



**GRAFEN KATKILI NANOKOMPOZİT
FOTOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL,
FOTOKATALİTİK, ANTİBAKTERİYEL
VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Derya BİRHAN

**Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi Bilim Dalı
Doç. Dr. Derya TEKİN
2019
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN KATKILI NANOKOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİN
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL, FOTOKATALİTİK,
ANTİBAKTERİYEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Derya BİRHAN

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Üretim Metalurjisi Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

Grafen Katkılı Nanokompozit Fotokatalizörlerin Üretimi, Karakterizasyonu, Termal, Fotokatalitik, Antibakteriyel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Doç.Dr. Derya TEKİN danışmanlığında, Derya BİRHAN tarafından hazırlanan bu çalışma, 25/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Ersin Arslan

İmza : 

Üye : Doç.Dr. Derya TEKİN

İmza : 

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Hikmet ÇİÇEK

İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **05/07/2019** tarih ve **...27.../...68**.... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFEN KATKILI NANOKOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL, FOTOKATALİTİK, ANTİBAKTERİYEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Derya BİRHAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Derya TEKİN

Yarı iletken fotokatalizörler, farklı katalitik reaksiyonlarda oldukça büyük öneme sahip olmaktadır. Fotokatalizörler arasında, Titanyum dioksit (TiO_2), maliyet etkinliği, düşük toksisite, yüksek stabilite, mükemmel biyoyoumluluk, yüksek kimyasallık ve benzersiz fotokatalitik özellikler gösterdiği için birçok uygulama alanında kullanılan bir yarı iletken fotokatalizör olmaktadır. Bu tez kapsamında, TiO_2 , rGO- TiO_2 , PVA- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PVA, PEG- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PEG nanokompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal özelliklerini inceleyebilmek için, SEM-EDS, XRD kullanılmıştır. Termal analiz için Termogravimetrik Analiz (TGA), Sertlik ölçümü için Vickers Sertlik analizi yapılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin antibakteriyel ve fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Nanokompozitlerin sentezi dört aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, destek malzemesi olarak kullanılan Grafen oksit Hummer yöntemi ile sentezlenmiştir. İkinci aşamada, Titanyum (IV) izopropoksitten yola çıkarak reaksiyon başlatıcı fotokatalizör olan TiO_2 nanopartikülleri sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada, TiO_2 nanopartikülleri Polivinil alkol (PVA) ve Polietilen glikol (PEG) polimerleri kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Dördüncü ve son aşamada, sentezlenen polimer- TiO_2 yapıları sol-jel yöntemi kullanılarak grafen ile katılanmıştır.

Sentezlenen nanokompozitlerin morfolojik ve elementel analizi SEM-EDS kullanılarak incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, TiO_2 yapısında bulunan gözeneklerin oluşumunun engellendiği tespit edilmiştir. XRD analizleri yardımı ile sentezlenen nanokompozitlerin Titanyum dioksitin anataz fazı ile birebir uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. TGA analizleri sonucunda 25-900°C sıcaklık aralıklarında hava atmosferinde en iyi termal dirence sahip nanokompozit PEG- TiO_2 olarak tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin sertlik ölçümleri 245 mN yük kullanılarak yapılmış ve rGO- TiO_2 yapısı en sert malzeme olarak belirlenmiştir.

Nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitesi *E.coli* bakterisine karşı öldürme davranışları değerlendirilmiş ve rGO - TiO_2 - PVA nanokompozit yapısı %77,13 oranında azalma sağlayarak en iyi antibakteriyel özellik gösteren nanokompozit olarak belirlenmiştir. Nanokompozitlerin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerini ölçmek için 20 ppm'lik Acid Black I boyar maddesi kullanılmıştır. 120 dakikalık sürenin sonunda %78,85 boya giderimi ile rGO- TiO_2 -PEG nanokompoziti en iyi fotokatalitik aktivite gösteren nanokompozit olarak belirlenmiştir.

2019, 138 sayfa

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , fotokatalizör, Redüklenmiş Grafen Oksit (rGO), Degradasyon

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHANE DOPED NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYST, INVESTIGATION OF THEIR THERMAL, ANTIBACTERIAL, PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES AND MECHANICAL PROPERTIES

Derya BİRHAN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgy and Materials Engineering
Division of Production Metallurgy

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Derya TEKİN

Semiconductor photocatalysts are of great importance in different catalytic reactions. Among photocatalysts, Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor photocatalyst used in many applications because of its cost efficiency, low toxicity, high stability, excellent biocompatibility, high chemical and unique photocatalytic properties. In this thesis, TiO_2 , rGO- TiO_2 , PVA- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PVA, PEG- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PEG nanocomposites have been synthesized. To examine the structural properties of synthesized nanocomposites, SEM-EDS and XRD were used. Thermogravimetric analysis (TGA) was used for thermal analysis. Hardness Vickers Hardness tester is used for hardness measurement. The antibacterial and photocatalytic properties of synthesized nanocomposites have been investigated.

The synthesis of nanocomposites consists of four steps. Firstly, the graphene oxide used as support material was synthesized by the Hummer method. In the second step, TiO_2 nanoparticles, the initial photocatalyst of the reaction, have been synthesized from Titanium (IV) isopropoxide. In the third step TiO_2 nanoparticles doped with polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG) polymers were synthesized by sol-gel method. In the fourth and last stage, the synthesized polymer- TiO_2 structures were doped with graphene using the left gel method. Morphological and elemental analysis of synthesized nanocomposites were investigated using SEM-EDS. As a result of this study, it was determined that forming of pores in the TiO_2 structure was prevented. It was observed, that the nanocomposite synthesized with the help of XRD analysis, TiO_2 was found to be compatible with the anatase phase. As a result of TGA analysis, PEG- TiO_2 nanocomposite between 25-900°C temperature was determined the best thermal resistance in air atmosphere. The hardness measurements of nanocomposites have been made using 245 mN load and rGO- TiO_2 structure was determined as the hardest material.

The antibacterial activity of the nanocomposites was evaluated against *E.coli* bacteria and the rGO - TiO_2 - PVA nanocomposite structure was determined as the best antibacterial nanocomposite with a decrease of 77.13%. In order to measure the photocatalytic of the nanocomposites in the batch reactor, the degradation in the 20 ppm Acid Black I dye solution was investigated and the best removal rGO- TiO_2 -PEG nanocomposite photocatalyst degraded the dye %78,85 within 120 minutes.

2019, 138 pages

Keywords : TiO_2 , Photocatalyst, Reduced Graphene Oxide (rGO), Degradation

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında her türlü bilgi ve tecrübesini paylaşan hiçbir şekilde yardımını esirgemeyen, hayata karşı güçlü bir duruş sergilememi sağlayan, her zaman yanımda olan çok değerli danışmanım Hocam Sayın Doç. Dr. Derya TEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN'e, Sayın Prof. Dr. Ersin ARSLAN'a, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN'e, Sayın Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞA'a, Sayın Doktora Öğrencisi, Hande YILMAZ'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Değerli arkadaşlarım Yüksek Lisans Öğrencisi Halime Sena UÇAN'a, Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğçe BAHÇECİ'ye, Yüksek Lisans Öğrencisi Büşra TÜKENMEZ'e Yüksek Lisans Öğrencisi Ahmet Melik YILMAZ'a Yüksek Lisans Öğrencisi Hülya KARAOĞLU'na, Yüksek Lisans Öğrencisi Furkan KALAN'a destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve beni bugünlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Derya BİRHAN

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Nanoteknoloji	8
2.2. Fotokatalizör.....	9
2.2.1. Metal sülfürler	13
2.2.2. Metal oksitler.....	15
2.2.3. Oksi-Nitritler	15
2.3. Nanoyapılı TiO ₂	16
2.3.1. TiO ₂ 'nin genel özellikleri.....	16
2.3.2. TiO ₂ 'nin bant yapısı	19
2.4. TiO ₂ 'nin Fotokatalitik Mekanizması.....	20
2.5. Fotokatalitik Prosesi Etkileyen Faktörler.....	26
2.5.1. Katalizör yüklemesi.....	26
2.5.2. Yüzey alanı.....	26
2.5.3. Substrat konsantrasyonu.....	27
2.5.4. Enerji seviyesi konumu ve arayüz doğası	27
2.5.5. Ortamın pH'ı.....	28
2.5.6. Kristal faz	28
2.5.7. Sıcaklık.....	29
2.5.8. Oksijen basıncı	29
2.6. TiO ₂ nanopartiküllerinin modifikasyonu.....	30
2.7. Karbonun Allotropları ve Özellikleri	34
2.7.1. Karbon nanotüp (CNT)	34

2.7.2. Fullerenler	35
2.7.3. Grafen	36
2.8. Grafen / TiO ₂ Nanokompozit Yapıları	38
2.9. Polimer Malzemeler ve Özellikleri	41
2.9.1. Polivinilalkol (PVA).....	44
2.9.2. Polietilen glikol (PEG)	46
2.10. Polimer Malzemelerde Camsı Geçiş Sıcaklığı	48
2.11. Polimer – TiO ₂ Nanokompozit Yapıları.....	49
2.12. Polimer – Grafen – TiO ₂ Nanokompozit Yapıları.....	52
2.13. Nanokompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri	54
2.13.1. Grafen oksit sentezi	55
2.13.2. Kimyasal oksidasyon.....	55
2.13.2.a. Hummer metodu	55
2.13.2.b. Grafen oksitin redüklenmesi işlemi.....	56
2.14. Polimer Matrisli İnce Film Malzemelerin Üretim Yöntemleri	57
2.14.1. Solvo – termal yöntem	57
2.14.2. Hidro – termal yöntem	58
2.14.3. Kendi kendine birleşme (self-assembling) yöntemi	59
2.14.4. Fiziksel buhar biriktirme (PVD).....	60
2.14.5. Kimyasal buhar biriktirme.....	61
2.14.6. Sol – jel yöntemi ile nanokompozitlerin sentezlenmesi	61
2.14.6.a. Daldırarak (Dip-Coating) kaplama tekniği.....	63
2.14.6.b. Döndürerek (Spin- coating) kaplama tekniği	64
2.14.6.c. Püskürterek (Spray - coating) kaplama yöntemi	65
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	66
3.1. Materyaller	66
3.1.1. TiO ₂ 'nin sentezinde kullanılan malzemeler	66
3.1.2. Grafen oksitin sentezlenmesi ve redüklenmesinde kullanılan malzemeler	66
3.1.3. rGO – TiO ₂ yapısının sentezinde kullanılan malzemeler	66
3.1.4. PEG – TiO ₂ yapısının sentezinde kullanılan malzemeler	66
3.1.5. rGO - TiO ₂ - PEG yapısının sentezinde kullanılan malzemeler.....	67
3.1.6. PVA – TiO ₂ yapısının sentezinde kullanılan malzemeler.....	67

3.1.7. rGO – TiO ₂ – PVA yapısının sentezinde kullanılan malzemeler	67
3.1.8. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler	67
3.1.9. Nanokompozit yapıların karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	68
3.1.9.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	68
3.1.9.b. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD)	69
3.1.9.c. UV - spektroskopisi	70
3.1.10. Sentezlenen nanokompozitlerin termal analizi (TGA).....	70
3.1.11. Nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi	74
3.1.11.a. Antibakteriyel analizlerde standarta bağlı bakteri sayım yöntemleri	75
3.1.11.b. Optik yoğunluk tayini ile sayım yöntemi	75
3.1.12. Nanokompozitlerin mikrosertlik analizleri	77
3.2. Yöntem	78
3.2.1. TiO ₂ nanopartiküllerinin sentezi	78
3.2.2. Grafen oksit sentezi	79
3.2.3. rGO Sentezi	80
3.2.4. rGO – TiO ₂ Sentezi	80
3.2.5. PVA – TiO ₂ sentezi	81
3.2.6. rGO – TiO ₂ – PVA sentezi	81
3.2.7. PEG – TiO ₂ sentezi	82
3.2.8. rGO – TiO ₂ – PEG sentezi	82
3.2.9. Sentezlenen nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi	83
3.2.10. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi	84
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	86
4.1. Sentezlenen Nanokompozitlerin TGA Analiz Sonuçları	86
4.1.1. TiO ₂ nanopartiküllerinin TGA analizi.....	86
4.1.2. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin TGA analizi	86
4.1.3. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin TGA analizi	87
4.1.4. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin TGA analizi	87
4.1.5. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin TGA analizi.....	87
4.1.6. rGO – TiO ₂ – PEG nanokompozit yapısının TGA analizi	88

4.2. Nanokompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	
Sonuçları.....	89
4.2.1. TiO ₂ nanopartiküllerinin SEM analizi.....	89
4.2.2. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin SEM analizi	91
4.2.3. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin SEM analizi	93
4.2.4. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin SEM analizi	95
4.2.5. PEG – TiO ₂ Nanokompozitinin SEM Analizi.....	97
4.2.6. rGO – TiO ₂ – PEG Nanokompozitinin SEM Analizi.....	99
4.3. Nanokompozitlerin X - Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları.....	101
4.3.1. TiO ₂ 'nin XRD analizi.....	102
4.3.2. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin XRD analizi.....	102
4.3.3. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin XRD analizi	103
4.3.4. rGO – TiO ₂ – PVA Nanokompozitinin XRD Analizi.....	104
4.3.5. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin XRD analizi	105
4.3.6. rGO – TiO ₂ – PEG nanokompozitinin XRD analizi	106
4.4. Sentezlenen Nanokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitelerinin	
İncelenmesi.....	107
4.4.1. TiO ₂ Nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi.....	109
4.4.2. rGO-TiO ₂ nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi	109
4.4.3. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi	109
4.4.4. rGO-TiO ₂ -PVA nanokompozitinin antibakteriyel aktivitesinin	
incelenmesi	110
4.4.5. PEG-TiO ₂ nanokompozitlerinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi	110
4.4.6. rGO-TiO ₂ -PEG nanokompozitinin antibakteriyel aktivitesinin	
incelenmesi	110
4.5. Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	111
4.5.1. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortam içerisindeki	
fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	112
4.5.2. TiO ₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	112
4.5.3. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	113
4.5.4. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	114

