

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

**MİNERAL KATKILI ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLİ FOTOKATALİK AKTİVİTEYE SAHİP
NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**BURCU DUYMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

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

**MİNERAL KATKILI ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLİ FOTOKATALİTİK
AKTİVİTEYE SAHİP
NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**BURCU DUYMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
YRD.DOÇ.DR. ALİ MURAT SOYDAN**

GEBZE

2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MINERAL ADDITIVES
DEVELOPMENT
OF NANOCOMPOSITES
WITH ANTIBACTERIAL AND
PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

BURCU DUYMAZ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE
2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2016 tarih ve 2016/37 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu Duymaz'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Ali Murat Soydan

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Furkan Dünder

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Ayşe Aslan

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Günümüzde, artan çevre bilinci ve insan sağlığının daha önem kazanması ile boya endüstrisinde kullanılan boyaların dekoratif özelliklerinin yanısıra kendi kendini temizleme, ortam havasını temizleme veya anti bakteriyel özelliklerin de olması istenmektedir. Bu fonksiyonların kazandırılmasında nanoteknoloji yaklaşımları ön plana çıkmaktadır. Bu tez çalışmasının temel amacı boyalar için antibakteriyel özellikli nanokompozit malzeme elde etmektir.

Yıllık 800 bin tonluk üretim kapasitesi ile Avrupa'nın altıncı büyük boya üreticisi durumunda olan ülkemizde, boya üretim girdilerinin %65'i yurtdışından temin edilmekte, hammadde ihtiyacı artan üretim kapasitesine paralel olarak artmaktadır. İthal edilen bu hammaddelerin azaltılması ancak kullanılan fotoaktif malzemenin miktarını düşürmek veya aynı miktarlarla daha yüksek fotokatalitik aktivite elde etmek ve ıslak örtücülük (düşük yüzey gerilimi) özelliklerinin geliştirilmesi ile mümkündür. Bu sayede, ülkemizde boya üreten firmaların ileri düzeyde teknoloji kullanan donanımlı, dünya standartlarında tesisler olarak faaliyet gösterebilmeleri ve küresel rekabette söz sahibi olabilmeleri sağlanabilecektir.

Bilindiği gibi, fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı en çok tercih edilen yarıiletken olan titanyum dioksit solar spektrumun sadece ultraviyole bölgesinde aktiftir. Soğurma bandının görünür bölgeye (gün ışığı) kaydırılması için farklı katkıların denenmesi son yıllarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu amaçla, tez kapsamında ilk olarak solgel yöntemi ile TiO_2 -kalsit, TiO_2-SiO_2 ve TiO_2 -talk kompozitleri sentezlenerek fotoaktif yüzey alanının artırılmasına çalışılmıştır. Üretilen boyaların anti bakteriyel performansı ve diğer foto-katalitik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bir sonraki aşamada, boyalara antibakteriyel özellikler kazandırmak amacıyla TiO_2-ZnB kompoziti sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Solgel yöntemi, TiO_2 , Nanokompozit, Antibakteriyel.

SUMMARY

Nowadays, environment awareness and human health issues are of paramount importance. Therefore, in the paint industry, the paints should have the antibacterial, self-cleaning and environment cleaning properties besides their decorative properties. For this purpose, the nanotechnological approach offers new properties and opportunities for antibacterial applications. The main objective of the study is to obtain antibacterial nanocomposite materials for paints.

Turkey is the sixth paint producer of the Europe with the amount of 800 thousand tonnes annually and supplies the 65% of the production inputs from abroad. Raw material needs rise in parallel with increased production capacity. Reduction of exported raw materials can be enabled by lowering the added the amount of photoactive agents' amount ensure the higher photocatalytic activity and better the wettability (lower surface tension) properties. Thus, the paint industry will obtain high technology, high performance and production capacity.

Because of its photocatalytic activity properties, titanium dioxide is the most preferred semi-conductor. It actives just in the ultraviolet region of the solar spectrum. In the last years there have been conducted a lot of experiments by using different dopants in order to shift the absorption band though the visible region of the solar spectrum.

For this purpose, firstly $\text{TiO}_2/\text{calcite}$, $\text{TiO}_2/\text{silica}$, $\text{TiO}_2/\text{magnesium silicate}$ composites were synthesized by using solgel method in order to increase photoactive surface area. Anti-bacterial property performance and the effects on the other photocatalytic properties of produced paints were investigated. In the next step, $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite powder was synthesized in order to obtain antibacterial paints.

Key Words: Solgel method, TiO_2 , Nanocomposite, Antibacterial.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanlarım Prof. Dr. Ali ATA'ya, Yrd. Doç. Dr. Ali Murat SOYDAN'a, bu çalışmaya ait sorularıma her zaman yanıt veren Yrd. Doç. Dr. Furkan DÜNDAR'a,

Katma değer yaratan, ülkemizde yerleşik işletmeler ve üniversitelerin işbirliği ile hazırlanan tezler Sanayi Tezleri Destek Programı içerisinde STZ-1343 kodlu SANTEZ çalışmasına ait tezin gerçekleşmesine katkıda bulunan Kardelen Boya firmasına, bu tezde üretilen tozların boya içerisindeki etkileşimi ve fotokatalitik etkisini inceleme konusunda laboratuvarında bize uygun şartlar sağladığı için Kardelen Boya çalışmanı Genel Müdür Bülent DİNÇ'e,

Bütün çalışmalarım boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli nanoteknoloji laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma, teknisyenlere ve tezin başından itibaren tezde emeği geçen Zümray Vuslat YİĞİT arkadaşşıma,

Tez düzenleme konusunda değerli vakitlerini benimle geçiren arkadaşlarımla Elif KABAĞÇI ve Osman Yağız AKDUMAN'a göstermiş oldukları desteklerinden dolayı ve bugüne gelmemde büyük emekleri olan değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
<hr/>	
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. YÖNTEMLER	5
2.1. Aerojel & Xerojel Hakkında	13
3. İLAVE SENTEZLER	16
4. ANALİZLER	21
4.1. Nano TiO ₂ 'nin C bazına katılması ve Topaklanma Sorunu	21
4.2. SEM, TEM, EDX ve XRD Sonuçları	23
4.2.1. SEM Sonuçları	26
4.3. Tane Boyutu Analizleri	27
4.3.1. Öğütme Öncesi ve Sonrası Karşılaştırmalı Tane-Boyut Analizi	30
4.4. BET Yöntemi	31
4.4.1. BET Sonuçları	31
4.5. TGA Yöntemi ve Sonuçları	34
4.6. XRD Yöntemi ve Sonuçları	38
4.7. Antibakteriyel Testler: Agar Difüzyon Metodu	41
4.7.1. Bakteriler Hakkında Genel Bilgiler	41
4.7.2. Yöntemin Uygulanışı	43
4.7.3. Hazırlanan Deney Düzenekleri	44
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	54
5.1 Sonuçlar	54

5.2 Öneriler	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60
EKLER	61



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	Açıklamalar
g	: Gram
m ² /g	: 1 gram tozun metrekare cinsinden kapladığı alan
m	: Metre
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
µl	: Mikrolitre
APTES	: 3 Aminopropil trietoksisilan
ATCC	: Amerikan Standardında Suşların Kültür Koleksiyonu
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
C.albicans	: Candida Albicans
CaCO ₃	: Kalsit
DMCS	: Dimetil klorosilan
E.coli	: Escherichia coli
EDX	: Elementel Analiz Metodu
FTS	: İzotonik tuzlu su çözeltisi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
MHA	: Muller Hilton Agar
P123	: Pluronik P123-Yüzey aktif malzeme
PTES	: Fenil trietoksisilan
PTMS	: Fenil trimetoksisilan
PVP	: Polivinilprolidon
S.aereus	: Staphylococcus aureus
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Solgel	: Solüsyon ve jelleşme
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetra etoksisilan
TGA	: Termo Gavimetrik Analizi
TiO ₂	: Titanyum dioksit

TiO₂Kalsit : Kalsit katkılı Titanyum dioksit
TiO₂-SiO₂ : Silisyum dioksit katkılı Titanyum dioksit
TiO₂-Talk : Talk katkılı Titanyum dioksit
TiO₂-ZnB : Çinkoborat katkılı Titanyum dioksit
TMOS : Tetra metoksisilan
TMS : Trimetil etoksisilan
USP : Ultrasonik Sprey Piroliz
ZnB : Çinkoborat
ZnO.B₂O₃ : Çinkoborat
XRD : X-Ray Difraktometresi
Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ : Talk



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:	Sayfa
2.1: a) Alkollü solgel analizi işlem basamakları, b) Sulu solgel yöntemi işlem basamakları.	5
2.2: b) Solgel yöntemi ile sentezlenen mineral katkılı TiO ₂ kompozitler, c) Farklı parametrelerle TiO ₂ sentezi.	7
2.3: Solgel yöntemi ile TiO ₂ üretiminin şematik gösterimi.	8
2.4: Solgel yöntemi ile sentezlenen mineral katkılı TiO ₂ kompozitler.	9
2.5: Solgel yöntemi ile sentezlenen metal katkılı TiO ₂ kompozitleri.	9
2.6: Solgel yöntemi ile ZnO.B ₂ O ₃ /TiO ₂ hazırlama diyagramı.	10
2.7: Sulu çözelti yöntemi ile TiO ₂ sentezi aşamaları.	11
2.8: Sulu çözelti yöntemi ile mineralli TiO ₂ sentezi aşamaları.	11
2.9: Sentezlenen TiO ₂ nano tozlarının C boya bazı içinde davranışlarının incelenmesi için kurulan deney seti.	12
2.10: Solgel yöntemi ile TiO ₂ aerogel ve xerojel hazırlama diyagramı.	14
2.11: Süperkritik şartları ifade eden görsel.	14
3.1: Farklı parametrelerde sentezlenmiş TiO ₂ numuneleri.	16
3.2: Sulu üretilen TiO ₂ nanokompozitlerin polimerle kaplanmasının hazırlanış şeması.	18
3.3: Sulu solgel yöntemi ile TiO ₂ toz sentezi.	18
3.4: Stearik asitin su içerisinde çözünme işlemi.	19
3.5: TiO ₂ tozlarının çözelti karıştırma ve kurutma aşamaları.	19
3.6: Stearik asitin Propanol-II içinde çözünme işlemi.	19
3.7: Stearik asit ile TTIP etkileşimi.	20
3.8: Yüzey aktif malzeme olarak stearik asitli TiO ₂ tozların deney seti.	20
4.1: PVP ve TMS kimyasallarının C boya bazı (plastik, silikon plastik) içindeki davranışı incelenmesi için oluşturulan deney seti.	22
4.2: PVP ve TMS kimyasallarının C boya bazı içinde topaklanma davranışlarının karşılaştırılması.	22

4.3:	a) 5 ml saf su eklemesi yapılan deney seti, b) 5 ml saf su eklenmesi sonucu gözlenen boya akışkanlıkları.	23
4.4:	TiO ₂ -100 °C numunesinin a) TEM görüntüsü, b) SEM görüntüsü	24
4.5:	İmpregnasyon yöntemi ile sentezlenen Co/TiO ₂ numunesinin a) TEM görüntüsü, b) SEM görüntüsü.	24
4.6:	İmpregnasyon yöntemi ile sentezlenen Co/TiO ₂ numunesinin	25
4.7:	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen TiO ₂ -100 °C numunesinin XRD analizi.	26
4.8:	20µm ZnB numunesi.	26
4.9:	Taneler yüzeyde TiO ₂ tespiti.	27
4.10:	ZnB üretiminde kullanılan aşu kristali nanosizer görüntüsü.	29
4.11:	Sentezlenen ZnB katılarak üretilen TiO ₂ -ZnB numunesine ait tane boyutu analizi.	29
4.12:	Alkollü ve sulu sentezlenen tozların tane boyutu analizi.	30
4.13:	Alkollü solgel yöntemi ile mineral katkılı TiO ₂ sentezi tane boyutu sonuçları.	30
4.14:	TiO ₂ -ZnB1 yüzey alanı 497.46 m ² /g.	32
4.15:	TiO ₂ - ZnB katkılı üretilen tozun yüzey alanı sonucu 1057.5m ² /g.	32
4.16:	Kütle kaybının nedenleri.	34
4.17:	TGA sonuçları ile kalsitli numunelerin kıyaslanması.	35
4.18:	Sulu solgel yöntemi ile üretilen TiO ₂ nano-tozun TGA sonucu.	36
4.19:	PTMS gözlemi.	36
4.20:	Yüzey aktif malzemesi olarak yapılan silanların kütle kaybı grafiği.	36
4.21:	SiO ₂ ve TiO ₂ -SiO ₂ 'nin TGA grafiği.	37
4.22:	ZnB ve TiO ₂ -ZnB'nin TGA grafiği katkıları.	38
4.23:	Sulu solgel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ XRD analizi.	39
4.24:	Kalsine edilmiş 400 °C 'de Anataz-TiO ₂ XRD sonucu.	39
4.25:	400 oC'de kalsinli ve kalsinsiz üretilen TiO ₂ tozlarının XRD analizi.	40
4.26:	USP yöntemi ile üretilen TiO ₂ tozunun XRD analizi.	40

4.27:	Saf TiO ₂ 'nin yanında ilgili mineraller Kalsit, Talk, ZnB, SiO ₂ ve bu tozlardan %20 oranında karıştırılan mineral katkıları ile oluşturulan katkılı TiO ₂ tozlarının XRD sonuçları.	41
4.28:	24 saat lik üreyen bakteri kültürleri E.coli (ön taraftaki bulanık solüsyon).	43
4.29:	Pozitif Kontrol.	44
4.30:	a) Saf su ile çözülen katkısız TiO ₂ , b) Etanol ile çözülen katkısız TiO ₂ .	44
4.31:	Toplam test düzeneği.	45
4.32:	Saf su ile çözülen katkısız TiO ₂ .	45
4.33:	Toplam test düzeneği.	46
4.34:	Saf su ile çözülen katkısız TiO ₂ .	46
4.35:	Toplam test düzeneği.	46
4.36:	a)E.coli, b) S. aureus, c) C. albicans bakterileri ile üretilen farklı oranlarda (%1, %5, %10, %15, %20) TiO ₂ tozlarının antibakteriyel karşılaştırma yapılması.	47
4.37:	Agar difüzyon yöntemiyle deney düzeneklerinin hazırlanışı.	48
4.38:	E.coli bakterisi ile deney düzeni 1 analizi.	48
4.39:	Kalsine edilmiş 400 °C'de Anataz-TiO ₂ XRD sonucu S.aereus bakterisiyle gerçekleşen agar difüzyon yöntemiyle test edilen düzenek.	49
4.40:	Tablo 4.4 de verilen deney düzeni 1'e göre E.coli'ye karşı antibakteriyel özellik analizi.	49
4.41:	C.albicans için hazırlanan Agar difüzyon yöntemi deney düzeneği.	50
4.42:	a) S.aureus, b) C.albicans.	50
4.43:	a) E. Coli, b) S. aureus, c) C.albicans.	50
4.44:	a) A grubu E.coli testi, b) B grubu E coli, a) A grubu S.aureus testi b) B grubu S. aureus, a) A grubu C. albicans b) B grubu C. Albicans bakterileri ile gerçekleşen Agar Difüzyon Testi karşılaştırması.	51
4.45:	% 20 katkı ve % 80 TiO ₂ oranlarında sentezlenen TiO ₂ nanokompozitlerin antibakteriyel test sonucu.	52

4.46:	E. coli, S. Aureus, C albicans bakterileriyle yerleşim düzeni 3 agar testi.	53
5.1:	TiO ₂ nano toz özellikleri.	54



TABLolar DİZİNİ

Tablo No:	Sayfa
2.1: Sentezlenen TiO ₂ katalizörleri, TiO ₂ farklı parametreler sentez tablosu.	8
2.2: Bazı çözücüler için kritik sıcaklık ve basınç parametreleri.	15
3.1: Sırasıyla yapılan sentez çalışmaları.	16
3.2: Gerçekleştirilen parametreler ve kullanılan malzemeler.	17
4.1: Denemesi yapılan silanlar.	21
4.2: Desteklenen minerallerle sentezlenen nanokompozitlerin ortalama tane boyutu.	27
4.3: TiO ₂ , TiO ₂ -Kalsit, TiO ₂ -SiO ₂ , TiO ₂ -Talk malzemelerinin tane-boyut analizi sonucu.	28
4.4: Desteklenen minerallerle sentezlenen nanokompozitlerin ortalama tane boyutu.	31
4.5: Sentezlenen nanotoz ve nanokompozitlerin BET analizi ile aktif yüzey alanları karşılaştırması.	33
4.6: Antibakteriyel özellik analizinde petri üzerinde yerleşim düzeni 1.	48
4.7: Antibakteriyel özellik analizinde petri üzerinde yerleşim düzeni 2.	51
4.8: Antibakteriyel özellik analizinde petri üzerinde yerleşim düzeni 3.	52

1. GİRİŞ

Fotokatalitik özellik ışığı absorbe ederek yüksek enerjili hale gelen bir yarı iletkenin bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek yüzeyinde kimyasal bir tepkime başlatması olarak açıklanabilir. Pek çok metal kompleksi veya yarı iletkenler fotokatalizör özelliği taşımaktadır. Ancak, bunların arasında kullanım açısından en çok tercih edileni titanyum dioksittir. Diğerlerine kıyasla sentezinin kolay olması, üretim maliyetinin düşük olması, yüksek foto iletkenliği, yüksek kırılma indisi ve geniş band aralığı özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Titanyum dioksit ve titanyum bazlı kompozitler beyaz pigmentler arasında en beyaz ve en parlak özellikleriyle mat boyaların elde edilmesini sağlar [1]. Bu yüzden de boya endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır. Titanyum dioksit kuvvetli bir UV-ışığı soğurucusudur. Işınlardan TiO_2 tarafından absorplanması ile bir elektron valans bandından iletkenlik bandına geçmekte, elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır. Bu boşluklar TiO_2 yüzeyindeki su molekülleri ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini (OH), elektronlar ise moleküler oksijen ile birleşerek süper oksit radikal anyonları (O^{2-}) vermektedir [2,3]. Bu radikaller hem organik malzemelerin oksidasyonunda hem de bakteri ve virüslerin etkisiz hale getirilmesinde oldukça aktiftir.

Yapı malzemelerini oluşturan çimento, ahşap, plastik, seramik ve boyalar mikroorganizmalar için ideal yaşam ortamlarıdır ve koşulların uygunluğu devam ettiği sürece, buna paralel olarak çoğalma da sürekli olmaktadır. Yapı malzemeleri üzerinde çoğalmaları pek çok sağlık sorununu beraberinde getirmektedir [4,5]. Enfeksiyonları önlemek için tam steril bir ortam oluşturmak olanaksızdır, fakat mikroorganizmaların üremesini ve çoğalmasını engelleyecek önlemlerin alınması mümkündür. TiO_2 fotokatalizörlerinin yapı malzemelerinde uygulanması kendi kendini temizleyen hijyenik yüzeylerin eldesini mümkün kılmıştır. Özellikle son 25 yılda artarak süregelen araştırmalar sayesinde fotokatalizörlerin bakterisit özellikleri alanında ilerleme kaydedilmiştir. Bu sayede anti bakteriyel özelliklere sahip kaplamalar cam, duvar kâğıdı, güneşlik gibi son ürünlerde yer almaktadır. Fotokatalizör kaplanmış karoların hastane odalarında uygulanması ile antibakteriyel ve detoks etkisi sağlanmaktadır.

Ayrıca, ortam havasında bir saat sonunda bile bakteri sayısında hızlı bir düşüş olduğunu gözlemlenmiştir [6].

