 1D bakır tel-kablo-çubuk yapıları elektrokimyasal reaksiyonlar, buhar biriktirme, altlık kullanılarak, sol jel veya hidrotermal yöntemlerle sentezlenmektedir.

Sentezleme esnasında kullanılan yüksek NaOH konsantrasyonu, bakır nitrattan gelen Cu^{2+} iyonlarının bakır hidroksite dönüşümünü sağlamaktadır. Kullanılan etilen diamin (EDA) ise morfoloji kontrolünü sağlamak için gerekmektedir. Sodyum hidroksit miktarı ile EDA miktarı arasında bir etkileşim söz konusudur. Yüksek NaOH konsantrasyonunda daha az miktarda EDA gerekirken; düşük NaOH konsantrasyonunda daha fazla EDA gerekmektedir ve düzenli nano tellerin sentezlenmesini düşük NaOH konsantrasyonu sağlar. EDA miktarı çok daha fazla kullanılırsa tel ve disk şeklinde morfolojilerin her ikisi de oluşur.

Hidrotermal işlem sonucu Cu nano teller elde edilmiş ve yüzeyde az miktarda oluşan Cu_2O ise dışarı doğru metal difüzyonu için iyi bir başlangıç noktası olmuştur [66]. Nano tel yapıların 300-600 °C sıcaklıklar arasında kalsine edilmesiyle difüzyon sağlanarak CuO nanotüp yapısı elde edilmektedir [67] ve dönüşümde etkili olan Kirkendall tipi difüzyon son zamanlarda çok uygulanan bir metottur [12].

Malzemenin iç kısmından dışa olan difüzyonu, dış çeperin içe difüzyonundan daha hızlıysa Kirkendall boşluğu oluşmuş olur ve sonuç olarak içi boş spinel nanotüp elde edilir. Şekil 6.5’de içi boş partiküllerin sıcaklığa bağlı olarak dönüşümü özetlenmiştir [68].



Şekil 6. 5 Kirkendall etkisi ile üretilmiş olan içi boş nano yapıların yüksek (YS) ve düşük (DS) sıcaklıklarda dönüşüm mekanizması şematik gösterimi [68].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

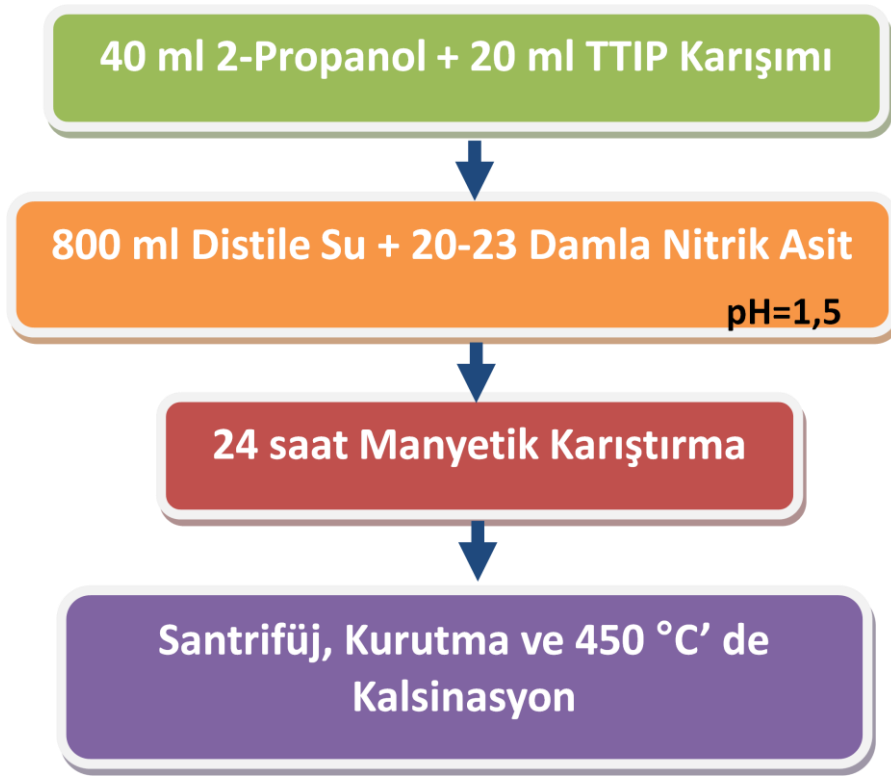
Bu tez kapsamında anti-bakteriyel özellikleri ve uygulama alanları incelenmek üzere titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve bakır (II) oksit (CuO) nanotüpler, hidrotermal yöntem kullanılarak nano boyutta sentezlenmişlerdir.

7.1 Titanyum Dioksit (TiO_2) Nanotüplerin Sentezi

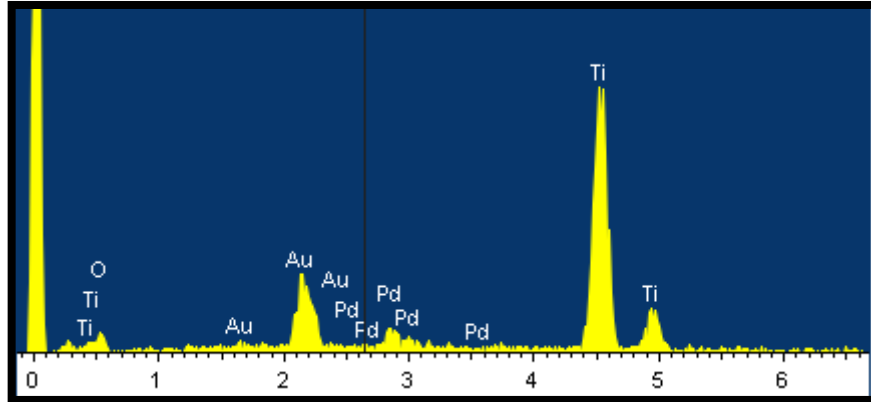
Metalik filtrelerin kaplamasında kullanılması düşünülen TiO_2 nanotüplerin sentezlenmesi için öncelikle nano boyutta saf anataz TiO_2 toz sol jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Ardından elde edilen nano boyutta tozların miktarları ve reaksiyon sıcaklıkları değiştirilmiş ve TiO_2 nanotüpler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir.

7.1.1 TiO_2 Nano Tozların Sol Jel Yöntemi ile Sentezi

TiO_2 nanotüp üretiminde en uygun kristal yapının anataz yapısı olması [13] nedeniyle öncelikle yüksek saflıkta anataz TiO_2 sentezlenmiştir. Bunun için literatür bilgisinden yola çıkılarak [69]; 800 ml saf suya nitrik asit damlatılmış ve yaklaşık olarak 1,5 pH değerine gelmesi sağlanmıştır. Üzerine 40 ml 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) +20 ml TTIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ Titanyum (IV) isopropoksit) karışımı büret yardımıyla yavaş bir şekilde damlatılmıştır. Damlatılma işlemi sona erdikten sonra çözelti 24 saat karıştırılmış, yarı opak bir görünüm almıştır. Çözelti santrifüj edilip kurutulmuş ve 450 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Sol jel yöntemi ile TiO_2 nano toz üretimi akım şeması Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 1 Sol jel yöntemiyle TiO_2 nano toz üretim akım şeması.

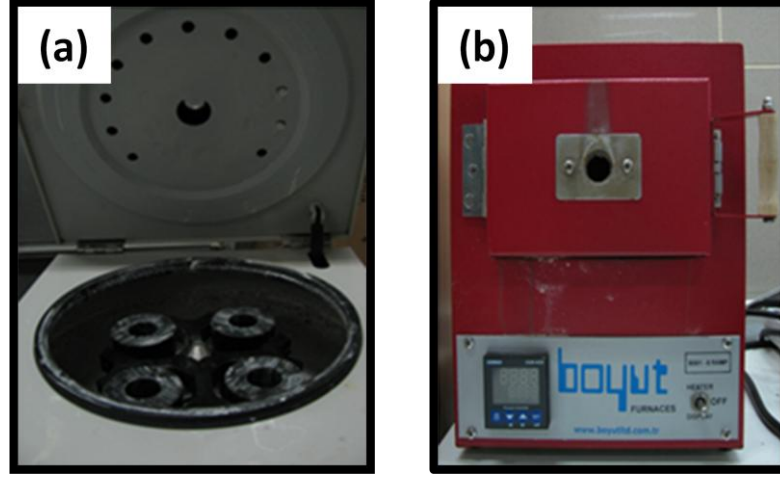


Şekil 7. 2 Sol jel yöntemiyle sentezlenmiş saf anataz TiO_2 nanopartiküllerin EDS analiz sonucu.

Şekil 7.2’de elde edilmiş TiO_2 nano tozların EDS analizi verilmiştir. EDS analizi SEM analiz cihazı üzerinde bulunan Oxford\Inca cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekilde tozun bünyesinde bulunması istenen Ti ve O elementleri açıkça görülmektedir. Analizde görülen Au ve Pd elementleri kirlilik değildir; altlık veya cihazdan kaynaklanmaktadır.

7.1.2 TiO₂ Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi

Anti-bakteriyel özelliğe sahip TiO₂ nanotüplerin sentezi için literatürde açıklandığı gibi hidrotermal yöntem tercih edilmiştir. Bunun için Şekil 7.4(a)'da gösterilen paslanmaz çelik otoklav, Şekil 7.4(b)'de gösterilen Berghof firmasında üretilmiş BR-300 cinsi yüksek basınçlı otoklav, santrifüj cihazı (Şekil 7.3(a)) ve kalsinasyon fırını (Şekil 7.3 (b)) kullanılmıştır.



Şekil 7. 3 Santrifüj cihazı (a), kalsinasyon fırını (b).

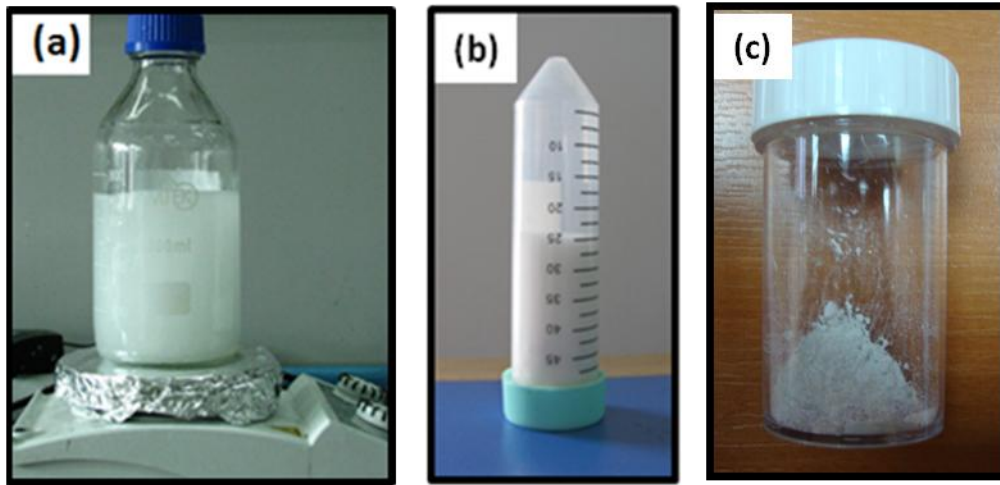


Şekil 7. 4 Deneylerde kullanılan paslanmaz çelik otoklav (a), Berghof firmasında üretilmiş BR-300 yüksek basınçlı otoklav (b).

TiO₂ nanotüplerin hidrotermal yöntem ile sentezinde farklı miktarda maddeler kullanılarak miktar optimizasyonu ve farklı sıcaklıklar kullanılarak da sıcaklık optimizasyonu yapılmaya çalışılmıştır.

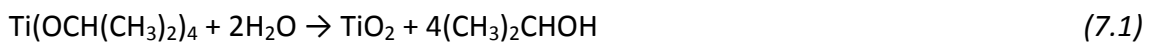
7.1.2.1 TiO₂ Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Miktar Optimizasyonu Deneyleri

Başlangıç malzemesi olarak Bölüm 7.1.1’de sentezi anlatılmış olan TiO₂ nano tozlar, NaOH ve HCl kullanılmıştır. Literatürden [70] yola çıkılarak ilk olarak 10 M’lık NaOH çözeltisi hazırlanıp karışımın içine 6,75 g sentezlenen TiO₂ tozu eklenmiş ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 7.5(a)). Ardından ultrasonik karıştırıcı yardımıyla 30 dakika karıştırılmıştır. 500 ml hacmindeki paslanmaz çelik otoklavın %80’i dolacak şekilde, 400 ml çözelti otoklav içine koyulmuş ve 130 °C de 24 saat hidrotermal koşullarda tutulmuştur. Reaksiyon sonunda etüvden çıkarılan otoklav oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve soğuduktan sonra çözeltinin tamamı santrifüj (Şekil 7.5(b)) edilmiştir. Birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 0,1 M’lık HCl çözeltisi ile 2 kez yıkanmış (pH = 1,5’a inmiştir), ardından tekrar saf su ile yıkanmış (pH = 5,5-6’ya çıkmıştır) ve kurutulmuştur. Elde edilen beyaz toz 450 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen numunenin görüntüsü Şekil 7.5 (c)’de verilmiştir ve Şekil 7.6’da ise hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüp üretim akım şeması gösterilmiştir.

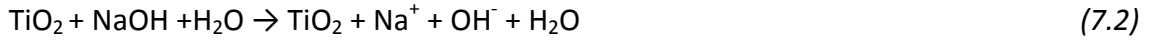


Şekil 7. 5 TiO₂ nano toz solüsyonunun manyetik karıştırıcıda karıştırılması (a), santrifüj tüpünde yıkanması (b), Elde edilen TiO₂ nanotüplerin görüntüsü (c).

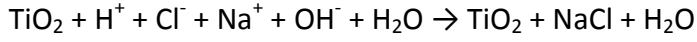
Sentezlenmiş olan TiO₂ nanotüplerin oluşumunda nano toz sentezinden itibaren (7.1), (7.2) ve (7.3) eşitliklerinde verilen reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir.



Hidrotermal işlem esnasında;

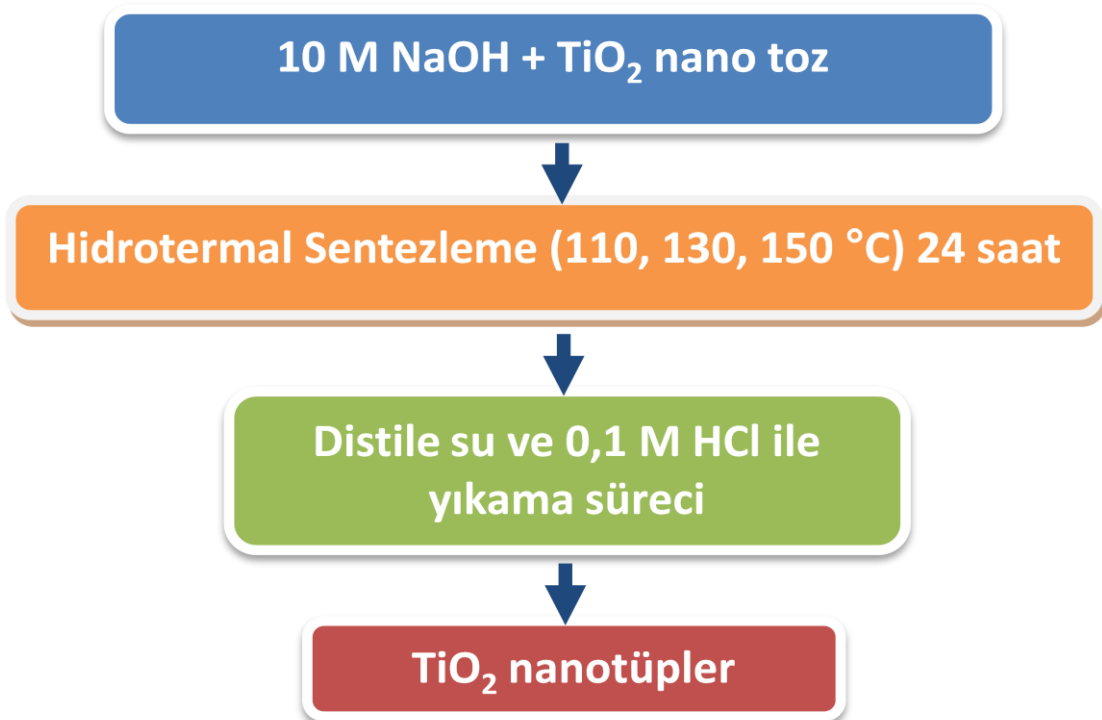


HCl ile yıkama esnasında;



(7.3)

İlk reaksiyonda TiO_2 nano tozlar oluşmuştur; hidrotermal işlem sırasında Na^+ ve OH^- iyonlarının asimetrik dağılarak yüzey gerilimini arttırdığı ve HCl ile yıkama sonrasında da H^+ iyonlarının ortamda bulunduğu ve ayrıca ortamda tuz oluşturduğu düşünülmektedir.

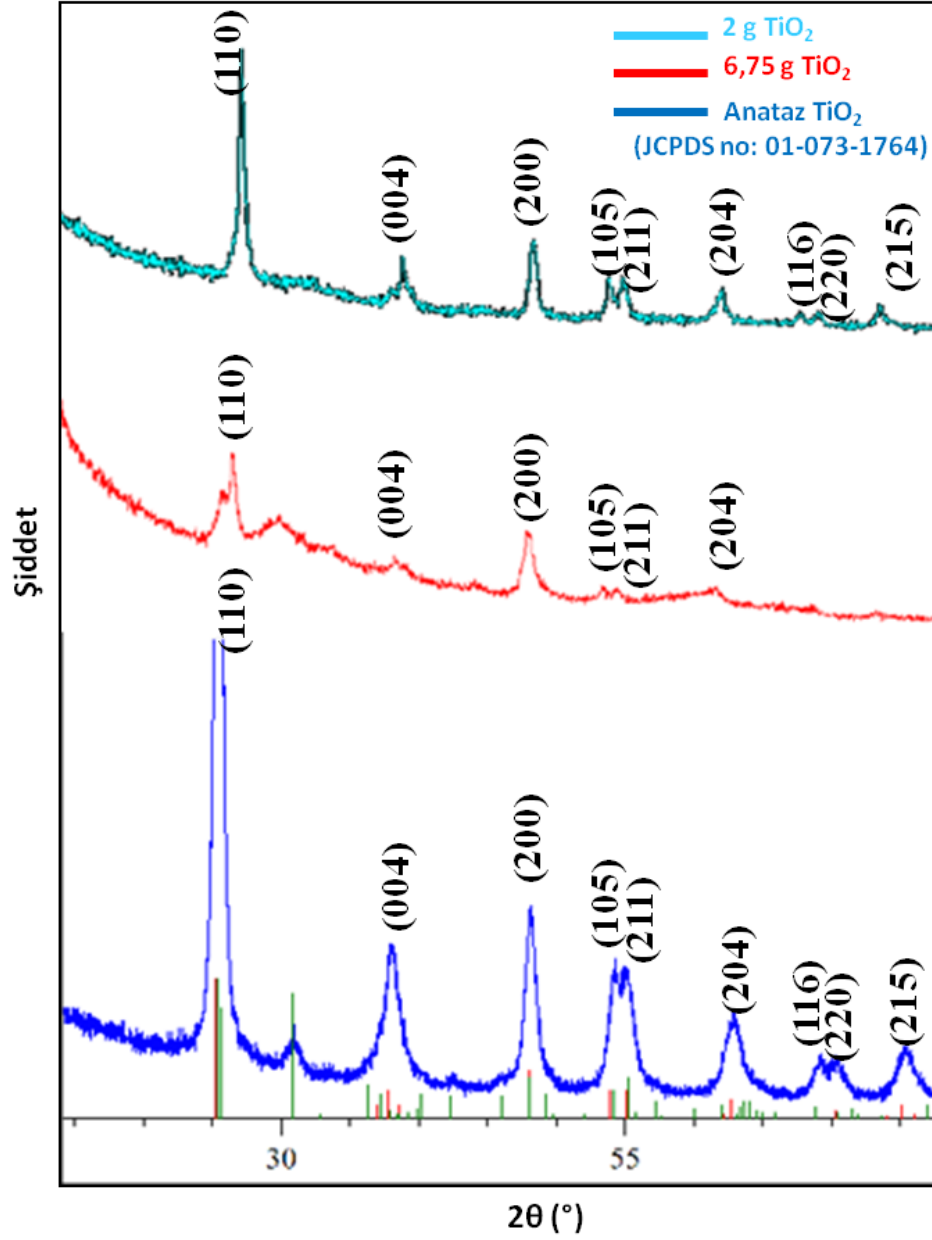


Şekil 7. 6 Hidrotermal sentez yöntemi ile TiO_2 nanotüp üretim akım şeması.