4.5.5. rGO – TiO ₂ –PVA nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	115
4.5.6. PEG – TiO ₂ nanokompozit yapısının fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	116
4.5.7. rGO – TiO ₂ – PEG nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	117
4.6. Nanokompozitlerin Mikrosertlik Analizlerinin İncelenmesi	118
4.6.1. TiO ₂ nanopartikülünün mikrosertlik analizi.....	119
4.6.2. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin mikrosertlik analizi	120
4.6.3. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin mikrosertlik analizi.....	121
4.6.4. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin sertlik analizi	122
4.6.5. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin sertlik analizi.....	123
4.6.6. rGO – TiO ₂ –PEG nanokompozitinin sertlik analizi.....	124
5. SONUÇ	125
KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ	140

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
nm	Nanometre
α	Alfa
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
μ	Mikro

Kısaltmalar

ABI	Acid Black I
CFU	Koloni oluşturan birim
e-	Elektron
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
h+	Pozitif elektron boşlukları
HV	Hardness Vickers
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
PEG	Polietilen Glikol
PVA	Polivinil Alkol
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
UV	Ultraviyole
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar	9
Şekil 2.2. TiO_2 ve CdS fotokatalizörlerinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.3. pH=1’de çeşitli yarı iletkenlerin bant pozisyonları	11
Şekil 2.4. Fotokatalizörün işleme mekanizması	12
Şekil 2.5. ZnS ve $CuInS_2$ şematik enerji seviyesi diyagramları	14
Şekil 2.6. Farklı kristal fazlı TiO_2 'nin mineral yapısı	17
Şekil 2.7. TiO_6 oktahedral düzenlenmesi a) rutil fazı b) anataz fazı.....	18
Şekil 2.8. TiO_2 bant yapısının şematik görünümü	20
Şekil 2.9. TiO_2 Fotokataliz sürecinin gerçekçi bir modeli.....	21
Şekil 2.10. TiO_2 yapısında gerçekleşen reaksiyonlar	22
Şekil 2.11. Fotokataliz mekanizmaları.....	23
Şekil 2.12. 2D boyutlu grafen, diğer bazı karbon materyallerin temelidir	33
Şekil 2.13. Karbonun allotroplarının şematik gösterimi	34
Şekil 2.14. Grafen ailesi.....	37
Şekil 2.15. rGO – TiO_2 yapısının şematik gösterimi	38
Şekil 2.16. Polimer nanokompozitlerin oluşumu.....	42
Şekil 2.17. Polivinil alkol $(C_2H_6O_2)_n$	45
Şekil 2.18. PVA modifiyeli GO'nun şematik gösterimi	46
Şekil 2.19. PEG modifiyeli GO'nun şematik gösterimi	47
Şekil 2.20. Tipik bir van't Hoff çizimi gösterilmektedir. Grafiğin düşük sıcaklıktaki doğrusal kısmı polimerin camsı bir durumda olduğunu göstermektedir	49
Şekil 2.21. Polimer – TiO_2 etkileşiminin bant yapısı.....	50
Şekil 2.22. GO – TiO_2 yapısı	52
Şekil 2.23. GO – TiO_2 – polimer yapısı.....	53
Şekil 2.24. GO'nun sentezinin şematik akış şeması modifiye Hummers yöntemine dayanmaktadır	56
Şekil 2.25. Hidrotermal sentez sonucu elde edilen ZnO ve kalsitin kristal görünümü	59

Şekil 2.26. Simetrik blok kopolimerlerin kimyasal olarak desenli yüzeylere yönlendirilmiş kendinden montajının şematik gösterimi	60
Şekil 2.27. Sol – Jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar	63
Şekil 2.28. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik görünümü.....	64
Şekil 2.29. Döndürerek kaplama yönteminin şematik görünümü	65
Şekil 3.1. TGA analizinde kullanılan referans malzemelerin Cruie sıcaklıkları	73
Şekil 3.2. Ekstinksiyon değerine bağlı olarak mikroorganizma sayısının belirlenmesi	76
Şekil 3.3 Vickers sertlik cihazı	78
Şekil 3.4. Reflux sistemi	79
Şekil 3.5. Grafen oksit sentezi	80
Şekil 3.6. rGO – TiO ₂ sentez aşamaları	81
Şekil 3.7. Sentezlenen nanokompozitlerin son hali	82
Şekil 3.8. rGO – TiO ₂ – PEG sentez aşamaları.....	83
Şekil 3.9. Acid Black I Boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	84
Şekil 3.10. Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için deney düzeneği.....	85
Şekil 4.1. Nanokompozitlerin termogravimetrik analiz (TGA) grafiği	88
Şekil 4.2. TiO ₂ nanopartüküllerinin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.3. TiO ₂ nanopartüküllerinin SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.4. TiO ₂ nanopartüküllerinin EDS analizi.....	90
Şekil 4.5. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü	91
Şekil 4.6. rGO – TiO ₂ Nanokompozitinin SEM görüntüsü	92
Şekil 4.7. rGO – TiO ₂ nanokompozitinin EDS analizi	92
Şekil 4.8. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.9. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü	94
Şekil 4.10. PVA – TiO ₂ nanokompozitinin EDS analizi	94
Şekil 4.11. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü	95
Şekil 4.12. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü	96
Şekil 4.13. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin EDS analizi	96
Şekil 4.14. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.15. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin SEM	98

Şekil 4.16. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin EDS analizi.....	99
Şekil 4.17. rGO – TiO ₂ – PEG Nanokompozitinin SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.18. rGO – TiO ₂ – PEG Nanokompozitinin SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.19. rGO – TiO ₂ – PEG nanokompozitinin EDS analizi.....	101
Şekil 4.20. TiO ₂ nanopartikülüne ait XRD diyagramı.....	102
Şekil 4.21. rGO – TiO ₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	103
Şekil 4.22. PVA – TiO ₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	104
Şekil 4.23. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	105
Şekil 4.24. PEG – TiO ₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	106
Şekil 4.25. rGO – TiO ₂ – PEG nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	107
Şekil 4.26. Nanokompozitlerin 24 saat sonunda bakteri konsantrasyonunda meydana getirdiği azalma grafiği.....	108
Şekil 4.27. Nanokompozitlerin karanlık ortamda Acid Black I boyar maddesi üzerinde ki giderimi.....	112
Şekil 4.28. TiO ₂ nanopartikülüne ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	113
Şekil 4.29. TiO ₂ nanopartikülleri ve rGO – TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	114
Şekil 4.30. TiO ₂ nanopartikülleri ve PVA – TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	115
Şekil 4.31. TiO ₂ nanopartikülleri ve PVA-TiO ₂ , rGO-TiO ₂ -PVA nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	116
Şekil 4.32. TiO ₂ nanopartikülleri ve PEG – TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	117
Şekil 4.33. TiO ₂ nanopartikülü ve PEG-TiO ₂ , rGO-TiO ₂ -PEG nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	118
Şekil 4.34. Nanokompozitlerin sertlik grafiği.....	119

Şekil 4.35. TiO ₂ nanopartikülünün iz görüntüsü	119
Şekil 4.36. rGO – TiO ₂ nanokompozitine ait iz görüntüsü.....	120
Şekil 4.37. PVA – TiO ₂ nanokompozitine ait iz görüntüsü	121
Şekil 4.38. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitinin iz görüntüsü	122
Şekil 4.39. PEG – TiO ₂ nanokompozitinin iz görüntüsü.....	123
Şekil 4.40. rGO - PEG – TiO ₂ nanokompozitinin iz görüntüsü.....	124



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Acid Black I boyar maddesine ait özellikler.....	68
Çizelge 4.1. Nanokompozitlerin eklemiş olduğu ve referans <i>E. Coli</i> bakterilerinin absorbans ve CFU değerleri	108
Çizelge 4.2. Sentezlenmiş nanokompozitlerin UV ışına altında Acid Black I boyar maddesi giderimi deneme sonuçları.....	111
Çizelge 4.3. TiO ₂ nanopartikülüne ait sertlik değerleri.....	120
Çizelge 4.4. rGO – TiO ₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri	121
Çizelge 4.5. PVA – TiO ₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri.....	122
Çizelge 4.6. rGO – TiO ₂ – PVA nanokompozitine ait sertlik değerleri	123
Çizelge 4.7. PEG – TiO ₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri	124
Çizelge 4.8. rGO -PEG – TiO ₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri.....	124

1. GİRİŞ

Havada ve suda bulunan kirleticilerin işlenmesi ile oluşan çevre sorunları içinde yaşadığımız toplum için önemli bir konuyu oluşturmaktadır. Son on yılda çevre kirliliğinde iyileştirmeye gitmek yüksek ulusal ve küresel öncelik olarak ortaya çıkmıştır (Lee 2004). Küresel çevre şartlarının geliştirilmesi ve çevre koruma bilincinin artması ile birlikte çevre kirliliğinin kontrol altına alınması çok daha fazla dikkat çeken bir konu olmaktadır. Son yıllarda birçok araştırmacı endüstriyel ve belediye atıklarından organik bileşiklerin ayrılmasını sağlayan çevre dostu, kullanışlı ve basit bir yöntem bulmaya çalıştılar (Zarrin and Heshmatpour 2018). 21.yüzyılda endüstrileşmenin oldukça hızlı gelişimi dünya çapında önüne geçilmesi zor olan çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bütün bu kirlilikler toksikler olup bu kirliliği giderecek, fotodegragasyonu sağlayacak yeni nesil malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Sanayinin hızla gelişmesi ile birlikte meydana gelen tehlikeli atıklar ve atık sular çevrenin kirlenmesine neden olmuştur. Geleneksel teknolojiler, farklı tipteki organik-inorganik ve zehirli atıkların adsorpsiyonu, biyolojik bozunma, kimyasal oksidasyon, yakma ve bu teknolojilerin entegrasyonu gibi olaylar çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır (Miao *et al.* 2018).

Boyaların çok düşük miktarlardaki varlıkları (yaklaşık 1ppm), gözle görünürdür ve su doğasını olumsuz yönde oldukça etkilerler. Farklı endüstri kuruluşlarının sebep olduğu bu kirlilikler yeni teknolojik gelişmeler sayesinde canlı ortamın sürekli temiz tutulmasını sağlamayı amaçlamaktadır. Atık su saflaştırmanın yeni teknolojileri, atıklarda bulunan zararlı boyar maddeler, kötü kokular, bakteriler, nikotin, is tabakaları hatta virüsler gibi organik kirletici maddelerin tam mineralizasyonu için problemin en uygun çözümü olan su ve atık suda, atık düzeyiyle ilgili olarak güçlü metotlar gerektiğini göstermektedir.

Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı yapıda olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle boyar maddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dayanıklıdırlar. Azo boyaları büyük ölçüde azo grubunun kuvvetli elektron çeken karakteri yüzünden aerobik olarak ayrışamazlar, fakat aromatik aminler gibi çok zararlı ürünlere indirgenebilirler (Razo-Flores *et al.* 1997).

Son birkaç yıldır hem oksit tabakadan hem de organik bir katmandan oluşan ince film hibrit malzemelerin sentezi, özgül yüzey alanları üretmeyi amaçlayan bir inceleme konusudur. Bu tür yenilikçi hibrit malzemeler, termoelektrik uygulamalar ve çok düşük konsantrasyonlardaki su numunelerindeki kirlenici maddelerin tespit edilmesi için sensör uygulamalarında kullanılacak iyi bir termal kararlılığa ve yüksek kimyasal stabiliteye sahip oldukları özellikle bilinmektedir (Drevet *et al.* 2016). Çevresel düzenleyici kurumlar endüstriyel atıklarla meydana gelen kirlenici maddelerin seviyesini sıkı bir şekilde kontrol etmektedir. Bu sıkı denetim, atık suyun çevreye atılmasından önce birçok atık arıtma tekniğini geliştirmiştir. Adsorpsiyon prosesi, düşük maliyet ve yüksek verim bununla birlikte basit bir operasyon süreci ile birleştirilen endüstrideki atık su arıtma teknikleri arasındadır. Bu tekniğin işleyiş süreci şu şekilde olmaktadır; Kirlenici atıklardan farklı olarak, karmaşık kirlenici moleküllerini çıkarabilen oldukça gözenekli malzemelerin geliştirilmesine bağlı olmaktadır (Simonetti *et al.* 2016).