Bir hücre veya virüs TiO_2 yüzeyi ile temas ettiğinde ışınlama ile üretilen elektron veya pozitif boşluklar organizmanın komponentlerine doğrudan girebilmekte ve yaşam sistemine hasar veya son verebilmektedirler. Elektronlar veya boşluklar TiO_2 yüzeyinin üzerinde meydana geldiklerinden, sadece organizma bu yüzeye çok yakın olduğunda bir etki görülebilmektedir. Eğer TiO_2 hücre içerisine girecek kadar küçük ise, bu foto-katalitik süreçler hücrenin içerisinde meydana gelmektedir. Bakteri hücreleri öldüklerinde insan sağlığını tehdit eden bir tür toksin olan endotoksin geride kalmaktadır. Yapılan araştırmalar, endotoksinin TiO_2 fotokatalizörü tarafından parçalanabildiğini göstermektedir. Titanyum dioksitin foto-katalitik tepkime ile sağlanan anti bakteriyel özelliklerine ilaveten koku giderme, kendi kendini temizleme, leke barındırmama ve su arıtımı konularında kullanımı da mümkündür. Bina içi uygulamalarda hava temizleyicilerde aktif karbona ilave olarak kullanılmaktadır. TiO_2 'in bir diğer özelliği de ışık ile uyarıldığında yüzeyinin süperhidrofil özelliği kazanmasıdır. Anataz yapısındaki titanyum dioksit UV-ışığa maruz bırakıldığında çok küçük temas açısı ($< 1^\circ$) elde edilir. TiO_2 'in bu özelliği, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesini sağlamaktadır. Titanyum dioksit solar spektrumunun sadece UV bölgesinde fotokatalitik etki göstermektedir. Fotokatalitik etkinin görünür bölgeye kaydırılması amacıyla karbon, bor, azot, fosfor, iyot ve flor gibi metal olmayan elementler aşılansmaktadır. Titanyum dioksitin 3.3eV olan bant aralığı bu elementlerin bant aralığının daha küçük olması nedeniyle azalmakta ve görünür bölgede titanyum dioksitin aktif olmasını sağlamaktadır. Görünür bölgede gelen ışığı absorplayan aşılansmış titanyum dioksit molekülleri bant aralığını daha kolay aşabilmekte ve fotokatalitik etkisini göstererek yüzeyinde tutunmaya çalışan organik bazlı molekülleri ayrıştırmaktadır. Titanyum dioksit TiO_2 ' in fotoaktivitesini artırmak amacıyla platinyum, altın, gümüş, gibi soy metaller de ilave edilebilmektedir. Ucuz ve eldesinin de kolay oluşu nedeniyle gümüş diğerlerinden daha çok tercih edilmektedir [7]. Son yıllarda, fotoaktif malzemelerin antimikrobiyal etkilerinin ivme kazanarak geliştirilmesi, boya endüstri tarafından büyük bir ilgiyle karşılaşmıştır. Ancak, TiO_2 fotokatalizör içeren kaplamalar literatürde yoğun olarak incelenirken [8-11], sadece bir kaç çalışma TiO_2 ile plaster veya boya gibi yapı malzemeleri arasındaki foto-katalitik ilişki hakkında bilgi vermektedir [12,13]. Bilindiği gibi, pigmentler polimerlerin termal ve fotokimyasal stabilitesine etki ettiklerinden, polimer-pigment etkileşiminde pigmentin tane boyutu ve yüzey alanı önemli rol oynamaktadır,

Kullanılan TiO₂ nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artmakta ve farklı özellikler kazanmaktadır [14]. Örneğin boya içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir. Boya kaplamaları; bağlayıcı ve çözücü içeren bir organik faz ile bağlayıcı ve dolgu maddesi içeren mineral fazdan oluşmaktadır. Bu çalışmada, farklı bağlayıcılarla hazırlanarak boya numuneleri hazırlanmıştır. Bağlayıcı, hazırlanan filmlerin genel mekanik özelliklerinden sorumludur. Kaplamalardaki mineral faz ise genellikle dolgu malzemesinden oluşmaktadır, boyaya ve beyaz renk sağlayan pigmente hacim kazandırır [15-17]. Bu tez çalışmasında, anataz partiküllerini içeren antibakteriyel özellikli boya numuneleri hazırlanarak testlere tabi tutulmuştur [18-20]. Boyaya eklenen katkı malzemeleri ile TiO₂ nano taneları arasındaki ilişkiyi ve sistemin anti mikrobiyal potansiyelinin aydınlatılması için çalışılmıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Yapılan bu çalışma ile boyalar için yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip kompozitlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, yüksek fotoaktivite özelliğinden dolayı nano titanyum dioksit temelli kompozitler hazırlanarak antibakteriyel ve kendi kendini temizleme özellikleri test edilmiştir.

İlk aşamada solgel yöntemi ile mineral destekli titanium dioksit sentezi planlanmıştır [20]. Boya sektöründe beyazlatıcı olarak kullanılan kalsit ile katkılandırılmış kompozitler, hem titanyum dioksitin daha az kullanılmasının sağlanması hemde ekonomik ve çevre dostu olması nedeniyle kullanılmıştır. Yine tez kapsamında katkı olarak kullanılacak diğer mineral olan SiO₂, asitten ve bazdan etkilenmemesi, boyalarda kopmazlık ve aşınma rezistansını geliştirmesi nedeniyle seçilmiştir. Son olarak, magnezyum silikatlar ise boyanın çatlamasını önlediği ve son kat boyanın çok iyi yapışmasını sağladığı için tercih edilmiştir. Mineral katkılı kompozitlerin geliştirilmesi ile fotoaktif yüzey alanının artırılması ve dolayısı ile yüksek fotokatalitik aktivite elde edilmesi ve ayrıca soğurma bandının görünür bölgeye kaydırılması hedeflenmiştir.

Ayrıca tez kapsamında, bor bileşikleri ile de titanyum dioksit kompozitleri de sentezlenerek antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Piyasada yanmayan boya, fotokatalitik boya ve yüksek örtücülüğe sahip boyalar ayrı ayrı satılmaktadır. Ancak bu üç özelliğin bir arada olduğu bir ürün mevcut değildir.

Fotokatalitik etkisi artırılmış toz üretimi ile havada bulunan mikroorganizmaların ve uçucu organik bileşiklerin boyaya kazandırılan fotooksidasyon mekanizması ile ayrıştırılması sağlanabilir. Bu ayrışmanın etkinliğinin mevcut fotokatalitik etkiye sahip diğer boyalara oranla daha yüksek olması hedeflenmiştir. Bu etkin ayrışma ile hem havayı temizleyen hem de çok uzun süre temiz kalabilen aynı zamanda boya içerisine katılabilen kompozit toz üretilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca üretim esnasında kullanılacak yeni kompozit fotokatalizörün etkinliği görünür bölgede de mevcut olacağı beklenmektedir..

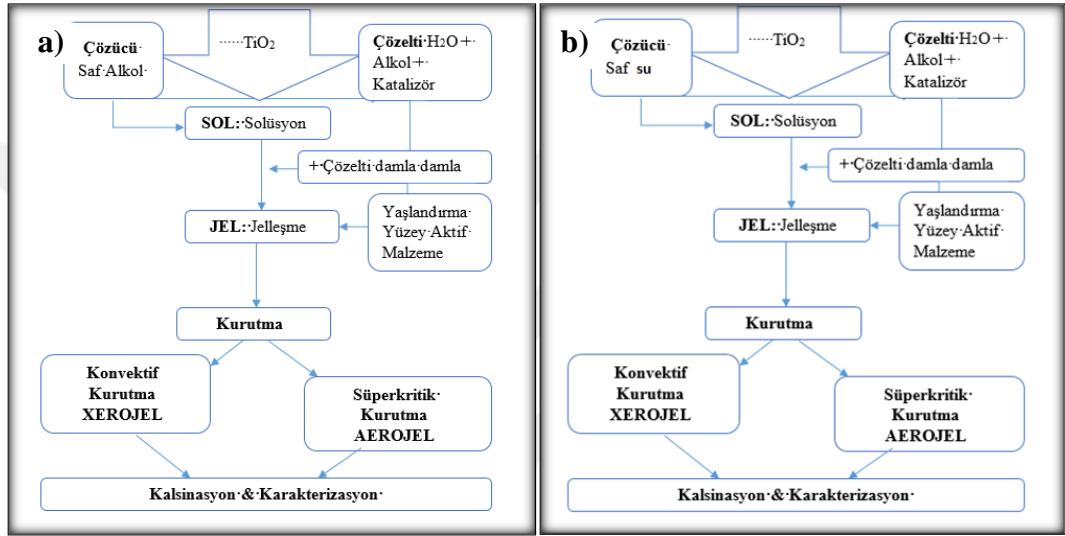
Bu tezde uygulanacak olan solgel teknolojileri moleküler üretimlere örnek teşkil etmekte olup, aşağıdan-yukarıya üretimin temel yöntemlerinden biridir. Solgel üretim teknikleri ile sentezlenecek olan nanokompozitlerin boya içerisinde homojen dağılması ve elde edilen yüksek temas alanı, karıştırma yöntemleri planlanmıştır. Ayrıca bu teknikle hazırlanan kompozitler kovalent bağlarla üç boyutlu ağlar oluşturacak ve bu sayede nano tanelar film içinde hareket etmemiştir. Bu durum taneların etkinliğinin sürekli olmasını da sağlamıştır.

Zengin bor yataklarına sahip ülkemizin bu altyapısı kullanılarak ısıya dayanıklılık seviyesi yüksek bor katkılı kompozitlerin sentezi düşünülmüştür. Dünyanın en zengin bor minerallerine sahip olmasına karşılık bor bileşiklerinin hammadde olarak yurtdışına satıldığı, ancak sanayi ürünlerinde kullanımının dünya tüketim miktarlarıyla mukayese edildiğinde oldukça düşük seviyede olan ülkemizde, bu tezin gerçekleşmesiyle birlikte büyük oranlarda yerli hammaddelerin kullanıldığı, düşük maliyetli, üstün özelliklere sahip boya çeşitleri geliştirilmiş olacaktır. Bu tez ülkemiz boya endüstrisine bilgi-birikim ve katma değer kazandıracak ürünlerin ortaya konulması amacıyla yapılmak istenen bir tezdur.

2. YÖNTEMLER

Tez kapsamında yüksek aktiviteye sahip olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmış %79 anataz - %21 rutil fazına sahip ticari nano TiO_2 (Degussa P25) temin edilmiştir. Referans numune olarak kullanılacak bu ürün, deneysel yöntemlerle elde edilecek olan örneklerle karşılaştırılmak üzere karakterize edilmiştir.

Nano TiO_2 solgel yöntemi ile sentezlenmiştir.



Şekil 2.1: a) Alkollü solgel yöntemi işlem basamakları, b) Sulu solgel yöntemi işlem basamakları.

Farklı iki yöntem kullanılmasındaki amaç; alkol ve su çözeltilerinden hangisinin daha düşük TiO_2 tane boyutlarına sebep olduğunu tespit etmektir. Titanyum alkoksitler: titanyum isopropoksit $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$, titanyum başlangıç maddesi olarak, titanyum alkoksit TTIP (titanyum isopropoksit $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) kullanılmış olup, yöntemin esası; oda sıcaklığında katalizör varlığında, titanyum alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Titanyum alkoksit, saf alkol içerisinde çözülerek sol oluşturulmuştur. Hidroliz-kondenzasyon tepkimesinin başlatılması için belli oranlarda H_2O -alkol-katalizör içeren çözelti, jelleşme başlayana kadar damla damla ilave edilmiştir. Jelleşme kısaca monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması, taneciklerin büyümesi ve taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanarak ağ yapıya dönüşmesi basamaklarını içermektedir. Bu nedenle,

polimerizasyonun tamamlanabilmesi için elde edilen jel, ağzi kapatılarak belli bir süre yaşlandırmaya tabi tutulmuştur.

Yaşlandırma sonrası elde edilen alkojel kurutularak öğütme sonunda toz ürüne çevrilmiştir. Ayrıca, çeşitli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanarak TiO₂'nin farklı kristal formlara dönüşmesi sağlanmıştır.

Dolgu malzemeleri: kalsit: CaCO₃, SiO₂, magnezyum silikat (talk): Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ 'dır

Şekil 2.1.a. ve Şekil 2.1.b. de belirtilen solgel yöntemi ile mineral katkıli titanyum dioksit fotokatalizörleri sentezlenmiştir.

- Katalizör çözeltileri için anorganik asitler: HCl, H₃PO₄
- Çözücüler: metanol, etanol, isopropanol, t-butanol

Ayrıca Alkollü ve Sulu solgel yöntemlerinin dışında USP yöntemi de bulunmaktadır. USP yöntemi; başlangıç çözeltisinin hazırlanması ve çözeltinin atomize edilmesiyle başlar. Elde edilen aerosolun taşıyıcı gaz ile fırına taşınıp, fırına girişte aerosol damlacıkların kuruması ve damlacıkların büzülüp parçalanarak nano partiküller eldesiyle son bulur [21].

- Nano TiO₂ sentezi sürecinde; alkoksit çözeltisi hazırlanmıştır sonra çok ince tanecik boyutlarında öğütülmüş mineral (kalsit, SiO₂, magnezyum silikat) oda sıcaklığında çözeltiliye ilave edilmiştir ve homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Çinkoborat sentezlenmiştir.
- Çinkoborat / TiO₂ kompozitleri sentezlenmiştir.

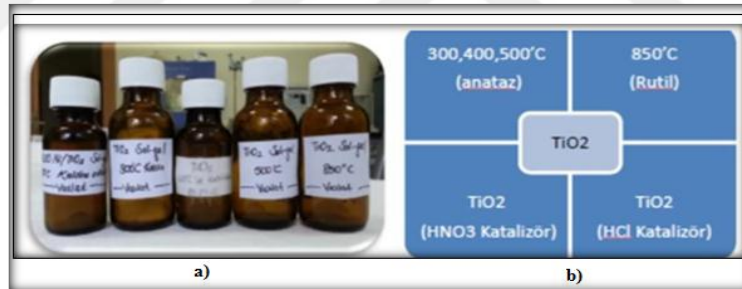
Nano TiO₂ sentezi sürecinde; alkoksit çözeltisi hazırlandıktan sonra hazırlanan çinkoboratlar çok ince tanecik boyutlarında öğütülerek oda sıcaklığında çözeltiliye ilave edilecek ve homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Şekil 2.1'de gösterilen diğer işlem basamakları takip edilmiştir.

Yüksek katalitik aktivite için yüzey alanı büyük, kristal boyutları küçük ve anataz formunda titanyum dioksit taneciklerin sentezlenebilmesi gerekmektedir. Solgel yöntemi parametreleri bu özellikler üzerinde etkin rol oynamaktadır. Uygun

parametrelerin seçimi ile yüksek katalitik aktivite sağlanabilir. Tez kapsamında etkisi incelenen olan parametreler ve aşamaları özetlemiştir:

- Hidroliz aşamasında; su miktarı, katalizör TTiPi (asidik, bazik), katalizör çözücü derişimi ve sıcaklık
- Jelleştirme aşamasında: Katalizör ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı, yaşlandırmasüresi
- Kurutma aşamasında: kurutma sıcaklığı ve kurutma TTiPi konvektif
- Kalsinasyon aşamasında: kalsinasyon sıcaklığı ve süresi
- Hazırlanan kompozitlerin tane Boyutu, dağılım ve yüzey alanı fiziksel özelliklerinin analizi yapılmıştır.

BET yöntemi ile hazırlanan kompozit malzemelerin yüzey tespit edilmiştir. Ayrıca, tane boyutu tayini için TEM, kristal yapı ve kristalit boyutlarının belirlenmesinde XRD, yüzey morfolojileri için SEM kullanılmıştır.



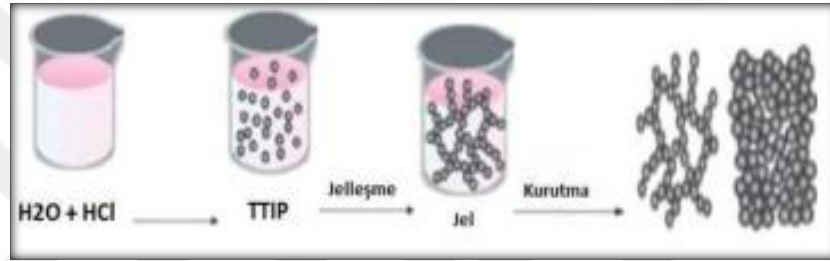
Şekil 2.2: a) Solgel yöntemi ile sentezlenen mineral katkılı TiO₂ kompozitler, b) farklı parametrelerle TiO₂ sentezi.

Hidroliz aşamasında farklı katalizör TTIP'leri (asidik – bazik) denenerek jelleşme süresine etkileri incelenmiştir. Asidik katalizör olarak nitrik ve hidroklorik asit, bazik katalizör olarak amonyak ve amonyum hidroksit denenmesi planlanmıştır. Yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin etkileri denenmiştir. Heterojen katalizörler ile gerçekleşen kimyasal süreçlerde, tepkimeler gözenekli yapıya sahip katalizörün iç ve dış yüzeylerinde gerçekleşir.

Sulu solgel ile nano TiO₂ sentezi gerçekleştirilmiştir. Nano TiO₂ sentezine ek olarak mineralli TiO₂ sentezi de Sulu sentezlenmiştir. Katalizörün aktivitesi, sahip

olduğu etkin yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek yüzey alanına sahip katalizör eldesinde, en kritik aşama, jellerden çözücünün uzaklaştırılması sürecidir. Böylece elde edilecek ürünün gözeneklerinde küçülme olmadan kurutulması ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip titanyum dioksit aerojel üretilmesi planlanmıştır. Parametrik analizler sonunda elde edilen tüm ürünlerin fizikokimyasal özellikleri incelenerek, aktivite testleri için en uygun parametreler (yüksek yüzey alanı, gözenek dağılımı, faz yapısı) belirlenmiştir.

Yüksek fotokatalitik aktivite elde edebilmek için tez kapsamında farklı dolgu malzemeleri (kalsit, SiO₂, magnezyum silikat, çinkoborat) ile TiO₂ kompozitlerin tek kademeli üretimi yapıldı.



Şekil 2.3: Solgel yöntemi ile TiO₂ üretiminin şematik gösterimi.

Alternatif bir yöntem olan yüzey aktif maddeli nano TiO₂ nin sentezi gerçekleştirildi.

Şekil 2.3’de de gösterildiği gibi yüzey aktif madde P123 (Poly(ethyleneglycol)-block-poly(propyleneglycol) kullanılarak TiO₂ sentezlenmiştir. Deney tablosu Tablo 2.1’deki gibidir.

Tablo 2.1: Sentezlenen TiO₂ katalizörleri, TiO₂ farklı parametreler sentez tablosu.

Deney No	Ön TTIP eklemeli	Ön P123 eklemeli
1	TiO ₂	TiO ₂
2	TiO ₂ -Kalsit	TiO ₂ - Kalsit
3	TiO ₂ -SiO ₂	TiO ₂ -SiO ₂
4	TiO ₂ -Talk	TiO ₂ -Talk
5	TiO ₂ -ZnB	TiO ₂ -ZnB

Deney sırasında kullanılan mineraller ile asidik çözelti tepkime vermiştir. Jelleşmenin gerçekleşmesi 24 saat sürmüştür.

Deneyler sonucu yüzey aktif madde içermeyen yöntemin daha etkin olduğu görülmüştür. Bu nedenle tezde bahsedilen diğer çalışmalarda P123 yüzey aktif madde kullanılmamıştır.

Mineral katkılu TiO_2 kompozitlerin sentezi ve analizi gerçekleştirilmiştir. Alkoksit çözeltisi hazırlandıktan sonra çok ince tanecik boyutlarında öğütülmüş mineral (kalsit, SiO_2 , ZnB) oda sıcaklığında çözeltiye ilave edilmiş ve homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Daha sonra tane boyutu küçülme işlemleri uygulanarak, malzemeler nano boyuta indirilmiştir.



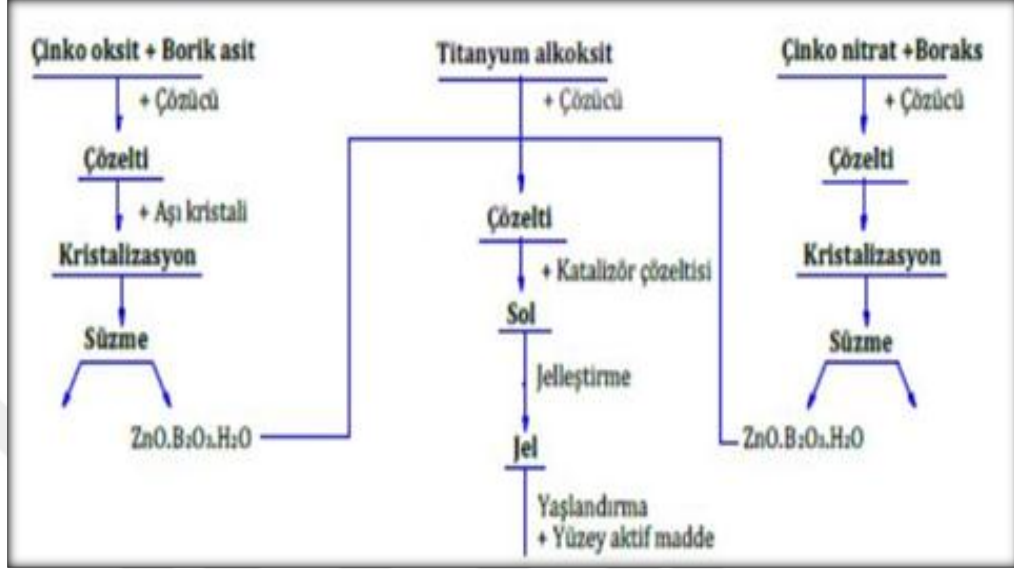
Şekil 2.4: Solgel yöntemi ile sentezlenen mineral katkılu TiO_2 kompozitler.

Metal katkılu TiO_2 kompozitlerin solgel ve impregnation yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Sarf malzemeleri temin edilinceye kadar çeşitli metaller ile solgel çalışmalarına devam edilmiştir. Katalitik aktivite testleri yapılmıştır.



Şekil 2.5: Solgel yöntemi ile sentezlenen metal katkılu TiO_2 kompozitleri.

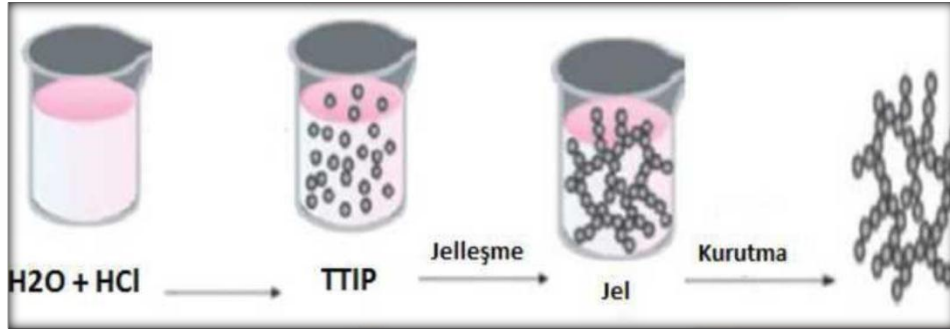
Sulu çözelti kullanılarak solgel ile nano TiO_2 sentezi gerçekleştirilmiştir. Metal ve çeşitli minerallerle sentezlenen tozların ardından yapılan çinkoboratlı çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 2.6: Solgel yöntemi ile $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ hazırlama diyagramı.