Yapılan analizler sonucunda %100 nanotüp dönüşümü gerçekleşmemiştir (Şekil 7.8 (a,b)). Tanelerin çoğu dönüşmeden partikül olarak kalmıştır. Yapılan XRD analizi sonucunda da Şekil 7.7’de gösterildiği gibi yüksek saflıkta saf anataz form oluşmamıştır. Bunun nedeni olarak kullanılan TiO_2 nano toz miktarının, reaksiyon süresi ve zamanı için fazla olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda yapının TiO_2 oluşum sürecindeki ara bileşikleri içerdiği bu nedenle saf anataz kristal yapısının elde edilemediği düşünülmektedir.

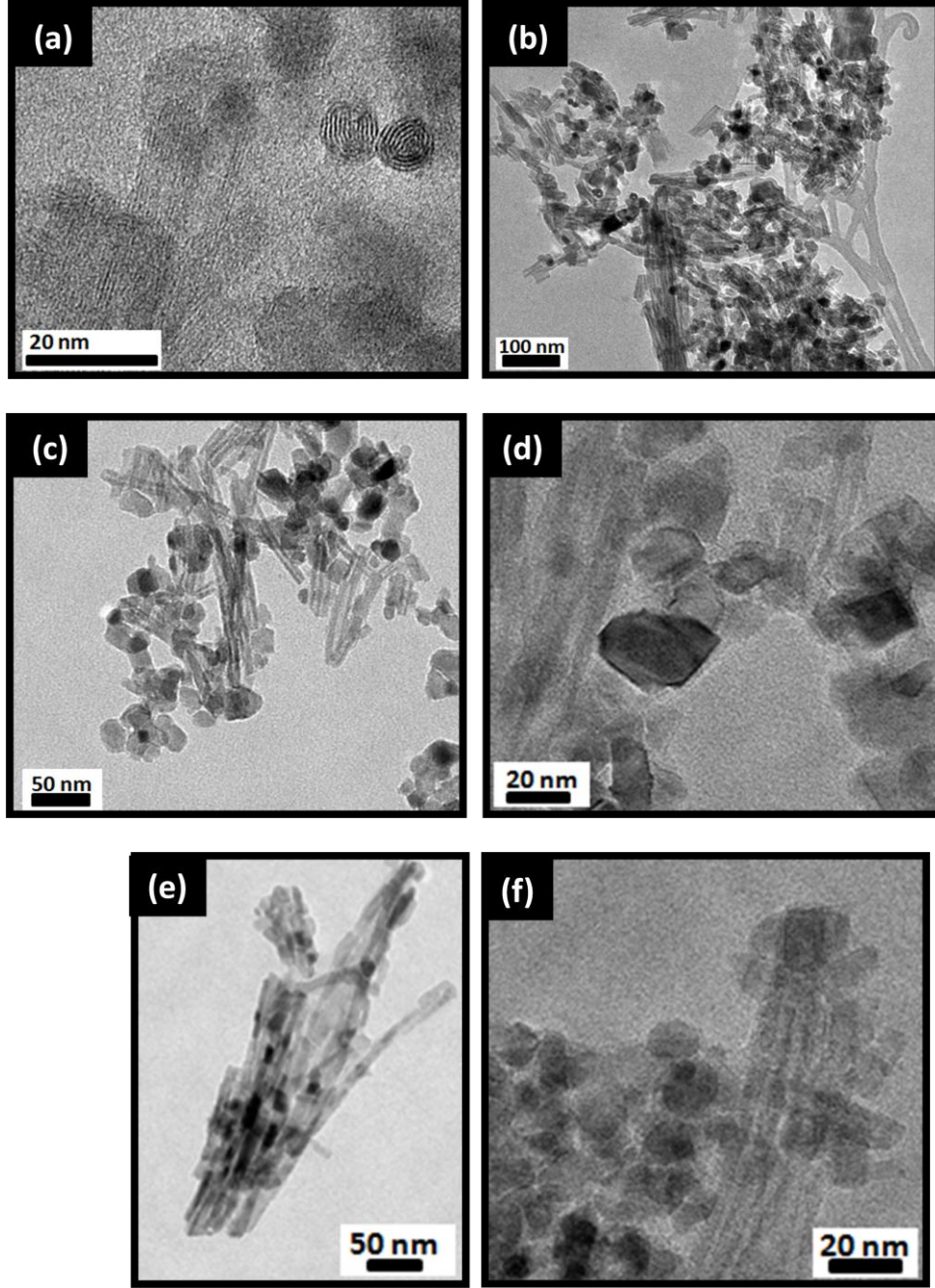
Aynı koşullarda 10 M'lık NaOH özeltisi hazırlanıp miktar azaltılarak içine 1 g sentezlenen TiO₂ tozu eklenmiş ve 130 °C de 24 saat hidrotermal koşullarda tutulmuştur. şekil 7.6'da açıklandığı gibi işlem kademeleri uygulanmış ve elde edilen TiO₂ nanotüplerin TEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak şekil 7.8(c,d)'de verilmiştir. TEM görüntülerinden de görüleceğı üzere %100 nanotüp dönüşümü olmamıştır, ancak 6,75 g kullanılarak yapılan sentezlemeden daha fazla nanotüp dönüşümü olduğı görölmektedir.

Yine aynı koşullarda 10 M'lık NaOH özeltisi hazırlanıp içine 2 g sentezlenen TiO₂ tozu eklenmiş, 130 °C de 24 saat Berghof firmasında üretilmiş BR-300 cinsi yüksek basınçlı otoklava bu kez karıştırmacı açık tutularak koyulmuştur. Santrifüj edildikten sonra kurutulmuş olan tozun yarısı kalsine edilmeden ayrılmış, diğeryarısı ise 450 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen kalsine edilmiş nanotüplerin TEM görüntüleri şekil 7.8(e,f)'de gösterilmektedir. XRD analizinden anataz TiO₂ elde edildiğı (şekil 7.7) görölmektedir.



Şekil 7. 7 1 g ve 6,75 g TiO₂ tozu kullanılarak hazırlanmış TiO₂ numunelerin XRD analizi sonuçları.

Anataz TiO₂ (JCPDS no: 01-073-1764) XRD paternine ait pikler (26°, 31°, 37,5°, 48°, 53°, 55°, 63°, 75° ve 79°) 2 g kullanılarak sentezlenmiş TiO₂ nanotüplere ait XRD analizi sonucu elde edilmiş piklerle birebir çakışmaktadır.



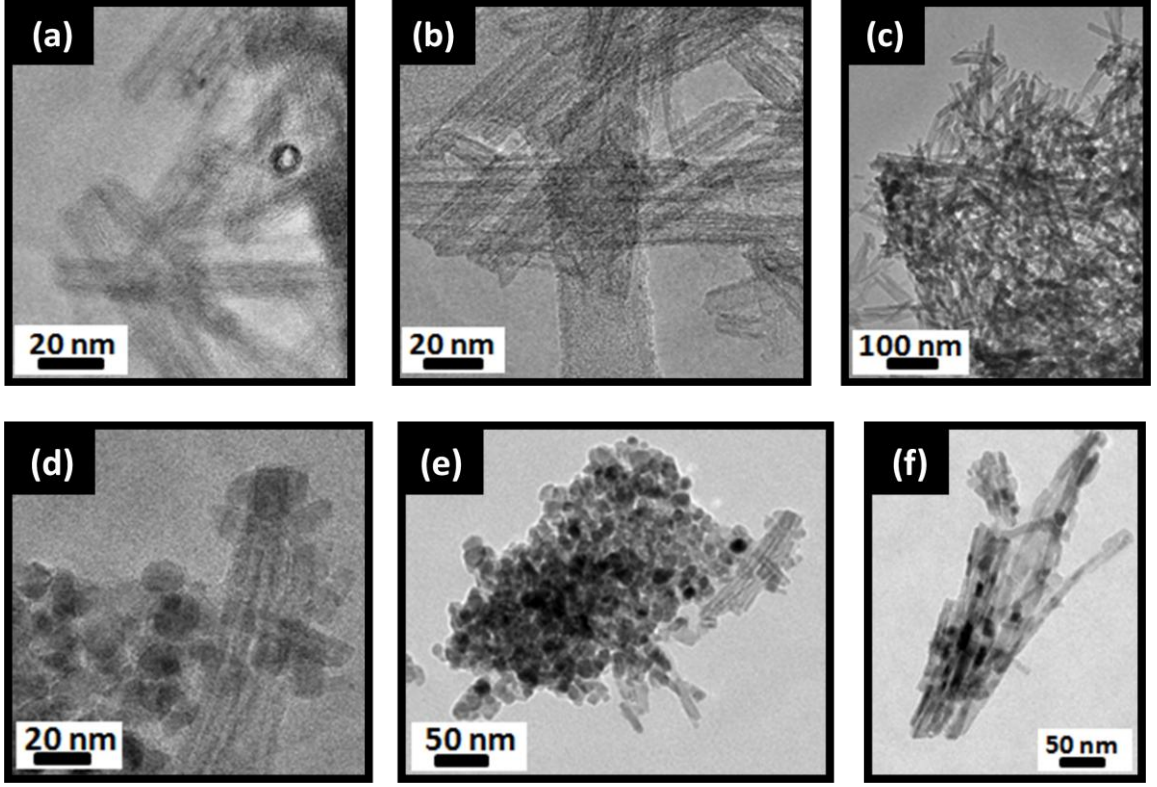
Şekil 7. 8 6,75 g TiO_2 tozu kullanılan TiO_2 nanotüplere ait TEM görüntüsü (a,b), 1 g TiO_2 tozu kullanılan TiO_2 nanotüplere ait SEM görüntüsü (c,d), 2 g TiO_2 tozu kullanılan TiO_2 nanotüplere ait TEM görüntüsü (e,f)

Şekil 7.8’de verilmiş olan TEM görüntüleri incelendiğinde miktarın fazla olması durumunda saf anataz TiO_2 elde edilemediği ve çok az miktarda nanotüp dönüşümünün gerçekleştiği, miktar çok düşük olduğunda ise saf anataz TiO_2 elde edildiği, partikül halinde kalan tanelerin daha az, ancak büyük boyutta olduğu bu nedenle, daha fazla nanotüp dönüşmüş ve partikül boyutu daha düşük kalmış olan 2 g

kullanılarak yapılmış sentezlemenin üzerinde durulmasına karar verilmiştir. Sonuç olarak kullanılan miktarın TiO_2 nanotüp dönüşümü üzerinde çok büyük bir etkisinin olmadığı, diğer parametrelerin değişiminin daha etkili olacağı düşünülmüştür. Aynı zamanda hidrotermal sentez sonrası uygulanan kalsinasyon işleminin etkisinin anlaşılabilmesi için 2 g TiO_2 nano toz numunenin bir kısmı kalsine edilmeden incelenmiştir.

7.1.2.2 TiO_2 Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Kalsinasyon İşleminin Etkisi

Bölüm 6.1.2.1’de açıklanmış olduğu gibi 2 g TiO_2 tozu kullanılan deneyde elde edilen beyaz renkli tozun bir kısmı kalsine edilmeden ayrılarak TEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 7.9(a,b,c)’de kalsine edilmemiş numunenin TEM görüntüsü ve 6.9(d,e,f)’de kalsine edilmiş numunenin TEM görüntüsü yer almaktadır. TEM görüntü sonuçlarına göre kalsine edilmiş kısmın nanotüp yapısının bozulduğu, kalsine edilmemiş ve hidrotermal işlem esnasında 24 saat boyunca karıştırma yapılmış numunenin %100 dönüştüğü görülmüştür. Buna göre karıştırmanın da nanotüp dönüşümünde önemli bir etken olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7. 9 2 g TiO_2 nanotoz kullanılarak kalsine edilmeden incelenmiş numuneye ait TEM görüntüsü (a,b,c), 450 °C'de 2 saat kalsine edildikten sonra incelenmiş numuneye ait TEM görüntüsü (d,e,f)

Artan sıcaklıkla nanotüp morfolojisi bozulduğu için yapılacak hidrotermal sentezlemenin ardından kalsinasyon işleminin yapılmaması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

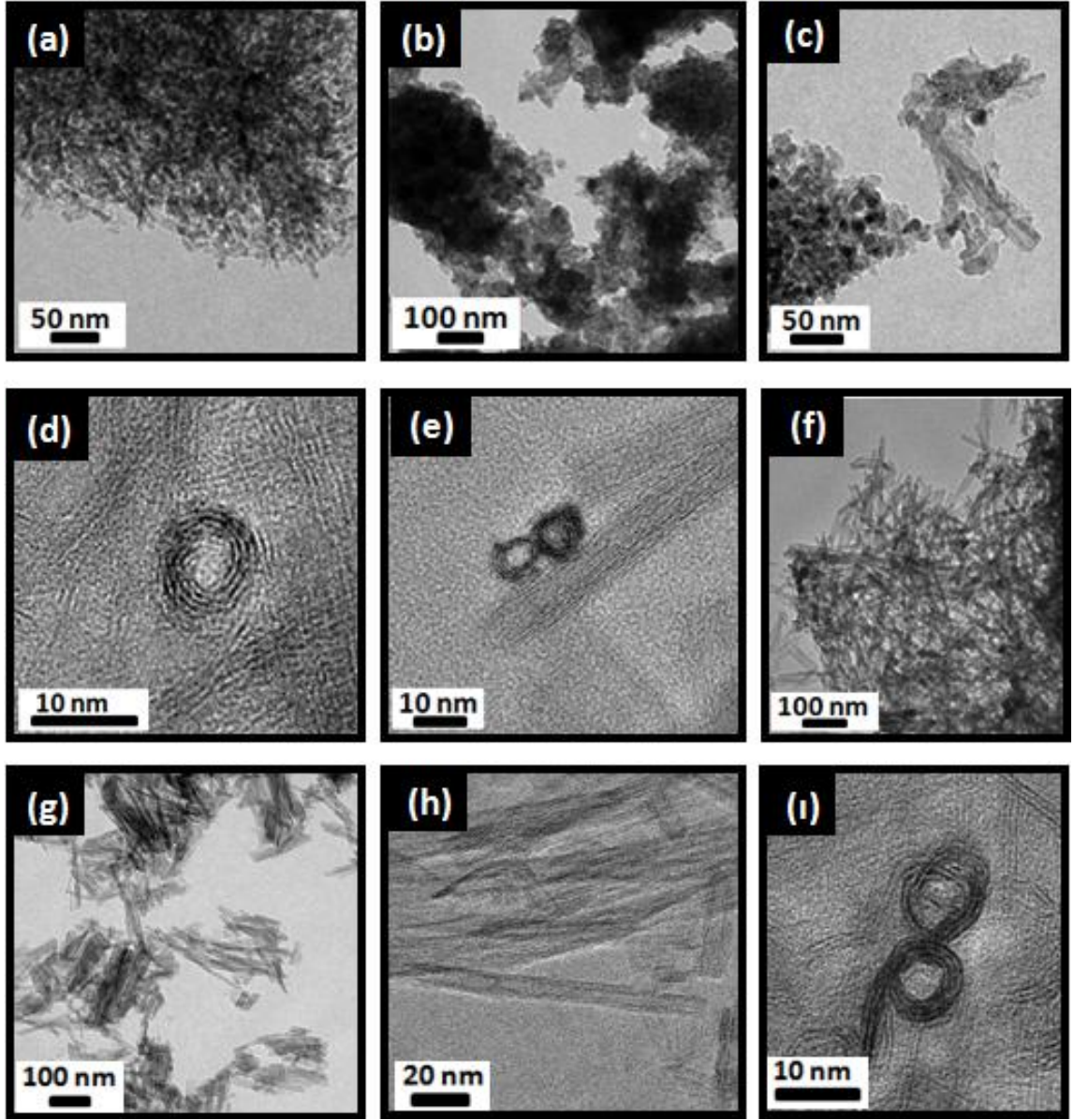
7.1.2.3 TiO_2 Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Sıcaklık Optimizasyon Deneyleri

Yapılan önceki deneylerde miktar optimizasyonu için çalışmalar yapılmıştır ve sıcaklık değişiminin miktar farkından daha önemli olabileceği öngörülmüştür. Aynı zamanda hidrotermal sentez ile TiO_2 nanotüp elde edilmesini sağlayan sıcaklıkların belirlenmesine çalışılmıştır. Buna göre önceki çalışmalarda dönüşüm gerçekleştirilmiş olan 130 °C sıcaklığın 20 °C üstü ve altı iki sıcaklık seçilmiştir.

10 M'lık NaOH çözeltisine yine 2 g eklenmiş TiO_2 nano toz aynı koşullarda hazırlanmış ve otoklavda 150 °C sıcaklıkta 24 saat tutulmuştur. Aynı şekilde uygulanmış olan saf su ve 0,1 M HCl çözeltisi ve yine saf su ile yıkama süreci ardından elde edilmiş olan

numunenin TEM görüntüsü Şekil 7.10'daki gibidir. Aynı koşullarda hazırlanmış 150°C'de 24 saat tutulmuş numunede nanotüp dönüşümünün gerçekleşmediği görülmüştür. Şekil 7.10(b)' de görüldüğü gibi belirsiz bir nanotüp vardır bunun dışında yapı nanopartüküllerden oluşmaktadır.

Hiçbir parametre değiştirilmeden aynı çözelti hazırlanarak bu kez 110 °C sıcaklıkta 24 saat tutulmuştur. Şekil 7.10'da verilmiş TEM görüntüleri incelendiğinde %100 TiO₂ nanotüp dönüşümünün gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. Buna göre 110°C ve 130°C sıcaklıklarda 24 saat tutma sonrasında çok duvarlı ve iç çapı yaklaşık 5 nm dış çapı 10 nm olan TiO₂ nanotüpler hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.



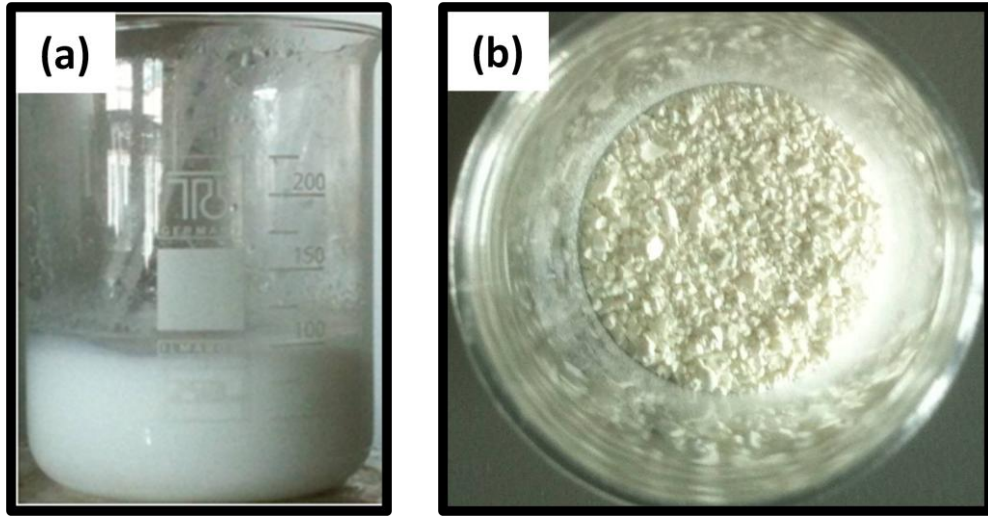
Şekil 7. 10 150 °C’de 24 saat tutulmuş numune (a,b,c), 130 °C’de 24 saat tutulmuş numune (d,e,f), 110 °C’de 24 saat tutulmuş numunelere ait TEM görüntüleri

7.2 Çinko Oksit (ZnO) Nanotüplerin Sentezi

Anti-bakteriyel özelliğinden yararlanılması düşünülen alanlarda kullanılmak üzere üç boyutlu metalik filtrelerin üzerine kaplanacak ZnO nanotüplerin literatürden yola çıkılarak [34] sentezlenmesi ve EKB ile kaplanması çalışmaları yapılmıştır. Bunun için öncelikle TiO_2 nanotüplerin sentezinden de yola çıkılarak sol jel yöntemi ile ZnO nano tozlar sentezlenmiş ve başlangıç malzemesi olarak hidrotermal işlemde kullanılmıştır. Aynı zamanda daha önce sentezlenmiş olan nano levha yapısı başlangıç malzemesi olarak kullanılmış ve nanotüp dönüşümünde etkileri incelenmiştir.