Nanoteknoloji gelişmiş optik, elektriksel ve manyetik özellikleri nedeni ile kullanılan nano-malzemelerin ayarlanabilen boyutu, şekli ve yüzey kimyası kullanılarak birçok endüstri alanında ortaya çıkan bir kavramdır. Nanometre boyutunda ki Titanyum oksit (TiO_2), Gümüş oksit (AgO) ve Bakır oksit (CuO) metal ve metal oksitlerden sentezlenirken, fulleren, grafen ve karbon nanotüpler ise karbon türevleri gibi doğal parçacıklardan sentezlenmektedir. Hızla gelişen nanoteknoloji endüstrisi insanlarda inhalasyon, yutma, cilt alımı ve nanopartiküllerin enjeksiyonu ile sonuçlanmaktadır. Bunun yanı sıra bu etkilere neden olduğu gösterilen çevresel riskler kanser riskinin artmasına da neden olmaktadır (Prasad 2013). Bu tür çevresel risklerin ortadan

kaldırılması için alternatif çözümlerin üretilmesi ve yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi küresel ölçekte en çok ilgi uyandıran konular arasındadır.

Sularda ki boyar maddelerin giderilmesi ve atık sularda bulunan zararlı organik bileşiklerin giderilmesinde birçok yöntem mevcut olmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan teknikler klorlama (klor ve türevleri), ozonlama ve UV ışınımlarını içerir. Atık suların ve boyaların giderilmesinde kullanılan düşük basınçlı UV ışınması dezenfeksiyon ürünlerini üretmediğinden, zararlı organik bileşiklerin giderilmesinde UV-ışınma oldukça önemli bir hale gelmektedir. Bunun yanısıra kimyasal bileşime sahip dezenfektanların yerine kullanılan UV ışınmalar suların biyolojik yapısına zarar vermemektedir. Bununla birlikte UV ışınmanın zayıf nüfuz etme gücüne bağlı olarak yalnızca suyun yüzeyindeki bakteriyel hücreleri etkisiz hale getirerek UV ışımaya maruz kalan hücreler ışınmanın ardından yeniden iyileşme göstermektedir (Wang 2012).

Katı maddelerin bant teorisinin, yarı iletken sistemlerle çalışıldığında birçok fotoproseslerin rasyonelizasyonunda çok yararlı olduğu ispatlanmıştır. Bant modeline göre, çeşitli fotokatalitik proseslerin gerçekleşmesi ve etkinliği, değerlik ve iletim bantlarının yeri ile yakından ilişkilidir. Yarı-iletken fotokatalizörlerde Fermi enerji seviyesi valans (V_B) ve iletim bantları (I_B) arasında bulunur. p-tipi yarı iletkenler için Fermi enerji seviyesi valans bandına daha yakinken, n-tipi yarı iletkenler için iletim bandına daha yakın olmaktadır. Bant boşluğu enerjisine yakın veya daha büyük olan ışık enerjisinin soğurulması, elektron-holl ($e-h$) çiftlerinin oluşmasına yol açar. Oluşan elektron (e^-) ve boşlukların (h^+) rasgele dağılımı, yarı iletken yüzeyler üzerinde adsorbe edilen türlerle indirgenme ve oksidasyon işlemine yol açar. Yarı-iletkenlerin güneş enerjisini kullanabilmeleri için gerekli olan ideal bant aralığı solar enerji spektrumunun büyük ve yüksek enerjili kısmına denk gelecek enerjiye sahip olmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonları etkileyen faktörler arasında fotokatalistlerin yüzey alanını, boyut dağılımını, gözenekli yapılarını ve morfolojik yapılarını sıralayabiliriz. Bu faktörler yüzeyin adsorbsiyon - desorpsiyon adımları üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır. Fotokatalistlerin sahip olduğu geniş yüzey alanları yüksek fotokatalitik aktivite

sağlamak için oldukça önemli olmaktadır. Işık şiddetine maruz kalan yarı-iletken nanoparçacıkların toplam dış yüzey alanları, fotokatalitik aktivitenin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Lee 1995).

Son yıllarda çevre kirliliğinin giderilmesine ilişkin birçok çalışma mevcut olmaktadır. Bakteriler, boyar maddeler, is tabakaları ve kötü kokular gibi kirletici maddelerin giderilmesi için umut verici yöntemlerden biri de yarı-iletken fotokatalizörlerin kullanılmasıdır. Verimli bir fotokatalist elde etmek için birçok yarı-iletken üzerinde çalışılmıştır (Lee 1995). Bunlar arasında TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , $SrTO_3$ ve $\alpha-Fe_2O_3$ gibi oksit yarı-iletken malzemeler fotokatalizörler olarak kullanılma potansiyeline sahip olmaktadır (Lee 2004). Birçok fotokatalitik etkinliği ve kimyasal kararlılığı nedeni ile araştırmacılar TiO_2 üzerinde odaklanmışlardır (Lee 1995). Suyu ayrıştırarak hidrojen üretimi, alternatif enerji üretimi, sensörler, dezenfektasyon gibi birçok uygulamada kullanılan nanokristalin TiO_2 , yoğun kimyasal şartlarda bile fotosensitivitesi, düşük maliyeti, kolay kullanılabilirliği, toksik olmaması, kimyasal ve biyolojik kararlılığı nedeni ile yarı iletken malzemeler arasında en çok tercih edilen fotokatalisttir (Ko 2008).

TiO_2 , anataz, rutil ve broksit olmak üzere üç farklı kristalografik forma sahip olmaktadır. Broksit fazı, doğal olarak oluşan bir fazdır ancak sentezlenmesi kolay olmamaktadır. Laboratuvar şartlarında alkali katyonların varlığında hidrotermal yöntem aracılığı ile sentezlenebilmektedir. Bu nedenle fotokatalitik uygulamalarda kullanımı kısıtlıdır. Anataz ve rutil fazları ise herhangi bir titanyum başlıyıcısının çökeltilmesi ve kalsinasyon işlemine tabi tutulması ile kolayca hazırlanabilmektedir. Anataz fazı rutil ve broksitten daha aktif bir faz olmaktadır. Bunun nedeni ise, düşük sıcaklıkta anatazın yüzeyinde hidroksil grupların bulunması ve anataz yapısında ki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Hem anataz fazı hem de rutil fazının kristalleşmesi bozulmuş kapalı oksijen bölümleri ile gerçekleşmektedir (Lee 1995).

Bununla birlikte, uygulamalarda TiO_2 'nin geniş band-gap aralık (anataz fazı için 3,2 ev) problemi mevcut olmaktadır. Var olan bu dezavantajda TiO_2 fotokatalistinin yalnız UV

bölgeyi absorblamasına ($k < 390$ nm) neden olmaktadır. Buda, fotokatalitik reaksiyonun güneş spektrumunda sadece %3-5'lik kısmına denk gelmektedir.

Bu, fotokatalitik reaksiyonun güneş spektrumunun sadece %3-5'inden yararlanıldığı anlamına gelir. Artan çevresel problemler, bol miktarda doğal kaynak olan görünür ışık kullanılarak fotokatalitik kirletici bozunması üzerine önemli araştırma çabalarına yol açmıştır. Üstelik fotojenli elektron-holl çiftlerinin ($e^- - h^+$) rekombinasyonu da TiO_2 'nin düşük foto-kuantum verimliliği göstermesine neden olmaktadır (Rong *et al.* 2015).

Son yıllarda kompozit alanında yapılan çalışmalarda araştırmacılar geleneksel olarak yüksek mukavemet, sertlik, yangın direncini artırmak ve maliyeti düşürmek adına kullanılan polimer matrisleri güçlendirme yoluna gitmişlerdir. Bunun yanı sıra polimer matrisler kırılabilirlik, opaklık, bazı durumlarda suda çözünmeme, yapısındaki klordan (Cl) dolayı tutuşma indeksinin yüksek olması gibi dezavantajlara sahip olmaktadır. Bir boyuta sahip karbon nanotüpler, iki boyuta sahip olan kil ve benzeri nano-dolgular, nano-alümina, nano-silika gibi nano-tozlar nanodolguların yapısına bağlı olarak üç gruba ayrılabilir. Organik faz olan polimer matris içerisine ilave edilen inorganik yapılar polimer matrisin sertlik, ısı direnci, gaz ve solvent bariyer özelliklerini, alev geciktirme, mekanik ve termal özelliklerini önemli ölçüde geliştirmiştir. Polimer matris içerisine ilave edilen inorganik yapı nano dolgu olan, TiO_2 nanotozları toksik olmayan, kimyasal kararlılığa sahip, düşük maliyetli, yüksek refraktif indise sahip, geniş spektrumda UV ışınmasını filtreleyen, foto-ışınım ile zararlı bakterileri öldüren, yüksek korozyon direncine ve yüksek sertliğe sahip olduğu yapılan araştırmalar sonucunda anlaşılmıştır. Literatürde yapılan incelemeler sonucunda, nano – boyutlu TiO_2 takviyesinin çok düşük miktarlarda bile üstün elektriksel, fizikokimyasal ve optik özellikler geliştirildiği gözlemlenmiştir. Bunun ile birlikte TiO_2 fotokatalizörünün polimer matrisli yapılarda umut verici olduğu ortaya çıkmıştır (Lin 2006).

Son yıllarda karbonun bağlanma esnekliği nedeni ile, karbon esaslı malzemeler değişik fiziksel özelliklere sahip yapılar sergilerler. Üç boyut yapısına sahip olan karbon allotroplarından olan grafit ve elmas uzun zamanlardan beri bilinen yapılardır. Son 25

yıldır sıfır (0D) boyutlu fullerenler ve bir boyutlu (1D) karbon nanotüpler (CNN) keşfedilmiştir. Bununla birlikte, altı gen kafes yapısına sahip bal peteğine benzeyen şekli ile iki boyutlu (2D) grafen ile gerçekleştirilecek çalışmalar ihmal edilmiştir. Son beş yılda, iki boyutlu grafen yapısı katı maddeler için destek malzemesi olarak kullanılması açısından umut verici olmaktadır. Grafen üstün taşıyıcı hareketliliği, taşıyıcı yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak hareketliliğin zayıf olması ve sıra dışı quantum - holl etkisi gibi birden fazla benzersiz özelliklere sahip olmaktadır (Wang 2013).

Son zamanlarda grafen / TiO_2 kompozit malzemeleri, fotoiletkenler, lityum pilleri, foto katodik koruma ve fotokatalizörler olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı grafen / TiO_2 kompozit malzemelerinin foto aktif özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Bununla birlikte TiO_2 'deki foto indüklenen elektrotlar ve boşluklar grafen desteği ile azaltılabilir ve grafen yapının elektrik iletimini artırabilir (Qin *et al.* 2014).

Kısacası, fotokatalizörler çevresel iyileştirme ve yapay yada görünür ışığı kullanarak suyu ayrıştırma, boyar maddeleri ve bakterileri gidermede büyük potansiyel göstermektedir. TiO_2 esaslı fotokatalizörler en çok ilgi gören fotokatalizörlerdir. Bunun nedeni ise TiO_2 fotokatalizörlerinin kararlı olması, toksik olmaması, düşük maliyetli olmasıdır. Genel olarak TiO_2 'nin uygun bir destek malzemesi ile katkılanması, UV ışınması altında yapının mekanizmasını ve kinetiğini değiştirmediği gibi, saf TiO_2 'de mevcut olmayan daha görünür bir ışık aktivitesi ortaya çıkarır. TiO_2 özelliklerine karşılık gelen fotokatalitik özellikleri geliştirmek için üç strateji mevcut olmaktadır.

- Absorbsiyon aralığını görünür bölgeye kaydırabilen TiO_2 fotokatalizörü üzerinde metal -katkısı veya boya – bağlama
- Belirli kristal yüzey oryantasyonları ile TiO_2 nano – kristallerinin sentezlenmesi
- Grafen veya karbon nanotüp (CNT) gibi karbon karkılarla modifiye edilerek TiO_2 esaslı nanohibritlerle aralarında sinerjik bir etki oluşmasını sağlamak (Ren *et al.* 2015).