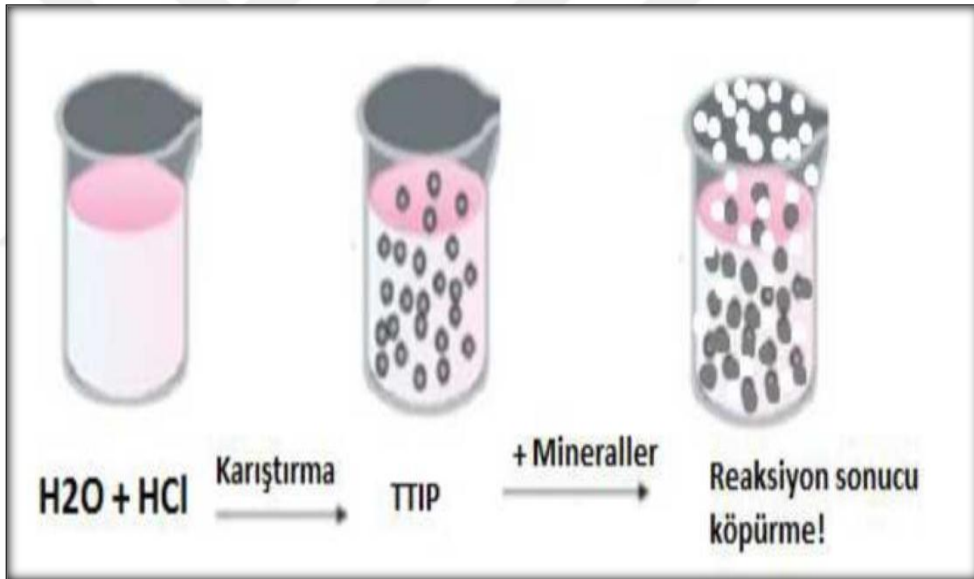
Çinkoborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Çinkoborat, aşu kristali varlığında çinko oksit ve borik asit kullanılarak ve 70°C 'den daha düşük sıcaklıklarda stokiometrik oranlarda boraks ile çözünen çinko tuzlarından elde edilmiştir. Çinko oksit ile borik asit, çözücü ortamında aşu kristali varlığında reaksiyona girmiştir. Tepkime sonunda karışım filtre edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı ürün sıcak su ve metanol ile yıkanarak, kalması muhtemel borik asit kristalleri uzaklaştırılmıştır. Kurutma işleminden sonra sentez işlemi tamamlanmıştır. Üretilen malzemeye tane boyutu küçülme işlemi uygulanmıştır

Çinkoborat katkılı TiO_2 kompozitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Nano TiO_2 sentezi sürecinde; alkoksit çözeltisi hazırlandıktan sonra aşu yöntemiyle hazırlanan çinkoborat tozu Retsch Marka PM200 Model Değirmen ile nano boyutlara indirilerek oda sıcaklığında çözeltilere ilave edilmiş ve homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. İzlenen yöntem aşamaları Şekil 2.7'da gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Sulu çözelti yöntemi ile TiO_2 sentezi aşamaları.

Nano TiO_2 sentezine ek olarak mineralli TiO_2 sentezi de bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında minerallerin tepkimeye girmesi nedeniyle, sulu çözelti yöntemi sadece saf TiO_2 sentezi kullanılmıştır. Mineralli TiO_2 sentezi aşamaları Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Sulu çözelti yöntemi ile mineralli TiO_2 sentezi aşamaları.

Nano TiO_2 sentez sürecine ilave olarak, saf alkol içerisinde tamamen çözünen titanyum alkoksit çözeltisine çok ince tanecik boyutlarında öğütülmüş mineral dolgu malzemeleri (kalsit, SiO_2 , magnezyum silikat) oda sıcaklığında ilave edilmiştir. Uygun yüzey aktif malzemelerin varlığında, TiO_2 tanecikleri mineral malzeme üzerine kaplanmıştır. Dolgu malzemesi/ TiO_2 oranı ve yüzey aktif malzeme derişiminin son ürüne olan etkileri bu aşamada incelenmiştir.

Bu tez çalışmasındaki deney setleri Ankara’da bulunan Kardelen Boya Firma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları aşağıdaki bölümlerde verilen nano tane boyutlarına sahip TiO_2 fotokatalizörleri, C TTiPi (TiO_2 içermeyen) boya bazı içine direkt olarak eklenerek boya içindeki davranışı gözlenmiştir.



Şekil 2.9: Sentezlenen TiO_2 nano tozlarının C boya bazı içinde davranışlarının incelenmesi için kurulan deney seti.

Isıya duyarlılık testleri Termo Gavimetric Analiz cihazında yapılmıştır. Dolgu malzemesi “kalsit ($CaCO_3$), SiO_2 (SiO_2) ve magnezyum silikat ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) ve çinkoborat ($ZnO.B_2O_3$)” ile katkılandırılmış TiO_2 hazırlanmıştır.

- Deneysel parametrelerin tane boyutu, dağılımı ve yüzey alanına etkileri aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen tüm fotokatalizörlerin mikroyapı, yüzey morfolojisi ve kristal yapı parametreleri incelenmiştir.

Bor katılı titanyum dioksit kompozitleri sentezi:

- Yaş yöntemle çinkoborat sentezlenmiştir.

- ZnO.B₂O₃/TiO₂ kompozitleri hazırlanmıştır.
- Mikroyapı, yüzey morfolojisi ve kristal yapı parametreleri incelenmiştir.
- Üretilen tüm tozların ısıya duyarlılık testleri TGA cihazı ile analizleri yapılmıştır.

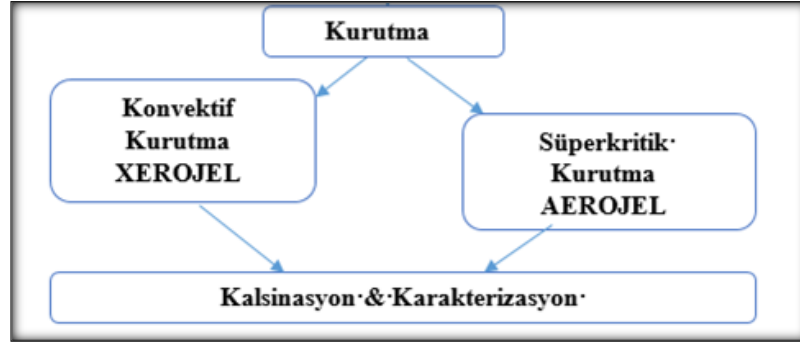
TiO₂ kompozitleri kullanılarak hazırlanacak boyaların antibakteriyel özelliklerinin test edilmesi:

- Antibakteriyel test düzeneği hazırlanmıştır. Agar Difüzyon Testi
- Testte kullanılan çözeltiler ve tamponlar hazırlanmıştır.
- Model mikroorganizma olarak seçilen gram negatif (G-) Escherichia coli ve gram pozitif (G+) Staphylococcus aureus bakteri kültürleri ve fungal formda Candida Albicans hazırlanacaktır.
- Fotokatalitik dezenfeksiyon gerçekleştirilerek belirli zaman aralıklarında canlı kalan bakterilerle elde edilen zone çapları tespit edilmiştir.

2.1. Aerojel & Xerojel Hakkında

Nano titanyum dioksit solgel yöntemi ile sentezlenmiştir. Yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.3'de verilmiştir. Titanyum başlangıç maddesi olarak, titanyum alkoksitler Ti(OR)_n kullanılacak olup bu tezde TTIP (Titanyum isopropoksit Ti{OCH(CH₃)₂}₄), yöntemin esası; oda sıcaklığında katalizör varlığında, titanyum alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Titanyum alkoksit, saf alkol içerisinde çözülerek sol oluşturulmuştur. Hidroliz-kondenzasyon tepkimesinin başlatılması için belli oranlarda H₂O-alkol-katalizör içeren çözelti, jelleşme başlayana kadar damla damla ilave edilmiştir. Jelleşme kısaca monomerelerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması, taneciklerin büyümesi ve taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanarak ağ yapıya dönüşmesi basamaklarını içermektedir. Bu nedenle, polimerizasyonun tamamlanabilmesi için elde edilen jel, ağzı kapatılarak belli bir süre yaşlandırmaya tabi tutulmuştur.

Kurutma konusunda iki yöntem kullanılması planlanmıştır.

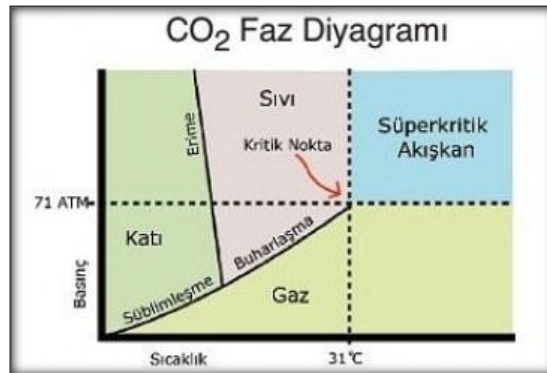


Şekil 2.10: Solgel yöntemi ile TiO₂ aerogel ve xerogel hazırlama diyagramı.

Oluşan jel kurutma süreçlerinin farklılığından dolayı xerogel ve aerogel oluşur.

Konvektif Kuruma ile yaşlandırma sonrası elde edilen alkojel kurutularak toz ürün meydana gelmiştir. Şekil 10’da belirtilen konvektif şartlarda kurutulan tozlar son olarak kalsinasyon işlemine tabi tutularak hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların uzaklaştırılması sağlanacaktır. Ayrıca, kalsinasyon TiO₂’nin anataz formuna dönüşmesini sağlamıştır.

Solgel yönteminde kurutma aşaması önemlidir. Süperkritik kurutma ile elde edilen aerogeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıdaki materyallerdir [22]. Xerogeller ise oda sıcaklığında ve atmosferik basınçlarda kurutma ile oluşur. Bu iki materyalin üretimini ve etkinliklerini kıyaslayan makaleler literatürde mevcuttur [23-25]. Mikrodalga fırında yapılan kurutma yöntemini inceleyen çalışmalar da literatürde yer almaktadır [26]. Süper kritik kurutma süper kritik şartlar altında (45 °C sıcaklık, 100 atm basınç) CO₂ gazı ile belirli saatler boyunca kurutulmasıdır.



Şekil 2.11: Süperkritik şartları ifade eden görsel.

Tablo 2.2: Bazı çözücüler için kritik sıcaklık ve basınç parametreleri.

Çözücü	Formül	T_C (°C)	T_C (MPa)
Su	H ₂ O	374.1	22.04
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243.0	6.38
Metanol	CH ₃ OH	239.4	8.09
Aseton	C ₃ H ₆ O	234.1	4.70
Karbon dioksit	CO ₂	31.0	7.37
	(CF ₃) ₂	19.7	2.97

3. İLAVE SENTEZLER

Bu bölümde yapılan çalışmalar Tablo'de bahsedildiği biçimde yapılmıştır.

Tablo 3.1: Sırasıyla yapılan sentez çalışmaları.

TiO ₂ sol-gel	• Farklı asit katalizörlerinin kullanılması, farklı kalsinasyon sıcaklıklarının denenmesi ve yüzey aktif madde eklenmesiyle yapılan sentezler
Mineral Katkısı TiO ₂	• Kalsit, silika, talk ve çinkoborat tozlarının eklenmesiyle yapılan sentezler
Metal-TiO ₂ Katalizör	• Metal tuzlarının doğrudan çözeltiye eklenmesi ve impregnasyon yöntemi ile yapılan sentezler
TiO ₂ sol-gel çözelti	• Alkollü çözelti yöntemine alternatif olarak geliştirilmiş ve daha küçük tane boyutlarına sahip TiO ₂ fotokatalizörleri sentezlenmesi
TiO ₂ Polimer Malz.	• Topaklanma problemini çözmek için yapılan sentezler



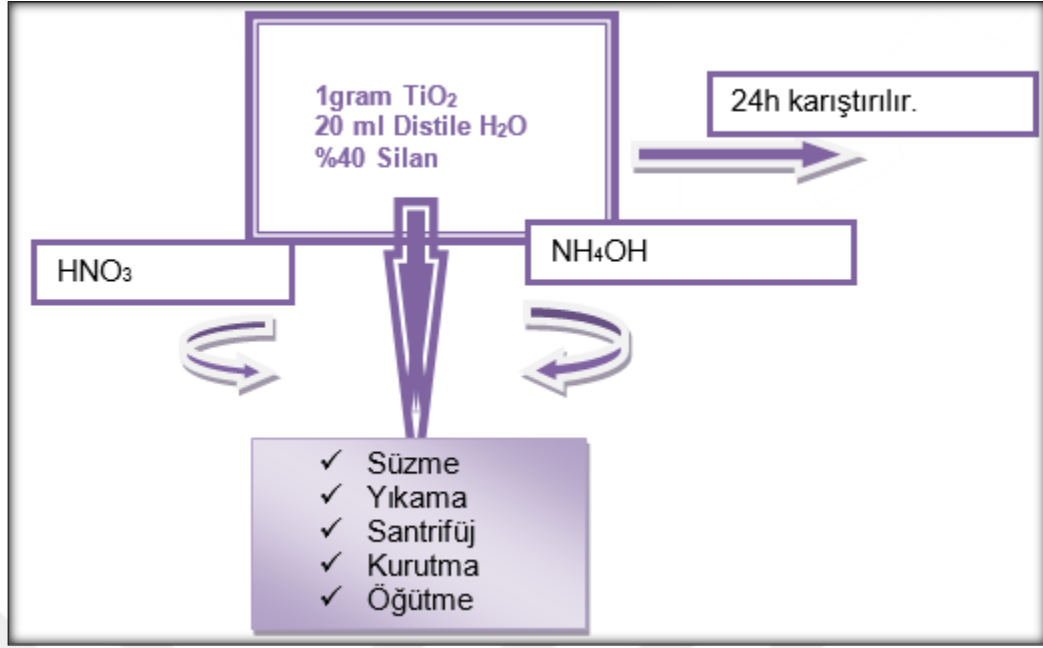
Şekil 3.1: Farklı parametrelerde sentezlenmiş TiO₂ numuneleri.

Bu bölümde yapılan çalışmalarda farklı asit katalizörler, farklı kalsinasyon sıcaklıkları, farklı mineral ve bor içeren kompozitler, farklı metal katkısı ve yüzey aktif malzemeler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2: Gerçekleştirilen parametreler ve kullanılan malzemeler.

Katalizör	Kalsinasyon sıcaklıkları	Metal	Mineral	Yüzey aktif madde	Sulu ile sentezler	Polimer
HNO ₃	100	TiO ₂ -Mg	Sulu ile sentezlenen TiO ₂ -Silika	P123+ TiO ₂ -SiO ₂	TiO ₂	TiO ₂ - P123
HCl	300	TiO ₂ -Al	TiO ₂ -kalsit	P123+ TiO ₂ -kalsit	TiO ₂ -kalsit	TiO ₂ -PTES
	400	TiO ₂ - Co	TiO ₂ - talk	P123+ TiO ₂ - talk	TiO ₂ -talk	TiO ₂ -Stearik Asit
	500	TiO ₂ -Fe	TiO ₂ -ZnB	P123+ TiO ₂ -ZnB	TiO ₂ -ZnB	TiO ₂ - TMOS
	600	TiO-Co-Ni				TiO ₂ - TEOS
	850					TiO ₂ - TMS
						TiO ₂ -APTES

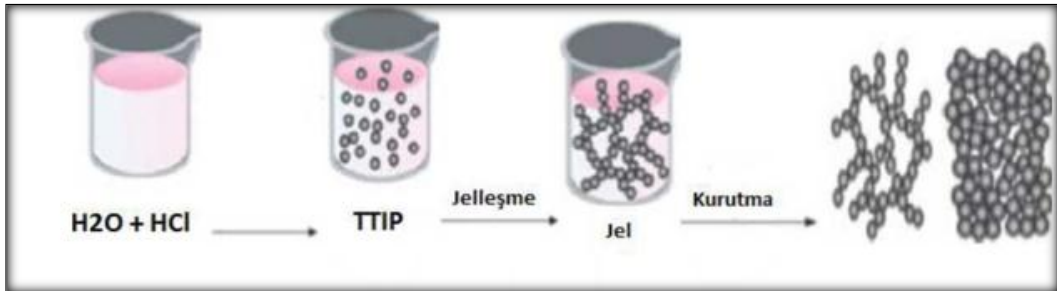
Tablo 3.2’de verilen polimerlerle gerçekleştirilen sentez belli bir formüle göre yapılmıştır.



Şekil 3.2: Sulu üretilen TiO₂ nanokompozitlerin polimerle kaplanmasının hazırlanış şeması.

En iyi çözücü olarak DCMS polimeri ile ilave edilerek hazırlanmış toz santrifüj kullanılmasına rağmen katı sıvı ayrışması gözlenememiştir. Homojen karışım sağlanmıştır.

Sulu solgel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanotoz elde edilmiştir.



Şekil 3.3: Sulu solgel yöntemi ile TiO₂ toz sentezi.

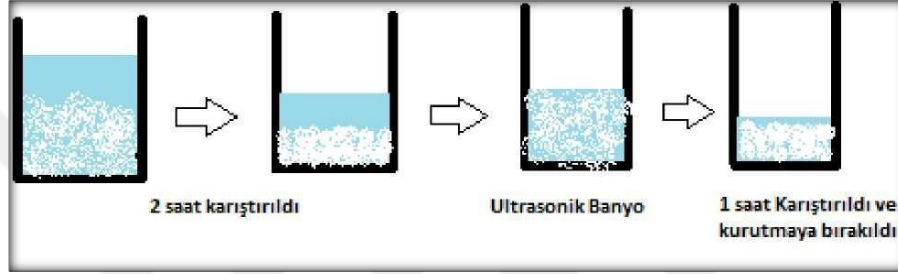
Bu çalışmada Şekil 2.1.b.'deki Sulu sulu çözelti içerisinde başlangıç malzemesi TTIP kullanılarak sentezlenen TiO₂ nanokompozitine ilaveten çeşitli polimer malzemelerin TiO₂ yüzeyine kaplama süreçleri incelenmiştir.

Yüzey aktif polimer olan stearik asit ile sulu üretilen TiO₂ nanokompozitlerinin manyetik karıştırıcı yardımıyla bir hafta boyunca karıştırılmıştır.



Şekil 3.4: Stearik asitin su içerisinde çözünme işlemi.

Şekil 3.4'deki çözeltiler ultrasonik banyoda karıştırılmaya devam edilmiştir ve daha sonra kurutmaya bırakılmıştır.



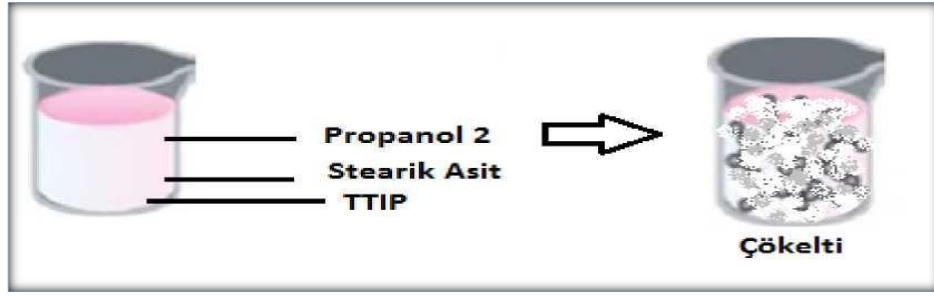
Şekil 3.5: TiO₂ tozlarının çözelti karıştırma ve kurutma aşamaları.

Su içinde çözünürlüğü az olan stearik asit için başka bir çözücü olan Propanol-II ile yeni çözelti hazırlanmıştır.



Şekil 3.6: Stearik asitin Propanol-II içinde çözünme işlemi.

İlk olarak Stearik Asitin Propanol- II içinde çözünme işlemi gerçekleştirildikten sonra başlangıç malzemesi olan TTIP ilavesi yapılmıştır.



Şekil 3.7: Stearik Asit ile TTIP etkileşimi.

Hazırlanan çökeltinin oda sıcaklığında kuruması tamamlanmıştır. Kurutma sonucu oluşan tozların C bazı içinde topaklanma davranışını gözlemlemek amacı ile bir deney seti kurulmuştur.



Şekil 3.8: Yüzey aktif malzeme olarak stearik asitli TiO₂ tozların deney seti.

4. ANALİZLER

Nano TiO₂, nano toz, nanokompozitin başarı ile sentezi, optimizasyonu, C bazı içerisine katılması ve çeşitli analizleri (TEM, SEM, EDX, XRD, TGA, tane boyut analizi, antibakteriyel testleri) gerçekleştirilmiştir. Böylece mikroyapı, yüzey morfolojisi ve kristal yapı gibi parametreleri incelenmiştir.

4.1. Nano TiO₂'nin C bazına katılması ve Topaklanma Sorunu

Su ve propanol-II olan farklı iki çözeltide stearik asit ile etkileşimi incelenen TTIP ilave edilerek sentezi gerçekleştirilen TiO₂ nanokompozitleri elde edilmiştir. Bu tozlar Kardelen Boya İç cephe C bazı ve C bazı içerisinde karıştırıldığında topaklanma meydana gelmiştir.

Topaklanma sorunu gidermek için sulu solgel yöntemi ile üretilen TiO₂ (nm < 1 µm), nm mertebelerinde tane boyutlarına sahip TiO₂ fotokatalizörü yüzey aktif malzemelerle kaplanmıştır. Taneların yüzeyini saran bu malzemeler sayesinde nano tozların yüzey enerjisinden dolayı bir araya gelmesi engellenmeye çalışılmıştır.

Yapılan deneyler sırasında kullanılan ve kullanılması planlanan malzeme listesi verilmiştir.

Tablo 4. 1:Denemesi yapılan silanlar.

No	Silanlar
1	PVP
2	PTMS
3	TEOS
4	APTES
5	PTES
6	TMS
7	CDMS

Yapılan deneyler sonunda PVP, APTES, PTES, TMS kimyasallarıyla kaplanan TiO₂ fotokatalizörlerinin toplanmaya devam ettiği gözlenirken, TMS kimyasalı toplanmayı önlemiştir. TMS kimyasalının toplanma davranışı, PVP kimyasalı ile kıyaslanmıştır. Kurulan deney seti Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: PVP ve TMS kimyasallarının C boya bazı (plastik, silikon plastik) içindeki davranışı incelenmesi için oluşturulan deney seti.