7.2.1 ZnO Nano Tozların Sol Jel Yöntemi ile Sentezi

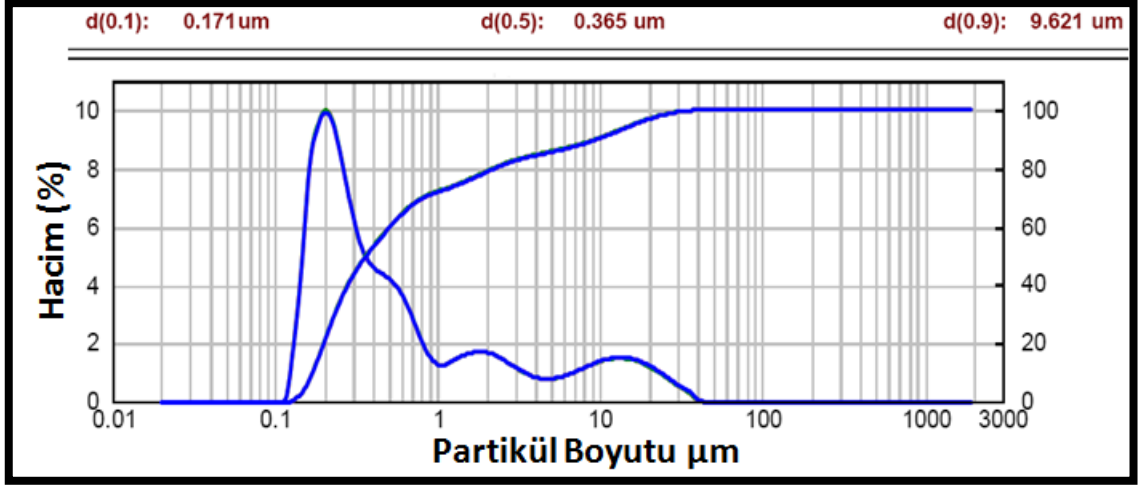
Sol jel yöntemi ile nano boyutta çinko oksit toz sentezi için literatürden [43] yola çıkılmış, başlangıç malzemesi olarak çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Öncelikle 2 M (2 g NaOH) NaOH çözeltisi; 0,5 M (3 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çinko asetat dihidrat çözeltisine damlatılarak eklenmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra Şekil 7.11(a)'da görüldüğü gibi elde edilmiş solüsyon santrifüj edilmiş 5 kez etanol ve 5 kez saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen beyaz çökelti kurutulmuş ve 300 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir (Şekil 7.11(b)).



Şekil 7. 11 Karıştırma sonrası elde edilmiş ZnO nano toz üretim solüsyonu (a), Kalsinasyon sonrası elde edilmiş ZnO nano toz (b)

Aynı kademeler izlenerek ancak bu kez miktar artırılarak 22,2 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile de ZnO nano toz sentezlenmiş ve hidrotermal sentezde başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır.

Elde edilen ZnO nano tozun tane boyutu ölçümü Şekil 7.12'de ve XRD analizi hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan nano çubuklar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 7.16'da verilmiştir. ZnO nano tozların partikül boyutları Malvern/Mastersizer cihazında ölçülmüştür.



Şekil 7. 12 Sol jel yöntem ile sentezlenmiş ZnO nano tozların partikül boyutu analizi sonucu

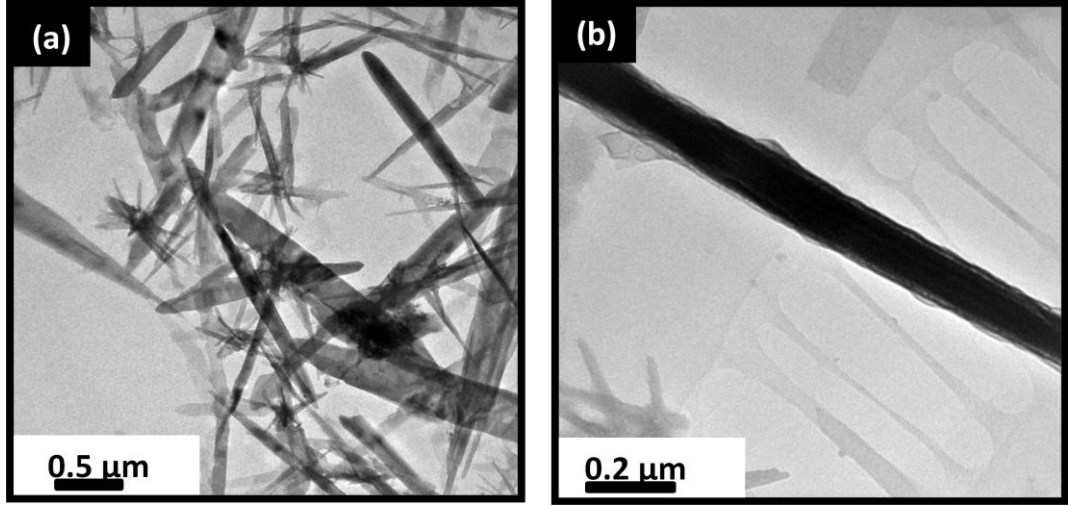
Elde edilen ZnO partiküllerin ortalama boyutu 200 nm çıkmıştır. Ancak sulu ortamda nano boyuta sahip partiküllerin dağıtılması zor olduğundan ölçümde aglomerasyonlar oluştuğu ve bu nedenle boyutların beklenenden büyük çıktığı düşünülmektedir.

7.2.2 ZnO Nano Levhaların Sol Jel Yöntemi ile Sentezi

Nano boyutlu ZnO toz sentezi yapılabilmesi için çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH) ve saf su kullanılmıştır. Başlangıç olarak çinko sülfat NaOH ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası pH'ı 7 olarak belirlenen beyaz çözelti elde edilmiştir.

Hazırlanan çözelti 12 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin sonucunda saf su ile yıkanmıştır. Karıştırma ve yıkama işleminden sonra ZnO elde edilmiştir.

Elde edilen bu çözelti 100 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen beyaz çökelti ZnO tozlarının eldesi için 3 saat süre ile 300 °C'de kalsine edilmiştir. Çinko oksit nano levhaların sentezlenmesi şematik olarak Bölüm 7.2.1'de anlatılan ZnO nano tozlar ile aynıdır. Elde edilen nano levhaların TEM görüntüleri Şekil 7.13'de verilmiştir.



Şekil 7. 13 Sol jel yöntem ile sentezlenmiş ZnO nano levhalara ait TEM görüntüleri (a,b)

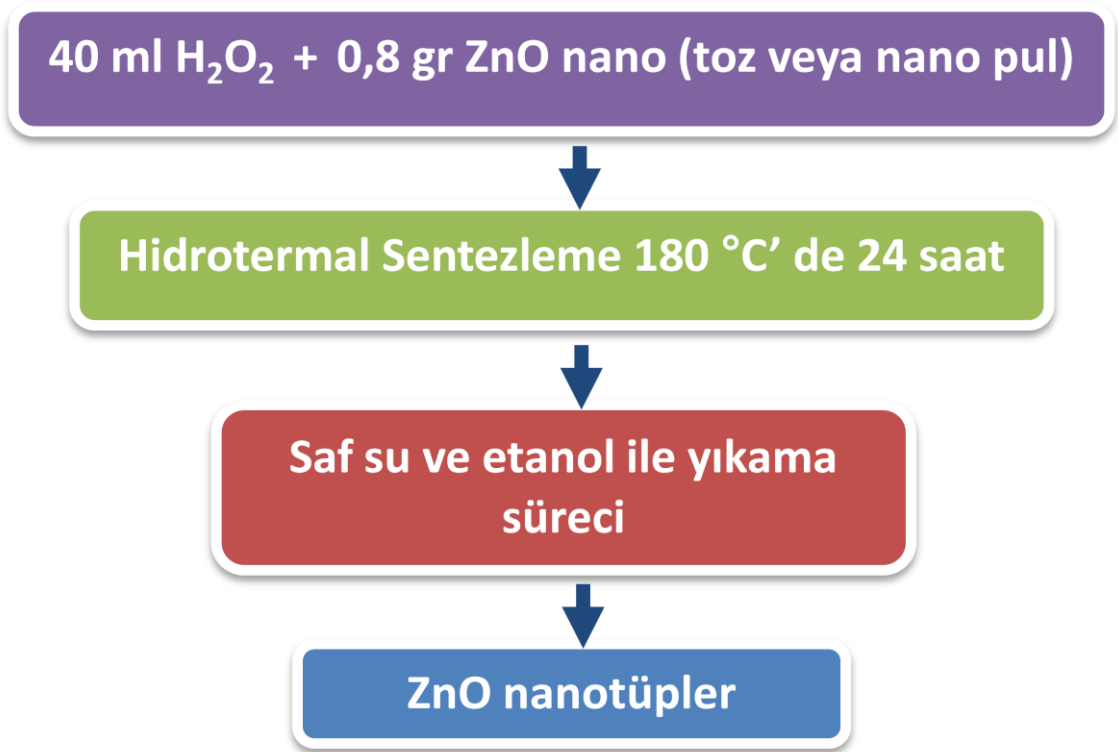
7.2.3 ZnO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi

ZnO nanotüplerin sentezlenmesi için literatürden [34] yola çıkılarak hidrotermal yöntem tercih edilmiş ve TiO₂ nanotüp üretiminde kullanılan cihaz ve ekipmanlar kullanılmıştır. Üretime ait akım şeması Şekil 7.14’de verilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) ile sentezlenmiş farklı morfolojilere sahip iki ayrı ZnO nano yapı kullanılmıştır. Sol jel yöntemi ile sentezlenmiş olan ZnO nano toz ve nano levha yapılarında kullanılan başlangıç malzemeleri farklılık göstermektedir. Bunun dışında proseste bir değişiklik olmadığı için, morfolojilerin farklı olmasının sebebinin başlangıç malzemeleri olduğu düşünülmektedir. Deneyler sonucunda nanotüplere dönüştüğü görülen başlangıç ZnO nano yapısı ile zaman optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. ZnO nanotüp dönüşümünün nano levha sentezinden itibaren (7.4), (7.5) ve (7.6) eşitliklerinde verilen reaksiyonlara göre oluştuğu düşünülmektedir.



Hidrotermal işlem esnasında;





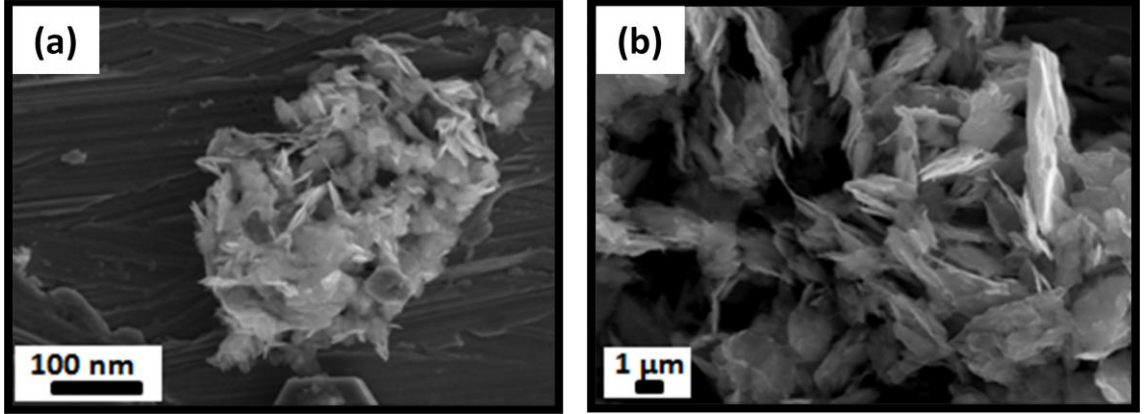
Şekil 7. 14 Hidrotermal yöntem ile ZnO nanotüp üretim akım şeması

7.2.3.1 ZnO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Başlangıç Malzeme Morfolojisinin İncelenmesi

Başlangıç yapının nanotüp oluşumuna etkisini görmek için iki farklı nano yapıda ZnO kullanılmıştır. Öncelikle başlangıç malzemesi çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olan ZnO nano partikülden 0,8 g alınarak 40 ml H_2O_2 ile 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen beyaz solüsyon, % 80'ini dolduracak şekilde 50 ml kapasiteli paslanmaz çelik otoklava koyularak 180 °C'de 24 saat hidrotermal koşullarda tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra santrifüj edilerek 3 kez etanol ile ve ardından 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra kurutulan ZnO numunelerinin TEM görüntüleri Şekil 7.16(a,b,c)'de, SEM görüntüsü Şekil 7.15(a)'de ve XRD analiz sonucu Şekil 7.17'de gösterilmiştir.

Bölüm 7.2.1'de açıklanmış olan başlangıç maddesi artırılarak hazırlanmış olan ZnO nano toz yapı ile aynı şekilde hidrotermal sentez yapılmış, bu kez 2 kez etanol ve 2 kez saf su ile yıkama sonucunda numunenin pH değeri 7'ye getirilmiştir. Elde edilen yapının

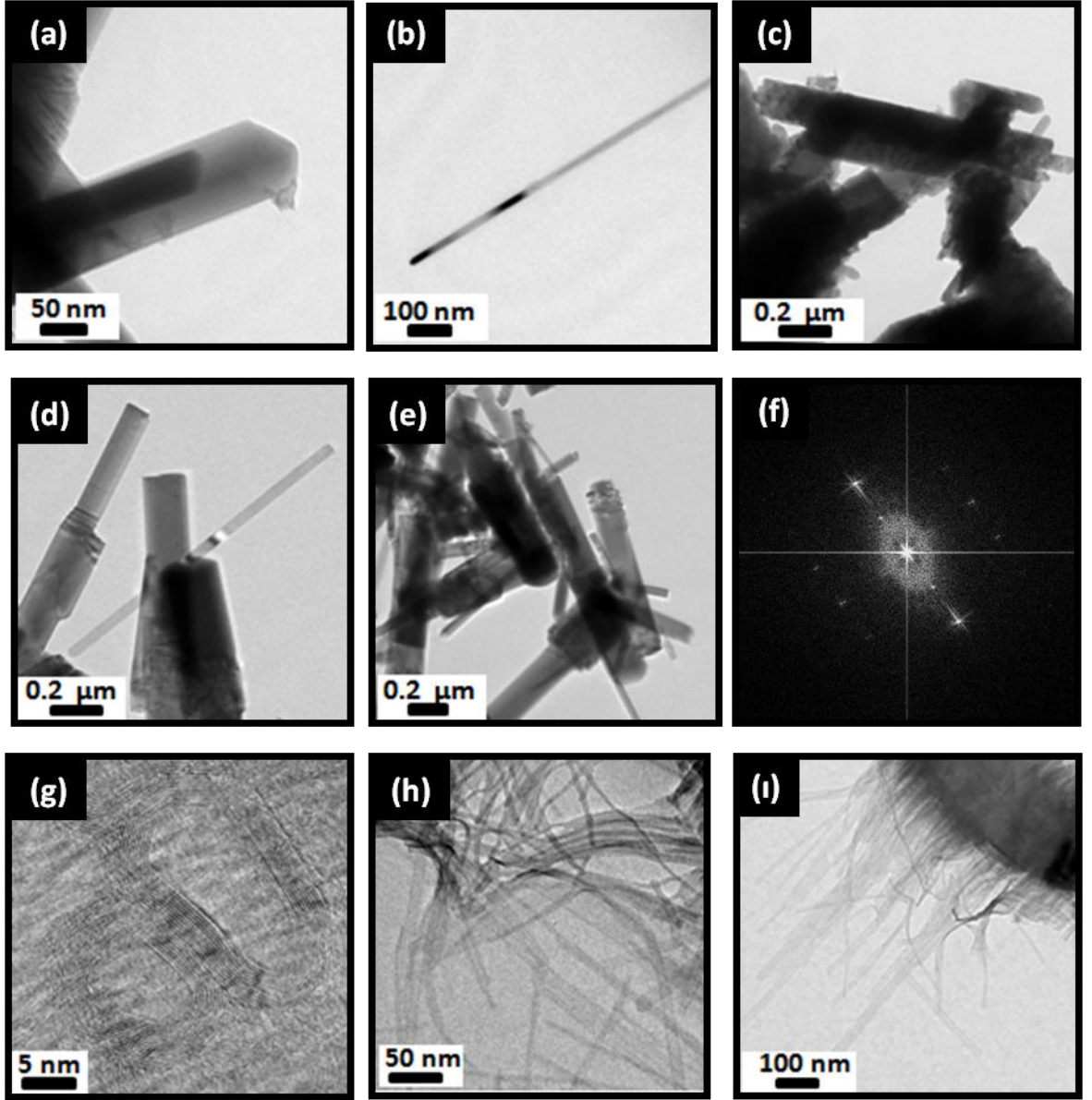
TEM görüntüleri Şekil 7.16(d,e,f)'de, SEM görüntüsü Şekil 7.15 (b)'de ve XRD analiz sonucu Şekil 7.17'de verilmiştir.



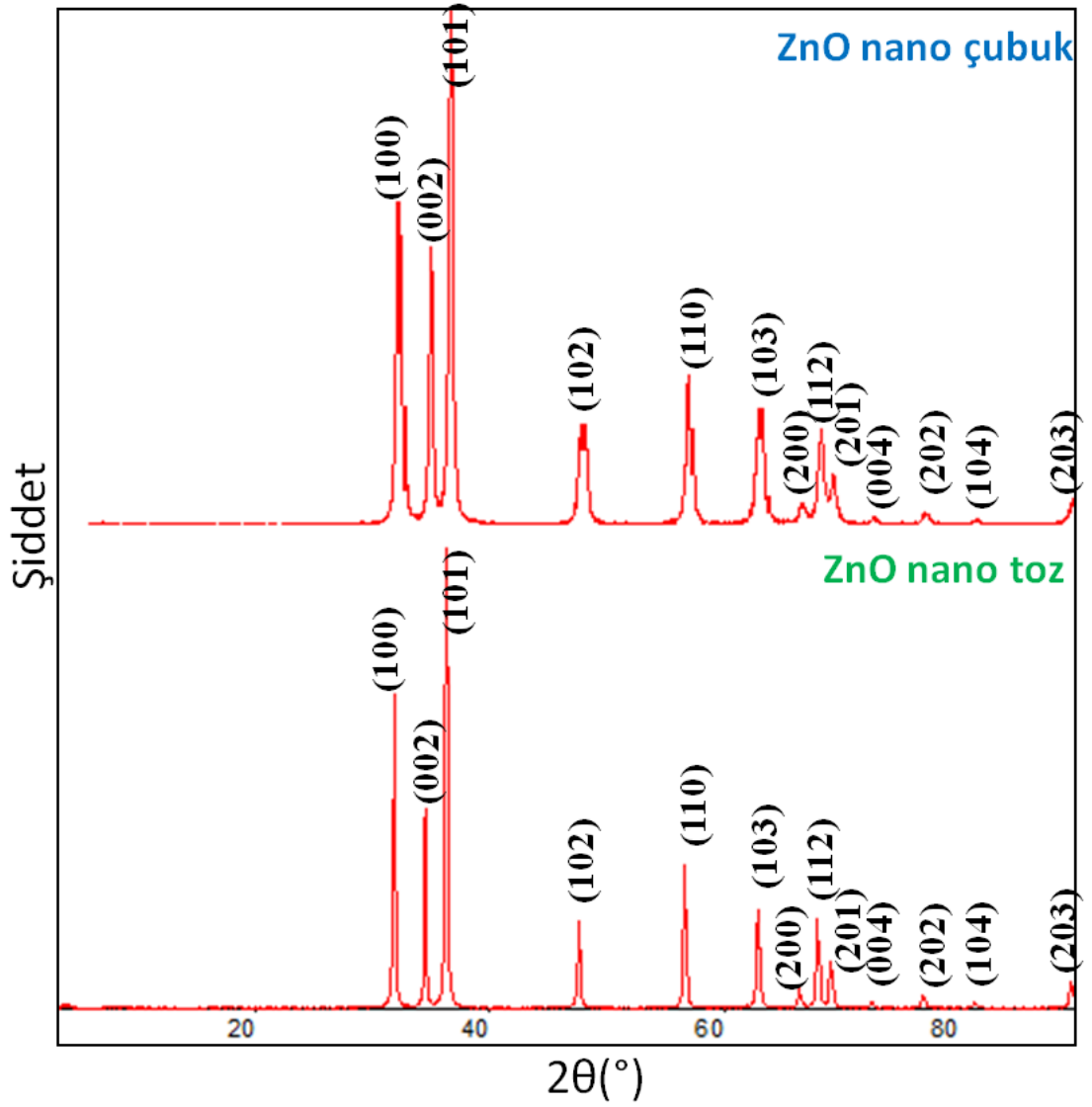
Şekil 7. 15 Başlangıç malzemesi $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan ZnO nano tozlar ile elde edilmiş nano çubuk-tel yapısına (a), Miktarı artırılarak aynı şekilde sentezlenmiş olan nano toza hidrotermal işlem uygulanarak pH =7 olarak elde edilmiş ZnO çubuk-tel yapısına (b) ait SEM görüntüleri

TEM görüntülerinden de anlaşılabileceği üzere nanotüp dönüşümü gerçekleşmemiş, çapları 10 ila 200 nm arasında değişen içi dolu çubuk-levha yapısında nano yapılar elde edilmiştir.

Sıcaklık, zaman ve $\text{g}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı değiştirilmeden başlangıç malzemesi çinko sülfat olan nano levha yapısındaki numune aynı hidrotermal koşullarda 180 °C'de 24 saat tutulmuş ve 3 kez saf su; 3 kez etanol ve tekrar saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Tüm hidrotermal işlemler sonrasında ZnO son pH değeri 5,5-6 olarak ölçülmüştür. Elde edilen ZnO nanotüp TEM görüntüleri Şekil 7.16(g,h,i)'de verilmiştir. ZnO nano levha ve sentezlenmiş ZnO nanotüp XRD sonuçları Şekil 7.18'de verilmektedir.