Son zamanlarda Carey *et al.* tarafından bildirildiği üzere fotokatalitik oksidasyona olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Fotokatalitik oksidasyon süreci üzerindeki son çalışmalar, kinetik ve mekanistik çalışmalar üzerinde yoğunlaşmaktadır (Lee 1995). Son zamanların en dikkat çekici destek malzemesi olan grafen, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, pamuk kadar hafif olması ve çelikten iki yüz kat daha sağlam olması nedeni ile hem polimer matrikslerde hem de inorganik yapıları yarı iletken fotokatalizörlerde kullanılarak oldukça üstün özelliklere sahip nano yapıları kompozit yapıları sentezlenmesine yardımcı olmaktadır. Grafen destek malzemesi sayesinde çözelti döküm tekniği kullanılarak hem depo malzemesi olan polimer matriksin özelliklerini geliştirmek hem de yarı iletken fotokatalizörün atık suların arıtılmasında, boyar maddelerin giderilmesinde ve antibakteriyel aktiviteleri geliştirmek günümüz araştırmalarının en dikkat çekici konusunu oluşturmaktadır (Sohail *et al.* 2017).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

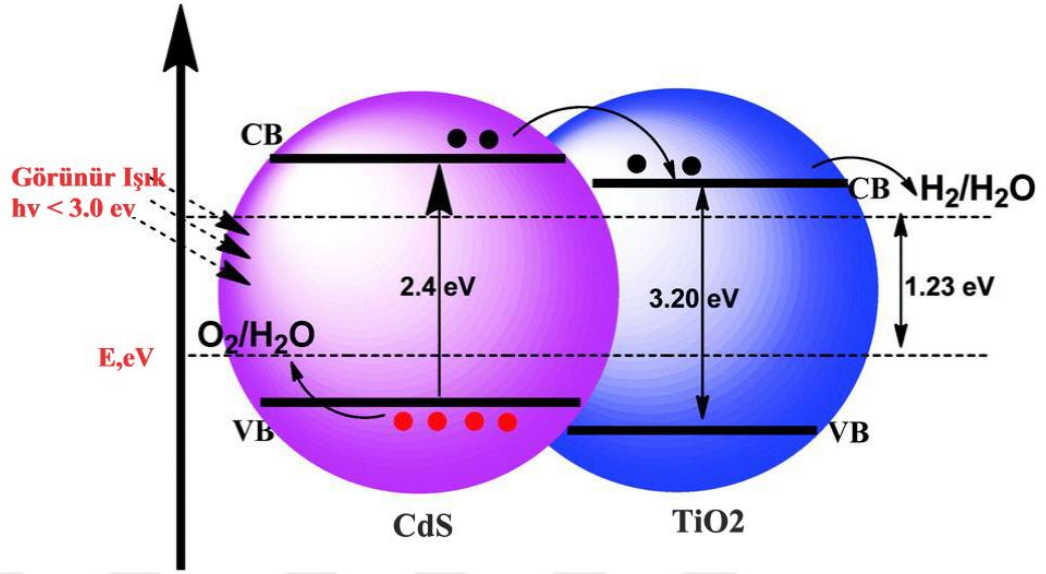
Nanoteknoloji, maddelerin atomik ve moleküler seviyede manipüle edilmesi ve derin etkilerinin araştırıldığı bir kavramdır. Tokyo Bilim Üniversitesinin araştırmacılarından olan Profesör Norio Taniguchi, ilk olarak 1974'te “ nano – teknoloji ” terimini tanımladı. Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NNI), nano - teknolojinin benzersiz özelliklerinin yeni uygulamalara imkan verdiği, yaklaşık olarak 1 – 100 nanometre (nm) arasındaki boyutlarda maddenin üstün özellikler gösterdiğini açıklamışlardır. Nano boyuta indirgenmiş olan malzemeler, nano boyutlu malzemeler, mikro boyuttaki malzemelere nazaran özgül yüzey alanına sahip olmaktadır. Nanoboyutun ne kadar hassas olduğunu anlamak için 1 saç telinin yaklaşık olarak 80.000 nm genişliğine ve tek bir gazete kağıdının 100.000 nanometre kalınlığına denk gelmektedir. Nanobilim, nano boyutta biyolojik veya biyolojik olmayan yapıları manipüle ederken, malzemelerin yeni özellikler ve davranışlar sergilediği bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji, birden fazla endüstriyi içine aldığından benzersizdir ve nano boyutlu malzemeler için çok yönlü olarak kullanılır. Nanoteknoloji, elektronik, medikal cihazlar, ilaçlar, kozmetik ve endüstriyel malzemeler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin amacı ürünleri daha dayanıklı hale getirerek, yüzeylerinde su tutmamaları için hidrofilik yüzeyler oluşturmak ve malzemelerin ısı ve enerjiyi idare etme yeteneklerini artırmaktır (Kim 2014).



Şekil 2.1. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar

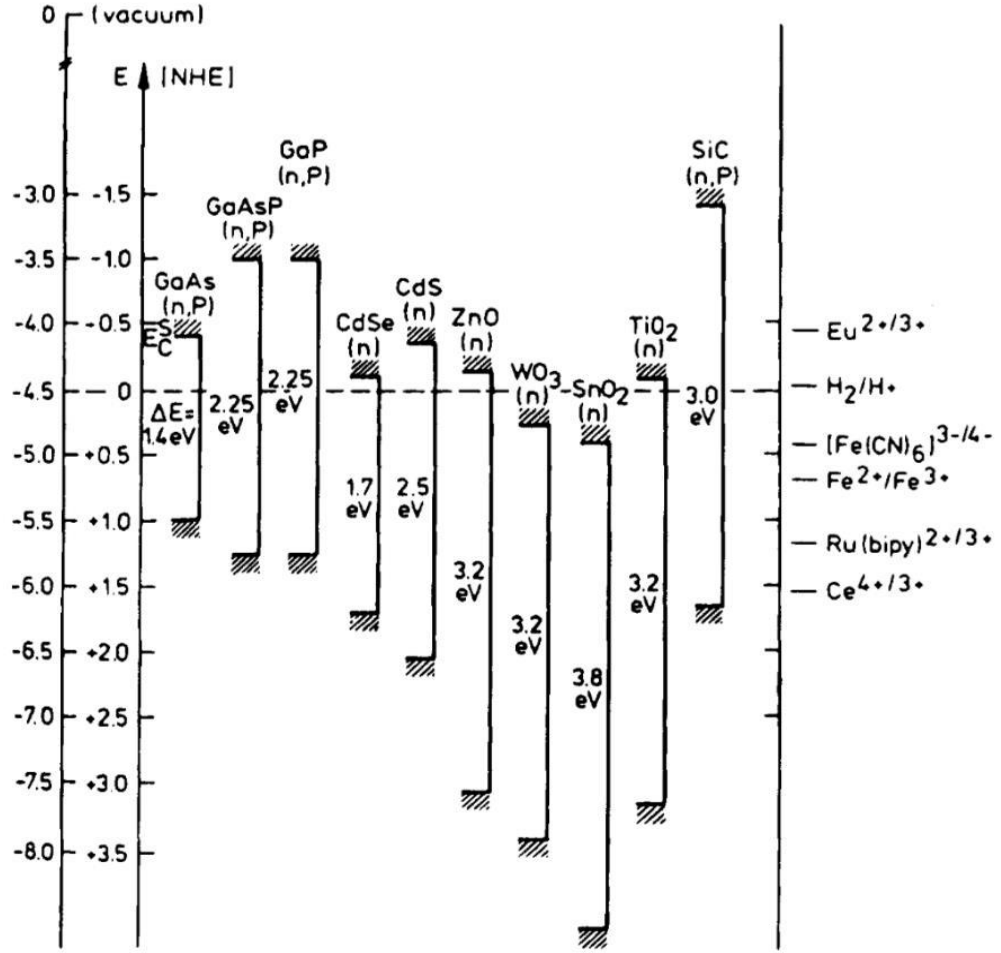
2.2. Fotokatalizör

Bir fotokatalist, bir ışık ile oluşturulan aktif radikaller tarafından yüzeye adsorbe edilen ilgili maddelerin kimyasal reaksiyonlarını indirgeme kabiliyetine sahip olan bir materyal olarak tanımlanır. Ayrıca fotokatalizör yapı üzerinde mevcut olan reaktif ürünleri uygun ışıkla kimyasal olarak transformasyonlarını ifade eder. Valans ve iletim bantları arasında boşluklar olan yarıiletkenler, fotokatalizde kullanılan en yaygın malzemelerdir. Yarı iletken malzemelerin ışık emicileri, yük uyarımı, yük taşınımı ve elektronik yapının mükemmel birleşmesi ile benzersiz fiziksel özelliklere sahip olması nedeni ile, metal oksit yarıiletkenler, fotokataliz olayına büyük katkı sağlamaktadır. Titanyum dioksit (TiO_2), çeşitli yarı iletken malzemeler arasında fotokataliz olayı için çok avantajlı bir yarıiletken olup titanya yüzeyinde yük taşıyıcıların oluşturulması sebebi ile, iyi tanımlanmış foto – oksidatif ve indirgeyici süreçleri en iyi şekilde yönetmesi ile de tanınmaktadır (Ko 2008).



Şekil 2.2. TiO₂ ve CdS fotokatalizörlerinin şematik gösterimi

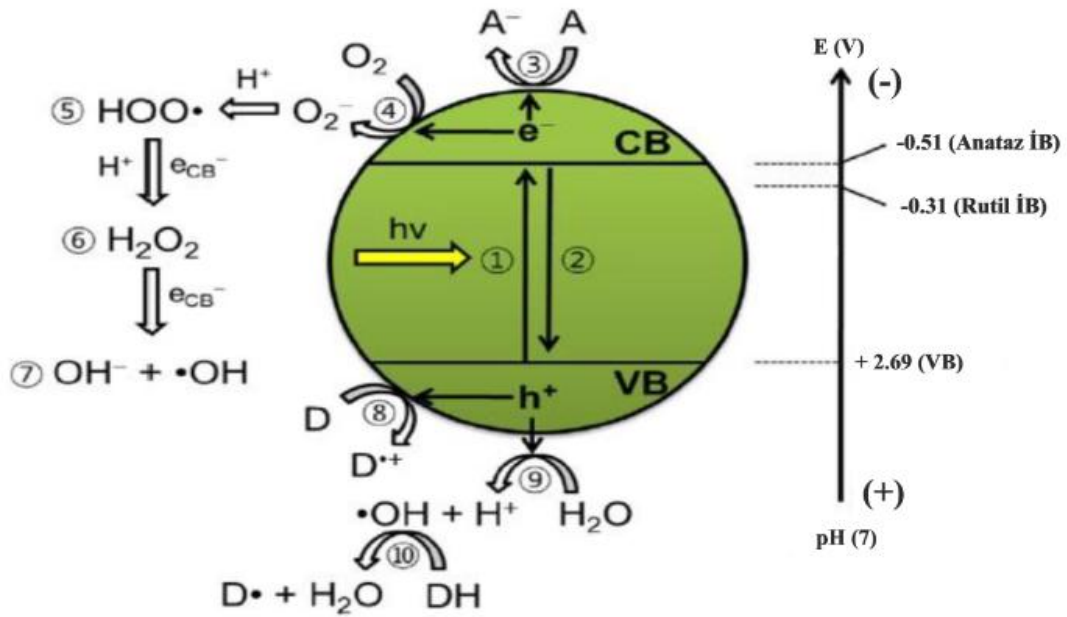
Genel manada, fotokatalistler malzemenin elektronik yapısına ve bant boşluğuna bağlı olarak hem ultraviyole bölgede hem de görünür ışık spektrumunda katalitik aktivasyon gerçekleştirecek birçok avantaja sahip olmaktadır. Farklı uyarılmış durumlara bağlı olarak, ışınımın dalga boyu sebebi ile fotokatalizörler kirleticilerin farklı reaksiyon yolları arasında bir ayarlama etkisi sağlar. Fotokatalist tekniği, ikinci bir işlem gerektirmez ve işlem sonrasında hiçbir kirletici madde bulunmaz. Fotokatalitik iyileştirmeler genel manada düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir arıtma teknolojisine sahip olması nedeni ile atık ve atık su endüstrisi için en etkili yöntem olmaktadır. Ancak, mevcut olan fotokatalitik malzemeler elektron-holl çiftleri için daha hızlı rekombinasyon süresi ve görünür ışık altında zayıf emilim gösterirler. Titanyum dioksit (TiO₂), Çinko oksit (ZnO), Tungsten oksit (WO₃) gibi yaygın olarak kullanılan fotokatalizör maddeler, yaklaşık olarak 3.2 eV'luk bir band-gap aralığına sahiptirler. Bir yarı iletken fotokatalitik malzemenin yasak bant aralığı ne kadar dar ise, bu malzeme fotokatalitik aktivite için bir o kadar elverişli olmaktadır. TiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃ ve CdS son yılların en aktif biçimde kullanılan fotokatalistleridir. Sıralanan fotokatalizörler, buğu önleyici, anti-bakteriyel, savaş ajanlarının imhası, güneş enerjisi ve su üretme yolu ile hidrojen üretimi gibi birçok alanda faaliyet göstermektedirler (Gunti 2017).



Şekil 2.3. pH=1'de çeşitli yarı iletkenlerin bant pozisyonları (Gunti 2017)

Yarı iletken fotokatalitik malzemeler, hava ve sudaki atık maddeleri gidermek, bakterileri uzaklaştırmak, yapıları oksitlemek, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokatalistler, bir fotonun yarı iletkenin bant boşluğu enerjisinden (E_g) eşit veya daha yüksek emilmesi ile aktive edilir. Bir foton emildikten sonra, oluşan yük taşıyıcı çift (elektron- holl çifti), valans bandından iletim bandına elektron uyarımı ile meydana gelir ve böylece valans bandında boşluk (h^+) üretilir. Bir yarı iletken fotokatalistin yüksek verimliliğini sağlamak için, fotokatalistin çalışma mekanizması doğru anlaşılmalıdır. Aktive edilmiş elektron, indirgenmiş bir ürün üretmek için bir oksidasyon ile reaksiyona girer ve elektron boşluğu, bir indirgeyici ile oksitlenmiş bir ürün üretir. Oluşan bu ürün, oksidasyon reaksiyonları ile organik yapıli bileşiklerin ayrışmasını sağlayabilen ortamı oluşturmak için su ve oksijen ile reaksiyona girer. Elektron boşlukları fotokatalist

yüzeyinden kirletici maddeye transfer edilerek kirleticinin oksidasyonunu indükleyebilir. Buna ilave olarak, hidroksil gruplarına (OH^-) aktarılarak organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonu için ana tür olan hidroksil radikalini ($\cdot\text{OH}$) verebilir. Uyarılan eletronlar ise, süper oksit anyonları oluşturmak için moleküler oksijeni (O_2) azaltabilir (Shim 2017).