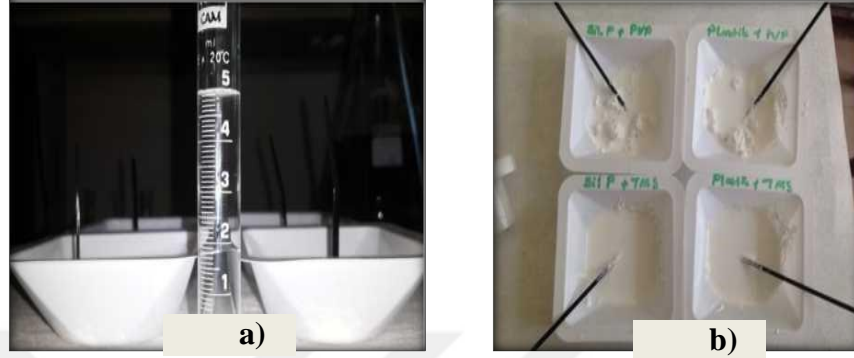
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi silikon plastik C bazı ve plastik C bazı boyalarda kaplaması yapılan TiO₂ fotokatalizörlerinin toplanma davranışı incelenmiştir. Aynı miktarlarda bazların içine eklenen, iki çeşit kimyasal ile kaplanmış TiO₂ tozu iki dakika boyunca karıştırılmıştır.



Şekil 4.2: PVP ve TMS kimyasallarının C boya bazı içinde toplanma davranışlarının karşılaştırılması.

PVP ile kaplanmış olan TiO_2 toz, baz içerisinde ani bir topaklanmaya neden olurken TMS ile kaplanan TiO_2 tozu baz içerisinde topaklanma meydana getirmemiştir. İki malzemenin etkileri arasındaki fark incelenmiştir:

İki dakikalık karıştırmanın ardından, her deney kabına 5 ml su eklenmiştir.



Şekil 4.3: a) 5 ml saf su eklemesi yapılan deney seti, b) 5 ml saf su eklenmesi sonucu gözlenen boya akışkanlıklar.

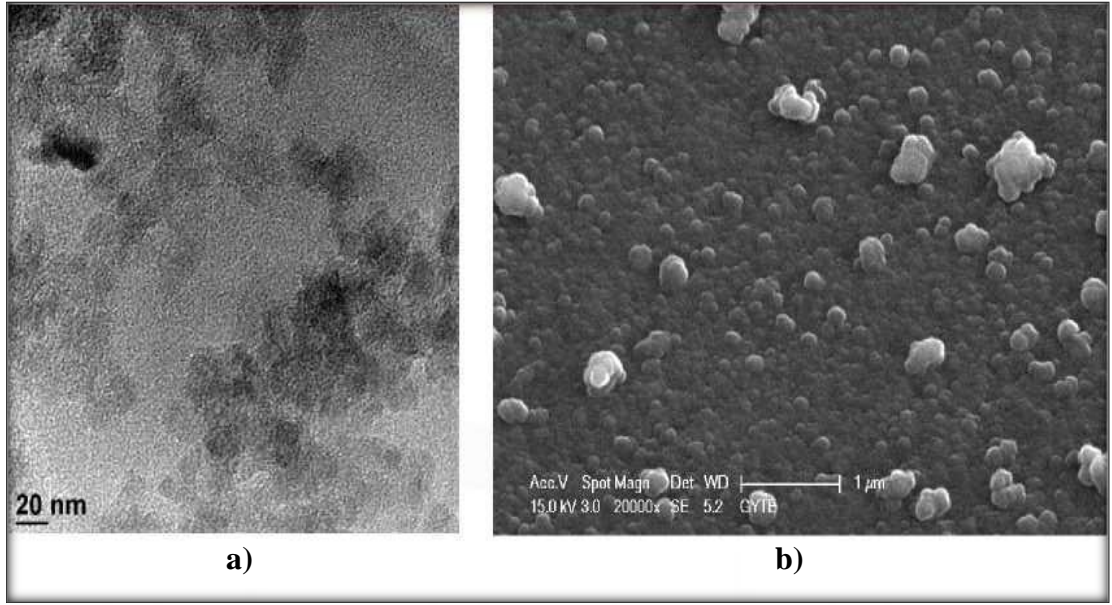
TiO_2 nin silanlarla yapılan karışımında saf su ile çözündüğünde iyi sonuç veren silanlar TMS, TEOS, şeklindedir. Tablo 4.1’de 7 nolu CDMS adlı silane ile tekrar sentezlenen nano TiO_2 santrifüzde tam anlamıyla katı-sıvı bileşenlerine ayıramadı. Bu sebeple iyi bir silan etkisi ile topaklanmayı engelleyici olarak kullanılabilir.

APTES ve PTMS için içeriğe su eklenmesiyle şişen tozlar saf su ile karıştırıldığında topaklar gözle görülmektedir. Bu sebepten denenen/adet yüzey aktif malzemedan yalnızca ikisi PTES ve PTMS denenmiştir.

4.2. SEM, TEM, EDX ve XRD Sonuçları

Titanyum başlangıç maddesi olarak titanyum tetra-isopropoksit kullanılan, oda sıcaklığında nitrik asit katalizörü kullanılarak sentezlenen ve 100 °C’de kurutulmuş titanyum dioksit numunesinin morfolojik özellikleri gözlemlenmiştir (TiO_2 -100).

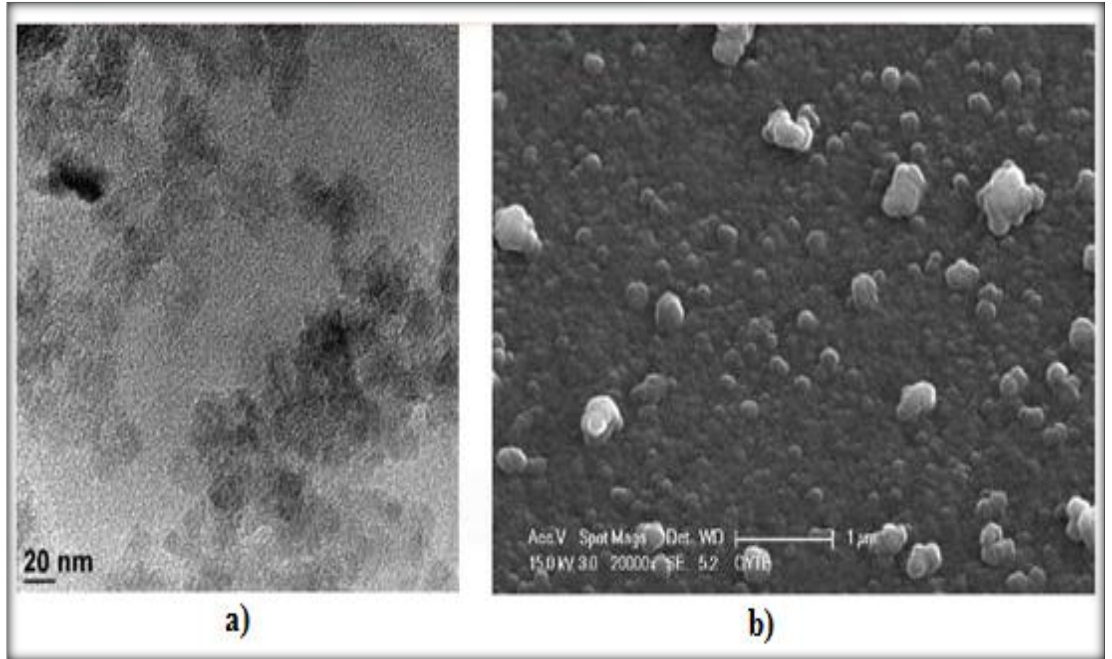
Elektron mikroskobu görüntülerinden elde edilen toz titanyum dioksit partiküllerinin homojen boyut dağılımı gösterdiği ve %56.07 Ti, %43.93 O içerdiği saptanmıştır.



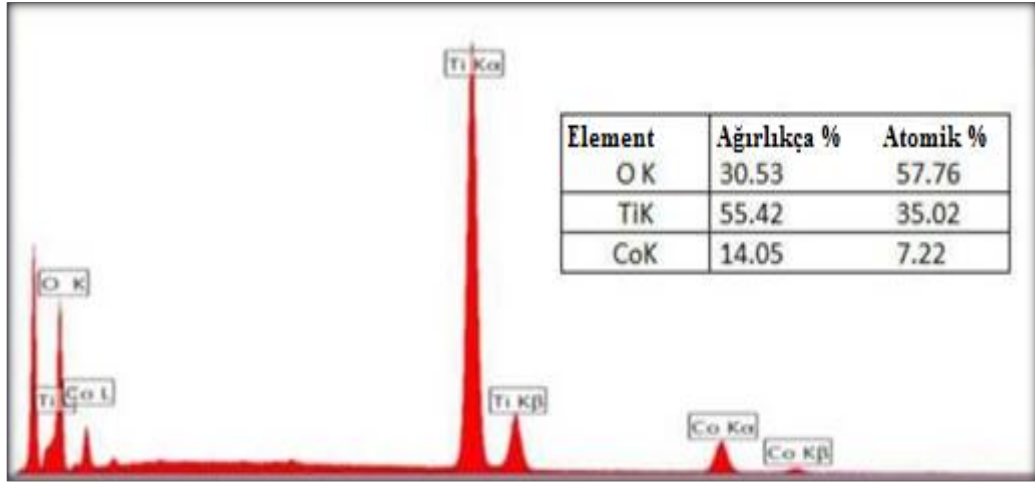
Şekil 4.4: TiO₂-100 numunesinin a) TEM görüntüsü b) SEM görüntüsü.

Elektron mikroskobu görüntülerinden elde edilen toz titanyum dioksit partiküllerinin homojen boyut dağılımı gösterdiği ve EDX sonucu ağırlıkça %56.07 Ti, %43.93 O içerdiği saptanmıştır.

Kobalt tuzlarının indirgenmesi için Co/NaBH₄ oranı 1:5 olacak şekilde 1M NaBH₄ çözeltisi ilave edilmiştir.



Şekil 4.5: impregnasyon yöntemi ile sentezlenen Co/TiO₂ numunesinin a) TEM görüntüsü, b) SEM görüntüsü.

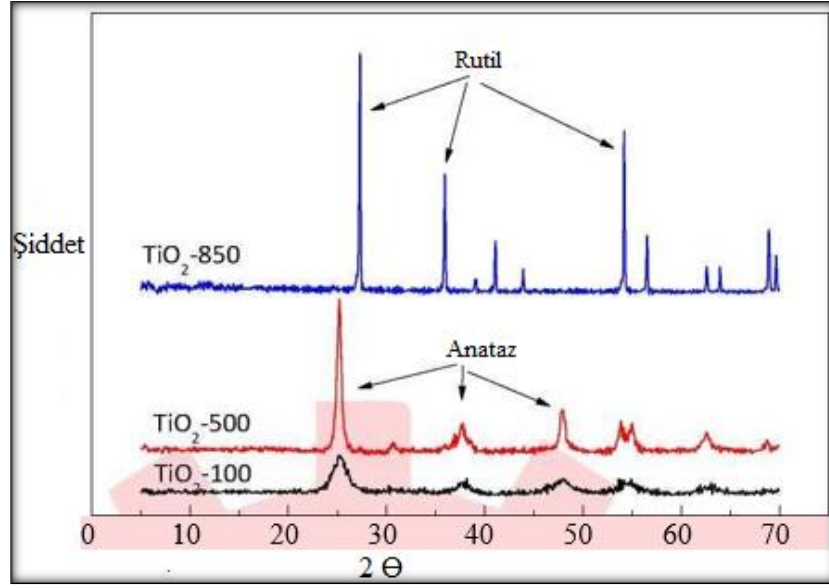


Şekil 4.6: impregnasyon yöntemi ile sentezlenen Co/TiO₂ numunesinin EDX analizi.

Sentezlenen titanyum dioksit numunesine, ağırlıkça %10 kobalt içerecek şekilde etil alkol içerisinde kobalt klorür tuzunun imregnasyonu sağlanmıştır. 12 saat karıştırma süresinin sonunda çözücü buharlaştırılmıştır. Konvansiyonel fırında 100 °C’de kurutulan Co/TiO₂ numunesine ait SEM ve TEM numunelerinden kobalt taneciklerinin yüzeyde biriktiği ve ağırlıkça %30.53 O, %55.42 ve %14.05 Co içerdiği tespit edilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının kristal yapı üzerine etkilerinin incelendiği denemelerde, TiO₂-100 °C numunesi kül fırınında dört saat süre ile 500 °C ve 850 °C’lik sıcaklıklarda bekletilmiştir.

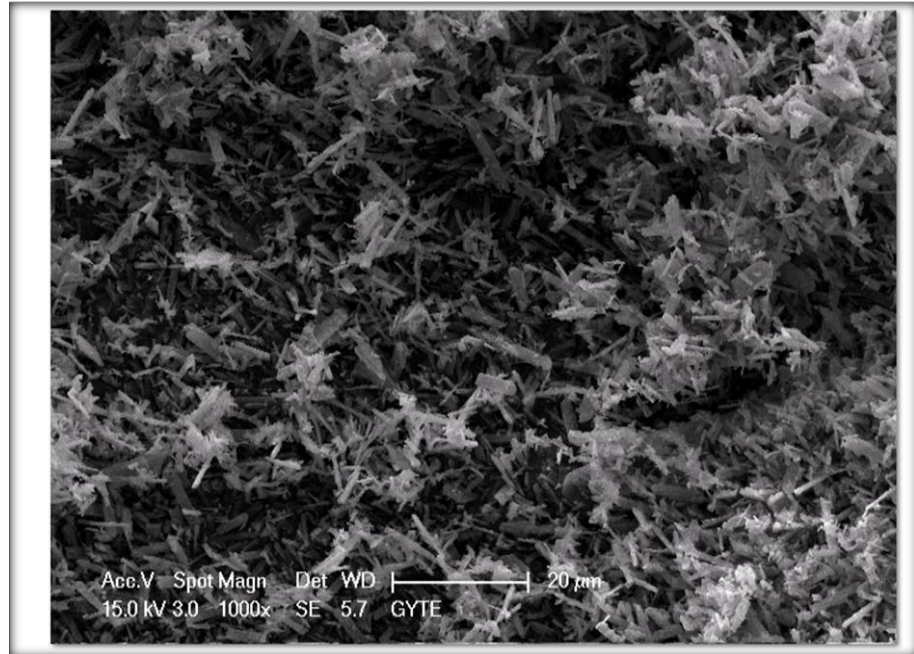
X-ışınları kırınım deseni incelendiğinde 100 °C’de kurutulan numunenin anataz yapısında olduğu, 500 °C’de kalsinasyona maruz kalan numunede ise anataz piklerinin şiddeti arttığı gözlemlenmektedir. 850 °C’lik sıcaklıkta kalsine edilen numunenin ise %100 rutil yapısı gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca tane boyutu analizi sonuçlarından TiO₂-100 °C numunesinin ortalama tane boyutunun 733.6 nm olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra uygulanan tane boyutu küçülme işlemleri sonucunda sentezlenen malzemenin tane boyutu düşürülmüştür.



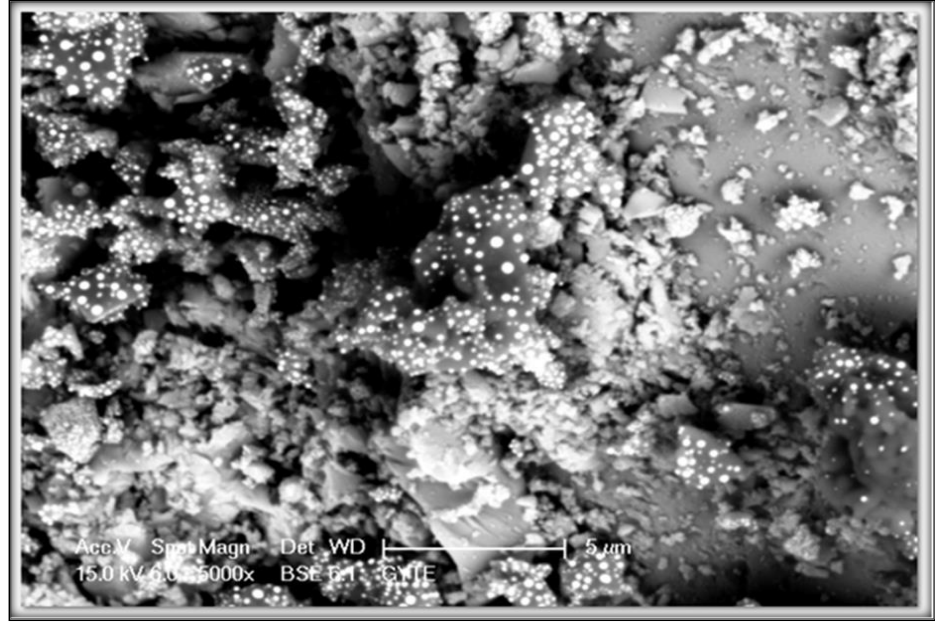
Şekil 4.7: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen TiO₂-100 °C numunesinin XRD analizi.

4.2.1. SEM Sonuçları

Bu bölümde SEM görüntüleri incelenmiştir.



Şekil 4.8: 20µm ZnB numunesi.



Şekil 4.9: Taneler yüzeyde TiO₂ tespiti.

ZnB numunesinde farklı morfolojilerde iğnemsî ve çubuksu yapılar gözlenmiş ve farklı boyutta tozlarla topaklanma gözlenmiştir. Öğütme işlemi olmadan SEM tane boyutları farklı büyük ve topaklanma söz konusudur. Geri yansıyan elektronlarla da incelemeler yapılmıştır.

4.3. Tane Boyutu Analizleri

Tane boyutu analizlerinde ilk olarak piyasada kullanılan ticari TiO₂ ve Merck firmasından alımı yapılan TiO₂ ile sentezlenen TiO₂ kıyaslanabilmesi için bu malzemelerin de hacim-boyut analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.2: Referans ticari TiO₂ ve alkollü ve sulu solgel yöntemleriyle üretilen tozların tane boyutları.

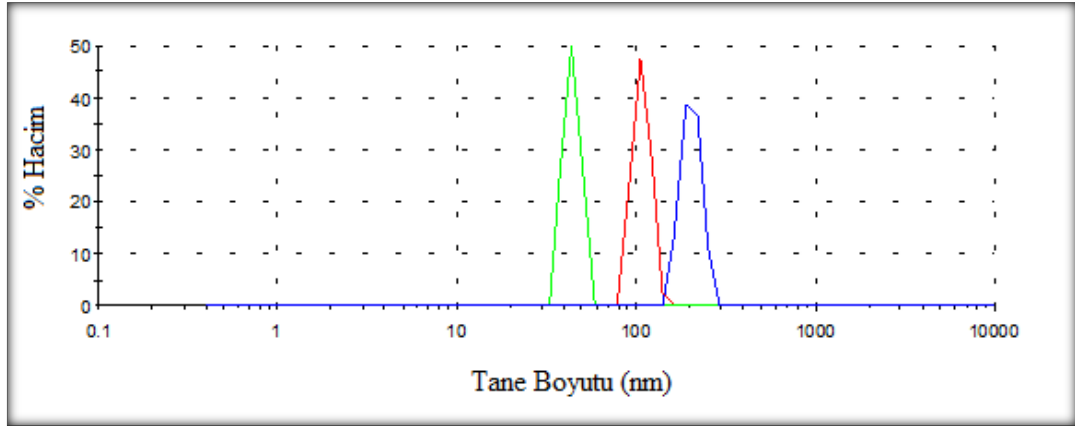
Referans TiO ₂	Tane boyutu	Üretilen TiO ₂	Tane boyutu
Merk / Rutil	350 nm	Alkollü solgel TiO ₂	1858 nm
Merk / Anataz	500 nm	Sulu solgel TiO ₂	2641 nm

Retsch Marka PM200 Model değirmen kullanılarak 400 rpm devirde 20 dk öğütölmüş TiO_2 , TiO_2 -Kalsit, TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 -Talk malzemelerinin tane-boyut analizi sonucu Tablo 4.3'te paylaşılmıştır.

Tablo 4.3: TiO_2 , TiO_2 -Kalsit, TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 -Talk malzemelerinin tane-boyut analizi sonucu.