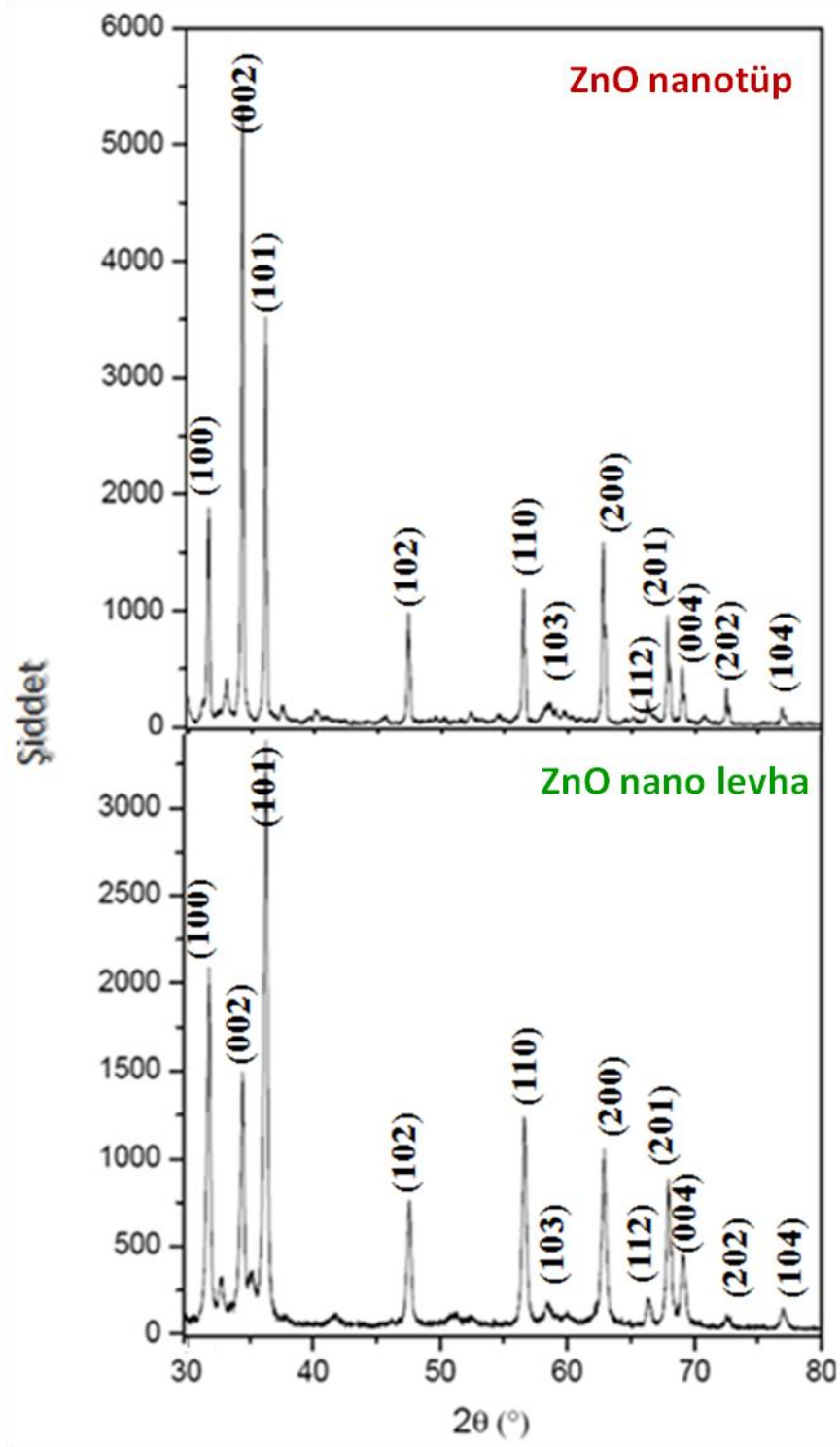


Şekil 7. 16 Başlangıç malzemesi $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren ZnO nano tozlar ile elde edilmiş nano çubuk-levha yapısı (a,b,c), Miktarı artırılarak aynı şekilde sentezlenmiş olan nano toza hidrotermal işlem uygulanarak pH = 7 olarak elde edilmiş ZnO çubuk-levha yapısı (d,e,f), Başlangıç malzemesi $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren ZnO nano levhalar ile elde edilmiş nanotüp yapısına ait TEM görüntüleri (g,h,i)



Şekil 7. 17 Başlangıç malzemesi $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan sentezlenmiş ZnO nano toz ve bu tozlara uygulanan hidrotermal işlem sonrası elde edilen nano çubukların XRD analizi sonuçları

XRD analiz sonuçlarında görüldüğü gibi elde edilen nano toz ve nano çubuk numunelerin pik değerleri (DB kart no 01-075-9742) 31.7° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.5° , 62.8° , 67.9° , 69° ve bu piklere karşılık gelen düzlemleri olan (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) değerleriyle birebir çakışmaktadır. Bu durumda elde edilen her iki numune de çinko oksittir ve pik şiddetlerinin yüksek olması, yüksek saflıkta olduklarını göstermektedir. Şekil 7.18’de XRD analizi verilmiş olan başlangıç malzemesi $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan nano levha ve nano tüpler de aynı pikler ve düzlemlerde çakıştığı için, yine yüksek saflıkta çinko oksittirler.

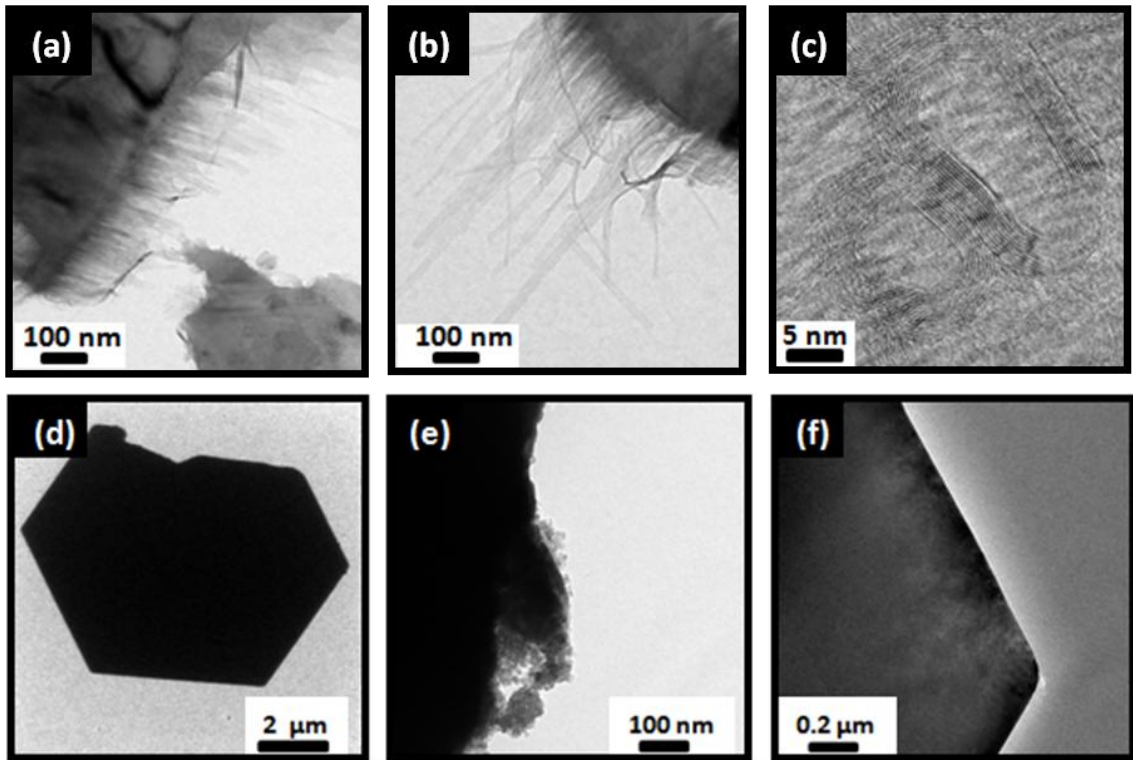


Şekil 7. 18 ZnO nano pul ve sentezlenmiş ZnO nanotüplerin XRD analizi sonucu

Sentezlenmiş olan nanotüplerin pik değerlerinden de görüleceği gibi yüksek saflıkta ZnO elde edilmiştir. Hidrotermal yöntem ile ZnO nanotüp sentezinde başlangıç morfolojisinin nanotüp dönüşüm mekanizmasında önemli bir faktör olduğu görülmüştür.

7.2.3.2 ZnO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesinde Tutma Süresinin Etkisi

Bölüm 6.2.2.1’de açıklanmış olduğu gibi başlangıç yapısı nano levha olan çinko oksit kullanılarak 180 °C’de 24 saat hidrotermal sentezleme yapılmış ve iç çapı 5 nm dış çapı 10-15 nm olan çok duvarlı ZnO nanotüpler elde edilmiştir. Şekil 7.19(a,b,c)’den de görüleceği gibi nanotüpler taneciklerin kenarlarından aynı doğrultuda yönlendirilerek oluşmaya başlamış ancak %100 dönüşüm gerçekleşmemiştir. Bu nedenle reaksiyonun tamamlanma süresinin yetersiz olduğu düşünülerek, sıcaklık sabit tutulmuş (180 °C) ve tutma süresi 48 saate çıkarılmıştır. Ancak bu kez nanotüp dönüşümü hiç gerçekleşmemiş 1-2 µm boyutlarında hegzagonal ZnO taneleri elde edilmiştir. Burada sürenin artırılması taneler üzerinde sıcaklığın artırılması gibi bir etki göstererek tanelerin birleşmesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7. 19 180 °C’de 24 saat tutularak elde edilmiş ZnO nanotüp yapısı (a,b,c), 180 °C’de 48 saat tutularak elde edilmiş ZnO nanotüp yapısına (d,e,f) ait TEM görüntüleri

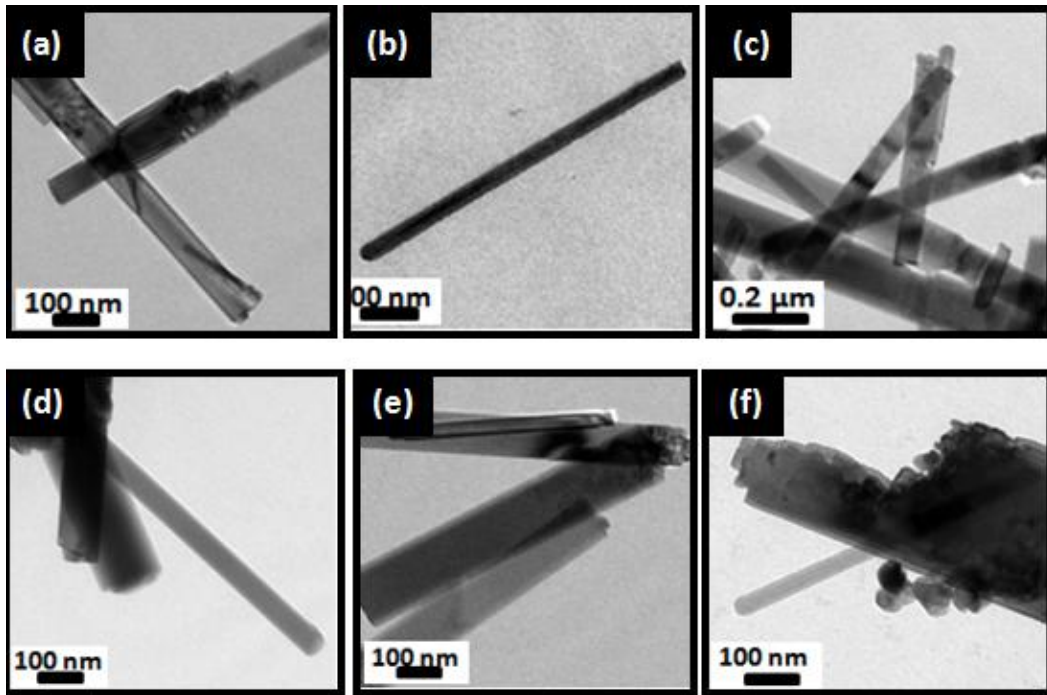
7.2.3.3 ZnO Nanotüp Dönüşümünde Kalsinasyon Yöntemi

Hidrotermal yöntem ile titanyum dioksit nanotüp dönüşümünün ardından kalsinasyon yapıldığında tüp morfolojisinin bozulduğu, tanelerin küresel hale geçme eğiliminde

olduğu bölüm 6.1.2.1’de açıklanmıştır. Buna karşın hidrotermal işlem yapılarak elde edilen bakır (II) oksit nano levha yapısının kalsine edildiğinde nanotüp morfolojisine dönüştüğü görülmüştür. Bu nedenle bölüm 6.2.2.1’de SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi elde edilmiş olan nano levha yapısı literatürden [49] yola çıkılarak belirlenen 300 °C ve 500 °C sıcaklıklarında kalsine edilmiştir.

Buna göre daha fazla nano çubuk-levha yapısı oluşturduğu görülmüş olan miktarı artırılarak sentezlenmiş ZnO nanotozdan dönüştürülmüş ZnO nano çubuk-levha numune seçilmiştir. İki ayrı sıcaklıkta (300 °C ve 500 °C) 5 saat kalsine edilmiş numunelerin TEM görüntüleri Şekil 7.20’de verilmiştir.

300 °C’de kalsine edilmiş numunede nanotüp dönüşümünün gerçekleşmediği, 500 °C’de kalsine edilmiş numunede ise nanotüp dönüşümünün gerçekleşmemesinin yanında çubuk-levha yapının yer yer küreselleşmeye başladığı görülmüştür. Buna göre kalsinasyon işleminin ZnO nanotüp dönüşümünde bir rolü olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 7. 20 300 °C’de kalsine edilmiş ZnO çubuk-levha yapılı numune (a), 500 °C’de kalsine edilmiş ZnO çubuk-tel yapılı numunelere (b) ait TEM görüntüleri

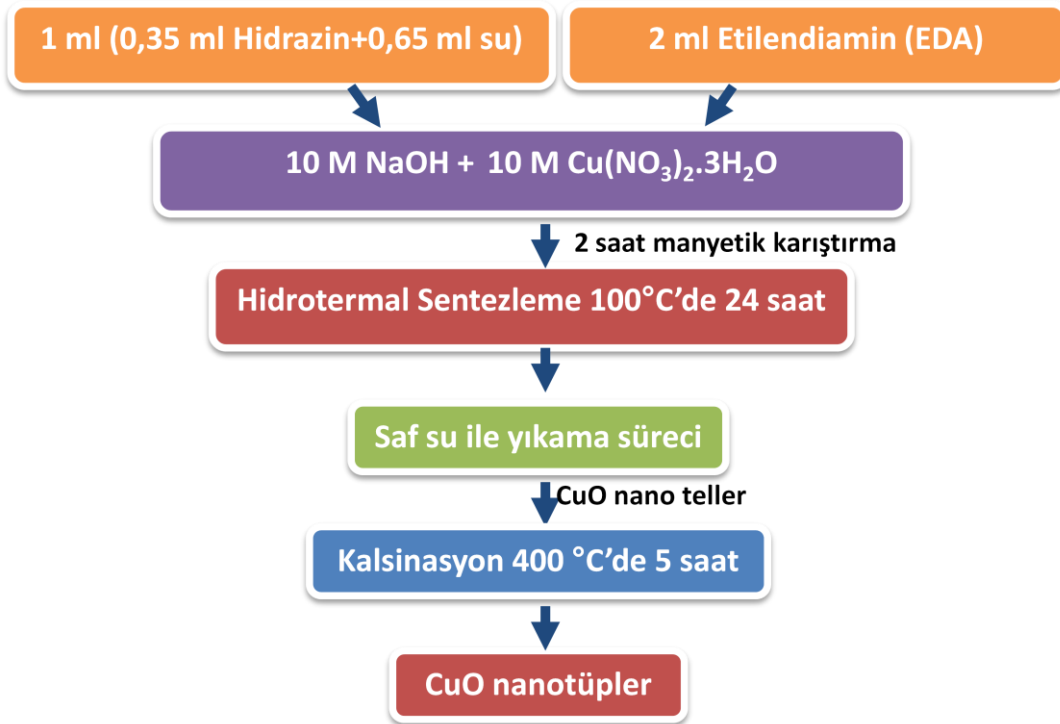
7.3 Bakır (II) Oksit (CuO) Nanotüplerin Sentezi

Bakır (II) oksit (CuO) nanotüplerin sentezi ve optimizasyonu üzerinde çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle bakır (II) oksit nanotüplerin sentezlenmesi ve anti-bakteriyel

özelliklerinin incelenmesi önem kazanmıştır. Bakır (II) oksit nanotüp üretiminde titanyum dioksit ve çinko oksit nanotüplerin sentezine benzer bir yol izlenmiştir. Literatürden yola çıkılarak [66, 67] hidrotermal işlemi takiben kalsinasyon yapılmış ve CuO nanotüpler sentezlenmiştir. CuO nanotüp sentezini optimize etmek ve dönüşüm mekanizmasını anlayabilmek için farklı sıcaklıkta ve farklı tutma sürelerinde hidrotermal işlem uygulanmıştır.

7.3.1 CuO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezi

Bakır (II) oksit nanotüplerin sentezlenmesinde TiO_2 ve ZnO nanotüp sentezinde kullanılan otoklav, santrifüj ve fırın ekipmanları kullanılmıştır. Bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH), etilendiamin (EDA) ve hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. CuO nanotüp üretimi akım şeması Şekil 7.21’de verilmiştir.

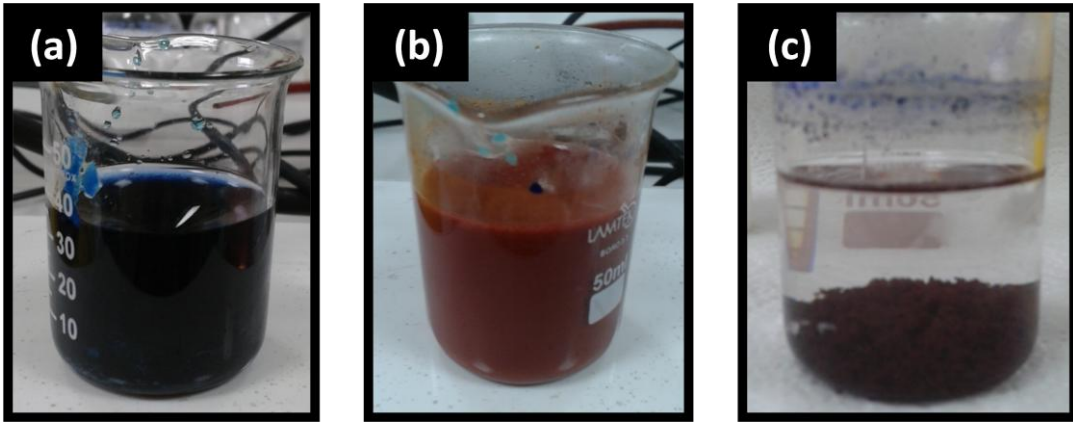


Şekil 7. 21 Hidrotermal yöntem ile üretilen CuO nanotüp akım şeması

7.3.1.1 CuO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezinde Farklı Tutma Süreleri

Bakır oksit nanotüpleri hidrotermal yöntem ile sentezlemek için 10 M (28 g) NaOH çözeltisine 0,1 M (0,24 g) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eklenerek manyetik karıştırıcıda

karıştırılmıştır. Mavi renkli karışımın (Şekil 7.21(a)) üzerine sırasıyla 20 ml EDA ve 10 ml (3,5 ml hidrazin hidrat + 6,5 ml saf su) eklenerek (Şekil 7.21(b)) 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası elde edilen solüsyondan (Şekil 7.21(c)) 40 ml alınarak 50 ml kapasiteli paslanmaz çelik otoklava koyulup hidrotermal koşullarda 60 °C'de 5 saat tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti santrifüj edilerek 3 kez saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Elde edilen numunenin EDS analizleri Şekil 7.24(a)'da ve SEM-TEM görüntüleri Şekil 7.23(a,b,c)'de verilmiştir.