Şekil 2.4. Fotokatalizörün işleme mekanizması

Fujishima ve Honda 1972 yılında, elektrolit bir sulu çözeltide, ultraviyole (UV) ışığın, TiO₂ elektrotlarının üzerindeki yapıların ayrıştığını keşfettiğinden beri, son otuz yıldan bu yana yarı iletken fotoelektrokimya ve fotokataliz alanlarında önemli ölçüde ilerleme kaydedilmiştir. 1970 ve 1980 yıllarında yarı iletkenler kullanılarak güneş enerjisi ile yakıt üretmek için fotokimyasal güneş enerjisi dönüşümünde fazla miktarda çalışma mevcut olmaktadır. Bahsedilen yakıt üretimi için bilinen en iyi yöntem ultraviyole ışığı ile (UV) suyun ayrıştırılmasıdır.

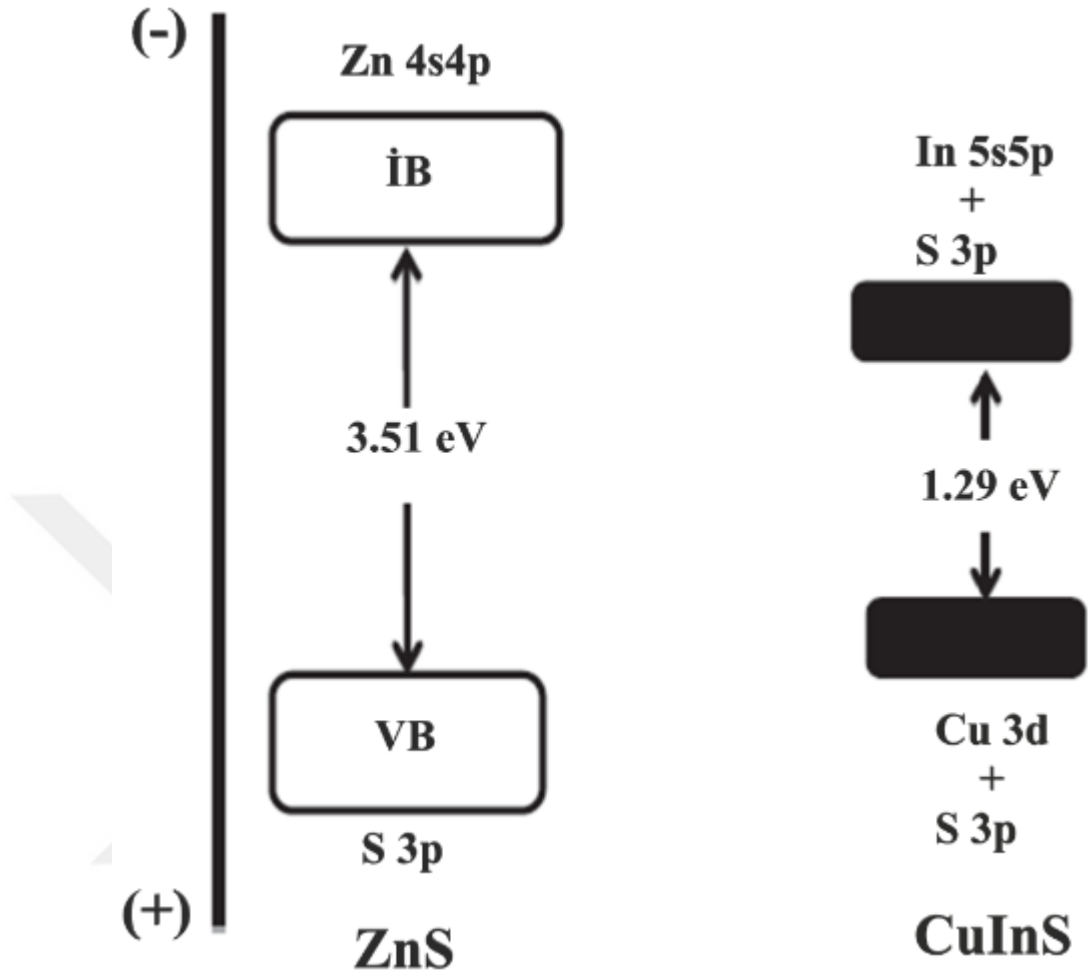


Son yıllarda yapılan çalışmalarda, çevresel iyileştirme uygulamaları, fotokatalizde en aktif konulardan biri olmaktadır. Fotokatalizörlerle yapılan fotokatalitik aktivite uygulamalarında, kullanılan fotokatalizörün yüksek fotokatalitik aktivite, kararlı kimyasal ve fiziksel direnç, yüksek sıcaklıklarda dayanım, mekanik kararlılık, aşınmaya karşı dirençli ve toksik olmaması gibi özellikler istenmektedir. Metal oksitlerin kararlılığı, fotokatalistler içinde uygundur. Metal oksit ve yarı iletkenlere örnek olarak, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , $SrTiO_3$ ve $\alpha-Fe_2O_3$ verilebilir ve bu malzemeler üzerinde yoğun olarak çalışmalar yapılmaktadır. Fotokatalistlerden TiO_2 'nin kirli hava, atık sular ve boyar maddeleri gidermede mükemmel bir yapı olduğu araştırmalar sonucunda ortaya çıkarılmıştır (Lee 2004). Araştırmalar sonucunda, su arıtma cihazları, alternatif enerji kaynakları, hidrojen üretimi gibi alanlarda TiO_2 yapısı çok fazla ilgi görmektedir. Bu geniş uygulamalarda nanokristalin yapısına sahip TiO_2 fotosensitivitesi, düşük maliyeti, kolay kullanılabilirliği, kimyasal, fiziksel ve biyolojik aktiviteye sahip olması diğer yarıiletkenlere nazaran ne kadar üstün olduğunu görmek mümkün olmaktadır (Ko, 2008). TiO_2 dışında ki diğer fotokatalizörlerde, %50'den daha fazla kuantum verimi sağlaması görünür ışık altında, kurban reaktif içeren sudan O_2 üretimini sağlamaktadır. Bununla birlikte, görünür ışıkta O_2 üretim tekniği ile, verimli ve ekonomik olarak bir fotokataliz işlemi zor olmaktadır. Eğer bir fotokatalizör solar spektrumu (güneş enerjisinin %50'si) emebilir ve %50 veya daha fazla bir kuantum verimi ile suyu parçalarsa, alternatif olmayan sürdürülebilir hidrojen üretim yöntemlerini geride bırakarak yenilenebilir, ekonomik ve sürdürülebilir enerji kaynakları oluşturulabilir (Leswif 2014).

Genel anlamda üç sınıfa ayırabildiğimiz fotokataliz materyaller mevcut olmaktadır. onlardan kısaca bahsedecek olursak;

2.2.1. Metal sülfürler

Metal sülfürler, dar bant aralıklarından dolayı, görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen üretimi için ideal yarı iletkenler olarak tanımlanırlar. Sülfür içerikli fotokatalistlerin valans bandı, dar bant boşluğunun son orbitali 3p kükürt (S) ile sonlanır.



Şekil 2.5. ZnS ve CuInS₂ şematik enerji seviyesi diyagramları

Ancak, kadmiyum sülfür (CdS) gibi metal sülfür fotokatalizörler kararlı değildirler. Bunun nedeni ise fotojenatlı delikler fotokatalistin kendisini oksitlediğinden fotokromiyonu indüklerler. Bir fotokatalitik reaksiyonda, fotojenatlı delikler uzun süreli ışık şiddetine maruz kaldığında CdS'yi Cd⁺² ve S⁻'ye çeviren fotokatalistleri oksitler. Bir fotokatalitik reaksiyon sırasında, fotojenatlı boşluklar uzun süreli ışık şiddetine maruz CdS'yi Cd⁺² ve S⁻'ye dönüştüren fotokatalistleri oksitler. Fotokatalistlerin bir sulu fotokatalitik reaksiyonda kararlı hale getirilebilmesi için sülfid katalizörünün ara katmanlara veya mezo-gözenekli materyallere ilave edilmesi gerekmektedir. Ancak bu durumda fotokatalitik aktivitenin verimi düşük olmaktadır (Leswif, 2014).

2.2.2. Metal oksitler

Metal oksitler, kararlı, düşük maliyetli, toksik olmayan yapıları ile suyu hidrojen ve oksijene ayırırlar. Bu özelliklerin yanısıra geniş band – gap aralıklarından dolayı (> 3.0 eV) sadece UV bölgeyi absorbe ederler. Metal oksit fotokatalizörler geçiş metal katyonları, ametal anyonları ile katkılanarak görünür ışık bölgesini de absorbe edebilirler. Çeşitli katkılarla katkılanan metal oksit fotokatalizörler geniş band – gap aralığını daraltarak ultraviyole bölge haricinde görünür bölgeyi de absorblamaktadır. Ayrıca dop edilen atomlar, bant boşluğu uyarımı altında bile fotojenli elektronlar ve delikler arasında şarj rekombinasyon merkezleri olarak hareket ederler. Bununla birlikte, dop edilen atomlar bant boşluğu uyarımı altında fotojenli elektronlar ve boşluklar arasında şarj rekombinasyon merkezleri olarak hareket eder. Ancak, metal oksit fotokatalizörler düşük katalitik aktiviteye ve kuantum verimliliğine sahiptirler (Leswif 2014).

2.2.3. Oksi-Nitritler

Fotolitik hidrojen üretiminin potansiyelini kaybetmesi aşağıdaki üç özelliği taşıyan bir fotokatalistin eksikliğinden meydana gelmektedir.

- 1) 3 eV'dan daha dar bir band-gap yapısına
- 2) Toplamda var olan su ayırımı için uygun bant kenar potansiyelleri
- 3) Fotokatalitik reaksiyonun kararlılığı

Metal oksitler için, valans bandının tepesi (HOMO, en fazla işgal edilen moleküler orbital), O atomunun 2p orbitalinden oluşur, iletim bandının tabanı ise (LUMO, en düşük moleküler orbital) d orbitali ile geçiş metali içerir. Oksi – nitrit fotokatalistlere örnek olarak $CdIn_2O_4$ örnek olarak verdiğimizde, bu fotokatalist nitrojen ile dop edildiğinde genel su ayırma için potansiyel bir görünür ışık fotokatalistidir. $CdIn_2O_4$, fotokatalitik su ayırımı için oldukça elverişli bir fotokatalist olup iyi iletkenlik ve kararlılık göstermesi ile dikkat çekmektedir. Nano boyutlu katı çözelti fotokatalizör

parçacıklarını üretmek için yeni teknikler kullanılarak fotokatalistlerin nano boyutta sentezlenmesi sağlanarak, yük ayırma, göç ve yüzeyde ki reaksiyon bölgelerinin genişletilmesi gerçekleştirilebilir. CdS fotokatalistinin kullanıldığı reaksiyonlarda yük transfer etkinliği, reaksiyon kinetikleri ve kuantum verimini artırarak geniş absorpsiyon spektrumlu fotokatalistler geliştirilmiştir (Leswif, 2014).

2.3. Nanoyapılı TiO₂

2.3.1. TiO₂'nin genel özellikleri

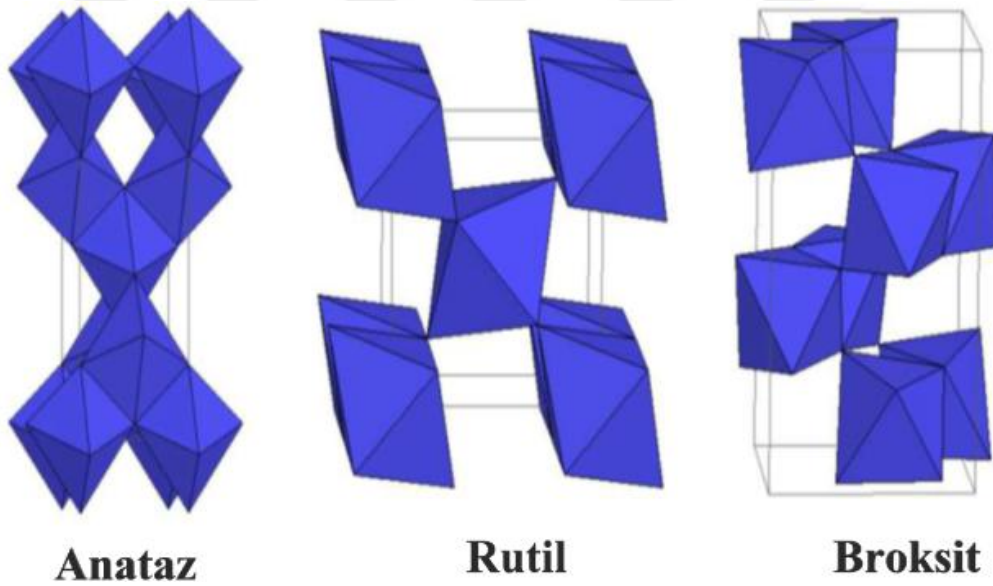
Titanyum, periyodik cetvelin dördüncü grubunda yer alan, gümüşü beyaz renkte, çok sert ve parlak bir elementtir. Ergime noktası 1660°C, kaynama noktası 3287°C, özgül ağırlığı ise 4.5 gr/cm³'dür. Metal hali ile kuvarı çizecek kadar serttir. Sahip olduğu üstün özellikleri ile çok nadir bir element olarak bilinse de yer kabuğunda en fazla bulunan altıncı elementtir. Değerli bir element olmasının nedeni ise, cevher yoğunlaşmasının nadir olarak görülmesi ve cevherden titanyum eldesinin zor olmasıdır. En önemli titanyum mineralleri; rutil, ilmenit ve anatazdır.