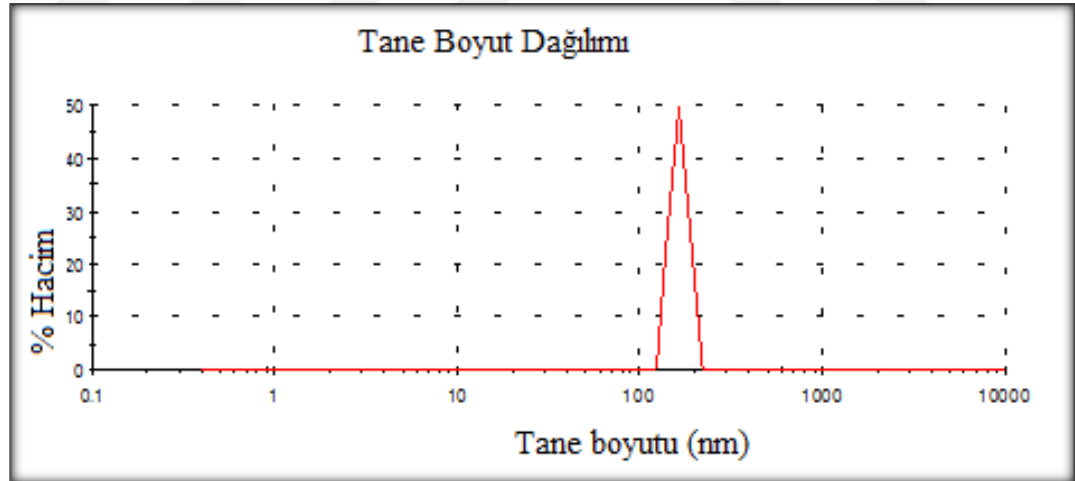
Katkılama için kullanılan tozlar	Tane boyutu	Katkılı TiO_2 ve saf TiO_2	Öğütme Öncesi Tane boyutu (nm)	Öğütme Sonrası Tane boyutu
Talk (ticari)	3000 nm	TiO_2 -Talk	1578	164.2
Kalsit (ticari)	2000 nm	TiO_2 -Kalsit	727.4	251.5
Silika (ticari)	1634nm	TiO_2 -Silika	1292	183.1
Çinkoborat (üretilen)	170 nm	TiO_2 -Çinkoborat	165	-
Aşı kristali	<300 nm	Saf TiO_2	733.6	525.5

Tablo 4.2'de verildiği gibi alkollü solgel yöntemi ile üretilen TiO_2 hacim-boyut dağılımında ortalama tane boyutunun 1858 nm olduğu tespit edilmiştir. Alkollü ve sulu solgel olmak üzere iki farklı yöntemle üretilen TiO_2 fotokatalizörlerinin tane boyutları birbirinden oldukça farklıdır. Sentez sırasında reaksiyona sebep olmadığından minerallerin ilave edildiği TiO_2 tozları alkollü solgel yöntemi ile sentezlenmiştir. Mineralli sentezler için tane boyutunun yüksek çıkması beklenmiştir. Sentez sırasında ve gerekli görölen tüm büyük ebatta karıştırma işlemlerinde IKA T18 homojenizatör cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.10: ZnB üretiminde kullanılan aşı kristali nanosizer görüntüsü.

Çakışan grafikler kararlı toz üretimini yansıtır. Aşı kristali ile üretilen yeni ZnB sentezine ait nanosizer analizi üç ayrı ölçümü Şekil 4.10’de üst üste çizilmiştir. Üç ayrı ölçümde de farklı boyutlarda gözlenen sonuçlarda hacimsel dağılımı verilen tozların 1.ölçümde %50 si 30-60 nm, 2. Ölçümde %45 i 85-200 nm üçüncü ölçümde %40’ı 150-300 nm civarında gözlenmiş olup sonuç tane boyutu < 300 nm şeklinde ifade edilmektedir.

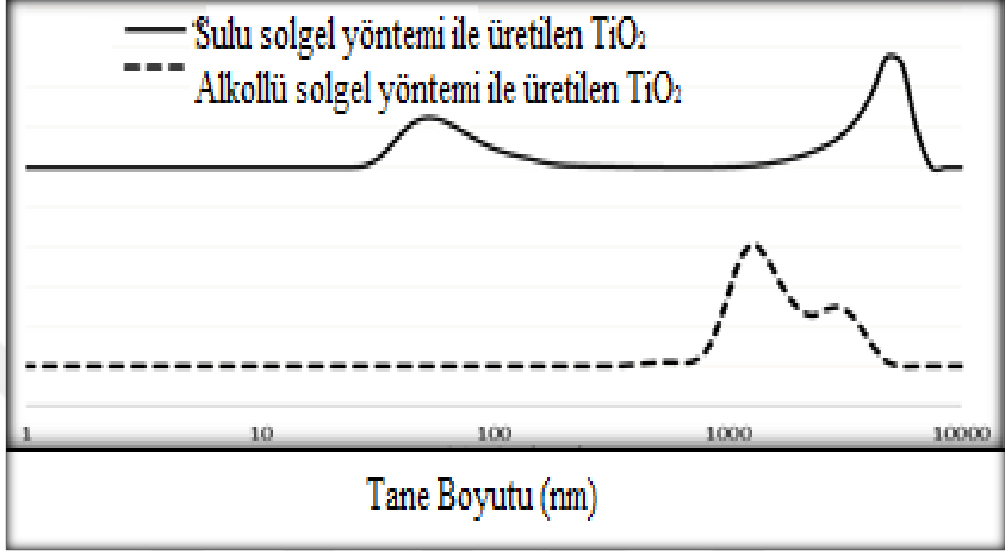


Şekil 4.11: Sentezlenen ZnB katılarak üretilen TiO₂-ZnB numunesine ait tane boyutu analizi.

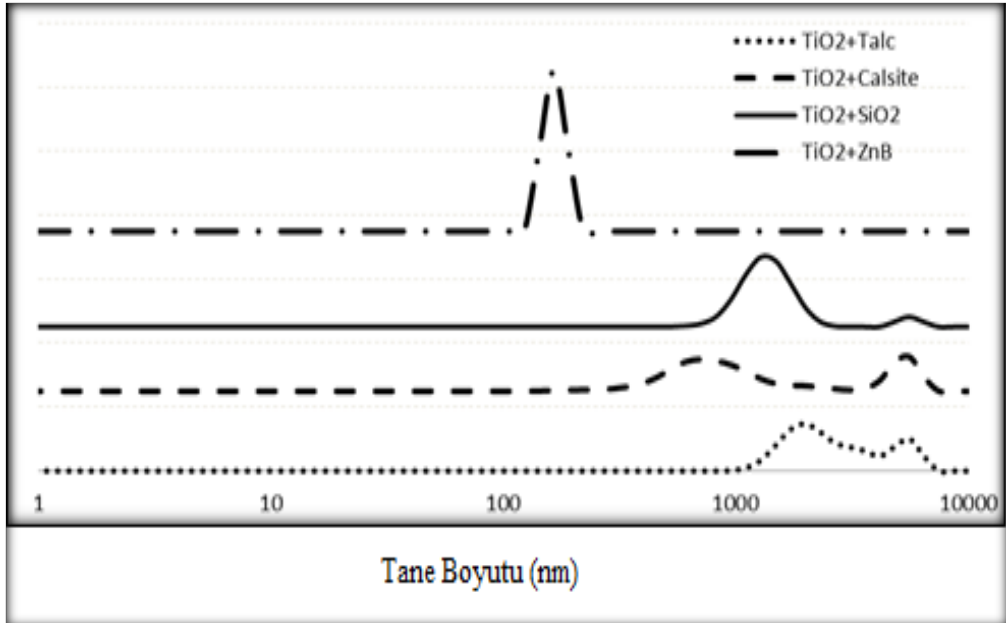
ZnB numunesinin ortalama tane boyutu 165 nm olduğu tespit edilmiştir.

4.3.1. Öğütme Öncesi ve Sonrası Karşılaştırmalı Tane-Boyut Analizi

Alkollü ve Sulu iki farklı yöntemle sentezlenen TiO_2 fotokatalizörlerinin tane boyut analizleri Şekil 4.12’de belirtilmiştir.



Şekil 4.12: Alkollü ve sulu sentezlenen tozların tane boyutu analizi.



Şekil 4.13: Alkollü solgel yöntemi ile mineral katkıli TiO_2 sentezi tane boyutu sonuçları.

Tablo 4.4: Desteklenen minerallerle sentezlenen nanokompozitlerin ortalama tane boyutu.

Desteklenen Mineraller	Yöntem	Ortalama Tane Boyutu (nm)
-	Alkollü solgel	2641
-	Sulu solgel	1858
Kalsit	Alkollü solgel	2094
Talk	Alkollü solgel	3009
SiO ₂	Alkollü solgel	1634
ZnB	Alkollü solgel	165

4.4. BET Yöntemi

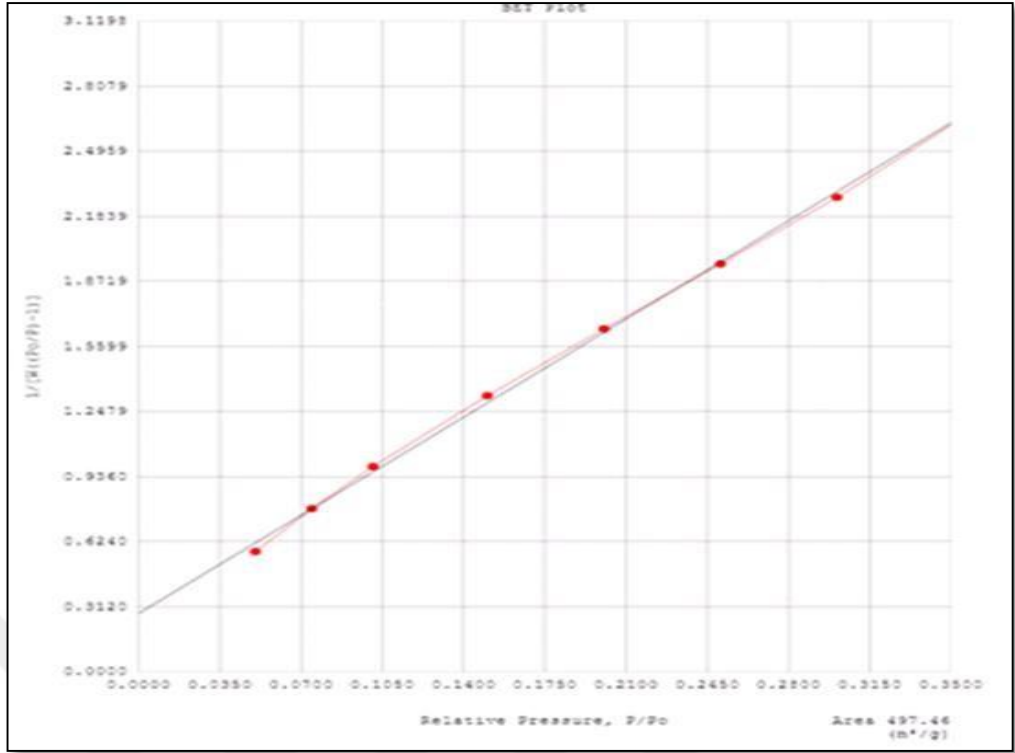
BET cihazı, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Yüzey gözenekliliği, malzeme biliminde birçok araştırmacının ilgilendiği önemli bir özelliktir. Analizler statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET'e göre gerçekleştirilmektedir.

Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g).

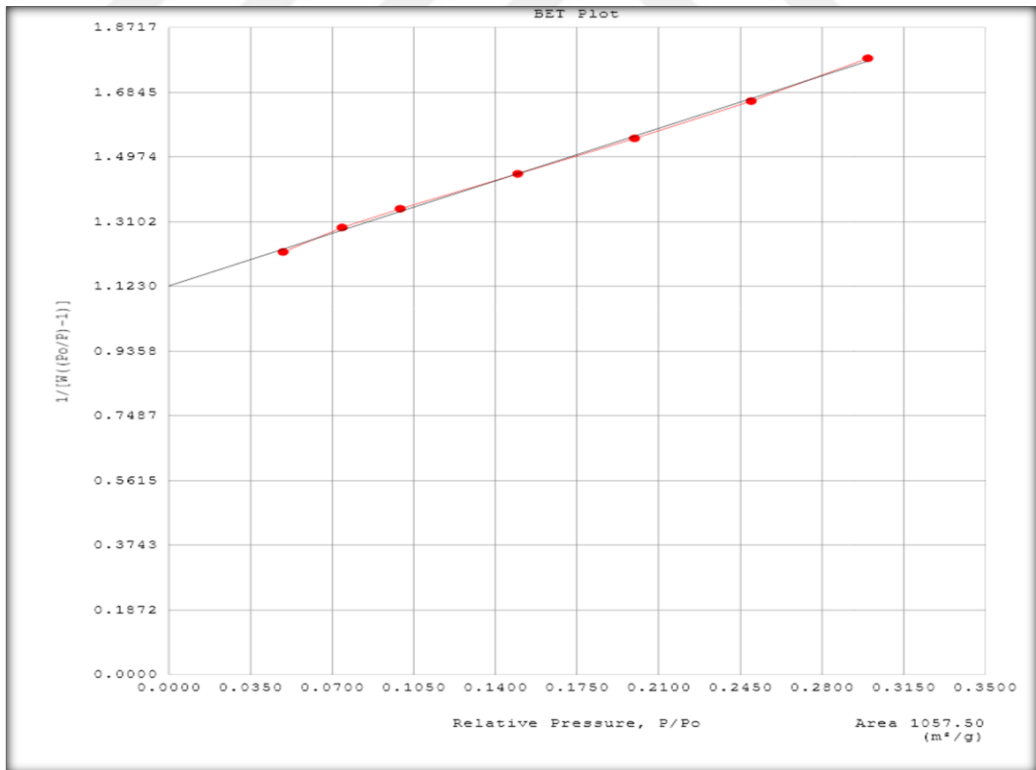
Kullanıldığı araştırma ve uygulama alanlarında seramik, boya ve kaplamalar vs. dir.

4.4.1. BET Sonuçları

BET cihazı ile yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14: TiO_2 -ZnB1 yüzey alanı $497.46 m^2/g$.



Şekil 4.15: TiO_2 - ZnB katkılı üretilen tozun yüzey alanı sonucu $1057.5m^2/g$.

Tablo 4.5: Sentezlenen nanotoz ve nanokompozitlerin BET analizi ile aktif yüzey alanları karşılaştırması

Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)
Alkollü TiO ₂	408,53	Sulu TiO ₂	171,39	Sulu TiO ₂	540,76
TiO ₂ - ZnB1	522,84	ZnB1	323,41	TiO ₂ - Kalsit(1,5g)	219,88
TiO ₂ - ZnB2	337,12	ZnB	1057,5	TiO ₂ - Kalsit(5g)	153,39
TiO ₂ - ZnB3	497,46	Rutil	17,76	Titan	210,16
TiO ₂ - SiO ₂	276,89	SiO ₂	149,44	TiO ₂ -Talk(HNO ₃)	379,07
TiO ₂ - Talk	271,18	Talk	14,39	TiO ₂ -Talk(HCl)	357,11
TiO ₂ - Kalsit	248,55	Kalsit	5,11		

Tablo 4.3'deki yüzey alanı değerleri tane boyutu ile bağlantılı bir şekilde değişmiştir. Eklenen kalsit miktarı arttıkça yüzey alanı azalmıştır. Kalsit 3-5µm boyutlarında olması nedeniyle yüzey alanı üzerinde TiO₂ den daha az yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir.

TiO₂-Talk içeren farklı asitler kullanılarak gerçekleştirilen solgel methodlarında farklı asit kullanımları yüzey alanı ölçümlerini etkisi düşüktür.

ZnB kodlu numunelerde ZnB1 ve ZnB3 arasındaki fark ZnB1 Çinkoboratın ilk sentez hali ZnB3 ise sentezlenen Çinkoboratın Retsch Marka PM200 Model Degirmen kullanılarak 400 rpm devirde 40 dk öğütülmüş öğütlen ZnB3 yüzey alanı daha yüksek çıkmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip toz ile karışan TiO₂ daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Alkollü TiO₂ de 408,53 m²/g yüzey alanına sahip olmasına rağmen Alkollü solgel yöntemiyle üretilen tozlardan sadece ZnB minerali ile oluşan karışımda antibakteriyel özellik gözlenmiştir. Yaklaşık 500 ve üzeri yüzey alana ulaşan tozların antibakteriyel özellikleri yüksektir.

4.5. TGA Yöntemi ve Sonuçları

TGA ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütle ya da % kütle zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir.



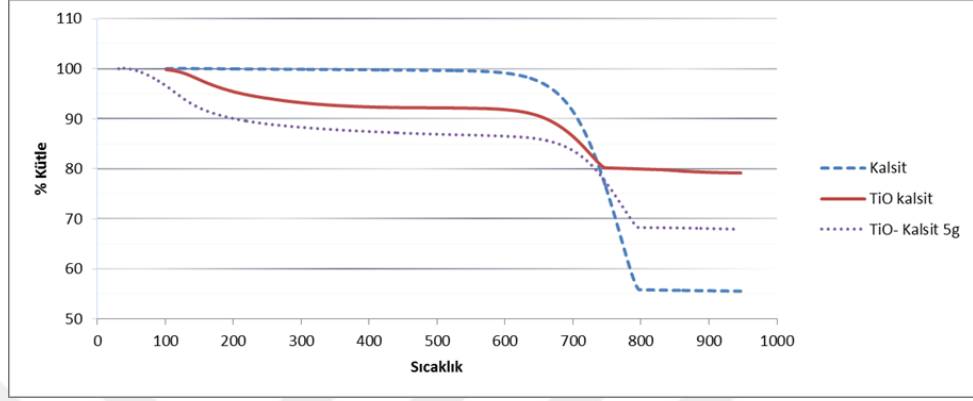
Şekil 4.16: Kütle kaybının nedenleri.

Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla yada onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur.

TGA eğrilerinde adımların oluşturan kütle kaybına sebep olan birçok farklı neden olabilir. Örneğin:

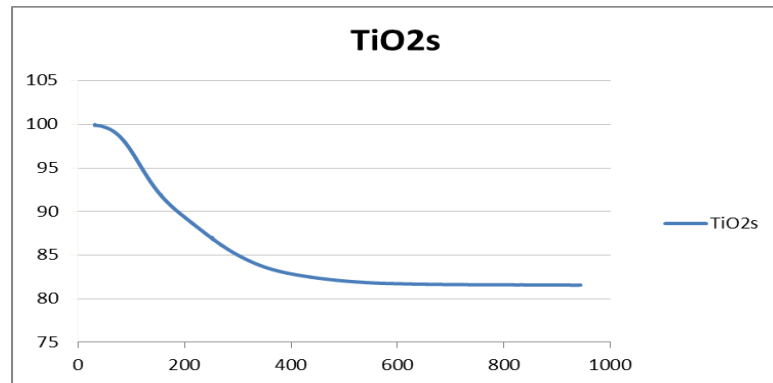
- Uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması vb..
- Hava yada oksijen ortamında metalin oksitlenmesi

- İner gaz bulunan ortamlarda termal bozunma; organik bileşikler
- Heterojen kimyasal reaksiyonlar
- Ferromanyetik malzemeler; sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerin değişimi .



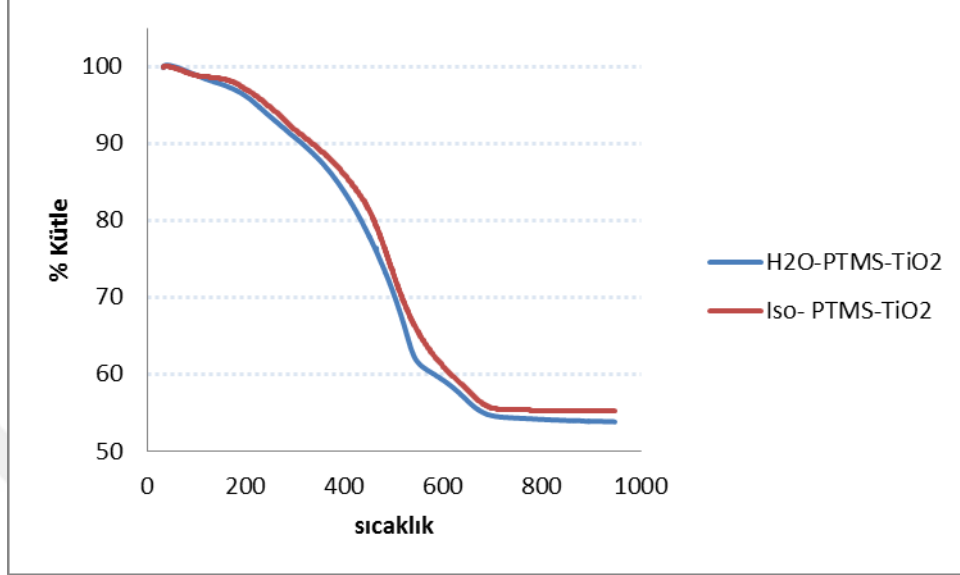
Şekil 4.17: TGA sonuçları ile kalsitli numunelerin kıyaslanması.

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi TGA sonuçlarında kalsit 650 °C’den sonra bozunma sıcaklığına ulaşmıştır ve kalsit (CaCO_3) yapısı 600 °C ve üzeri sıcaklıklarda ağırlıkça % 45’lere varan hızlı bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. (0-200 °C) aralığında TiO_2 içeren numunelerden yapıya bağlı olan kristal suyu tamamıyla uzaklaştırılmıştır. TiO_2 -Kalsit 1.5 g kalsit içeriğinden ağırlıkça %20 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. TiO_2 -Kalsit 5 g kalsit olan numunede ise kalsit miktarı fazlalığından kaynaklı olarak toplam kütle kaybı %31 olarak belirtilir. 800 °C’ye kadar yapıdan uzaklaşan bileşimler tamamıyla uzaklaşmış ve 800-950 °C arasında her bir yapı için herhangi bir değişme gözlenmemiştir.



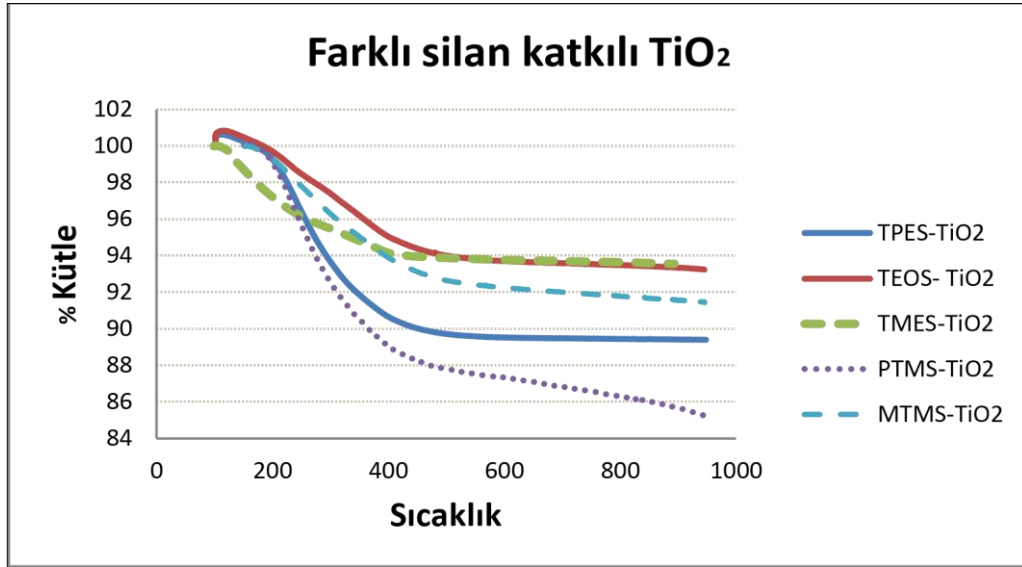
Şekil 4.18: Sulu solgel yöntemi ile üretilen TiO_2 nano-tozun TGA sonucu.