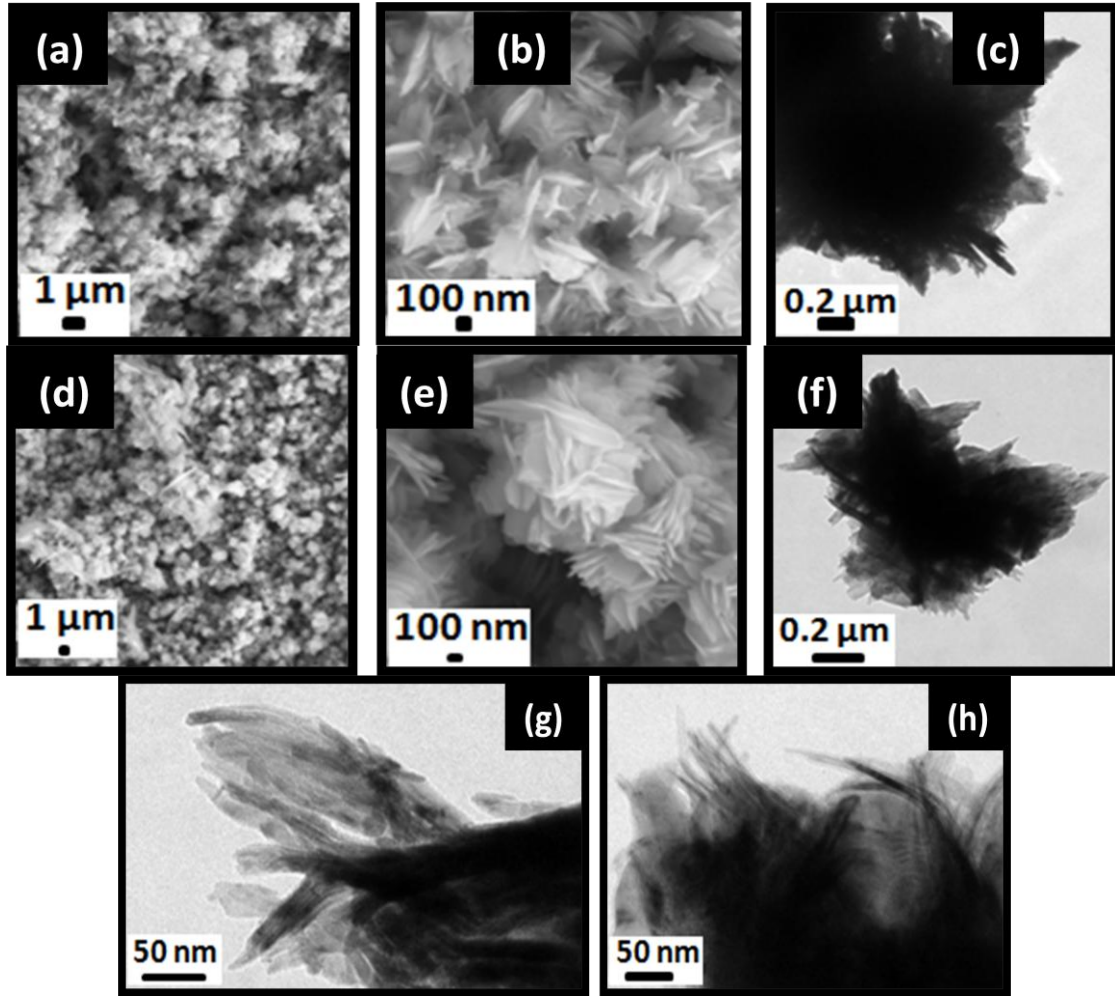
Şekil 7. 22 NaOH ve Cu(NO₃)₂.3H₂O karışımı (a), hidrazin hidrat eklendikten hemen sonraki karışım (b), 2 saat manyetik karıştırma sonrası elde edilen solüsyon (c)

CuO nanotüp oluşumunda (7.7)'den (7.11)'e kadar olan reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir.



Burada kullanılan hidrazin hidrat'ın OH⁻ iyonu konsantrasyonunu artırdığı ve ara ürün olan [Cu(OH)₄]²⁻ bileşiminin oluşumunu sağladığı düşünülmektedir. [Cu(OH)₄]²⁻ bileşimi CuO oluşumu için başlangıç teşkil ettiği ve CuO oluştuktan sonra hidrazin hidratın tekrar oluştuğu düşünülmektedir. Kullanılan EDA ise şelat ajandır ve CuO morfolojisini

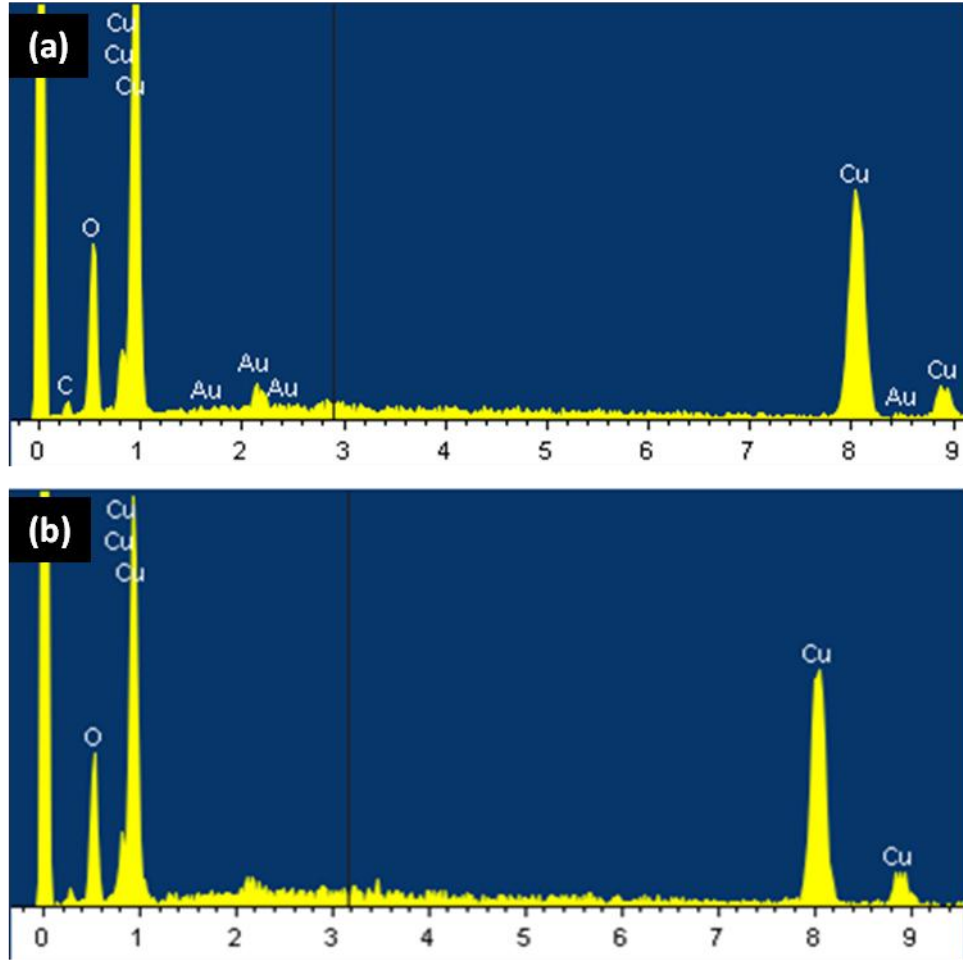
kontrol etmektedir. Aynı zamanda SEM ve EDS analizleri sonucunda Na içerikli tuzların nano boyutta çiçekler oluşturduğu görülmüştür.



Şekil 7. 23 60 °C’de 5 saat tutulmuş CuO numunesine ait TEM-SEM görüntüsü (a,b,c), 60 °C’de 15 saat tutulmuş CuO numunesine ait TEM-SEM görüntüsü (d,e,f) 100 °C’de 24 saat tutulmuş CuO numunesine ait TEM görüntüsü (g,h)

Yapılan analizler sonrasında nanotüp oluşmamış levha şeklinde yapıların arka arkaya dizilmiş olduğu görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık değiştirilmeden reaksiyon süresi uzatılarak levha tabakaların salyangoz şeklinde kıvrılarak nanotüp oluşturabileceği [63] düşünülmüştür. Aynı şartlarda hazırlanmış çözelti 60 °C’de 15 saat tutulmuş ve EDS analizi Şekil 7.24(b)’de, SEM-TEM görüntüleri ise Şekil 7.23(d,e,f)’de verilmiştir.

Aynı sıcaklıkta 15 saat tutulmuş numunelerin SEM ve TEM görüntüleri incelendiğinde yine arka arkaya sıralanmış levha tipi yapılar görülmüştür. Ancak 5 saat tutulmuş numunelere göre daha düzenli bir dizilimin elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 7. 24 5 saat 60 °C’de tutulmuş CuO numunesine ait EDS analizi sonucu (a), 15 saat 60 °C’de tutulmuş CuO numunesine ait EDS analizi sonucu (b)

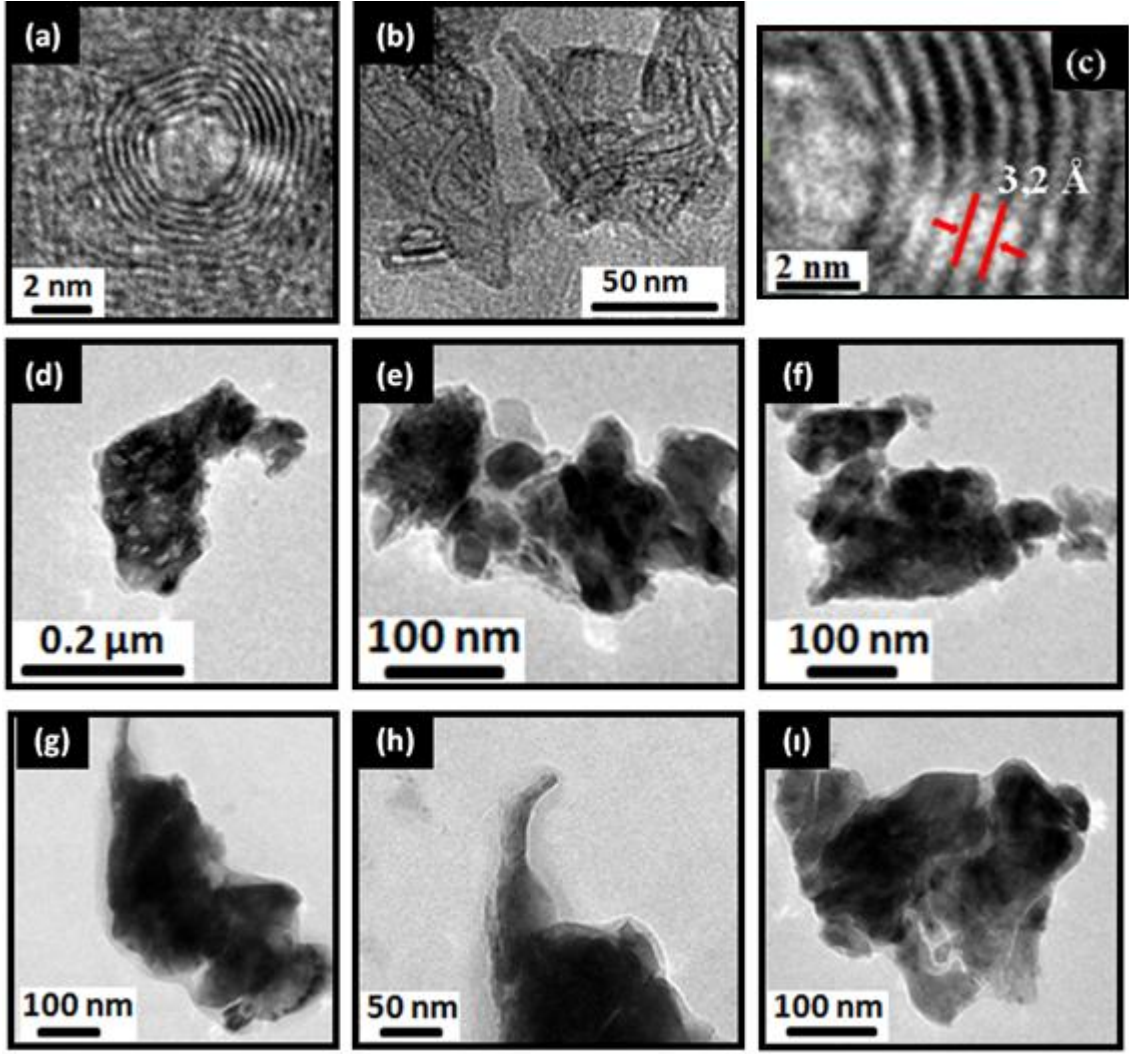
Şekil 7.24’de 5 saat ve 15 saat hidrotermal işlem uygulanmış CuO numunelerin EDS analiz sonucu görülmektedir. EDS analizi SEM analiz cihazı üzerinde bulunan Oxford\Inca cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilmesi istenen elementler olan Cu ve O grafikte açıkça görülmektedir. 5 saatlik numunenin EDS analizinde görülen Au ve C elementleri kirlilik değildir, kullanılan altlıktan veya cihazdan kaynaklanmaktadır.

Literatürden [66] yola çıkılarak nanotüp dönüşümünü gerçekleştirmek için reaksiyon sıcaklığı 100 °C’ye, reaksiyon süresi ise 24 saate çıkarılmış, elde edilen madde miktarı az olduğu için bakır (II) nitrat trihidrat çözeltisi 10 M’a çıkarılmıştır. Elde edilen numunenin TEM görüntüleri Şekil 7.23(g,h)’de verilmiştir. Değiştirilen parametrelerle oluşan levha tipi nanoyapıların yüzeyinde bulunan iyonların artan sıcaklıkla daha çok hareket ederek yüzey gerilimini artırması ve böylece levhaların gerilim nedeniyle Şekil

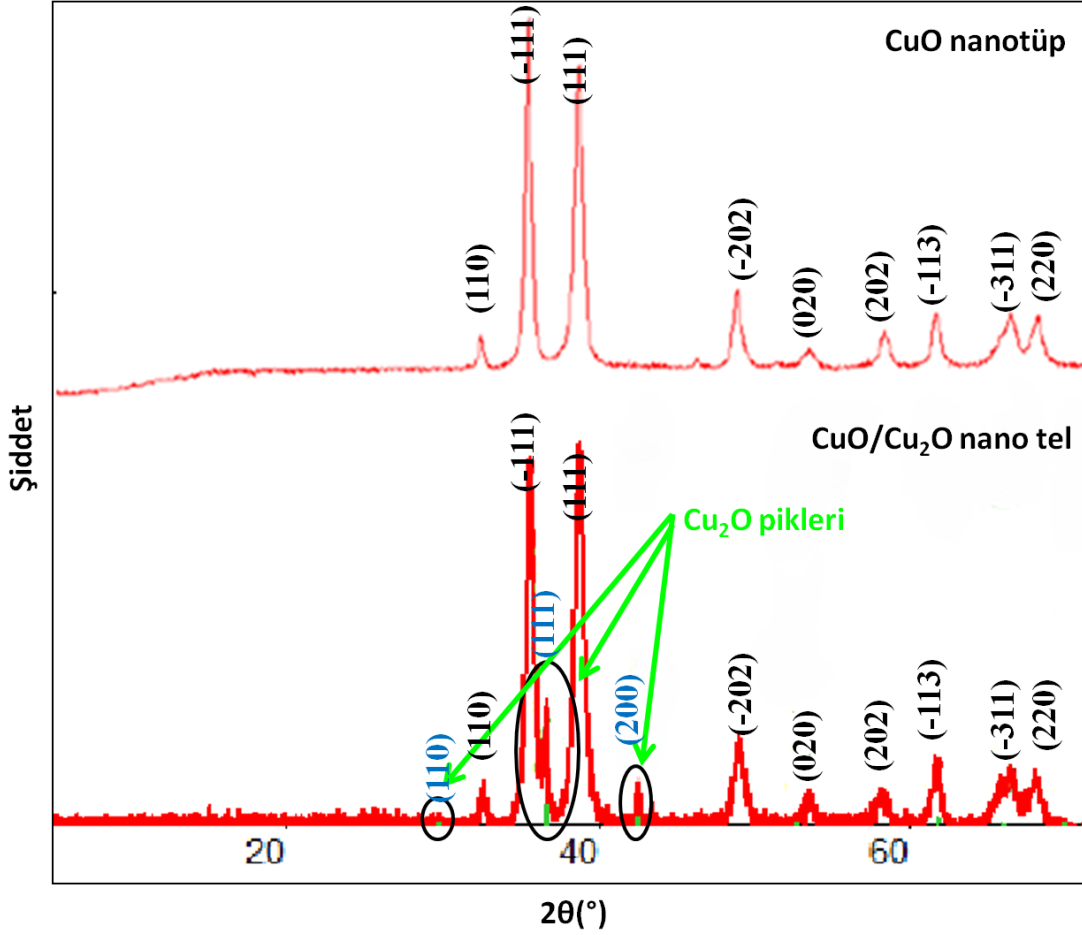
6.4’de açıklanan mekanizmalar gibi nanotüp oluşturma beklenmiştir. Sürenin artırılmasıyla nanotüp dönüşümü için yeterli olan zaman belirlenmeye çalışılmıştır. Artırılan madde miktarı ile ise elde edilen nanotüp miktarının artırılması hedeflenmiştir. Ancak TEM görüntülerinden de görüldüğü gibi nanotüp elde edilememiş, nano çubuk-tel tipi bir yapı elde edilmiştir.

7.3.1.2 CuO Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem ile Sentezinde Kalsinasyon, Farklı Sıcaklıklar ve Tutma Süreleri

Bölüm 6.3’de mekanizması açıklanmış olan Kirkendall etkisi kullanılarak metal ve metal oksit içi boş pek çok nano yapı elde edilmiştir. Bu nedenle Bölüm 7.3.1.1’de sentezi açıklanmış olan nano çubuk-tel yapısının nanotüplere dönüştürülmesi için Kirkendall etkisi oluşturulmuştur. Kirkendall etkisi difüzyon ile oluşmaktadır. Difüzyonun gerçekleşebilmesi için Şekil 7.23(g,h)’de görülen nano tel yapılar hidrotermal işlem ardından 400 °C’de 5 saat kalsine edilmiştir. Yapılan kalsinasyon işlemi sonrasında 2-3 nm iç çapında ve 7 nm dış çapında çok duvarlı CuO nanotüpler elde edilmiştir. Elde edilen CuO nanotüplerin TEM görüntüleri Şekil 7.25(a,b,c)’de ve XRD analizi Şekil 7.26’da verilmiştir.

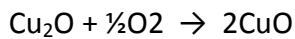


Şekil 7. 25 400 °C'de 5 saat kalsinasyon sonrası elde edilen CuO nanotüplere ait TEM görüntüsü (a,b,c), 60 °C'de 24 saat hidrotermal işlemin ardından 400 °C'de 5 saat kalsine edilmiş CuO numunesine ait TEM görüntüsü (d,e,f), 100 °C'de 15 saat hidrotermal işlemin ardından 400 °C'de 5 saat kalsine edilmiş CuO numunelere ait TEM görüntüsü (g,h,i)

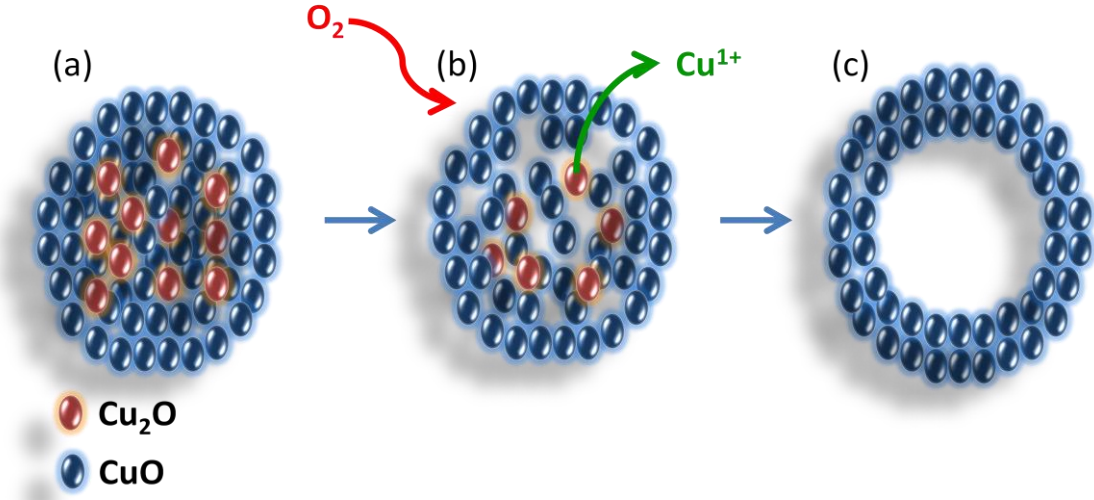


Şekil 7. 26 CuO/Cu₂O nano tel morfolojisi XRD analizi ve başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı CuO nanotüp XRD analizi sonucu

400 °C’de 5 saat kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen CuO nanotüplerin XRD analizi sonucu oluşan pikleri (JCPDS card no 65-2309) 32.6°, 35.7°, 38.9°, 49°, 53.6°, 58.4°, 61.7°, 66.4°, 68.2° ve bu piklere karşılık gelen düzlemler (110), (-111), (111), (202), (020), (202), (-113), (-311), (220) ile birebir çakışmaktadır. 35.7° (-111) ve 38.9° (111)’de yer alan şiddeti yüksek pikler saf monoklinik CuO kristallerinin karakteristik pikleridir [36]. Elde edilen nanotüpler $a=4.662 \text{ Å}$, $b=3.416 \text{ Å}$, $c=5.118 \text{ Å}$, $\beta=93.500^\circ$ kafes parametrelerine sahip, monoklinik bakır (II) oksit fazdadır. Nanotüplerin dönüştürüldüğü nano tellerin yapılan XRD ile incelenmiş, nicelik miktarları (Rigaku/Miniflex II-RIR) analizi sonucu %96,3 CuO ve % 3,7 Cu₂O içerdiği görülmüştür. Nanotüp dönüşümünde bünyede var olan Cu₂O fazının neden olduğu; artan sıcaklıkla ve hava ortamında;



denklemine göre Cu atomlarının yayınarak ve havayla birleşerek CuO'lara dönüştüğü bu sebeple içi boş iç içe nanotüpler elde edilmiştir. Şekil 7.27'de CuO nanotüp dönüşümünün şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 7. 27 CuO nanotellerden elde edilen CuO nanotüp mekanizmasının şematik gösterimi- Cu₂O + CuO nanotel (a), kalsinasyon esnasında oluşan difüzyon etkisi(b), oluşan CuO nanotüp (c)

Daha önce yapılan deneyler 60 °C'de 5 saat ve 15 saat tutularak gerçekleştirilmiş ancak dönüşüm olmamıştır. 100 °C'de 24 saatte gerçekleşen dönüşümün daha düşük olan 60 °C'de 24 saat tutularak dönüşümün dönüşmeyeceği araştırılmıştır. Nanotüp elde edilmesinde kullanılan solüsyon aynı şekilde hazırlanarak 60 °C'de 24 saat tutulmuştur. Ardından 400 °C'de 5 saat kalsine edilmiştir, ancak nano tel ya da nano tüp elde edilememiştir. Numunelere ait TEM görüntüleri Şekil 7.25(d,e,f)'de verilmektedir.