İşlenmemiş titanyum dioksit (TiO₂) cevheri doğal olarak bol miktarda bulunur ve çeşitli uygulamalar için yer altından çıkarılmaktadır. Titanyum dioksitin en dikkat çeken özelliklerinden biri, yaklaşık olarak 2.7'lik olağandışı yüksek refraktif indeksi göstermesidir. Bu özelliği nedeniyle ile TiO₂ ışığı etkili bir şekilde yansıttığı için değerli beyaz bir pigment olmaktadır. Boya, makyaj, kaplama, plastik, kağıt, mürekkep, gıda, ilaç, diş macunu ve güneş kremi gibi birçok günlük ürünlerde kullanılmak üzere dünya genelinde yılda yaklaşık olarak dört milyon ton TiO₂ beyaz pigmenti üretilmektedir (Seeley 2009).

TiO₂'nin anataz, rutil ve broksit olmak üzere üç kristal formu bulunmaktadır (Tong 2015). TiO₂'nin on bir farklı kristalografik modifikasyonu bulunur, bunlardan ikisi tetragonal yapıya sahip olan anataz ve rutil fazlarıdır ve yaygın olarak kullanılan TiO₂ fazları arasındadırlar. Anataz fazı, ısındığında geri dönüşümsüz olarak kendinden daha

kararlı olan rutil fazına dönüşebilen bir metastabildir. Anatazdan rutile faz dönüşümünde, daha yüksek atomik hareketlilik ve bağların kırılmasına bağlı olarak sürekli parçacık büyümesi görülmektedir. Ayrıca anataz fazı, rutil fazından $E_g=3.2$ eV'luk bir büyüklüğe sahip olmaktadır. Bu sebeple iki fazın elektronik özelliklerinde önemli değişiklikler mevcut olmaktadır (Seeley, 2009). Broksit doğal halde bulunan bir mineral olarak bilinse de, ticari nano – boyutlu TiO_2 genel manada saf – anataz ve saf – rutil fazlarından veya anataz – rutil fazlarından oluşmaktadır (Tong 2015).

Çözünür mühendislik malzemelerinin aksine (nano – Ag, nano- Cu, nano – ZnO ve kuantum noktaları gibi) nano – TiO_2 yapıları çözelti formlarında kimyasal olarak kararlıdır ve çözünmeleri için sert kimyasal koşullar mevcut olmalıdır. Bu nedenle nano yapılı TiO_2 arsenik (As), uranyum (U) ve çinko (Zn) gibi metal kirletici maddelerin adsorbsiyonu için yaygın olarak kullanılan bir metal oksittir.

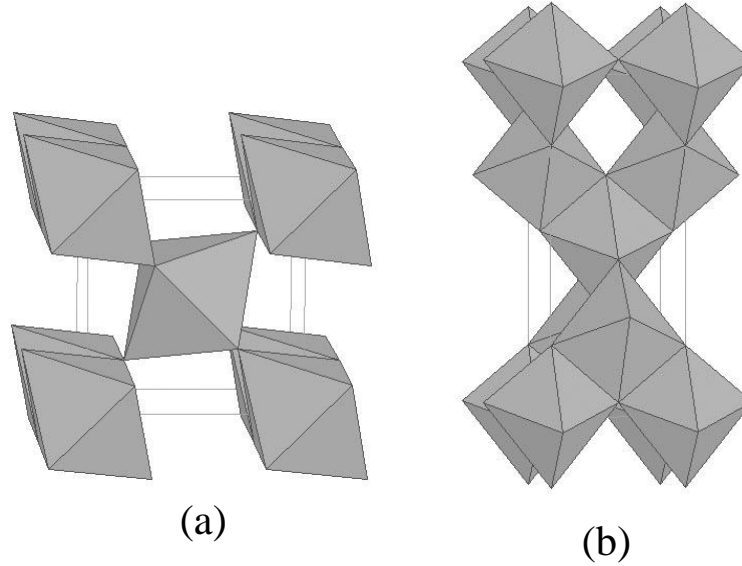


Şekil 2.6. Farklı kristal fazlı TiO_2 'nin mineral yapısı

Ayrıca nano boyutlu TiO_2 'nin en önemli fizikokimyasal özelliklerinden biri de fotokatalitik aktivitesidir. Nano boyutlu TiO_2 , iyi bilinen bir yarı iletken malzeme olup foto-kimyasal yapısı iyi bir şekilde oluşturulmuştur. Geniş bant aralığı altında mevcut olan enerji, bir yarı iletkenin bant aralığı ile, bağlı durumda bulunduğu sıkışmış bir

elektronu iletim durumuna geçirebileceği serbest bir duruma dönüştürmek için gerekli olan minimum enerjidir. Uyarılma enerjileri anataz için 3.2 eV olurken 385 ve 410 nm dalga boylarına karşılık gelen rutil için gerekli olan enerji ise 3.0 eV dir. Bir nano-TiO₂ elektronu valans bandından bir elektron boşluğu oluşturarak iletim bandına geçer. Uyarılmış elektron – holl çifti, yükseltgeyici ve indirgeyici reaksiyonları indükleyebileceği TiO₂'nin yüzeyinde tekrar birleştirilir ve yüzeye elektron transferi yapılır. Genel manada, anataz fazı elektron- holl rekombinasyon oranları, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeni ile rutil fazından daha aktif olmaktadır (Tong 2015).

Anataz ve rutil fazlarının her ikisinde tetragonal yapıya sahip olurken, broksit fazı ortorombik yapıya sahiptir. Deneysel Ti – O faz diyagramı anataz fazının oda sıcaklığında (25°C) ve atmosfer basıncında rutilden daha kararlı olduğunu göstermektedir. Rutil ve anatazın yapısı TiO₆ oktahedra'nın kenarları ve köşeleri farklı şekillerle paylaşılan zincirler ile açıklanabilir, fakat genel stokiyometri TiO₂ olacak şekilde tanımlanabilir (Lee 2004).



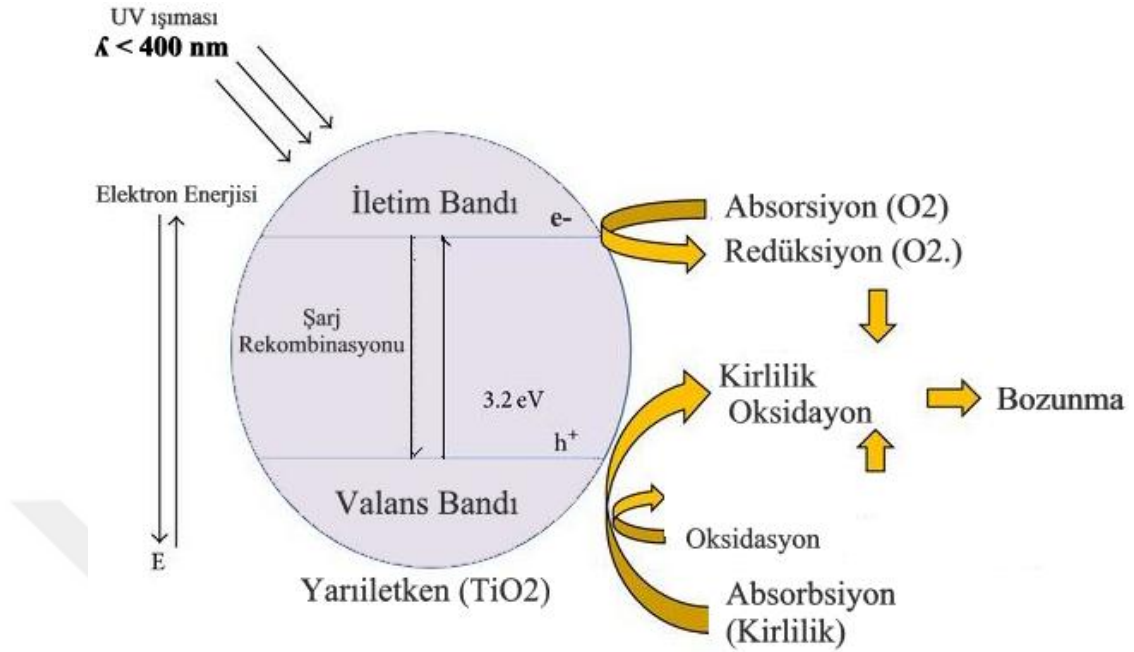
Şekil 2.7. TiO₆ oktahedral düzenlenmesi a) rutil fazı b) anataz fazı

Rutilde, her oktahedranın iki zıt kenarı (001) düzlemi boyunca bir doğrusal zincir oluşturarak paylaşılır. Zincirler daha sonra köşe oksijen atomları paylaşılarak birbirine

bağlanır. Anataz fazında köşe paylaşımı yoktur, fakat oktahedron başına paylaşılan dört kenarı vardır. Anataz yapısı, ortak kenarlar aracılığı ile birbirine bağlıdır ve oktahedral çapraz zincirleri olarak görülebilir. Anataz fazında köşe paylaşımı olmadığından anataz rutilden daha az yoğunluğa sahiptir ($d_{\text{rutil}}= 4.26$ ve $d_{\text{anataz}}= 3.84$ g/cm³'dür.) (Lee 2004).

2.3.2. TiO₂'nin bant yapısı

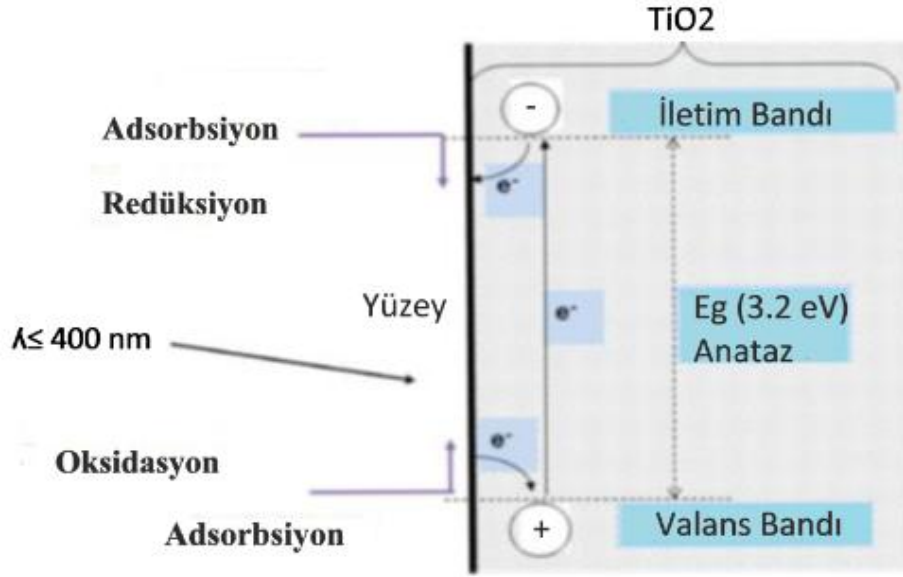
Kristalli katılardaki elektronik yapıyı belirleyen genel ilkeler, hem teorik hem de deneysel olarak iyi oluşturulmuştur. Esas olarak belirli atomik çekirdeklere bağlanmamış olan dış valans elektronlu katı maddeler için, deneysel kanıtlar (elektriksel ve termal özellikler), bu elektronlar için sadece kinetik enerjinin dikkate alındığı Serbest Elektron modeli olarak iyi bir şekilde desteklenmektedir. Bu elektronların işgal ettiği enerji miktarları çok yakındır ve esasen sürekli olarak izin verilen enerjiler bölgesini oluşturur. Pauli Dışlama Prensibine bağlı olarak, bu elektronların işgal ettiği elektronlar, esasen sürekli olarak izin verilen enerjiler bölgesini oluşturmaktadır. Dış katmandaki elektronlar etkin bir şekilde yapıda mevcut olan yasak bant enerjilerini (E_g) oluşturmaktadır. Yasak bant enerjilerinin oluşumu, deneysel olarak, ışık fotosentez ölçümleri ile teyit edilir; bu gelen fotonlar boşluğun karşısındaki elektronları daha yüksek boş seviyelere transfer etmek için gerekli enerjiye ulaştığı zaman, absorpsiyonda keskin bir artış gösterir. Kristal yapıya sahip katı malzemelerde gözlenen elektronik boşluk atomik yapıdan etkilenir. Örneğin, anataz fazının 3.23 eV'lik bir bant aralığı vardır, daha düzenli bir kristal yapı olan rutil, 3.0 eV'lik daha dar bir bant boşluğuna sahip olmaktadır (Gonçalves *et al.* 2018).



Şekil 2.8. TiO₂ bant yapısının şematik görünümü

2.4. TiO₂'nin Fotokatalitik Mekanizması

TiO₂ fotokatalizi, son zamanların en ekonomik, toksik olmayan, çevre dostu olması nedeni ile fotokatalitik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂ fotokatalitik mekanizmasında, elektron – holl çiftlerinin fotojenerasyonunun neden olduğu yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının eş zamanlı olarak meydana gelmesi ile fotokatalitik işlem gerçekleşmektedir. Bir TiO₂ fotokatalitik parçacığının dış kabuğunda ki elektronlar, yasak bant aralığına eşit veya daha yüksek UV ışığı emer (3.0 ve 3.2 eV arasında olacak şekilde) ve bu açığa çıkan enerjiyi veya daha yüksekini iletim bandına (İ_B) iletir. Elektronlar bu şekilde hareket ettiğinde, yani valans bandından iletim bandına geçen elektronlar valans bandında pozitif yüklü elektronlar bırakırlar. Sonuçta elektron – holl (e⁻/ h⁺) çiftlerini oluştururlar. Şekil 2.9’da ve Denklem 2.1’de TiO₂’nin fotokataliz süreci özetlenmiştir (Oda 2016).