Sulu solgel yöntemi ile üretilen TiO_2 nano-tozun kristal suyunu kaybederek ağırlıkça %18 kütle kaybı şekilde gözlenmiş ve $550\text{ }^\circ\text{C}$ ve sonrasında kararlı hale olduğundan kütle kaybı gözlenmemiş. $550\text{ }^\circ\text{C}$ kristal yapı Rutile dönüşmüştür.



Şekil 4.19: PTMS gözlemi.

Şekil 4.19'da gösterildiği gibi sulu ve alkollü (Propanol-II) solgel yöntemi kullanılarak silan katkıli üretilen TiO_2 'lerin her ikisinde de benzer kütle kaybı gözlenmiştir.

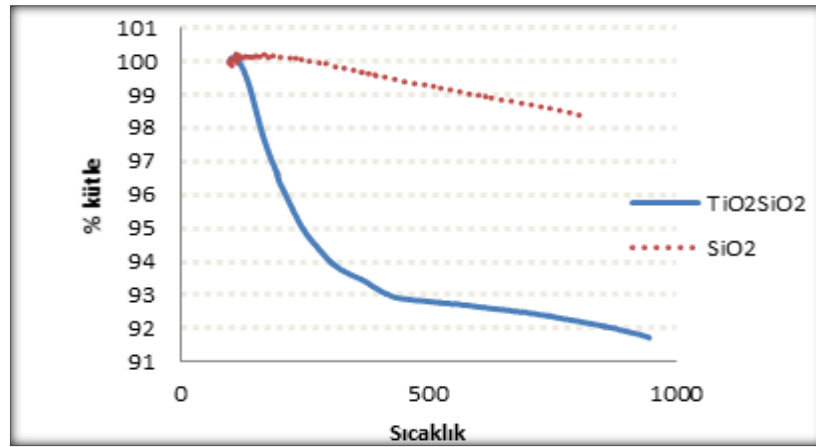


Şekil 4.20: Yüzey aktif malzemesi olarak yapılan silanların kütle kaybı grafiği.

Şekil 4.20’de verildiği gibi farklı silanlar kullanılarak üretilen tozların TGA sonuçları incelenmiştir. Her biri sulu solgel yöntemiyle sentezlenmiştir. Öncelikle 100 °C N₂ atmosferinde kurutularak yapıdaki nem uzaklaştırıldıktan sonra deney gerçekleştirilmiştir. Deney süresince 100-950 °C sıcaklık aralığı taranmıştır.

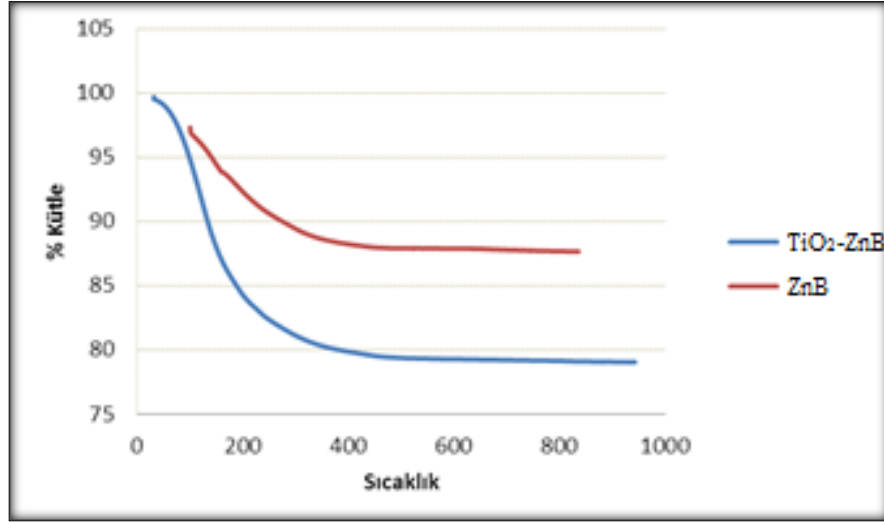
Şekil 4.20’de PTMS tam olarak TiO₂ yapısına dönüşmeyerek yapıda başlangıç haliyle kalmıştır. Reaksiyona girmeyen malzeme miktarı fazladır. TEOS ve TMES 550 °C civarında bünyede bulunan kristal suyunu ve yapıdaki polimeri (ağırlıkça % 6), MTMS (ağırlıkça % 8), TPES (ağırlıkça % 10.5) kaybetmiştir. MTMS 650 °C’ye kadar (ağırlıkça % 8) kütle kaybetmiş ve 1000 °C üzerinde bozunmuştur. TPES ve TMES 550-1000 °C’ye kadar bozunmamıştır. Her iki numunede bozunma sıcaklığı gözlenmemiştir. PTMS’de ise 950 °C’ye kadar ve halen devam eden ağırlıkça % 15 kadar kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybı PTMS’deki polimer fenil grubundan kaynaklanmaktadır. TPES’de gözlendiği gibi TiO₂ toz yapısına ilave edilen polimerlerin uzaklaşmasıyla bağlantılı olarak MTMS’de ağırlıkça % 8, PTMS’de ise ağırlıkça % 15’e kadar kütle kaybı gözlenmiştir. TiO₂ yapısına ilave edilen silanların bozunma sıcaklığı 1000 °C’nin üzerindedir. Sulu üretilen PTMS-TiO₂ yapısı alkollü solgel yöntemine nazaran daha kararlı bir yapı oluşturmuştur.

Şekil 4.21’de verildiği gibi SiO₂ ve TiO₂-SiO₂’nin sıcaklığa bağlı kütle kaybı grafikte belirtilmiştir



Şekil 4.21: SiO₂ ve TiO₂-SiO₂’nin TGA grafiği.

. 100-950 °C aralığında; 6 saat boyunca 120 °C kalsinasyon sıcaklığında bekletilmiş SiO₂ tozu sıcaklığın etkisiyle lineer % 2’lik bir azalma göstermiştir. TiO₂-SiO₂ nin ağırlıkça % 8’lik bir kütle kaybı gözlenmektedir.

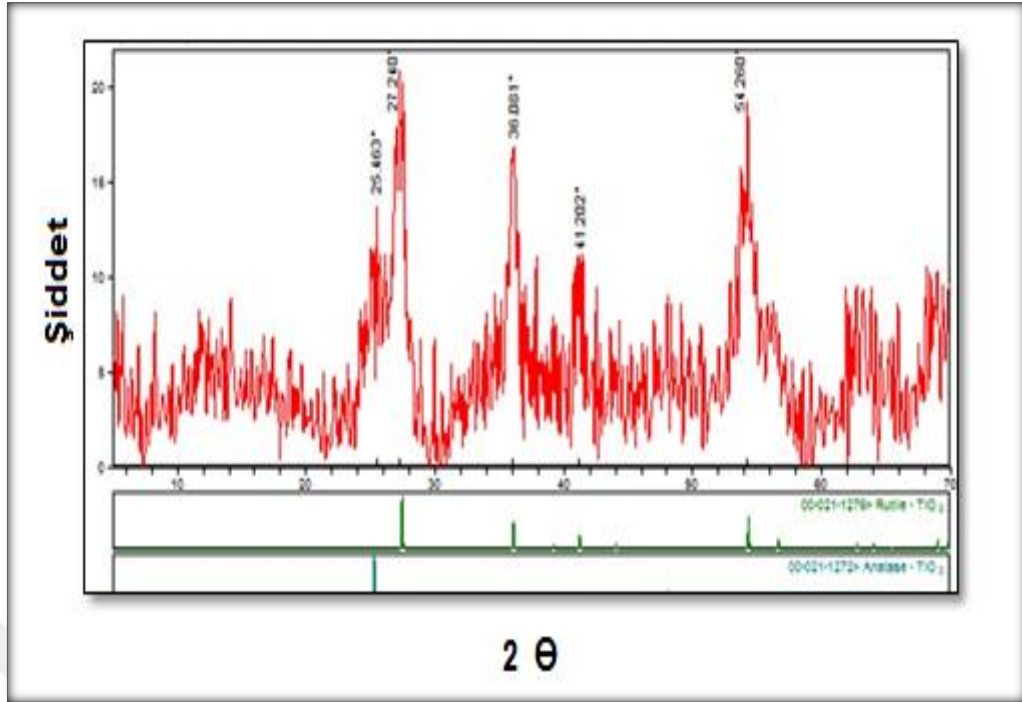


Şekil 4.22: ZnB ve TiO₂-ZnB'nin TGA grafiği katkıları.

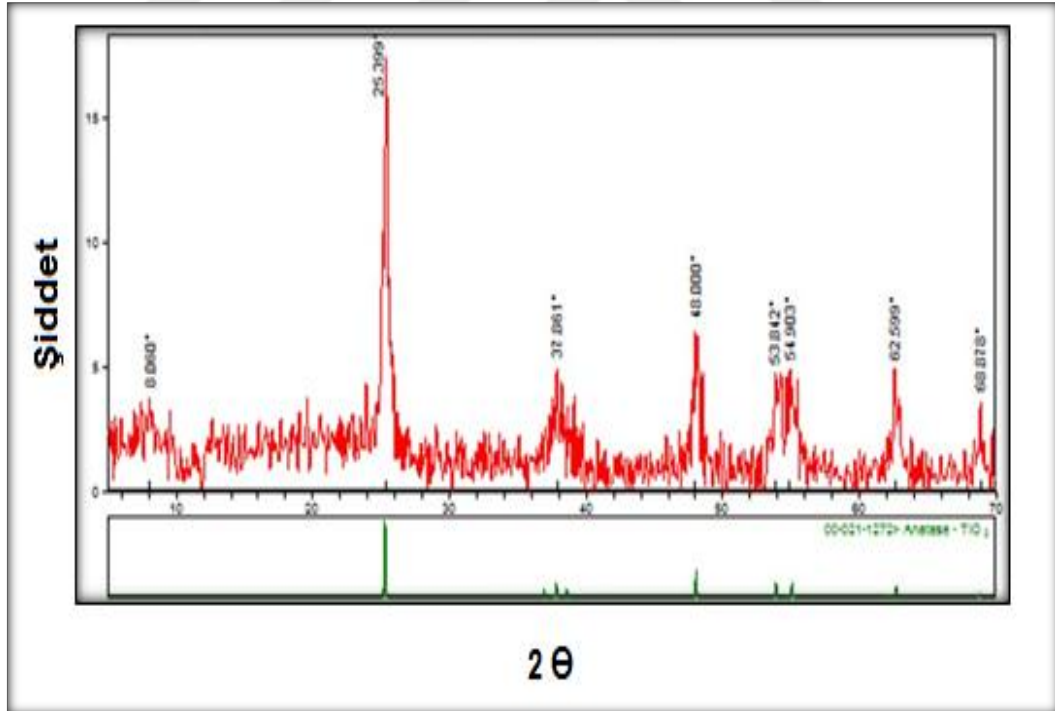
Şekil 4.22'de verilen ZnB için ağırlıkça % 10 kütle kaybı ve TiO₂-ZnB için ağırlıkça % 21 kütle kaybı gözlenmektedir. Yaklaşık 500 °C'den itibaren karardır. TiO₂ suyu ve havadaki nemi tutmaktadır. Bu sebepten TiO₂'ye katılan ZnB grafiği 200 °C'ye dek bünyesindeki su ve nemi daha fazla bırakmıştır.

4.6. XRD Yöntemi ve Sonuçları

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD: X- Ray Difraktometresi): her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. XRD optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte incelenecek olan numune ideal tane boyutuna gelene kadar öğütülerek toz hale getirilmekte ve XRD analiz cihazları ile analiz edilmektedir. Standart kalitatif XRD analizlerinde numuneler Ni filtreli Cu X-ışın tüplü cihazlar ile 2-70° arasında analiz edilmekte, elde edilen X-ışın difraktogramları ASTM standartlarına göre yorumlanmaktadır.

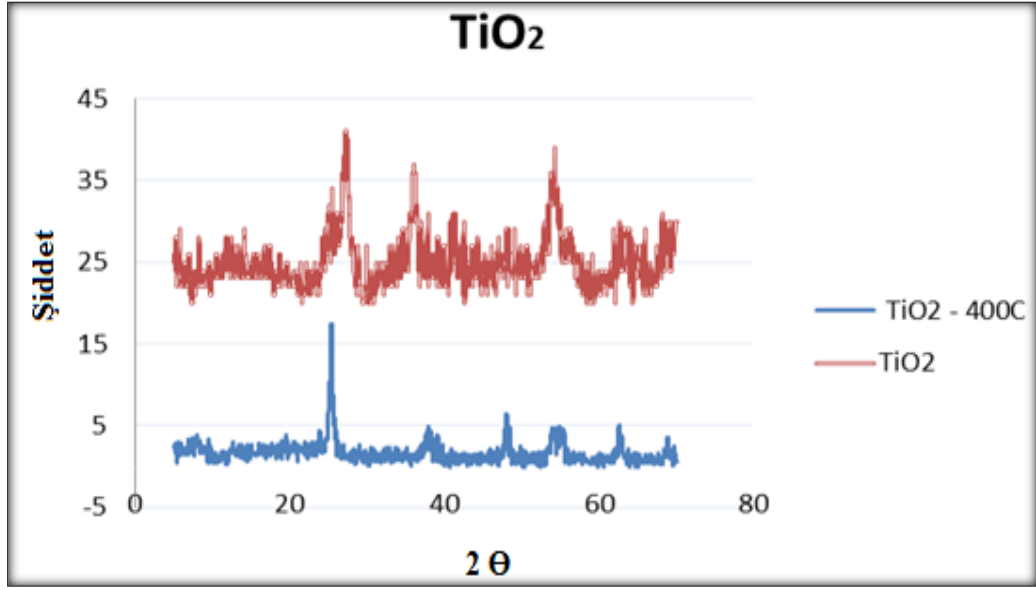


Şekil 4.23: Sulu solgel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ XRD analizi.



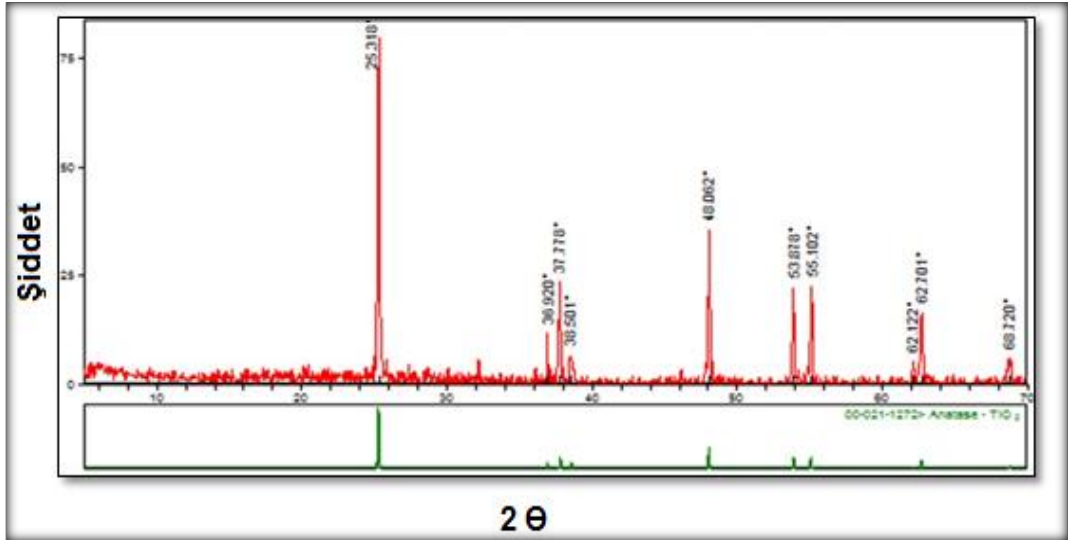
Şekil 4.24 Kalsine edilmiş 400 °C 'de Anataz-TiO₂ XRD sonucu.

Sulu solgel yöntem ile üretilen TiO₂ nin kristal yapısı daha çok amorf Anataz ve Rutil formundadır.



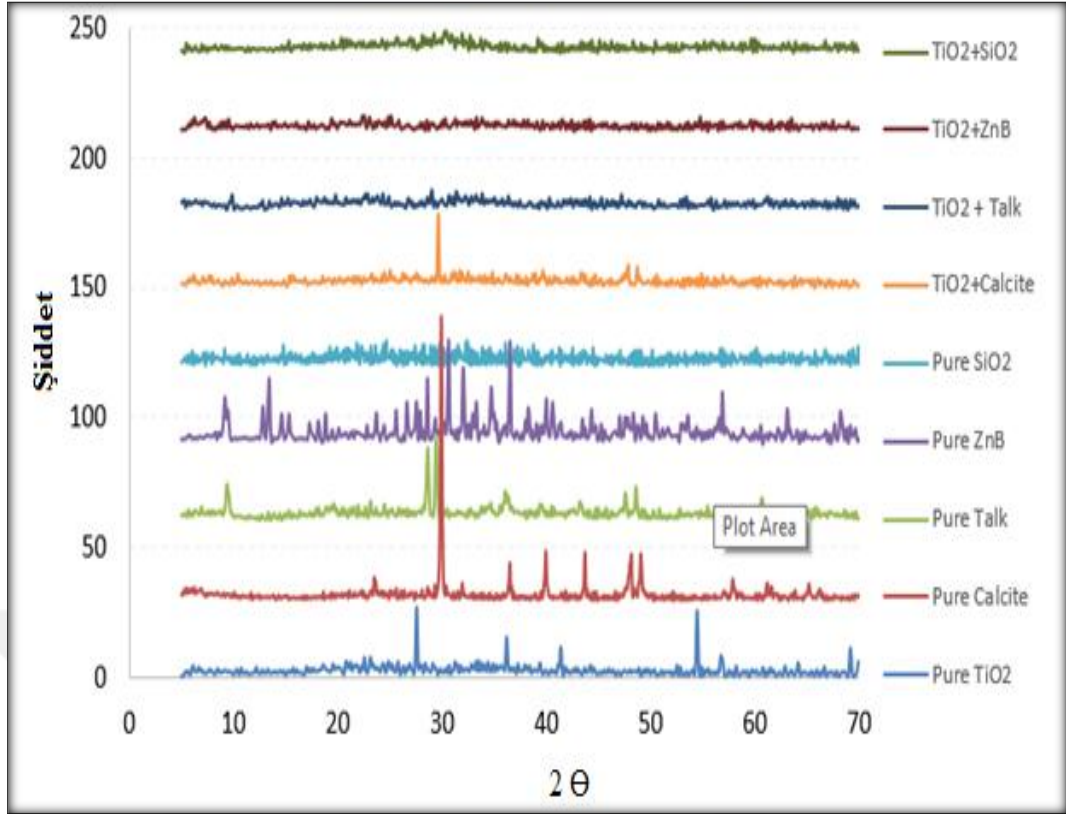
Şekil 4.25: 400 °C'de kalsinli ve kalsinsiz üretilen TiO₂ tozlarının XRD analizi.

UPS Ultrasonik 400 °C'de kalsinli ve kalsinsiz üretilen TiO₂ tozlarının ham dataları verilen XRD sonuçlarında Şekil 4.40'da da gözleendiği gibi her iki data birlikte çizilmiştir. Kalsinlenen formda daha kararlı kristal yapısı gözlenmiştir



Şekil 4.26: USP yöntemi ile üretilen TiO₂ tozunun XRD analizi.

Ultrasonik Spray Piroлиз yöntemi ile Almanya'da üretilen TiO₂ fazı çok keskin piklerle Anataz Kristal yapısını vermektedir.



Şekil 4. 27: Saf TiO_2 'nin yanında ilgili mineraller Kalsit, Talk, ZnB, SiO_2 ve bu tozlardan %20 oranında karıştırılan mineral katkı ile oluşturulan katkıli TiO_2 tozlarının XRD sonuçları.

4.7. Antibakteriyel Testler: Agar Difüzyon Metodu

Tezin antibakteriyel yetkinlik testleri agar difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu test agar yüzeyine açılan ve antibakteriyel etkinliğin test edileceği mikroorganizmanın 0.5 Mac Farland (10^8 cfu/ml) ayarlanmış bakteri süspansiyonunun yayılarak ekildiği petri kutusu üzerindeki kuyucuklara antibakteriyel özelliği denenmek istenen bileşiğin doldurulup belli sıcaklıklarda inkübe edildikten sonra üreme olmayan zonların oluşması ile etkinliğin test edildiği bir yöntemdir.

Bu yöntemde tez kapsamında elde edilen TiO_2 tozlarının antibakteriyel etkinliğini test etmek üzere *Staphylococcus aureus* (ATCC29213), *Candida albicans* (ATCC 10231), *Escherichia coli* (ATCC 8739) suşları kullanılmıştır. Bu suşlar standart testlerde kullanılan soylar olup *E. coli* gram negatif, *S. aureus* gram pozitif kok ve *C. albicans* ise maya formu soylar için kontrol bakteriler olarak kullanılırlar.