Bunun üzerine CuO nano tellerin dönüşümünde sıcaklık olarak 100 °C belirlenmiş ve zaman optimizasyonu için aynı özellikte solüsyon hazırlanarak 100 °C'de 15 saat hidrotermal koşullarda tutulmuştur. Ardından 400 °C'de 5 saat kalsine edilmiştir ancak tam bir nano tel oluşumu görülememiştir. Şekil 7.25(g,h,i) 'den de görüleceği gibi tane kenarlarında nano tel-çubuk şeklinde dallanmalar başlamıştır. Ancak tüm yapıda bu durum söz konusu değildir. Buradan tam bir nano tel dönüşümü için 15 saatin yeterli olmadığı, optimum sıcaklığın 100 °C ve optimum zamanın 24 saat olduğu anlaşılmıştır.

Literatürde daha önce elde edilmiş olan CuO 1D nano yapıların sentezlenmesi için daha yüksek sıcaklıklar kullanılmıştır. Örneğin bal peteği ve çiçek yapısındaki nano CuO

yapılar hidrotermal proses ile 160 °C'de 24 saatte; nano tel yapılar iki adımda ve 180 °C'de 24 saatten daha fazla zamanda; nano çubukların düzenlenmesi ile elde edilen hindiba yapısı teflon kaplı otoklavda 180 °C 24 saatte elde edilmiştir [36]. Önceki çalışmalara bakıldığında CuO nano yapılar için yüksek sıcaklıklar gerektiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında ise daha düşük sıcaklıkta (100 °C) nano teller elde edilmiştir.

7.4 TiO₂, ZnO ve CuO Nanotüplerin Metalik Filtrelere EKB Yöntemi ile Kaplanması

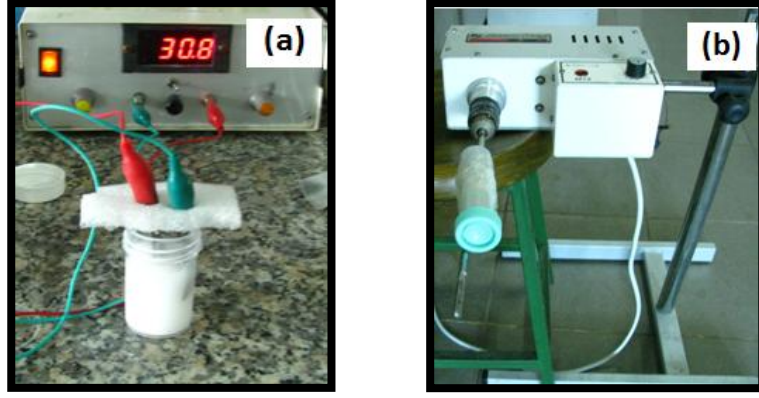
Deneysel çalışmalar sonrasında elde edilmiş olan TiO₂ nano partiküller, TiO₂ nanotüpler, ZnO nanotüpler ve CuO nanotüpler 3 boyutlu metalik filtrelere elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplanmış ve nanotüplerin antibakteriyel etkileri incelenmiştir.

7.4.1 TiO₂ Nano Tozların ve TiO₂ Nanotüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması

Endüstride de anti-bakteriyel ve fotokatalitik özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılmakta olan TiO₂ nano partiküllerin ve nanotüplere dönüştürülmesinden sonra 3 boyutlu metalik filtrelere elektro kinetik biriktirme yöntemi ile kaplaması gerçekleştirilmiştir.

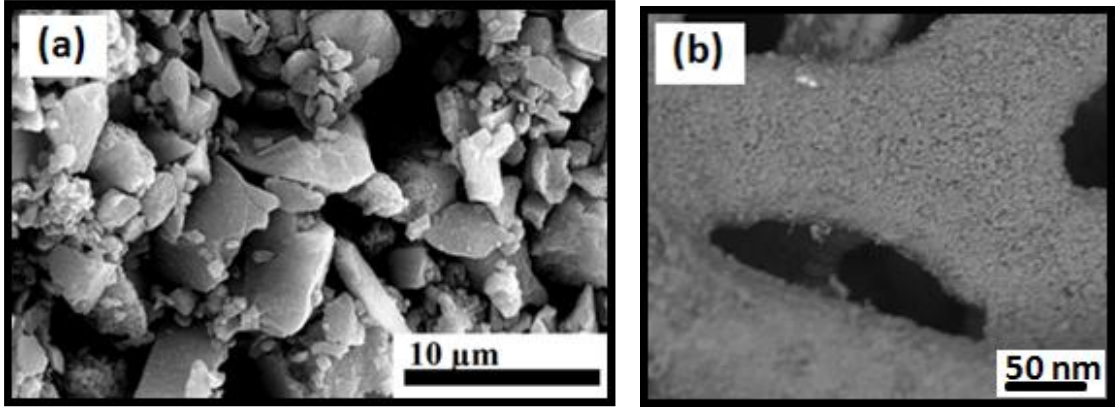
7.4.1.1 TiO₂ Nano Tozların Nikel Filtre Üzerine Kaplanması

Sentezlenmiş olan TiO₂ nano tozlar nikel filtre üzerine kaplanmıştır. Bunun için %1'lik olacak şekilde 0,3 g TiO₂ ve 30 ml etanole eklenerek ½ saat dönel karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonra solüsyona 5 mm boyutunda zirkonya bilyeler eklenerek 2 saat bilyeli karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyona tozun 3/1000'ü kadar (0,001 g PEI (polietilenimine)) eklenmiş, 31,5 x 2 V değerinde 30 s boyunca tutularak (-) kutupta kaplama sağlanmıştır. Anot olarak yüzeyi geniş elektrot kullanılmıştır. Kaplama düzeneği ve bilyeli karıştırma düzeneği Şekil 7.28'de gösterilmektedir.



Şekil 7. 28 TiO_2 EKB kaplama düzeneği (a), bilyeli karıştırma düzeneği (b)

Yapılan işlemler sonucunda elde edilen saf anataz TiO_2 tozların SEM görüntüleri Şekil 7.29(a)'de ve nikel esaslı filtre üzerine kaplanmış tozların SEM görüntüsü Şekil 7.29(b)'de verilmiştir.



Şekil 7. 29 Sol jel yöntemiyle sentezlenmiş saf anataz TiO_2 nanopartiküllerin (a) SEM görüntüsü, (b) Nikel filtreye kaplanmış SEM görüntüsü

7.4.1.2 TiO_2 Nano Tüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması

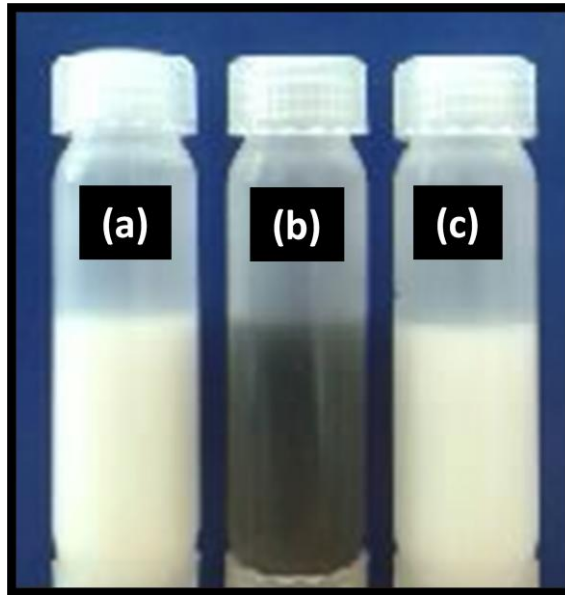
Sentezlenmiş olan TiO_2 nanotüpler nikel esaslı filtreler üzerine elektrokinetik biriktirme yöntemi ile kaplanmaya çalışılmıştır. Bunun için öncelikle kararlı kolloidal solüsyonlar hazırlanmıştır. Sıvı olarak çeşitli alkoller (etanol, bütanol) ve dispersant olarak PEI ve TEA kullanılmıştır. Elektrokinetik biriktirme ile kaplama düzeneği, bilyeli karıştırma düzeneği TiO_2 toz kaplamada kullanıldığı gibidir ve Şekil 6.28'de gösterilmiştir.

Kolloidal solüsyon hazırlamak için hazırlanmış olan TiO_2 nanotüp numuneden % 0,5 'lik olacak şekilde 0,15 g alınarak üzerine 30 g tamamlayacak şekilde bütanol eklenmiştir. Üzerine 0,3 ml TEA (Trietanol Amin) eklenerek 1 saat bilyeli karıştırılmıştır. Geniş

yüzeyle anot kullanılarak 31,5x2 V uygulanmış kaplama gerçekleşmemiştir. Bunun üzerine aynı solüsyonun 5,5-6 olan pH değeri HCl kullanılıp düşürülerek aynı voltaj uygulanmış yine kaplama gerçekleşmemiştir.

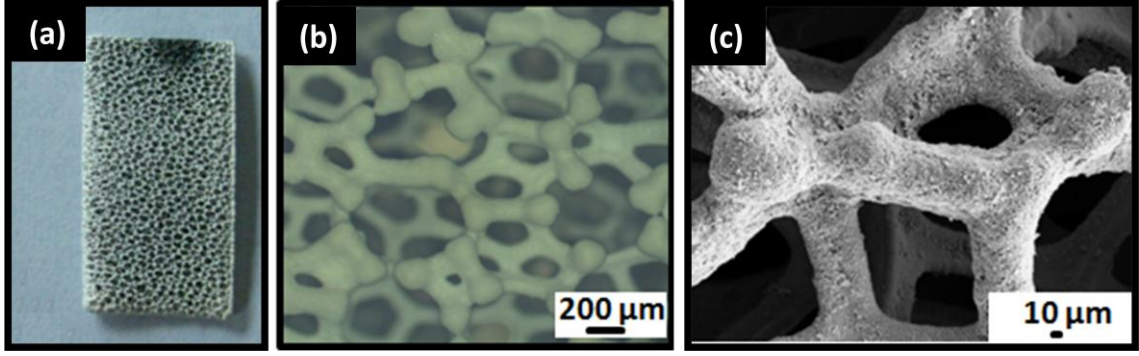
Yeni solüsyon hazırlanmış, % 1'lik olacak şekilde 0,3 g TiO_2 nanotüp numune üzerine yine 30 g'a tamamlayacak şekilde bütanol eklenmiş ve dispersant miktarı azaltılarak 0,1 ml TEA ile bilyeli 1 saat karıştırılmıştır. Yüzeyi geniş anot kullanılarak 31,3x2 V değerinde 10 dk boyunca tutularak kaplanmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda alkol olarak etanol ve dispersant olarak PEI (polietilenimin) kullanıldığında kaplanma gerçekleşmemiştir. Bütanol ve TEA içerikli kaplama çözeltilerinde ise % 0,5'lik çözelti ile ve 0,3-0,1 ml TEA ile de kaplama sağlanamamıştır. Elektrokinetik biriktirmede kullanılacak olan sıvı ve kaplanacak numune miktarı oranları, kullanılan dispersant çeşidi ve miktarı, kullanılan anot-katot yüzeyleri oranı yukarıda da anlatılmış olduğu gibi önemli parametrelerdir. ve TiO_2 nanotüplerin koloidal solüsyon görüntüsü Şekil 7.30(a)'da gösterilmiştir.



Şekil 7. 30 ZnO nanotüp (a), CuO nanotüp (b), TiO_2 nanotüp (c) koloidal solüsyon görüntüleri

Kaplanmış filtrenin görüntüsü Şekil 7.31(a)'da, SEM görüntüsü Şekil 7.31(b)'de ve optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.31(c)'de verilmiştir.

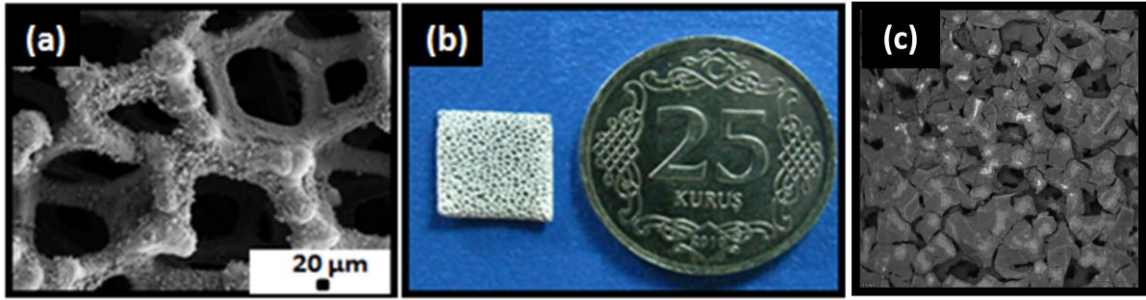


Şekil 7. 31 EKB yöntemi ile TiO_2 nanotüp kaplanmış nikel filtre (a), optik mikroskop görüntüsü (b), SEM görüntüsü (c)

7.4.3 ZnO Nano Tüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması

Sentezlenmiş olan ZnO nanotüpler nikel esaslı filtrelere Bölüm 7.4.1.2’de anlatılan TiO_2 nanotüplerin metalik filtrelere kaplanmasına benzer şekilde EKB yöntemi ile kaplanmıştır. Bunun için kararlı kolloidal ZnO nanotüp çözeltisi hazırlanmıştır. 30 ml etanole 0,3 g ZnO nanotüp eklenmiş ve 1-2 saat bilyeli karıştırılmıştır. Ardından 0,034 g Darwin C dispersant maddesi eklenmiş ve 20 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 31,3x2 V uygulanarak nikel esaslı filtre kaplanmaya çalışılmış ancak kaplama gerçekleşmemiştir.

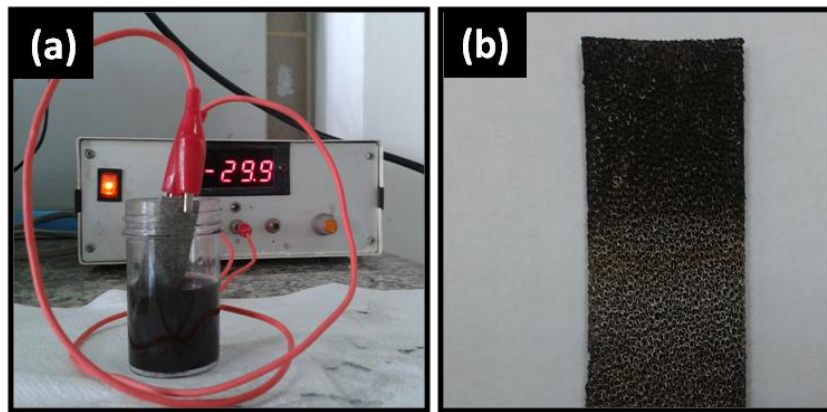
Kullanılan dispersant maddesi değiştirilerek bu kez aynı miktarda etanol+ZnO nanotüp çözeltisine kullanılan ZnO nanotüplerin % 1,5-2’si kadar (0,005 g) PEI eklenmiş yarım saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı volt değeri uygulanmış kaplama gerçekleşmemiştir. Çözeltinin pH değerine bakılmış 6-7 olduğu görülmüştür. Bu nedenle taneciklerin pozitif veya negatif yüklenmediği için anot olan filtreye yüzeyine yönelmedikleri düşünülmüş, 10 M NaOH çözeltisinden 2 damla damlatılarak pH 9-10 değerine çekilmiştir. Aynı volt 45 saniye boyunca uygulandığında bu kez nikel esaslı filtre kaplanmıştır. Aynı şekilde 2,5 dakika tutulmuş ancak kuruduktan sonra kaplamanın çatladığı görülmüştür. Şekil 7.32(a)’da ZnO nanotüp kaplanmış filtrelerin SEM görüntüsü, filtrenin görüntüsü (Şekil 7.32(b)) ve çatlamış kaplamanın görüntüsü (Şekil 7.32(c)) verilmiştir.



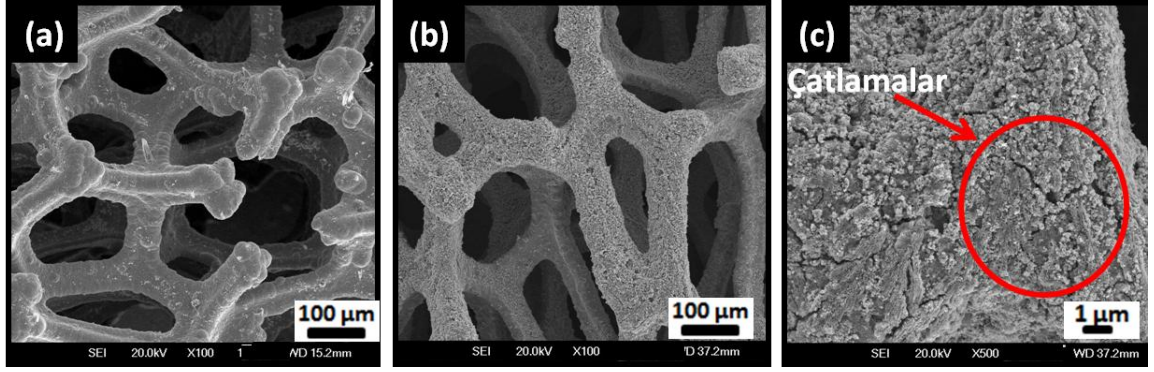
Şekil 7. 32 ZnO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtreye ait SEM görüntüsü (a), ZnO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtrenin görüntüsü (b), çatlamış kaplamaya ait SEM görüntüsü (c)

7.4.3 CuO Nano Tüplerin Nikel Filtre Üzerine Kaplanması

Sentezlenmiş olan CuO nanotüpler nikel esaslı filtrelere EKB mekanizması ile kaplanmıştır. Öncelikle Şekil 7.30(b)'de görülen kolloidal çözelti 20 g etanol ve 0,2 g CuO nanotüp içeren çözelti 1 saat biyeli karıştırılıp, hazırlanmıştır. Elde edilen kolloidal çözeltinin pH değeri 7 olduğundan tanecikler yüksüzdür. Bu nedenle 10 M'lık NaOH çözeltiye pH = 9 olana kadar eklenmiştir. Voltmetre cihazının (+) yüküne bağlanan nikel esaslı filtre (Şekil 7.33(a,b)), 29,9 V değerinde 3 dakika süre ile kaplanmıştır. Kaplanmamış nikel esaslı filtrenin ve CuO nanotüp ile kaplanmış filtrenin SEM görüntüleri Şekil 7.34(a,b)'de görülmektedir. Aynı şekilde 10 dakika süre boyunca da kaplama yapılmış ve kaplamanın çatladığı görülmüştür (Şekil 7.34(c)).