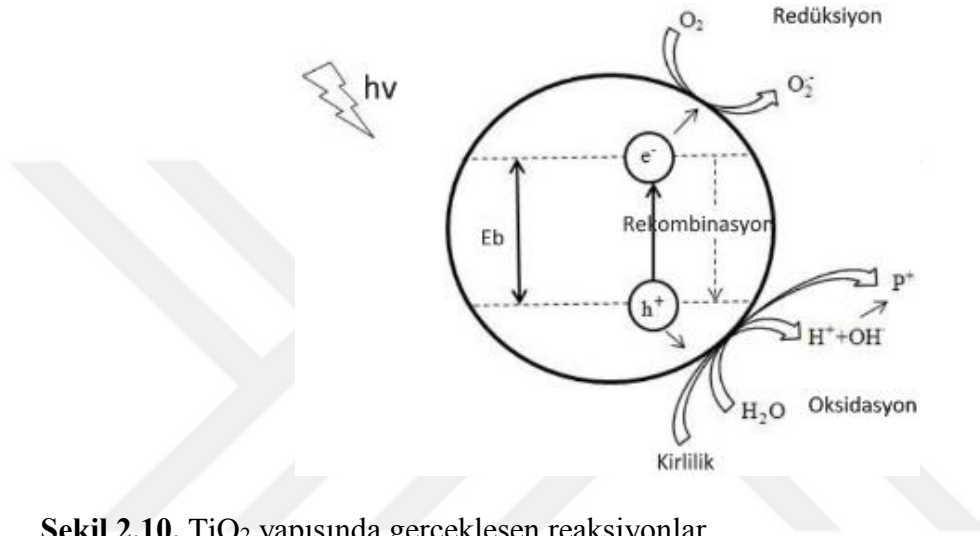


Şekil 2.9. TiO₂ Fotokataliz sürecinin gerçekçi bir modeli

Oluşan elektron – holl çiftleri giriş enerjisini birkaç nanosaniyede ısı olarak yeniden dağıtabilir ya da yarı iletken malzemenin yüzeyinde adsorbe edilmiş uygun elektron vericileri veya elektron alıcıları ile redoks reaksiyonlarına maruz kaldıkları yüzeye yayılabilirler. Valans bandında ki pozitif elektron boşlukları, emilmiş organik substratları doğrudan oksitleyebilen güçlü oksidanlardır. Şekil 2.10’da gösterildiği gibi, organik substratların ayrışmasına etkili bir şekilde neden olabilen hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) üretmek için adsorbe edilmiş su ile reaksiyona girer (Tsui 2007). Uyarılmış elektronlar kararsız olduğundan eski hallerine dönme eğilimindedirler ve çoğu zaman e^- / h^+ çiftleri eski kararlı duruma dönmeleri için yeniden birleşirler.

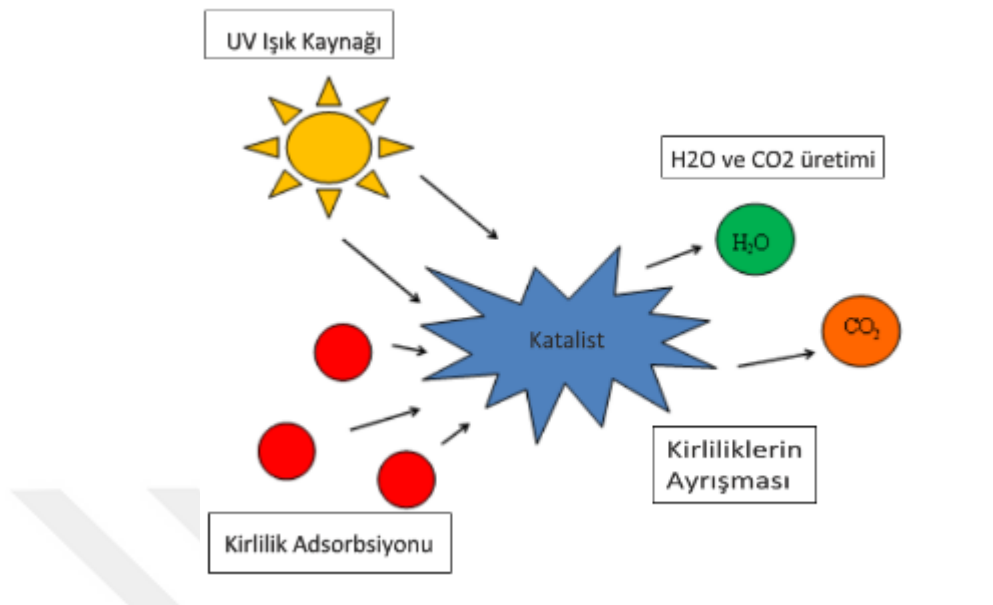
Ancak, bazı elektron boşlukları fotokatalist yüzeyine doğru hareket ederler ve çözülmüş oksijen ve su moleküllerinin eşliğinde organik moleküllerin ayrışmasına yardımcı olan reaktif oksijen türlerini (ROS) üretmek için önemli oksidasyon reaksiyonlarına katılırlar. Yüzeyde, çözülmüş oksijen gibi yüksek elektropotansiyele sahip moleküller iletim bandı elektronlarını yakalar ve ROS türlerini ana hatları ile belirtildiği gibi ardışık redüksiyon reaksiyonları ile üretir. Valans bandında ki pozitif boşluklar ayrıca ROS’lar (O_2^* , H_2O_2 , OH^* oluşturan su moleküllerini de oksitleyebilir) organik maddeyi okside eder. Parçacık yüzeyine giden uyarılmış elektronlar ve pozitif

boşluklar, organik molekülleri doğrudan ayrıştırabilir. Ayrıca, bu konu ile ilgili çalışan bazı araştırmacılar organik bileşiklerin mineralizasyonunda pozitif delikler baskın oksidan olarak kabul edilir. Yüzeyde OH* iyonunu bulunduran ROS'lar yüksek oranda oksidasyon potansiyeline sahiptir ve bu sayede, geri tepkime veren organik maddelerin yapılarının bozar ve birçok patojenik mikroorganizmayı inaktive eder (Oda 2016).



Şekil 2.10. TiO₂ yapısında gerçekleşen reaksiyonlar

Ultraviyole ışınım altında, mikroorganizma inaktivasyonunun yanı sıra organik maddelerin bozunmasına karşı fotokatalitik oksidasyon prosesi TiO₂'nin fotokataliz mekanizmasını oluşturmaktadır. Birincil fotokatalitik oksidasyon aşağıda verilen dört (4) aşamayı içermektedir (Wang 2012).



Şekil 2.11. Fotokataliz mekanizmaları

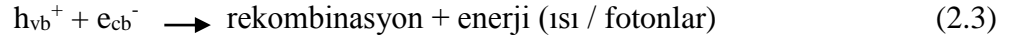
- **Işınlama**

Işınlama aşmasında, ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi için ışığın gerekli olduğu aşamadır. Bu işlem sonrasında elektron – holl (e^- / h^+) çiftleri oluşmaktadır. Bu adımın amacı, gelen fotonun bir $h\nu$ enerjisine sahip olmasını sağlamak veya yarı iletken bant boşluk enerjisini aşmasını sağlamaktır. TiO_2 için, uyarma işleminin gerçekleştirilmesi için ışığın dalga boyu, geniş band – gap aralığı nedeni ile (3.2 eV) UV bölge ile sınırlıdır.

- **e^- / h^+ çiftlerinin ayrılması ve rekombinasyonu**

Fotonla uyarılmış elektronlar e^- / h^+ çiftlerinin ayrılmasına yol açan, iletim bandına aktarılır. Ancak, fotonla uyarılmış e^- / h^+ çiftleri ısı ya da fotonlar şeklinde enerji açığa çıkararak çok kısa sürede yarı iletkenin kütlesinde ya da yüzeyinde yeniden birleştirilebilirler.

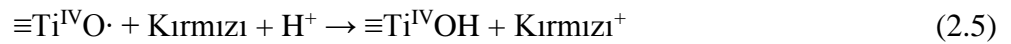
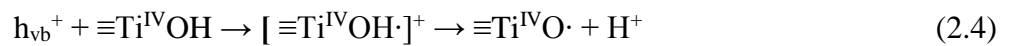




rekombinasyon olmaksızın ayrılmış e^- ve h^+ 'lar TiO_2 yüzeyine taşınır ve ikincil reaktif türler (yani ROS'lar) üretmek için foto - kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar veya TiO_2 tarafından adsorbe edilen substratları doğrudan oksitler.

- **h^+ yakalama reaksiyonları**

Değerlik bandından ayrılmış h^+ , yüzeye göç eder ve yüzey, emdirilmiş veya adsorbe edilmiş hidroksil radikali olarak tarif edilen sıkışmış delikleri ($\equiv Ti^{IV}O\cdot$) üretmek için yüzeye adsorbe edilmiş hidroksil grupları (OH_{ads}) veya su iyonlarını yakalar (Denklem 2.4). TiO_2 yüzeyinde elektron donörleri (Kırmızı) (yani indirgeyici) mevcut olduğundan, fotokatalitik oksidasyon işlemi, kırmızıdan yakalanan deliklere elektron transferi ile gerçekleşir (Denklem 2.5). Ardından $\cdot OH_{ads}$ 'lerin hacimli çözeltiye salınması, yığın hidroksil radikalinin (OH_{bulk}) oluşumuna yol açması oksidasyon sürecine katkıda bulunmaktadır (Denklem 2.6 – 2.7). Diğer taraftan, h^+ , iki OH 'nin (Denklem 2.9-2.10) birleşmesi ile, H_2O_2 üretimine dolaylı olarak dahil olabilir yada kırmızı oksidasyonuna da katılabilir.





- **e-Yakalama Reaksiyonları**

İletim bandında, O₂ havalandırılmalı sistemlerde fotonla uyarılmış e_{ib}'ı yakalamak için O₂, elektron alıcısı görevi görür ve böylece (e⁻ - h⁺) rekombinasyonu önlenir. Bu süre zarfında, O₂ – H₂O₂ üretmek için çeşitli reaksiyonlar oluşur. Bu arada üretilen H₂O₂'de azaltma veya yarma yolu ile yüksek derecede reaktif OH üretilebilir (Denklem 2.15-2.16).



Genel olarak foto kimyasal reaksiyon sırasında, foton üreten elektron / delikler ve üretilen $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OOH}$ ve H_2O_2 gibi ROS'ların, sulu ortamlar sentetik boyalar ve patojenik mikroorganizmalar dahil olmak üzere organik maddelerin oksidasyonundan sorumlu olduğu düşünülmektedir. UV ışıklı TiO₂ sistemlerinde bu tipik mekanizmadaki fotokatalitik oksidasyon modelinde oksidasyon ajanı olarak OH'nin önemi özellikle araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

2.5. Fotokatalitik Prosesi Etkileyen Faktörler

Bilindiği gibi, fotokatalitik reaksiyonlar su, organik substratlar, katalizör, ışık ve oksijen gibi birçok parametreyi içeren son derece karmaşık bir proses olmaktadır. Bu yüzden, bu parametrelerin her biri ile ilgili operasyonel parametrelerin fotokatalitik sürecin etkinliğini etkileyebileceği açıktır. Fotokatalitik reaksiyon oranları, ortamın pH'ı, substrat konsantrasyonu, ışık yoğunluğu, sıcaklık, oksijen basıncı, katalizör yüklemesi gibi birden fazla çalışma koşulundan etkilenmektedir. Bundan başka, fotokatalistin fiziksel ve kimyasal özellikleri fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir. TiO₂ kristal bileşimi, yüzey alanı, kristalit boyutları ve yüzey hidroksil gruplarının varlığı gibi özelliklerde fotokatalitik aktiviteyi etkileyen diğer önemli parametrelerdendir. Her bir operasyonel parametrenin fotokatalitik prosese nasıl etki ettiği aşağıda kısaca açıklanmıştır (Silva 2008).

2.5.1. Katalizör yüklemesi

Fotokatalitik süreçlerde, başlangıçtaki reaksiyon oranlarının katalizör kütlesi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, katalizörün belirli bir miktarının üstünde kullanıldığında, reaksiyon hızı katalizörün kütlesinden bağımsız hareket etmektedir. Katalizör miktarını belirleyen sınır, tüm parçacıkların tamamen aydınlatıldığı maksimum TiO₂ miktarına karşılık gelir. Genel manada, herhangi bir fotokatalitik uygulamada, fazla katalizörü önlemek ve verimli fotonların oluşturduğu toplam emilimi sağlamak için optimum katalizör yüklemesi yapılmalıdır (Silva 2008).