4.7.1. Bakteriler Hakkında Genel Bilgiler

- E.coli: Normal bağırsak florasına aittir, biyolojik sınıflandırmada da bağırsaklardayaşayan bakterilerden oluşan enterik bakteriler ailesinde yer alır. Bakteri çubuk şeklinde olup, boyutları 1-2µm uzunluğunda ve 0.1-0.5µm çapındadır.E. coli gram-negatif bir bakteri olduğundan endospor oluşturmaz, pastörizasyon veya kaynatma ile ölür. Memeli hayvanların bağırsaklarında büyümeye adapte olmuş olduğu için en iyi vücut sıcaklığında çoğalır.

Yaygın bir bakteri olmasından dolayı E. coli mikrobiyolojide sıkça çalışılmıştır ve moleküler biyolojide bir gereç haline gelmiştir. Yapısı bellidir, hayat bilimlerini çalışan her seviyede öğrenci ve araştırmacı için ideal bir araştırma organizmasıdır. Bakteriyel konjügasyon, genetik rekombinasyon, operon kavramları ilk E. coli'de keşfedilmiştir. DNA'nın çoğalması, RNA transkripsiyonu, protein sentezi gibi, moleküler biyolojinin pek çok önemli mekanizması, metabolizmanın çoğu ayrıntısı bu organizmada yapılan araştırmalarla anlaşılmıştır. En az on Nobel Ödülü E. coli'de yapılan araştırmalara dayanır.

- S. aureus: S.aureus en fazla burun ve boğaz boşluğ örten mukoz dokuda yer alır. Deride, en çok ellerde, kollarda ve yüzde bulunur. İnsan ve hayvanların dışkılarında, apseli yaralarda, siv çibanlarda yoğun olarak bulunmaktadır. Boğa 67 kültürlerinde ortamı dominant florası arasında S.Aureus da vardır ve buradan izole edilen suş (invasif), küf gibi iplikli biçimine dönüşür ve vücudu istilaya başlar.
- C.albicans: Candida cinsine ait 200 tür olmasına karşın Candida Enfeksiyonlarının %75'inin sorumlusu C. albicans' tır. Bağışıklığı baskılanmış hastalarda (AIDS, kanser kemoterapisi, organ veya kemik il transferi durumlarında) sistemik mantarsal (fungal) enfeksiyonlar (fungemi), hastalık ve ölümün başlıca nedenleri arasındadırlar. Ayrıca bu yönde riski olmayan hastaların hastanede edindikler enfeksiyonlar ciddi bir sağlık sorunu haline gelmiştir.

C. albicans insan ağızı ve sindirim sistemi içinde yaşayan pek çok organizmadan biridir. Sağlıklı yetişkinlerin %40'ının ağızında, sağlıklı kadınların %20-25'inin

vajinasında varlığı gösterilebilir. *C. albicans* sindirim sistemindeki varlığıyla başka patojen bakterilerin çoğalmasını engeller.

Vücudun bağışıklık sistemi ve diğer zararsız bakteriler normal şartlarda *C. albicans*'yı kontrol altında tutarlar. Ancak, diğer bakterilerin sayısı *C. albicans*'a oranla azalır (örneğin antibiyotik kullanımından dolayı), bağışıklık sistemi zayıflamışsa veya mayanın çoğalmasına sağlayan başka şartlar (yüksek şeker, yüksek pH) *C. albicans* zararsız olan tek hücreli biçiminden, çok hücreli, istilacıdır.

4.7.2. Yöntemin Uygulanışı

Bakteri besiyeri olarak Muller Hinton Agar kullanılmıştır. Otoklavda 121°C da 20dk steriliz edilmiştir. Steril Steril MHA 45-50 °C'a kadar soğutulduktan sonra steril petrilere döküldü ve 15 petri hazırlanmıştır. -2 °C de % 80 steril gliserol içinde stoklanan *E.Coli*, *S.aureus* bakterileri ve *C.albicans* maya stoklarından 40µl, Nutrient Broth 3ml içinde sıvı taze kültür başlatılmıştır. 24 saatlik inkübasyon süresi sonunda üreyen bakterilerden deneyler başlatılmıştır. Bakterilerin 24 saat taze kültürleri hazırlanmıştır [18-19].



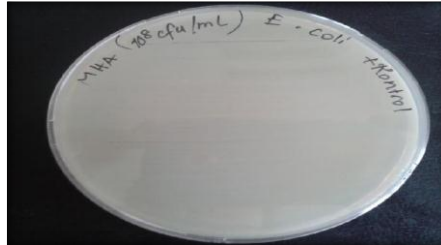
Şekil 4.28: 24 saat lik üreyen bakteri kültürleri *E.coli* (ön taraftaki bulanık solüsyon).

Şekil 4.28’de üreyen bakteriler bulanık solüsyonda gözlenmektedir. MHA ile hazırlanan Petriyer 6 bölmeye ayrılmıştır, steril bir pipet kullanılarak her bir petrideki bölmeye agar üzerinde kuyucuklar açılmıştır. Bu işlem sırasında cam pipet çubuk her defasında alev ile steril edilmiştir.

0.5 Mcfarland (10^7 cfu/ml) ayarlanmış-besleyici madde içermediği için bakteri üremeyen %0.9’luk FTS çözeltisi- 24 saatlik taze kültür E.coli kültüründen çukur açılan MHA’nin üzerine 100 µl olacak şekilde ekilmiştir. Yayma işlemi steril eküvyon çubuğu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.1.a) ve Şekil 2.1.b) de diyagramı bulunan A ve Sulu r kullanılarak solgel yöntemiyle üretilen TiO_2 nanokompozit tozlarından farklı oranlarda negatif kontrol, %1, %5, %10, %15, %20 olmak üzere hazırlanarak kuyucuklar 100 µl olacak şekilde örnekler ile doldurulmuştur ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 24 h inkübe edilmiştir.

Herbir petriye bakteri ekimi yapılarak test edilecek numuneler bakteri besiyeri çukurlarına yerleştirilmiştir. Nüve inkübasyon test kabine İnkübatörde $37\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 24 saat bekletilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Tüm denemeler iki tekrarlı yapılmıştır.

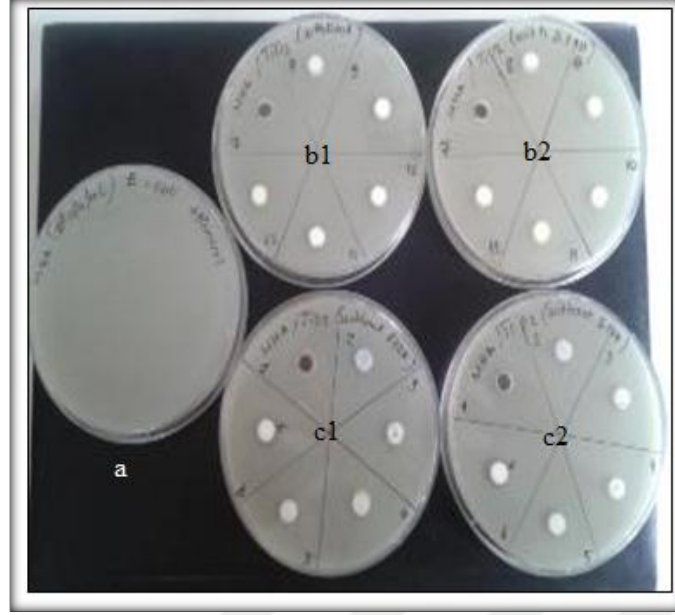
4.7.3. Hazırlanan Deney Düzenekleri



Şekil 4.29: Pozitif Kontrol.



Şekil 4.30: a) Saf su ile çözülen katkısız TiO_2 , b) Etanol ile çözülen katkısız TiO_2 .

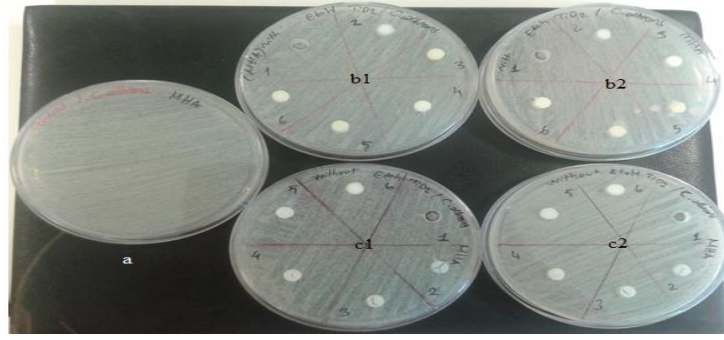


Şekil 4.31: Toplam test düzeneği, a) E.coli bakterisi pozitif kontrol, b1) Etanol çözülen TiO_2 , b2).Etanol çözülen TiO_2 , c1) saf su çözülen TiO_2 , c2) saf su çözülen TiO_2 .

Sonuç 1: Şekil 4.29, Şekil 4.30 a), b) ve Şekil 4.31 E.coli kullanılarak farklı oranlarda (saf su ile çözülen), %1, %5, %10, %15, %20 test edilen TiO_2 tozlarından % 20 TiO_2 tozu içeren solüsyon çevresinde 0.8mm çapında zayıf bir zon oluşumu gözlenmiştir.

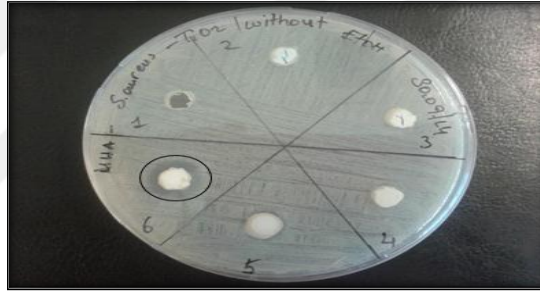


Şekil 4.32: C. Albicans Saf su ile çözülen katkısız TiO_2 .

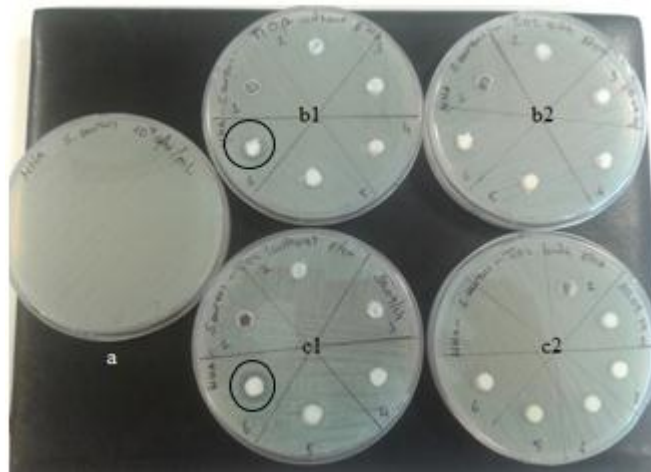


Şekil 4.33: Toplam test düzeneği, a) *C. albicans* bakterisi pozitif kontrol, b1) Etanol çözülen TiO_2 , b2) Etanol çözülen TiO_2 , c1) saf su çözülen TiO_2 , c2) saf su çözülen TiO_2 .

Sonuç 2: Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 *C. albicans* kullanılarak farklı oranlarda (saf su ile çözülen), %1, %5, %10, %15, %20 test edilen TiO_2 tozlarından zon oluşumu gözlenmemiştir.



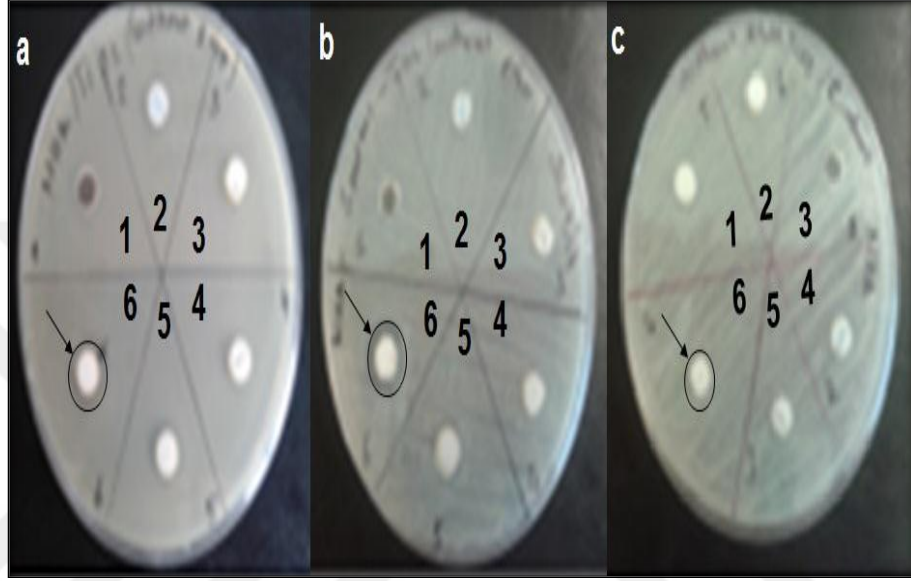
Şekil 4.34 *S. aureus* Saf su ile çözülen katkısız TiO_2 .



Şekil 4.35: Toplam test düzeneği, a) *S. aureus* bakterisi pozitif kontrol, b1) Etanol çözülen TiO_2 , b2) Etanol çözülen TiO_2 , c1) saf su çözülen TiO_2 , c2) saf su çözülen TiO_2 .

Sonuç 3: Şekil 4.34 ve Şekil 4.35 S.aureus kullanılarak farklı oranlarda(saf su ile çözülen), %1, %5, %10, %15, %20 test edilen TiO₂ tozlarından % 20 TiO₂ tozu içeren solüsyon çevresinde 1.4 mm çapında bir zon oluşumu gözlenmiştir.

Böylece üretilen TiO₂ nano tozun Agar Difüzyon yöntemi ile yapılan çalışmada E.Coli, S.aureus ve C.albicans kullanılarak gerçekleştirilen antibakteriyel deneylerde gözlenen sonuçlara aşağıdaki gibi olmuştur.



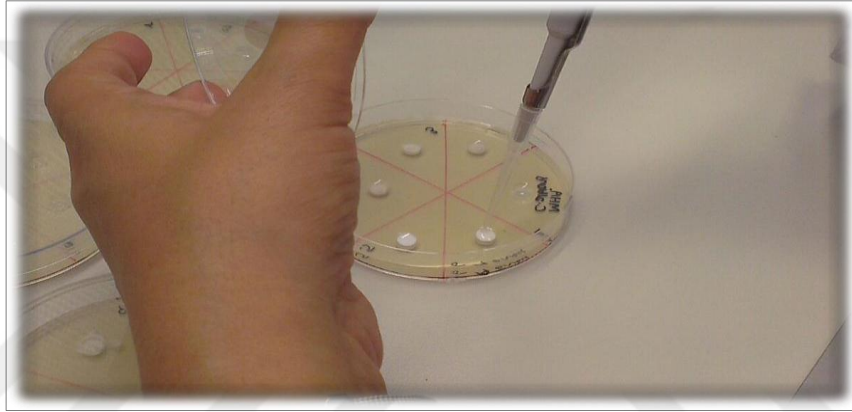
Şekil 4.36 a)E.coli, b) S. aureus, c) C. albicans bakterileri ile üretilenfarklı oranlarda (%1, %5, %10, %15, %20) TiO₂ tozlarının antibakteriyel karşılaştırma yapılması.

- Nano TiO₂ C.albicans 'a karşı antibakteriyel özellik göstermemiştir.
- Nano TiO₂ E.coli 'ye karşı antibakteriyel özellik göstermiş olup 0.8 mm zone oluşmuştur.
- Nano TiO₂ S.aereus bakterisine karşı antibakteriyel özellik göstermiş olup 1.4 mm çapında zone oluşmuştur.

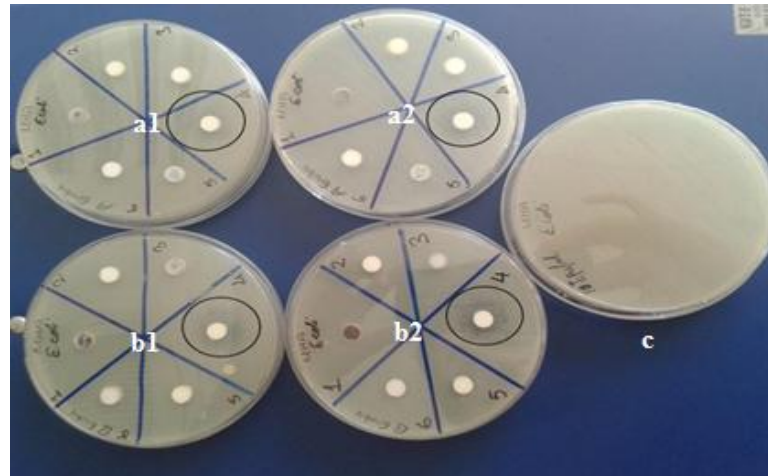
Bu sayede üretilen nano-TiO₂ E.coli ve S.aereus bakterilerine karşı antibakteriyel özellik göstermiştir. Bu sonuç itibari ile katkılanacak mineral tozları üretilen TiO₂ ye ilave edilerek birbirinden farklı test düzenekleri hazırlanmıştır.

Tablo 4.6: Antibakteriyel özellik analizinde petri üzerinde yerleşim düzeni 1.

A grubu düzenek	B grubu düzenek
1. Distile Su (negatif kontrol)	1. Distile Su (negatif kontrol)
2 Alkollü TiO ₂ Talk-1g(HNO ₃)	2. Alkollü TiO ₂ Talk-1g(HCl)
3. Alkollü TiO ₂ Kalsit 1,5g	3. Sulu TiO ₂ Iso/PTMS/-
4. Alkollü TiO ₂ ZnB-2g-	4 Alkollü TiO ₂ -ZnB
5. Alkollü solgel yöntemi- TiO ₂	5. Sulu solgel yöntemi-TiO ₂
6. Kalsit-5g-A.Y- TiO ₂	6. Sulu TiO ₂ H ₂ O/PTMS/



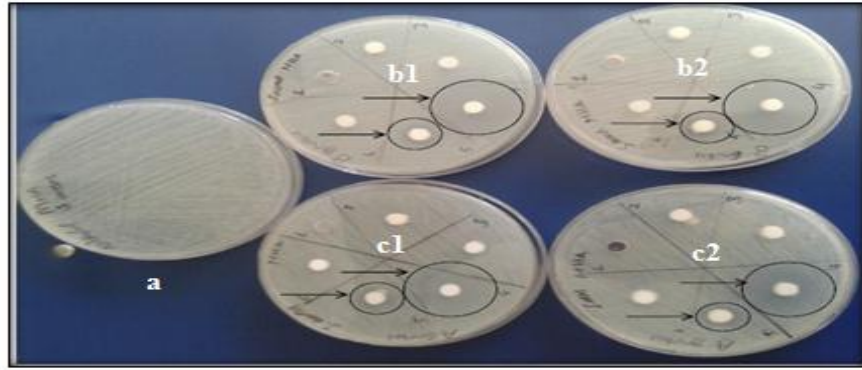
Şekil 4.37: Agar difüzyon yöntemiyle deney düzeneklerinin hazırlanışı.



Şekil 4.38: E.coli bakterisi ile deney düzeni 1 analizi, a1) Tablo4.6 'da A grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler , a2) A grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler, b1). B grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler, b2) B grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler, c) E. coli bakterisi pozitif kontrol

Sonuç 4: Şekil 4.38’de yalnızca 4. Alkollü TiO₂ ZnB-2g numunede E.coli bakterisine karşı bakteriyostatik (bakteri büyümesini durdurucu-geciktirici özellik) gözlenmektedir.

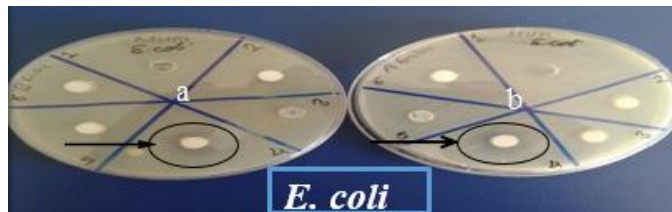
E.coli Tozlar 10 dk ultrasonic banyoda, ardından da 1 dk ultrasonic sound cihazında daha hızlı karıştırılması sağlandıktan sonra açılan kuyucuklara dolduruldu. E.coli bakterisiyle gerçekleşen Agar Difüzyon yöntemiyle test edilen düzenek belirtilmiştir.



Şekil 4.39: S.aereus bakterisiyle gerçekleştirilen agar difüzyon yöntemiyle test edilen düzenekler, a) S. aureus bakterisi pozitif kontrol, b1) Tablo 4.6’deki A grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler b2 A grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler, c1) B grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler, c2) B grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nano kompozitler

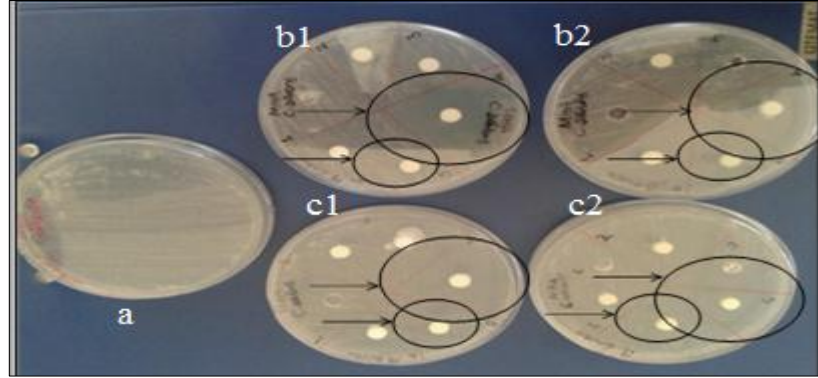
Sonuç 5: 5. Şekil 4.39 ‘da örnek S.aereus üzerinde bakteriyostatik etki göstermiştir. 4. örnek ise 5 e kıyasla daha etkili olmuş ve zon çapı artmıştır (<1.4 mm) Görüntü 9 Önceki sonuç olan Sonuç 3 de max 1.4 mm çapında gözlenen zon çapı 5.numunede artmıştır. Bu numune S.aereus üzerinde daha etkilidir.