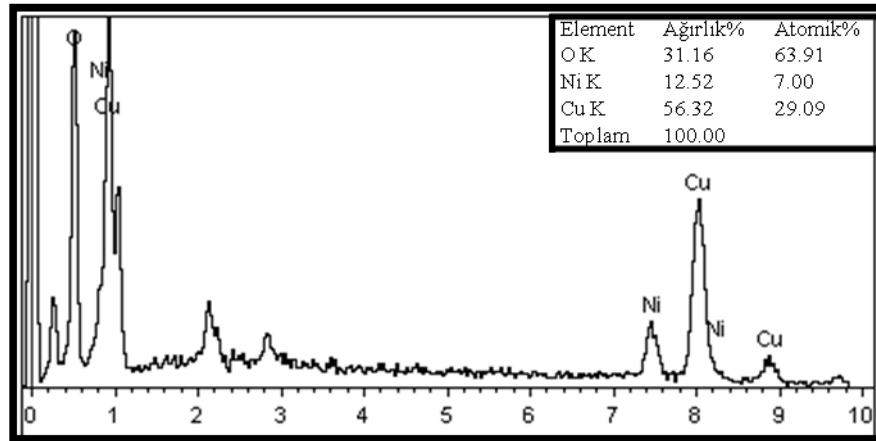


Şekil 7. 33 CuO nanotüplerin EKB yöntemi ile kaplama düzeneği (a), bir tarafı CuO nanotüp kaplanmış filtre (b)



Şekil 7. 34 Nikel esaslı filtreye ait SEM görüntüsü (a), 3 dakika boyunca CuO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtreye ait SEM görüntüsü (b), 10 dakika boyunca CuO nanotüp ile kaplanmış nikel esaslı filtre ve oluşan çatlaklara ait SEM görüntüsü (c)

Şekil 7.34(c)'de çatlamış yüzeye yapılan EDS analizinin sonucu Şekil 7.35'de verilmiştir. Filtrenin malzemesi olan Ni, kaplama malzemesinin bileşenleri olan Cu ve O elementleri açıkça görülmektedir.



Şekil 7. 35 Çatlamış CuO nanotüp kaplamaya ait EDS analizi sonucu

7.5 Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmiş Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenmiş olan TiO_2 , ZnO ve CuO nanotüplerin antibakteriyel özellikleri karanlıkta ve UV ışık altında *S. Aureus* türü bakteriler üzerinde seri dilüsyon testinden yararlanılarak incelenmiştir. Bunun için öncelikle stok bakteri kültüründen öze yardımıyla birkaç koloni alınarak 1 ml Luria Bertani (LB) besiyeri içeren ependorf tüplerine aktarılmış ve bu tüpler bir gece boyunca 37°C 'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyonun ardından *S.aureus* türü bakteri miktarı UV spektrofotometre yardımıyla hesaplanmıştır. Deneylerdeki başlangıç bakteri sayısını oluşturan 1×10^6 cfu/ml'e ulaşabilmek için

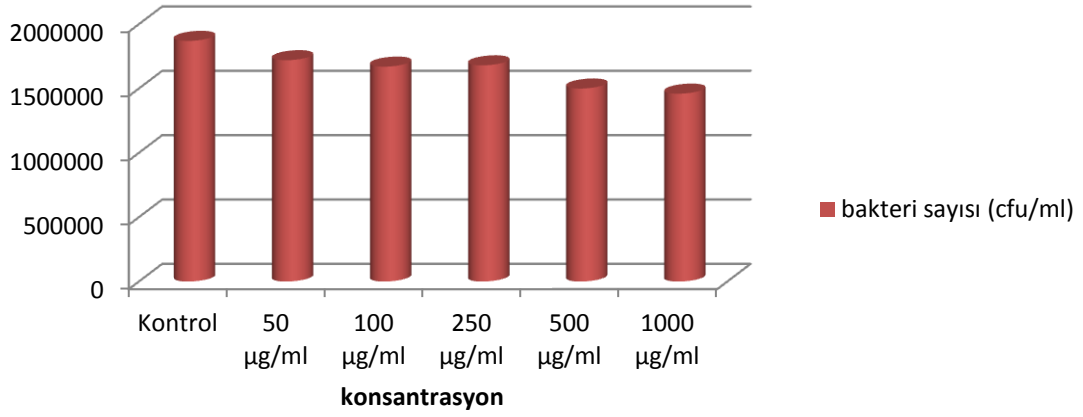
gerekli seyreltmeler yapıp, ardından deneyde kullanılacak 6'lı plakların her bir bölmesine mililitrede 1×10^6 bakteri içeren 2 ml LB besiyeri aktarılmıştır. Bunu takiben incelenecek nanopartiküllerin plaklara aktarımı işlemine geçilmiştir.

İncelenecek olan nanopartiküller stok konsantrasyonu 1 mg/ml olacak şekilde PBS içerisinde çözündürülmüştür. Nanopartikül solüsyonunun steril hale gelmesi için 121 °C'de 20 dakika otoklavlama işlemi gerçekleştirilmiş, sterilizasyonun ardından solüsyon, içerisindeki tozların parçalanarak nano boyuta gelebilmesi için 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Bu sürenin ardından solüsyon antibakteriyel test için kullanılabilir duruma gelmiş bulunmaktadır. Bu işlemin ardından nanopartiküllerin farklı konsantrasyonlarının antibakteriyel etkileri incelenir. İçerisinde bakteri süspansiyonu olan 6'lı plakların her bir bölmesine nanopartiküllerin farklı konsantrasyonları (50, 100, 250, 500, 1000 µg/ml) ilave edilir. Nanopartiküllerin eklenmediği tek bir bölme ise kontrol grubu olarak kullanılır. Aynı işlemler başka bir 6'lı plakta da gerçekleştirilir ve aynı konsantrasyonda nanopartiküller 6'lı plağa aktarılmıştır. Ancak bu plak 1 saat boyunca UV ışık altında bırakılmıştır. Her iki plak grubu da bir gece inkübe edildikten sonra her bir bölmeden alınan 50 µl örnek katı LB agara ekilmiş ve bütün petriler bir gece inkübe edilmiştir. Ertesi gün petrilerdeki koloniler sayılarak farklı nanopartikül konsantrasyonlarının antibakteriyel etkisi belirlenmiştir.

7.5.1 TiO₂ Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

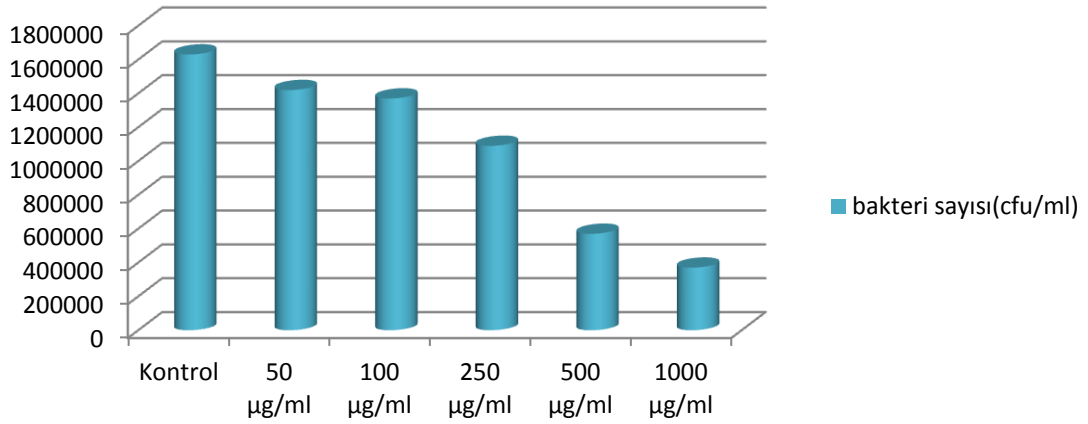
TiO₂ nano parçacıklarının antibakteriyel etkinlik testleri karanlıkta ve [5, 64] parçacıklarının bant aralığının görünür ışık için yeterli olmamasından dolayı, UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.36'da nanotüplerin karanlıktaki etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 7.37'de ise nanotüplerin UV ışığı altındaki etkileri görülmektedir.

TiO₂ Nanotüplerinin (130 °C) S.aureus Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyel Etkisi (Karanlık)



Şekil 7. 36 Saf TiO₂ nanotüplerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi

TiO₂ Nanotüplerinin (130 °C) S.aureus Bakterileri Üzerindeki Antibakteriyel Etkisi (UV Işık)



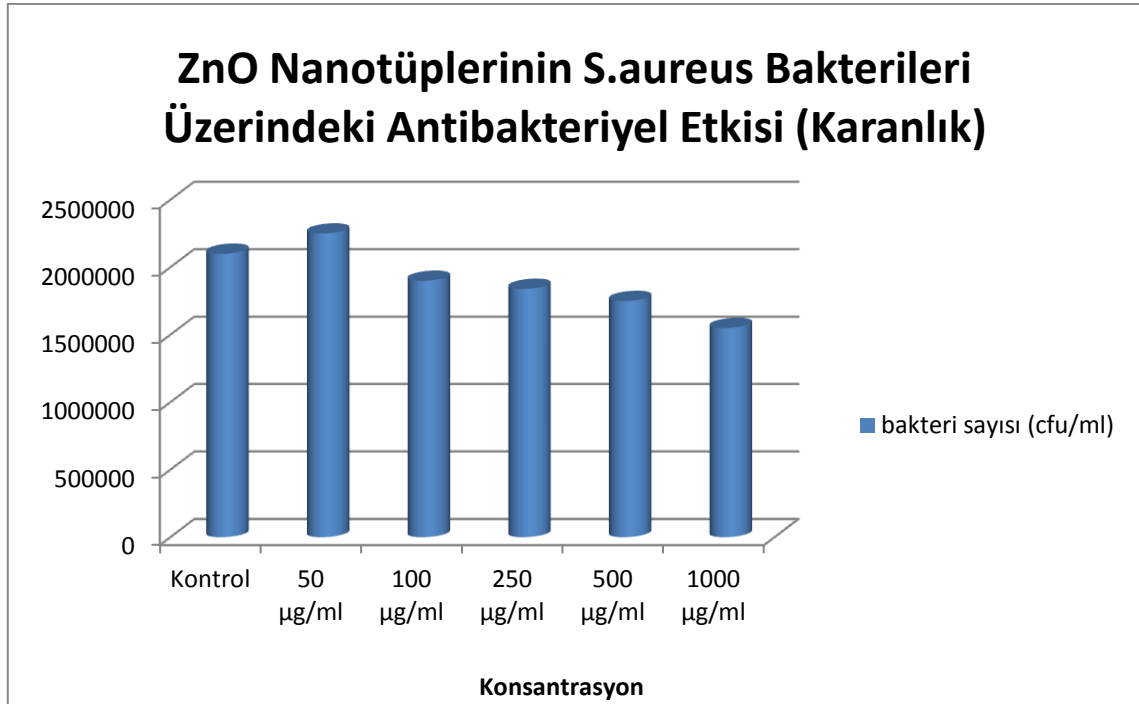
Şekil 7. 37 Saf TiO₂ nanotüplerin UV ışık altında S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi

Karanlıkta gerçekleştirilen test sonuçları dikkate alındığında TiO₂ nanotüplerin çok fazla antibakteriyel etkisinin olmadığı görülmektedir. UV ışık altında test edilmiş TiO₂ nanotüplerin ise antibakteriyel özelliğinin yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Nano parçacıkların konsantrasyonların artmasıyla bakteri sayısındaki azalmada oldukça

büyük bir artış gözlenmiştir. 500 µg/ml'lik konsantrasyonda bakteri sayısı kontrol grubundaki bakteri sayısının yarısından daha da aza düşmüştür. 1000 µg/ml'lik konsantrasyonda ise bakteri sayısı düşüş oranı çok azdır.

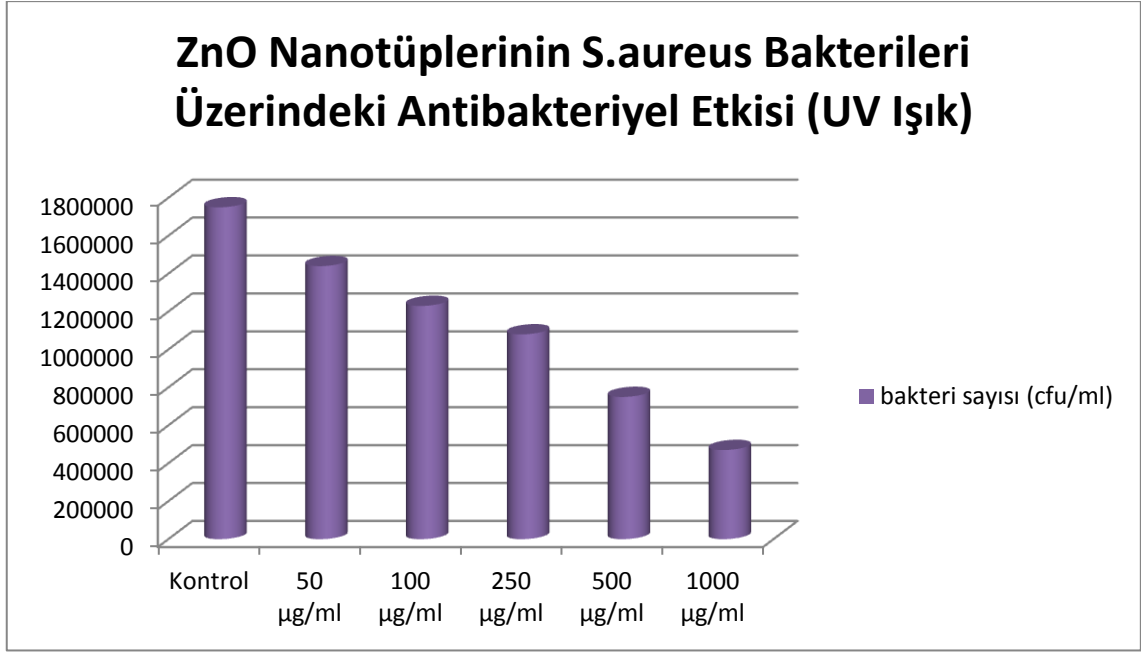
7.5.2. ZnO Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

ZnO nanotüplerin S.aureus bakterileri üzerindeki antibakteriyel özelliği karanlık ortamda ve UV ışık altında incelenmiştir.



Şekil 7. 38 Saf ZnO nanotüplerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi

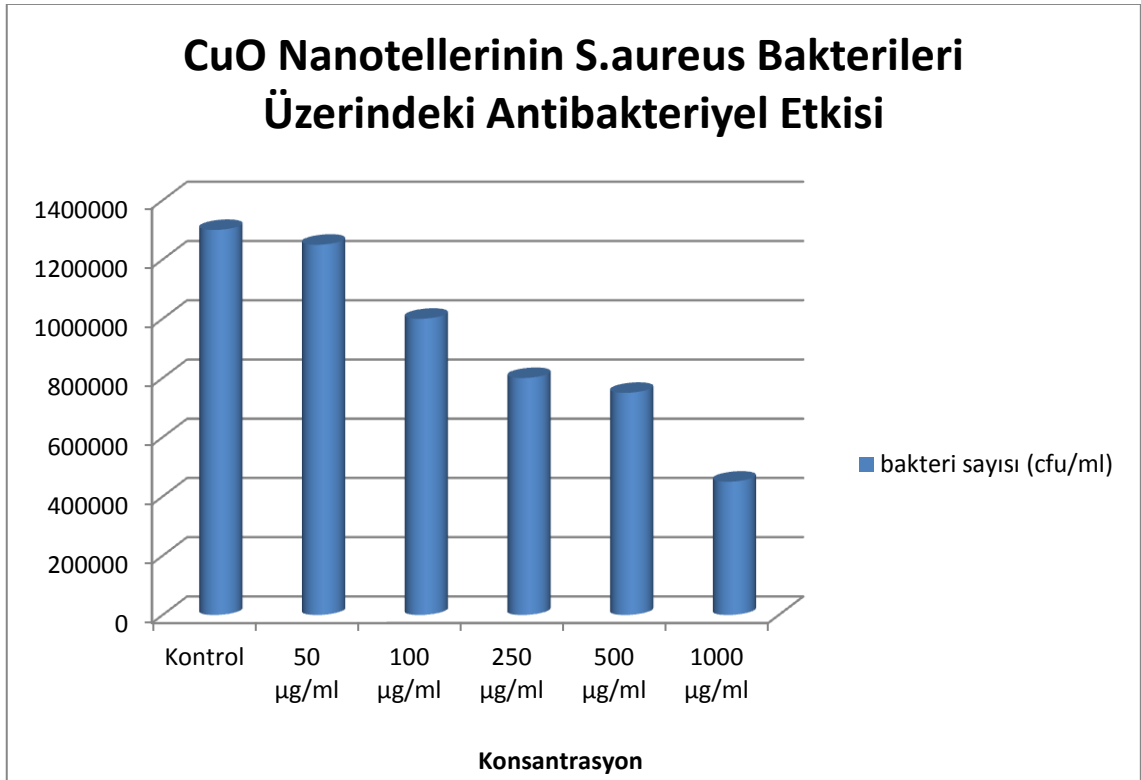
Şekil 7.38'de ZnO nanotüplerin karanlıktaki antibakteriyel etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 7.39'da ise UV ışığı altındaki etkileri görülmektedir. Karanlıkta gerçekleştirilen test sonuçları dikkate alındığında ZnO nanotüplerin çok fazla antibakteriyel etkisinin olmadığı görülmektedir. UV ışık altında test edilmiş ZnO nanotüplerin ise antibakteriyel özelliğinin yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Nano parçacıkların konsantrasyonların artmasıyla bakteri sayısındaki azalmada oldukça büyük bir artış gözlenmiştir. 500 µg/ml'lik konsantrasyonda bakteri sayısı kontrol grubundaki bakteri sayısının yarısından daha da aza düşmüştür. 1000 µg/ml'lik konsantrasyonda ise bakteri sayısı düşüş oranı çok azdır.



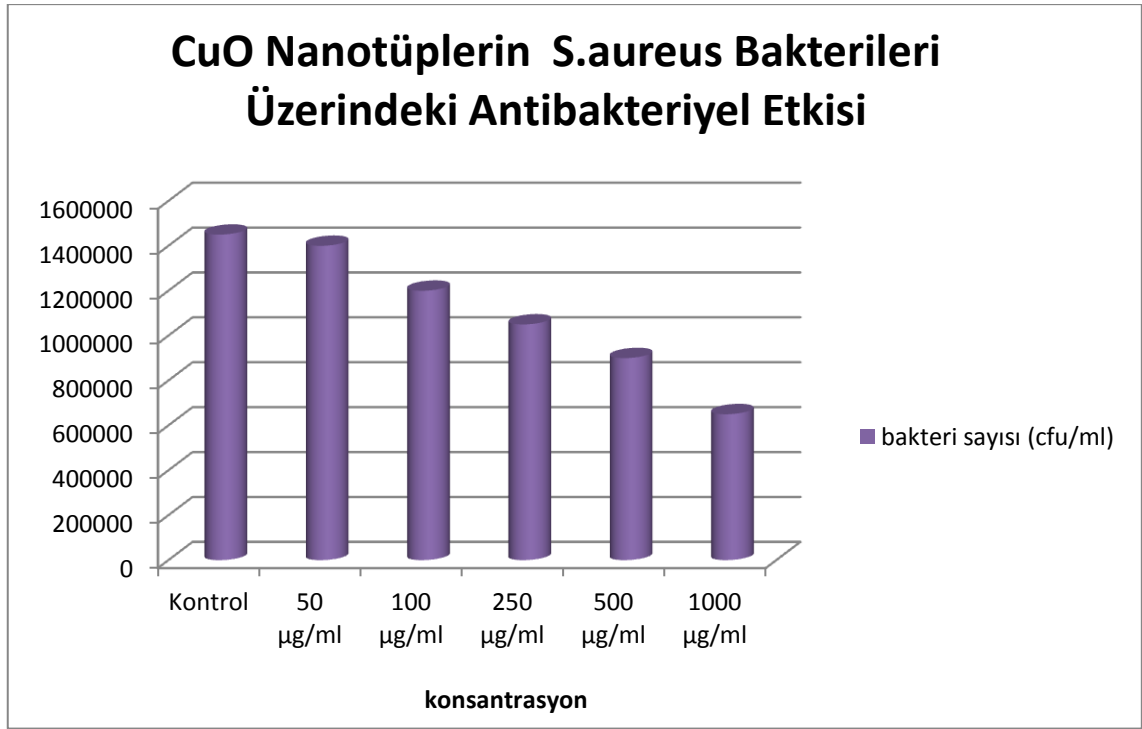
Şekil 7. 39 Saf ZnO nanotüplerin UV ışık altında S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi

7.5.3 CuO Nanotüplerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

CuO nanotellerin ve nanotüplerin S.aureus bakterileri üzerindeki antibakteriyel özelliği incelenmiştir.



Şekil 7. 40 Saf CuO nanotellerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi



Şekil 7. 41 Saf CuO nanotüplerin karanlıkta S.aureus bakterileri üzerindeki etkisi

Şekil 7.40'da CuO nanotellerin antibakteriyel etkilerinin sonucu görülürken, Şekil 7.41'de ise CuO nanotüplerin antibakteriyel etkileri görülmektedir. CuO nanotel ve nanotüplerin her ikisinin de antibakteriyel etkisinin yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Nano parçacıkların konsantrasyonların artmasıyla bakteri sayısındaki azalmada oldukça büyük bir artış gözlenmiştir. 1000 µg/ml'lik konsantrasyonda bakteri sayısı kontrol grubundaki bakteri sayısının yarısından daha da aza düşmüştür.