İlgili düzeneklere daha yakından bakılacak olursa;

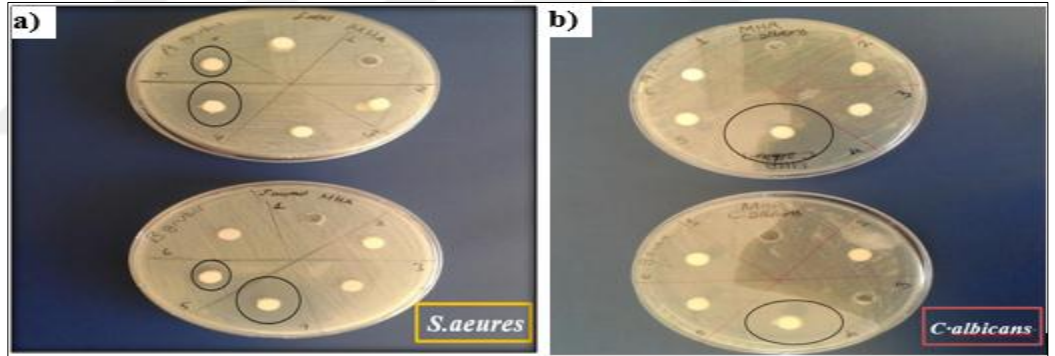


Şekil 4.40: Tablo 4.4 de verilen deney düzeni 1’e göre E.coli’ye karşı antibakteriyel özellik analizi, a) B grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nanokompozitleri b) B grubu düzenek sütunundaki TiO₂ nanokompozitleri .

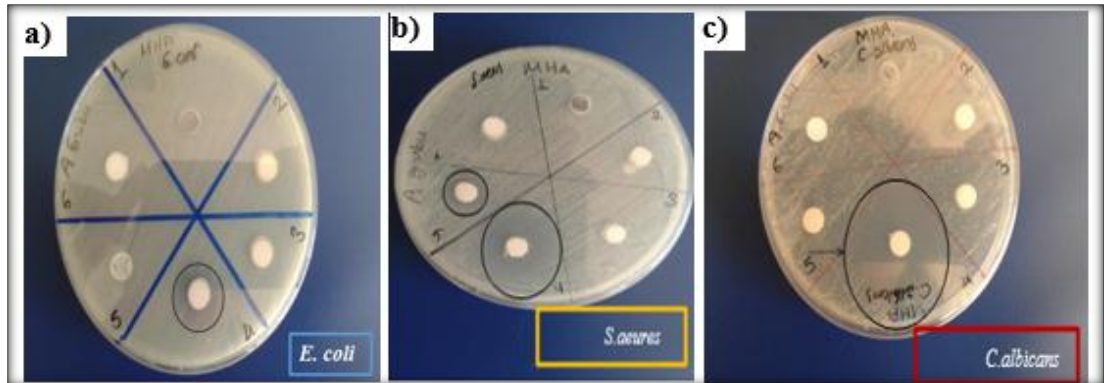
Tablo 4.4’de verilen deney düzeni 1’e göre *S.aureus* ve *C albicans* ‘a karşı antibakteriyel özellik analizi yapılmıştır.



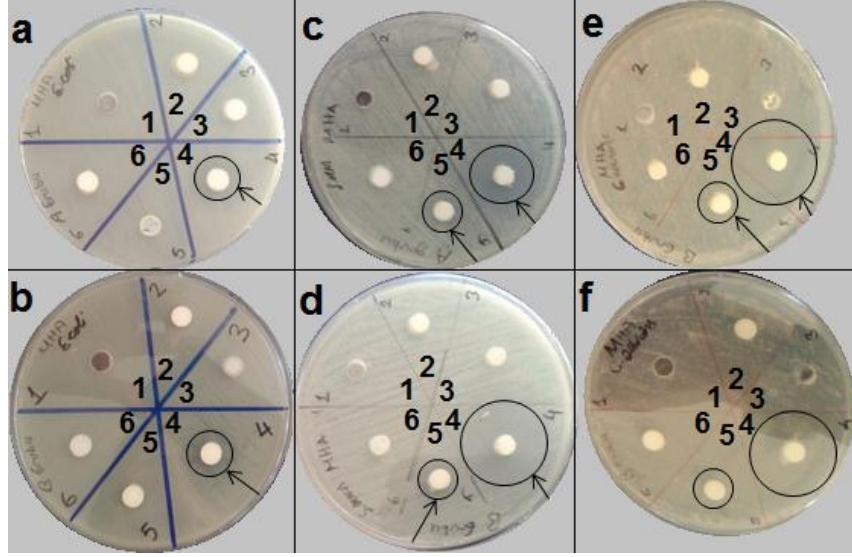
Şekil 4.41: *C.albicans* için hazırlanan Agar difüzyon yöntemi deney düzeni
1,a) *C. albicans* bakterisi pozitif kontrol, b1) Tablo4.6’daki A grubu düzenek sütunundaki TiO_2 nano kompozitler, b2) A grubu düzenek sütunundaki TiO_2 nano kompozitler, c1) B grubu düzenek sütunundaki TiO_2 nano kompozitler, c2) B grubu düzenek sütunundaki TiO_2 nano kompozitler.



Şekil 4.42: a) *S.aureus*, b) *C albicans*.



Şekil 4.43: a) *E. Coli*, b) *S. aureus*, c) *C.albicans*.

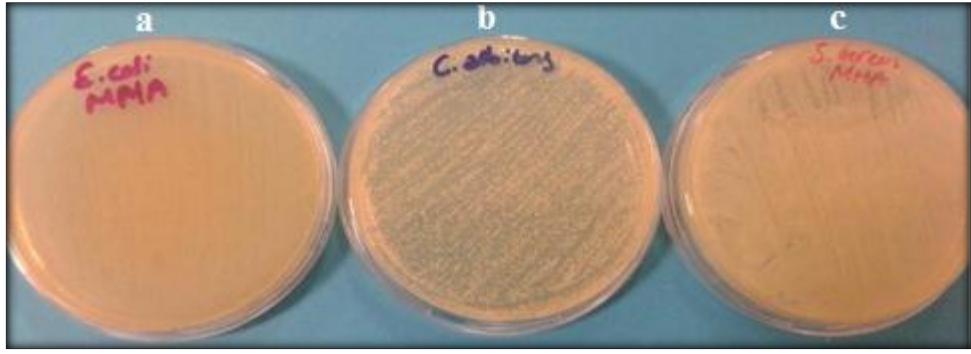


Şekil 4.44: a) A grubu E.coli testi, b) B grubu E coli, a) A grubu S.aureus testi b) B grubu S. aureus, a) A grubu C. albicans b) B grubu C. Albicans bakterileri , % 20 katkı ve % 80 TiO₂ oranlarında sentezlenen TiO₂ nanokompozitlerin antibakteriyel Agar Difüzyon Testi karşılaştırması.

Sonuç 6: Alkollü solgel yöntemiyle üretilen TiO₂ de antibakteriyel özellik gözlenmemesine rağmen ZnB ile katkılanan Alkollü TiO₂-ZnB nanaokompoziti antibakteriyel bakteriyosidal ve fungisidal etkiye sahiptir yani üremelerini engelleyici etkiye sahiptirler.Toz halindeki numunelerin testi yapılırken de yine benzer deney düzenekleri tasarlanmıştır.

Tablo 4.7: Antibakteriyel özellik analizinde petri üzerinde yerleşim düzeni 2.

Numune no	A grubu	B grubu
1	Kalsit	SiO ₂ (6saat 120 °C)
2	Talk	Sulu TiO ₂
3	ZnB	AyöntemTiO ₂
4	TiO ₂ -Talk	TiO ₂ – SiO ₂
5	TiO ₂ -Kalsit	Titan
6	TiO ₂ - ZnB	Rutil



Şekil 4.45:a) E.coli, b) S.aureus, c) C.albicans pozitif kontrolleri.

Tablo 4.5’de yer alan deney düzeneği 2’ye ait sonuçlara göre;

- ZnB tek başına bakteriosidal ve antibakteriyosidal özellik göstermiş olsa da TiO_2 içeriğine % 20 şeklinde ilave edilmesiyle bakteriyosidal ve fungisidal etkisi artmıştır.
- Tablo 4.1’de belirtilen polimerlerle sentezlenen tozların ve kompozitlerin antibakteriyel test edilmesi için steril petri üzerinde yeni yerleşim bölgeleri için çukurlar açılmıştır.

Tablo 4.8: Antibakteriyel özellik analizinde petri üzerinde yerleşim düzeni 3.

No:	A gubu	B gubu
1	Sulu MTMS- TiO_2	1 TiO_2 ZV
2	MTMS- TiO_2 -ZnB	2 TiO_2 ZV
3	Sulu %20 TiO_2	Sulu %7 TiO_2
4	TTIP- TiO_2	Sulu % 10 TiO_2
5	Sulu TPES- TiO_2	TPES- TiO_2 -ZnB
6	TPES- TiO_2 -ZnB	MTMS- TiO_2 -ZnB

Ayrıca Metil gubu bağlı olan silanlar TiO_2 nano tozlarının çözünmesinde etkilidir. Toz haline gelebilen ilk altı farklı silan ile sulu solgel yöntemde üretilen TiO_2 tozu ile tekrar sentezlenen tozları agar diffusion yöntemi ile test edilen sonuçları aşağıdaki gibidir. Polimer ilavesi antibakteriyel özelliği sönmölemektedir.

Çözünme sorunundan kaynaklı olarak çözünmeyi daha hızlı gerçekleştirmek adına eklenen polimerlerin ayrıca Agar difüzyon yöntemi ile testleri yapılmıştır (ZV: Almanya'da USP yöntemi ile üretilen TiO₂ tozu)



Şekil 4.46: a) E. coli, b) S. Aureus, c) C albicans bakterileriyle yerleşim düzeni 3 agar testi.

Polimer ilave edilen tozlarda saf su ile çözünme olduğu için (250mg toz / 1ml) saf su kullanılmıştır. Böylece sıvı olarak agar çukurlarına ilave edilen %20 TiO₂ içeren polimer ilaveli nanokompozitler test edilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere polimerler TiO₂ nin antibakteriyel etkisini yok etmiştir.

Almanya'da USP yöntemi ile sentezlenen TiO₂ tozunda bakteriosidal ve fungisidal etki gözlenmiştir. Belirlenen zone çapı 1.6 mm dir.

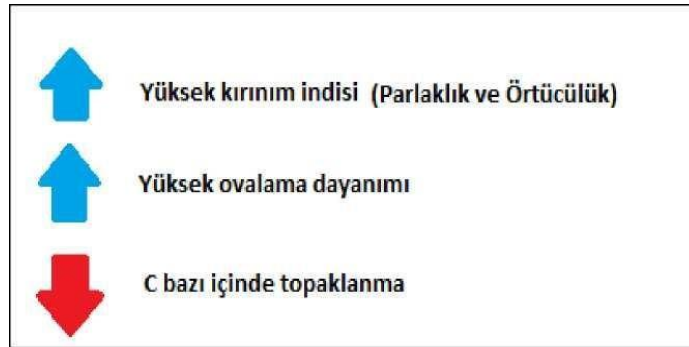
Sonuç 7: Ayrıca sulu solgel yöntemiyle üretilen Sulu ile sentezlenen TiO₂ tozundan TPES ve MTMS polimer ile tekrar toz oluşturulduğunda bu tozun da aynı Sulu ile sentezlenen TiO₂ tozu gibi su tutmaktadır. TPES-TiO₂-ZnB numune kapında doyuma ulaşan tozun nemini dışarıya verdiği gözlenmiştir. Sulu ile sentezlenen TiO₂ tozunun su tutma kapasitesi çok yüksek olduğundan agarın nemini difüzyon yoluyla toz üzerinde biriktirdiği gözlenerek eklenen agar çukuruna eklenen toz sıvılaşmıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında TiO_2 ve katkı malzemesi çinkoborat laboratuvar ortamında üretilmiştir. TiO_2 üretilirken kullanılan yöntemler alkollü ve sulu solgel yöntemidir. TiO_2 üretiminde öncü madde olarak TTIP kullanılmıştır. Çinkoborat üretiminde aşı kristali kullanılmıştır. Katkı malzemeleri (talk, kalsit, silika, çinkoborat) TiO_2 'ye katılırken sadece alkollü solgel yöntemi tercih edilmiştir. Çünkü sulu solgel yönteminde TTIP, minerallerle reaksiyona girerek homojen karışımı engellemiştir. Sol gel yöntemiyle elde edilen jeller yaşlandırma sonrası konvektif kurutulmuştur. Bu kurutma gözeneklerinde parçalanmalara ve daralmalara yol açmaktadır. Yapılan çalışmanın ikinci aşaması olan boyaya katkılanması sırasında topaklanma problemi ortaya çıkmıştır. Topaklanma probleminin çözümü için yüzey aktif malzemeleri olan silan katkıları ile yeni sentezler gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvarda gerçekleştirilen deneyler sonunda, tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen TiO_2 tanelarının yüksek kırınım indis değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, boyalar için yüksek olması hedeflenen ovalama dayanım değeri de yüksek çıkmıştır. Fakat üretilen TiO_2 fotokatalizör tane boyutları 20-30 nm arasında olduğu için yüksek yüzey enerji değerlerine sahiptir. Bu değerler, ideal optik özelliklerin elde edilmesi için uygundur. Fakat malzemenin C bazı içinde topaklanmasına neden olmaktadır. Bu sorunun çözümü için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.1: TiO_2 nano toz özellikleri.

TiO₂ tozlarının üretimi ile ilgili Alkollü ile Sulu solgel yöntemi kullanılarak oluşan tozun tane botuyu, yüzey enerjisi, antibakteriyel etkisi olarak değerlendirilen zon çapı bakımından kıyaslandığında Sulu solgel yöntemi Alkollü solgel yöntemine göre sadece bakteriosidal üstünlük sağlasa da mineral katkısı için uygun değildir. Sulu solgel yöntemi ile mineral katkılı TiO₂ üretiminde reaksiyon çok hızlı gerçekleşerek tozun hazırlanmasına izin vermemektedir. Bu sebepten mineral katkılı TiO₂ üretiminde Alkollü tercih edilmiştir.

Şekil 4.21’da görülen TGA sonucuna göre; SiO₂ tozunun nem ve su tutmadığı anlaşılmıştır.

Agar difüzyon yöntemi ile antibakteriyel etkileri incelenen TiO₂ tozları distile suyun içinde %1, %5, %10, %15, %20 gibi farklı oranlarda vortex yardımıyla çözülmüştür. Bu katkılar için antibakteriyel etki %20 oranda gerçekleşmiştir. E.coli ve C.albicans aynı etkiyi gösterse de S. Aeurus bakterisi üzerinde hazırlanan TiO₂ daha fazla zon oluşumu sağlamıştır. Alkollü solgel yöntemi ile hazırlanan mineral katlı tozların da %20 oranında distile suya katılarak antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. TiO₂-ZnB’nin C.albicans besi agarında hem bakteriosidal hem fungisidaldır.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada kullanılan kurutma yöntemine ek olarak daha kararlı fazlar oluşturulmasında süperkritik kurutma denenebilir.

Farklı mineral katkıları, farklı yüzde oranları ve farklı bakteri türlerine göre deneyler genişletilebilir. Ayrıca Agar difüzyon yönteminin yanında bakteri sayımı deneyleri yapılarak iki antibakteriyel deney şekli birbiriyle kıyaslanarak kontrolü sağlanabilir.

Ayrıca tezde üretilen tozların antibakteriyel etkisi boyalara yansıtılarak steril yaşam alanları (hastaneler, ofisler, okullar, evler vb...) bakterilerden arındırılarak hijyen konusunda ülkemizdeki minerallerden elde edilecek yeni tozlar ile boya teknolojisine katkı sağlanabilir. Nano TiO₂ tozlarının hammaddesi yurtdışı odaklı ve üretim yönteminin solgel gibi maliyetli bir yöntemle üretilmesi boya endüstrisinde maliyetli bir çalışma olacağından tercih edilmeyecektir. Ayrıca nanotozların topaklanma sorununun yüzey aktif polimerlerle çözünse de antibakteriyel özelliğini kaybettiği gözlenmiştir. Topaklanmayı antibakteriyel özellikleri sürümlemeden

özüm bulabilecek yeni yüzey aktif polimerler yeni boya tezlerinde bu çalışmada üretilen nano TiO_2 -ZnB tozlarından feyz alınarak bu çalışmadan ayrı olarak Çinkoborat katkılı TiO_2 tozlarının mikron boyutlarındaki antibakteriyel etkiler üzerine çalışılması önerilir.



KAYNAKLAR

- [1] Fujishima A., Zhang X., (2006), "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5-6).750-760.
- [2] Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., (1999), "Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism", *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (9), 4094-4098.
- [3] Kikuchi Y., Sunada K., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., (1997), "Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 106, 51-56.
- [4] Gaylarde C.C., Gaylarde P.M., Crispim, C.A., Gaylarde, C.C., (2005), "A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 55, 131– 139.
- [5] Hyvärinen A, Meklin T, Vepsäläinen A, Nevalainen.. (2002), "A. Fungi and actinobacteria in moisture-damaged building materials concentrations and diversity", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 49, 27-37.
- [6] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., (1999), "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", First Edition, Tokyo Bkc Inc.
- [7] Messaoud M., Chadeau E., Brunon C., Ballet T., Rappenne L., Roussel F., Leonard D., Oulahal N., Langlet M., (2010), "Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics", *Journal of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 215, 147–156.
- [8] Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K., (2003), "Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 227-233.
- [9] Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura (1998), "Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces", *Advanced Materials*, 10 (2), 135-138.
- [10] Riley D.J., Bavastrello V., Covani U., Barone A., Nicolini C., (2005), "A in vitro study of sterilization of titanium dental implant using low intensity UV-radiation", *Dental Materials*, 21(8), 756-760.

- [11] Barnes I., Cassar C.A., Halablab M.A., Parkinson M.H., Miles R.J., (1996), "An in-situ method for determining bacterial survival on food preparation surfaces using a redox dye", *Letters in Applied Microbiology*, 23 (5), 325-328.
- [12] Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M., (2000), "Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials", *Leipzig Annual Civic Engineering Report* 5, 157-68.
- [13] Allen N.S., Edge M., Verran J., Stratton J., Maltby J., Bygott C., (2008), "The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites" *Polymer Degadation and Stability*, 93 (9),1632-1646.
- [14] Krysa J., Musilová E., Zita J., (2011), "Critical assessment of suitable methods used for determination of antibacterial properties at photocatalytic surfaces", *Journal of Hazardous Materials*, 195, 100– 106.
- [15] Macwan D.P., Dave P. N, Chaturvedi S., (2011), "A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications", *Journal of Materials Science* 46.11, 3669-3686.
- [16] Mrinmoy D., Ghosh P. S., Rotello V. M., (2008). "Applications of nanoparticles in biology", *Advanced Materials*, 20, 4225-4241.
- [17] Dubey M., H. HE, (2012), "Morphological and Photovoltaic Studies of TiO₂ NTs for High Efficiency Solar Cells", *INTECH Open Access Publisher*.
- [18] Fu G., Vary P. S., Lin C-T., (2005) "Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings", *The Journal of Physical Chemistry*, 109 (18), 8889-8898.
- [19] Singh R., Nalwa H. S., (2011), "Medical applications of nanoparticles in biological imaging, cell labeling, antimicrobial agents, and anticancer nanodrugs", *Journal of biomedical nanotechnology*, 7(4), 489-503.
- [20] Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A., (2003), "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 3. Formation process and size control", *Journal of colloid and interface science* 259(1), 43-52.
- [21] Ebin, B. "Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroiliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [22] Clapsaddle B.J., Sprehn D.W., Gash A.E., Satcher Jr.J.H., Simpson R.L., 2004. "A versatile sol-gel synthesis route to metal-silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase", *Journal of Non-Crystalline Solids* 350, 173-181.
- [23] Hirashima H., Kojima C., Kohama K., Imai H., Balek V., Hamada H., Inaba M., (1998), "Oxide aerogel catalysts", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 153-156.
- [24] Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., (2000), "Synthesis, pore texture and surface acid-base character of TiO₂/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives", *Applied Catalysis A: General*, 203, 151-159.
- [25] Jones S.M., (2000), "Gradient composition solgel materials", *Proceedings SPIE Digital Library Sol-Gel Optics V Jet Propulsion Laboratory*, 3943, California Institute of Technology, San Jose, California, USA, 2-May.
- [26] Zabova H., Sobek J., Církva V., Šolcova O., Kment S., Ha'jek M., (2009), "Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ and V/TiO₂ thin layers using microwave drying and/or microwave calcinations technique", *Journal of Solid State Chemistry* 182, 3387-3392.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu DUYMAZ 1991 yılında Bursa Karacabey’de doğdu. 2009 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 22 Ocak 2014 de, aynı zamanda ikinci üniversite olarak 2010 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi, Açık Öğretim Fakültesi, İşletme Bölümünü Temmuz 2014 yılında bitirdi. 2014 yılı Ocak ayında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğretimine başladı. Şubat 2015 tarihi itibariyle halen VEFA Holding bünyesindeki VEKNO A.Ş’de çalışmaktadır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Duymaz B., Yiğit Z. V., Dündar F., Şeker M.G., (2015), “Antibacterial properties of solgel derived TiO₂ nanoparticles”, Acta Physica Polonica A., 5th International Science Congress & APMAS 2015, 872-874, Muğla, Turkey, 16–19 April.

Duymaz B., Yiğit Z. V., Dündar F., Şeker M.G., (2016), “Antibacterial properties of solgel derived TiO₂ nanoparticles”, Acta Physica Polonica A., 129, 872-874.
DOI: 10.12693/APhysPolA.129.872