Deney sonuçlarına göre UV ışığa maruz kalmayan TiO₂ ve ZnO nanotüpleri hiçbir konsantrasyonda antibakteriyel etki göstermemiştir. Kontrol grubu ile kıyaslandığında hiçbir konsantrasyonda anlamlı bir fark görülmemiştir. Ancak UV ışığa maruz kalan nanotüplerin konsantrasyona bağlı olarak antibakteriyel etki gösterdikleri belirlenmiştir. Nanotüplerin konsantrasyonu arttıkça antibakteriyel etkinin de arttığı gözlenmiştir. En yüksek nanotüp konsantrasyonunda en büyük antibakteriyel etki gözlenmiştir. UV ışık altında en yüksek (1000 µg/ml) konsantrasyonda nanotüpler kontrol grubuna kıyasla bakteri sayısını yaklaşık olarak 4 kat azaltmıştır. TiO₂ ve ZnO nanotüpler S.aureus bakterileri üzerinde karanlıkta ve UV ışık altında hemen hemen aynı oranda antibakteriyel özellik göstermiştir. CuO nanoteller ve nanotüpler ise karanlıkta UV ışık gerektirmeden TiO₂ ve ZnO nanotüplerden çok daha yüksek

antibakteriyel özellik göstermişlerdir. CuO nanoteller % 65 oranında bakteriyi yok ederken, CuO nanotüpler % 55 oranında bakteri yok etmişlerdir. UV ışık altında ise TiO₂ nanotüpler bakterilerin % 73'ünü, ZnO ise % 77'sini yok etmişlerdir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında antibakteriyel özellikleri nedeniyle çeşitli yüzeylerde kaplama malzemesi olarak yüzey alanı partikül halinden 8 kat arttığı için daha az miktarda kullanılmak üzere TiO_2 ; 110 °C’de, ZnO ; 180 °C’de ve CuO nanotüpler iki basamakta 100-400 °C’de olmak üzere düşük sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sentezlenmişlerdir. Yapılan deneylerde farklı tutma süreleri, sıcaklıklar ve kalsinasyon işlemi uygulaması gibi parametreler değiştirilerek optimizasyon çalışmaları yapılmış ve TiO_2 nanotüpler TiO_2 nano tozlardan, ZnO nanotüpler ZnO nano levha morfolojisinden ve CuO nanotüpler $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ nano tel yapısından elde edilmiştir. Bu durum nanotüp oluşumu için başlangıç malzeme morfolojisinin malzemeye göre değiştiğini ve dönüşüme etkisinin birinci derecede önemli olduğunu göstermiştir. Ancak literatürde yapılan çalışmalarda nanotüp dönüşüm mekanizmaları kesin olarak açıklanamadığından, bu konuda yapılan çalışmalara devam edilecektir.

Elde edilen TiO_2 nanotüpler; çok duvarlı 4-5 nm iç, 10-12 nm dış çapında, ZnO nanotüpler; çok duvarlı 5 nm iç 10-15 nm dış çapında ve CuO nanotüpler; çok duvarlı 3 nm iç, 7-8 nm dış çapındadır. CuO nanotüplerin kristaller arası boşluğu 3,2 Å’dur.

Sentezlenen nanotüpler, koloidal solüsyonları hazırlanarak farklı sürelerde üç boyutlu nikel bazlı metalik filtreye elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda kaplamanın gerçekleşebilmesi için koloidal solüsyonun sahip olduğu pH değerinin, yüzey aktif madde içerip içermediği ve içeriyorsa hangi türü içerdiğinin,

kaplamanın her iki yüzeyde de olması için kullanılan katot elektrot sayısının, uygulanan voltaj değerinin, kaplamanın belirli bir kalınlıkta elde edilebilmesi ve çatlamaması için kaplama süresinin önemli parametreler olduğu saptanmıştır. Kaplama esnasında kullanılan katot yüzey alanları anottan daha fazla tutulduğunda kaplamanın kolaylıkla gerçekleştiği gözlenmiştir. Elde edilen iç çapları 2-5 nm dış çapları 8-10 nm olan çok duvarlı nanotüpler ve kaplamaları TEM ve SEM analizleri ile ve nanotüplerin saf kristalin fazlarda sentezlendiği XRD analizleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen nanotüplerin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi sonrasında morfolojisinin bozularak küresel hale döndüğü görülmüştür.

TiO₂ ve ZnO nanotüpler karanlık ortamda antibakteriyel etki göstermezken UV ışık altında ortamdaki bakterileri % 77 ve % 73 oranlarında yok etmişlerdir. Karanlık ortamda CuO nanotüpler ise TiO₂ ve ZnO nanotüplerden yüksek antibakteriyel özellik göstermiş ve ortamdaki bakterilerin % 55'ini yok etmişlerdir.

8.2 Öneriler

Yapılan nanotüp ZnO ve CuO nanotüp sentezi çalışmaları sonucunda belirli oranda dönüşüm sağlanmış ancak ZnO'da en az olmak suretiyle % 100 dönüşüm sağlanamamıştır. ZnO için tutma süresi artırılmış ancak yine tam dönüşüm sağlanamamıştır. Bu nedenle tutma süresinin kısaltılabilir ve yine dönüşüm olmadığı takdirde sıcaklık çalışmaların yapılarak tam dönüşüm sağlanabilir.

Sentezlenmiş olan metal oksit nanotüpler gelişigüzel dağılımlıdır. Tüplerin belli bir doğrultuda yönlendirilmesi çalışmaları yapılarak antibakteriyel ve diğer fiziksel, kimyasal, optik etkilerinin artırılıp artırılamayacağı test edilebilir.

Sentezlenmiş nanotüpler 50 ve 500 ml'lik otoklavlarda hidrotermal işlem sonucu elde edilmiştir. Madde miktarı artırıldığında uygulanan sıcaklık ve tutma zamanının dönüşüm için aynı değerlerde olup olmadığı test edilebilir.

Yapılan kaplamalarda yüzeyi pürüzlü olan metalik filtreler kullanılmıştır. Düz metal veya cam yüzeylere hatta tekstil yüzeylere EPD yöntemi ile kaplama yapılıp yapılamayacağı araştırılabilir.

Kendi kendini temizleme, antibakteriyel etki nedeniyle ticari olarak kullanılan TiO_2 partiküller ile oluşturulan yüzey kaplamaları şeffaf olmadığından kullanım oranları düşmektedir. Bu nedenle nano boyutta ve şeffaf ince film oluşturma ve kaplama proseslerinde kullanılabilir TiO_2 ve antibakteriyel etkisi yaklaşık aynı olan ZnO ile daha yüksek olan CuO nanotüplerin üretilmesine çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Khan, R., Kim, S.W., Kim, T. ve Lee, H., (2007). "A Novel Acid-Base Catalyzed Sol-Gel Synthesis of Highly Active Mesoporous TiO₂ Photocatalysts", Bull. Korean Chem. Soc., 28: 1951-1957.
- [2] Doğan, A., Pekşen, C. ve Koparal, A.S., (2005). "Metal İyon Katkılı Anti-Bakteriyel İnorganik Toz ve Uygulama Alanları", III. Uluslar Arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 417-425.
- [3] 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.
- [4] Rai, M., Yadav, A. ve Gade, A., (2009). "Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials", Biotechnology Advances, 27: 76 – 83.
- [5] Azam, A., Ahmed, F., Arshi, N., Chaman, M. ve Naqvi, A.H., (2010). "Formation and characterization of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method", Journal of Alloys and Compounds, 496 (1-2): 399-402.
- [6] Hirota, K., Sugimoto, M., Kato, M., Tsukagoshi, K., Tanigawa, T. ve Sugimoto, H., (2010)., "Preparation of Zinc Oxide Ceramics With a Sustainble Antibacterial Activity Under Dark Conditions", Cermics International, 36: 497-506.
- [7] Wang, W.W., Zhu, Y.J., Cheng, G.F., ve Huang, Y.H., (2006). "Microwaveassisted Synthesis of Cupric Oxide Nanosheets and Nanowhiskers", Materials Letters, 60: 609-612.
- [8] Shen, L., Bao, N., Yanagisawa, K., Domen, K., Grimes, C.A., ve Gupta, A., (2007). "Organic Molecule-Assited Hydrothermal Self-Assembly of Size-Controlled Tubular ZnO Nanostructures", J. Phys. Chem. C., 111: 7280-7287.
- [9] Du, G.H., Chen, Q., Che, R.C., Yuan, Z.Y. ve Peng, L.M., (2001). "Preparation and Structure Analysis of Titanium Oxide Nanotubes", Applied Physics Letters, 79: 3702-3704.
- [10] Ay, N., (2001). Çeşitli Dezenfektanların El Yıkama Sonraso Antibakteriyel Etkilerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

- [11] Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Zhang, W.F., Yang, Z.Y. ve Wang, N., (2003). "Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes", *Applied Physics Letters*, 82: 281-283.
- [12] Fan, H.J., Knez, M., Scholz, R., Nielsch, K., Pippel, E., Hesse, D., Zacharias, M. ve Gösele, U., (2006). "Monocrystalline Spinel Nanotube Fabrication Based On The Kirkendall Effect", *Nature Materials*, 5: 627-631.
- [13] Ou, H. ve Lo, S., (2007). "Review of Titania Nanotubes Synthesized via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification and Application", *Separation and Purification Technology*, 58: 179-191.
- [14] Moezzi, A., McDonagh, A.M. ve Cortie, M.B., (2012), "Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications", *Chemical Engineering Journal*, 185-186: 1-22.
- [15] Wang, H., Wang, T. ve Xu, P., (1998). "Effects of Substrate Temperature on the Microstructure and Photocatalytic Reactivity of TiO₂ Films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9: 327-330.
- [16] Menzel, R., Peiro, A.M, Durrant, J.R. ve Shaffer, M.S.P., (2006). "Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titante Nanostructures", *Chem. Mater.*, 18: 6059-6068.
- [17] Wilson, A.D., Nicholson, J. W. ve Prosser H. J., (1988), *Surface Coatings*, Volume 2, Elsevier Applied Science Publishers LTD., London.
- [18] Diebold, U., (2003). " The Surface Science of Titanium Dioxide", *Surface Science Reports*, 48: 53-Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Zhang, W.F., Yang, Z.Y. ve Wang, N., (2003). "Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes", *Applied Physics Letters*, 82: 281-283.
- [19] Kasuga, T., (2006). "Formation of Titanium Oxide Nanotubes Using Chemical Treatments and Their Characteristic Properties", *Thin Solid Films*, 496: 141-145.
- [20] Chen, Y., Lee C. ve Yeng, M., (2003). "Preparing Titanium Oxide with Various Morphologies", *Materials Chemistry and Physics*, 81: 39-44.
- [21] Yu, H., Yu, J. ve Cheng, B., (2007). "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Nanorod/Titanate Nanotube Composites", *Journal of Hazardous Materials*, 147: 581-587.
- [22] Kasuga, T., Hiramatsu, M. ve Hoson, A., (1998). "Formation of Titanium Oxide Nanotube", *Langmuir*, 14: 3160-3163.
- [23] Gaoling, Z., Utsumi, H., Kozuka, T., ve Yoko, T., (1998). "Photoelectrochemical Properties of Sol-Gel-Derived Anatase and Rutile TiO₂ Films", *Journal of Materials Science*, 33: 3655-3659.
- [24] Strimple, J. H. ve Beals, M. D., (1963). "Effects of Titanium Dioxide in Glass", *The Glass Industry*, Titanium Div., National Lead Co. (Part One), 44: 495-501.
- [25] Sheveglien, G., (1992). *Gas Sensors*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- [26] Steiner, T., (2004). "Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications", Artech House Publishers, Boston.
- [27] Fan, Z. ve Lu, J.G., (2005). "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties", J. Nanosci. Nanotechnol., 5: 1561-1573.
- [28] Yousef, A., Barakat, N.A.M., Al-Deyab, S.S., Nirmala, R., Pant, B. ve Kim, H.Y., (2012). "Encapsulation of CdO/ZnO NPs in PU Electrospun Nanofibers as Novel Strategy For Effective Immobilization of The Photocatalysts", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 401: 8-16.
- [29] Yamamoto, O., (2001). "Influence of Particle Size on The Antibacterial Activity of Zinc Oxide", International Journal of Inorganic Materials, 3: 643-646.
- [30] Sawai, J., Shoji, S., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M. ve Kojima, H., (1998). "Hydrogen Peroxide as an Antibacterial Factor in Zinc Oxide Powder Slurry", Journal of Fermentation and Bioengineering, 86: 521-522.
- [31] Sarı, H., (2009). "Optoelektronik", Ders Notları, 28 Mart 2011.
- [32] Yariiletkenlerin Optik Özellikleri", http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1074/mod_resource/content/2/Bolum-13.pdf, 29 Mart 2011.
- [33] Varistors, <http://www.vishay.com/docs/29079/varintro.pdf>, 13 Mayıs 2012.
- [34] Wang, C., Mao, B., Wang, E., Kang, Z. ve Tian, C., (2007). "Solution Synthesis of ZnO Nanotubes via Template-Free Hydrothermal Route", Solid State Communications, 141: 620-623.
- [35] Zhang, K., Rossi, C. ve Tenailleau, C., (2007). "Synthesis of Large-Area and Aligned Copper Oxide Nanowires From Copper Thin Film on Silicon Substrate", Nanotechnology, 18: 275607-275614.
- [36] Vaseem, M., Umar, A., Kim, S.H. ve Hahn, Y., (2008). "Low-Temperature Synthesis of Flower-Shaped CuO Nanostroctures by Solution Process: Formation Mechanism and Structural Properties", J.Phys. Chem. C., 112: 5729-5735.
- [37] Hong, Z., Cao, Y. ve Deng J., (2002). "A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles", Materials Letters, 52: 34-38.
- [38] Kida, T., Oka, T., Nagano, M., Ishiwata, Y. ve Zheng, X., (2007). "Synthesis and Application of Stable Copper Oxide Nanoparticle Suspensions For Nanoparticulate Film Fabrication", Journal of the American Ceramic Society, 90: 107-110.
- [39] Ren, G., Hu, D., Cheng, E.W.C, Vargas-Reus, M.A., Reip, P. ve Allaker, R.P., (2009). "Characterisation of Copper Oxide Nanoparticles For Antimicrobial Applications", International Journal of Antimicrobial Agents, 33: 587-590.
- [40] Marino, E., Huijser, T., Creyghton, Y. ve Heijden, A., (2007). " Synthesis and Coating of Copper Oxide Nanoparticles Using Atmospheric Pressure Plasmas", Surface & Coatings Technology, 201: 9205-9208.

- [41] Borgohain, K., Singh, J.B., Rama Rao, M.V., Shripathi, T. ve Mahamuni, S, (2000). "Quantum Size Effects in CuO Nanoparticles", Phys. Rev. B., 61: 11093-11096.
- [42] Gervasini, A., Manzoli, M., Martra, G., Ponti, A., Ravasio, N., Sordelli, L. ve Zaccheria, F., (2006). "Dependence of Copper Species on The Nature of The Support For Dispersed CuO catalysts", J. Phys. Chem. B., 110: 7851-7861.
- [43] Wang, L., Yang, X., Han, Y., Zhang, R. ve Yang, Y., (2011). "Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles in The Method of Precipitation", Key Engineering Materials Vols., 474-476: 1725-1729.
- [44] Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., (1999). "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", Tokyo.
- [45] Negishi, N. ve Takeuchi, K. ve Ibusuki, T., (1998). "Surface Structure of the TiO₂ Thin Film Photocatalysts", Journal of Materials Science, 33: 5789-5794.
- [46] Sayılkan, F., (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [47] Nanotec, http://www.nanotec.com.tr/urun_bilgi.php?id=114, 05 Mayıs 2012.
- [48] Mardare, D., Lacomis, F. ve Luca, D., (2007). "Substrate and Fe-Doping Effects on The Hydrophilic Properties of TiO₂ Thin Films", Thin Solid Films, 515: 6474-6478.
- [49] Lu, H.B., Li, H., Liao, L., Tian, Y., Shuai, M., Li, J.C., Hu, M.F., Fu, Q. ve Zhu, B.P., (2008). "Low-Temperature Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnO Nanotubes by Thermal Oxidation of Zn Nanowires", Nanotechnology, 19: 045605-045611.
- [50] Kılıçturgay, K., Gökırmak, F., Töre, O., Görel, G. ve Helvacı S., (1992). "Temel Mikrobiyoloji ve Parazitoloji", Güneş ve Nobel Tıp Kitapçıları, 2.Basım, Bursa.
- [51] Bağlan, H.P., (2003). "Bakteri ve Yapısı", Güncel Gastroenteroloji, sayı 7/3.
- [52] Gülbandılar, A., (2009). "Kütahya Yöresinde Burun Mukozasındaki Staphylococcus Aureus Taşıyıcılığının ve Antibiyotik Duyarlılığının Araştırılması", Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Sayı 18.
- [53] Cloete, T.E., (2003). "Resistance Mechanisms of Bacteria to Antimicrobial Compounds", International Biodeterioration & Biodegradation, 51: 277-282.
- [54] Genç, A., (2006). Antibakteriyel Oksit Tozlarının Emaye Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [55] Calabria, J., Wander, A., Vaconcelos, L., Daniel, D.J., Chater, R., McPhail, D. ve Boccaccini, A.R., (2010). "Synthesis of Sol-Gel Titania Bactericide Coatings on Adobe Brick", Construction and Building Materials, 24: 384-389.
- [56] Novel Materials From Solgel Chemistry, <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>, Mayıs 2012.

- [57] Yoshimura, M. ve Byrappa, K., (2008). "Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future", 43: 2085-2103.
- [58] Xu, C., (2006). "Continuous and Batch Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles and Metal Oxide-Activated Carbon Nanocomposites", PhD Thesis, Georgia Institute of Technology.
- [59] Yuan, Z. ve Su, B., (2004). "Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibers and Nanowires", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241: 173-183.
- [60] Randall, C.A., Tassel, J.V., Matsko, M. ve Bowen, C.P., (1996). "Electric Field Processing of Ferroelectric Particulate Ceramics and Composites", IEEE, 189-192.
- [61] Ceramic Binder Applications Technical Bulletin, <http://ebookbrowse.com/updated-butvar-ceramic-binder-bulletin-v5-pdf-d16359351>, 14 Mayıs 2012.
- [62] Li, W., Fu, T. ve Xie, F., (2007). "The Multi-Staged Formation Process of Titanium Oxide Nanotubes and Its Thermal Stability", Materials Letters, 61:730-735.
- [63] Bavykin, D.V., Parmon, V.N., Lapkin, A.A. ve Walsh F.C., (2004). "The Effect of Hydrothermal Conditions on The Mesoporous Structure of TiO₂ Nanotubes", Journal of Materials Chemistry, 14: 3370-3377.
- [64] Wu, D., Liu, J. ve Zhao, X., (2006). "Sequence of Events For The Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts", Chem. Mater., 18: 547-553.
- [65] Wei, A., Sun, X.W., Xu, C.X., Dong, Z.L., Yang, Y., Tan, S.T. ve Huang, W., (2006). "Growth Mechanism of Tubular ZnO Formed in Aqueous Solution", Nanotechnology, 17: 1740-1744.
- [66] Chang, Y., Lye, M.L. ve Zeng, H.C., (2005). "Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires", Langmuir, 21: 3746-3748
- [67] Cho, Y. ve Huh, Y. (2008). "CuO Nanotubes Synthesized by the Thermal Oxidation of Cu Nanowires" , Bull. Korean Chem. Soc., 29: 2525-2527.
- [68] Yin, Y., Erdonmez, C.K. ve Cabot. , A., (2006). "Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals", Adv. Funct. Mater., 16: 1389-1399.
- [69] Amin, S.A., Pazouki, M. ve Hosseinnia, A., (2009). "Synthesis of TiO₂-Ag Nanocomposite With Sol-Gel Method and Investigation of its Antibacterial Activity Aganist E. Coli", Powder Technology, 196: 241-245.
- [70] Wang, D., Yu, B. ve Zhou, F., (2009). "Synthesis and Characterization of Anatase TiO₂ Nanotubes and Their Use in Dye-Sentisized Solar Cells", Materials Chemistry and Physics, 113: 602-606.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğba İPEKSAÇ
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.03.1988, Eskişehir
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : tugbaipeksac@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalürji ve Malz. Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Arsal Anadolu Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011–devam ediyor	TÜBİTAK-MAM Kimya Enst.	Araştırmacı

YAYINLARI

Uluslararası Bildiri

1. İpeksac, T., KAYA, F., KAYA, C., Abamor, E.Ş., Bağirova, M. ve Allahverdi, A., (2012). "Characterization and Coating of Hydrothermally Synthesised Antibacterial Zinc Oxide (ZnO) Nanotubes by Electrophoretic Deposition Technique", 16th International Metallurgy & Materials Congress, İstanbul.

Ulusal Bildiriler

1. İpeksac, T., KAYA, F., KAYA, C., Abamor, E.Ş. ve Allahverdi, A., (2012). "Çevre Uygulamaları için Anti-Bakteriyel ZnO Nanotüplerin Sentezi ve Uygulamaları", YTÜ 2. Ar-Ge Pazarı, 29-30 Mayıs 2012, İstanbul.