2.5.2. Yüzey alanı

Fotokataliz, iki ana etkileşiminden meydana geldiği TiO₂ katalizörünün yüzeyinde meydana gelir. Birincisi, iletim bandındaki elektronlar veya valans bandındaki delikler ile çözelti ortamındaki organik moleküller arasındaki etkileşim fotokataliz olayıdır ve bu olay oksidasyona daha sonrada bozulmaya yol açar. Diğer etkileşim ise, reaktif oksijen türleri (ROS) ve çözelti içerisindeki organik moleküllerdir. Bu yüzden, yüzey

alanı fotokataliz aktivitesinde büyük öneme sahip olmakla birlikte daha büyük yüzey alanları arzu edilmektedir (Oda 2016). Yüzeğe büyük miktarda oksijen miktarının adsorpsiyonu reaksiyon hızını azalttığı için, geniş bir yüzey alanı bazı fotodegradasyon reaksiyonlarında belirleyici bir faktör olmaktadır (Ayllon *et al.* 1999). Amorf titanya'nın fotokatalitik aktivitesinin çok önemli olmadığı ve önemli olan fotoaktiviteyi elde etmek için yüzey alanı ile kristal yapının denge halinde olmasıdır (Ohtani *et al.* 1997).

2.5.3. Substrat konsantrasyonu

Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında, belirlenen oran sabiti, ilk organik kirletici konsantrasyonunun artması ile azalır. Fotokatalitik reaksiyonun önemli aşamaları, katalizörün yüzeyinde meydana gelir ve bu yüzden, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi, reaksiyon ile doğrudan ilişkilidir. Reaksiyonların çoğunun bir Langmuir Hinshelwood kinetik hız modelini takip ettiği varsayılır, bu da yüksek konsantrasyon için tüm katalitik alanların doldurulduğu anlamına gelmektedir. Konsantrasyonda meydana gelen başka bir artışta, gerçek katalizör yüzey konsantrasyonunu etkilemez ve bundan dolayı, gözlemlenen oran sabitinin azalmasına neden olabilir. Fotokatalitik süreç sırasında ortaya çıkan ara ürün maddeleri ana bileşiklerin hız sabitini de etkiler. Başlangıçtaki kirletici maddenin yüksek bir başlangıç konsantrasyonu, toplam oranı olumsuz bir şekilde etkileyecek olan yüksek konsantrasyonda adsorbe edilmiş reaksiyon ara maddeleri anlamına gelir (Silva 2008).

2.5.4. Enerji seviyesi konumu ve arayüz doğası

Yüzey alanı dışındaki birçok parametre, enerjik seviyelerin konumu, elektronların hareketi ve elektron deliği çiftlerinin ortalama ömrü ve arayüzeyin yapısı gibi TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini etkiler. TiO₂ katalizör ara yüzünün hazırlanması TiO₂'nin fotoaktivitesini etkilemektedir. Örneğin; kusursuz bir kafes yapısı, kusurlu bir kafes yapısından daha çok elektron – holl (e / h) çifti rekombinasyonu ile sonuçlanır (Liang *et al.* 2014). Enerji seviyelerinin farklı pozisyonları, doğrudan ve dolaylı olarak bant

boşlukları oluşturmaktadır. Doğrudan bir bant aralığı, en yüksek valans bandının (enerji seviyesi), yanal momentumda hiçbir değişiklik olmaksızın doğrudan iletim bandının (yüksek enerji seviyesi) altında yer aldığı durumu tanımlar. Diğer taraftan dolaylı bant aralığı ise, iletim bandındaki enerjinin, momentumda meydana gelen bir değişiklikten dolayı oluştuğu tespit edilmiştir (Liang *et al.* 2014). TiO_2 , her iki boşluk türüne sahip bir yarı iletkenidir. 3.58 – 3.79 eV aralığında doğrudan bant ve 3.05 – 3.4 eV aralığında ise dolaylı bant aralıklarıdır. Araştırmacılar hazırladıkları TiO_2 filmlerinin çeşitli fiziksel özelliklerini test ettiler ve fotodegradasyon kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırdılar (Oda 2016).

2.5.5. Ortamın pH'ı

Yarı iletkenin yüzeyinde meydana gelen fotokatalitik reaksiyona etki eden önemli faktörlerden biride reaksiyon ortamının asitlik- bazlık değerleri etki etmektedir. pH değişimi titanyum partiküllerinin amfoterik (pH~ 6.5'de sıfır yük noktası) olması sebebi ile TiO_2 yüzeyini etkilemektedir. pH'ın reaksiyon hızı üzerindeki etkisi yüklü TiO_2 parçacıkları ve substrat arasındaki elektrostatik etkileşimler ile açıklanabilir. Fotokatalitik reaksiyonlar yüzeylerde gerçekleştiğinden pH değişimi adsorbsiyon işlemini etkilemektedir (van Dyk and Heyns 1998). TiO_2 yarı iletkenleri kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyonlar için, yarı iletken parçacıkların süspansiyonda dağılımı, foto bozunma hızının dağılımı üzerinde pH etkisi oldukça önemlidir (Silva 2008).

2.5.6. Kristal faz

TiO_2 , en önemli olarak rutil ve anataz fazlarına sahip olmaktadır. Anatazın rutil kristal fazlarına oranı, hazırlama yöntemlerine ve materyallerine bağlıdır. Anataz fazının, tavlama sıcaklığı arttıkça kristal kafes yapısının mukavemetide oldukça artmaktadır. Ayrıca çalışmalar TiO_2 'nin anataz fazının rutil fazından daha fazla fotoreaktif olduğunu ve UVA ışığını daha iyi emdiğini göstermiştir (Habibi *et al.* 2007). Bazı çalışmalar saf anataz fazının her zaman en iyi fotokatalitik performansa yol açmadığını gösterebilir,

rutil fazının varlığı açısından mezoporozite ve sonuç olarak mevcut olan katalizöre daha geniş bir gözenek boyutu dağılımı sağlar (Silva 2008). Son zamanlarda, amorf yapılı TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin önemsiz veya etkinliğinin çok az olduğu tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktiviteyi güçlendirmek için TiO_2 'nin kristal formda olması oldukça önemlidir. Bundan dolayı yüzey alanı ile kristallik arasında bir bağlantı sağlanmalıdır. Daha yüksek fotoaktiviteye yol açan TiO_2 kristal yapısı her zaman tartışma konusu olmuştur. Bu konu üzerine çalışan araştırmacılar, TiO_2 'nin anataz fazının fotokatalitik aktivite için uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Tabi bunun yanısıra anataz ve rutil birleşiminden oluşan kombinasyonunun bazı kirletici maddelerin giderilmesinde elverişli olduğu ispat edilmiştir (Ayllon *et al.* 1999).

2.5.7. Sıcaklık

Fotokatalitik bozunmanın genel süreci sıcaklığa karşı çok hassas değildir. Sıcaklığa bağlı bozunma hızı bağımlılığı, herhangi bir reaksiyona kıyasla düşük aktivasyon enerjisi ile yansır. Bu yüzden sıcaklığın etkisi oldukça zayıf olmaktadır. Bunun nedeni ise, düşük termal enerjiden dolayıdır ve geniş bir band - gap aralığına sahip olan (3.2 eV) TiO_2 fotokatalizörü aktivasyona neredeyse hiç katkıda bulunmaz (Chen and Ray 1999). Fotonik aktivasyon sebebi ile fotokatalitik sistemler ısıya ihtiyaç duymazlar ve oda sıcaklığında bile çalışabilirler. Isıtma işlemine ihtiyaç duyulmaması ile birlikte, özellikle su arıtma işlemi için sulu ortamlarda gerçekleştirilen işlemler için çok cazip olmaktadır. Bunun sebebi ise, ısıtma suyunun yüksek ısı kapasitesine sahip olması ve bununla birlikte enerji harcamasına ihtiyaç duymasındır (Silva 2008).

2.5.8. Oksijen basıncı

Oksijen basıncı, gaz fazı reaksiyonlarda kolayca tespit edilebilir. Örnek verilecek olursa, aldehitlere veya ketonlara uygulanan çok hafif fotokatalitik oksidasyon sırasında verilen gazın toplam yüzey kaplamasını gösteren oksijenin kinetik sınırının sıfır olduğu bulunmuştur. Foto - iletkenlik ölçümleri sırasında oksijenin O_2 - olarak foto adsorbe olduğu görülmüştür. Sıvı faz reaksiyonlarında, reaksiyonun birden fazla faza sahip

olması sebebi ile oksijenin kısmi basıncının etkisini incelemek oldukça zordur. Genel anlamda, oksijenin titanyumun üzerinde çözüldüğü sıvı fazdan adsorbe edildiği varsayılmaktadır (Herrmann 2005).

Çözünmüş oksijen kuvvetli elektrofilik özelliği sahiptir ve bundan dolayı içeriğinin artması sebebi ile istenmeyen elektron – holl çiftlerinin rekombinasyonunu azaltır. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlar reaksiyon oranının düşmesine neden olur, bu da TiO_2 yüzeyinin aktif sitelerde kirleticinin adsorbsiyonunu engelleyerek yüksek oranda hidroksile olmasına neden olur (Silva 2008).

2.6. TiO_2 nanopartiküllerinin modifikasyonu

TiO_2 'nin görünür ışık altındaki aktivitesini artırmak için, TiO_2 'nin görünür ışık altındaki hassasiyetini artıran çalışmalar kapsamlı bir şekilde genişletilmiştir. Görünür ışık duyarlılığı katkısının eklenmesi, metal veya metal olmayan elemanlar tarafından gerçekleştirilen rutil veya anataz bant boşluğunu azaltmak için yaygın bir stratejidir. Diğer 3-d geçiş metallerinin atomlarının eklenmesi, titanya bant boşluğundaki düşük metalik d orbital seviyeleri ile C_B 'yi düşürür. Metal olmayan maddelerle (Karbon ve türevleri) doping yapıldığında ise, oksijen atomunun bağlanmayan p_π durumu, V_B 'yi artırarak, katkısız anyonun halleriyle karışır (Gonçalves *et al.* 2018).

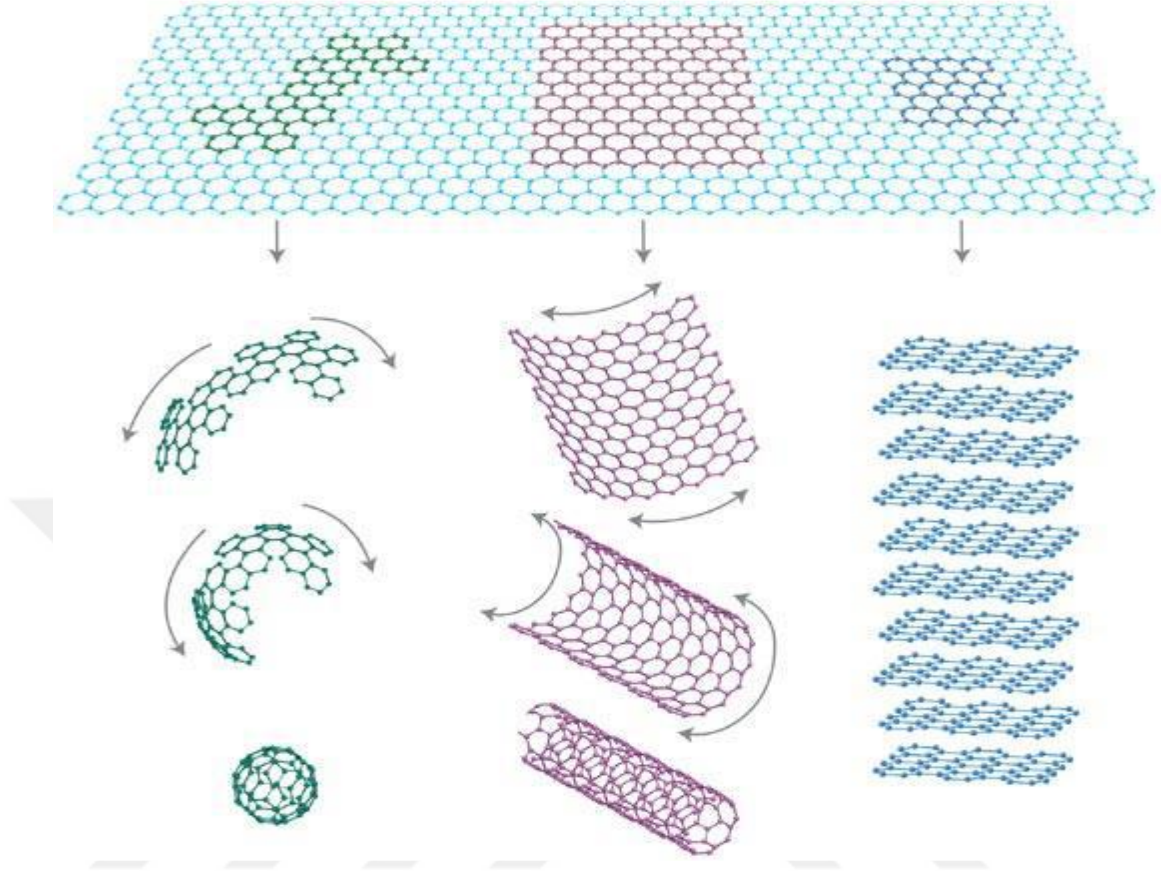
Doğal fotosentez prensiplerinden esinlenerek, etkin görünebilir ışık fotoredoks reaksiyonlarını katalize eden yarı iletken malzemelerin araştırılması temel ve uygulamalı fotokimyanın temel bir konusudur. Karbon ve azot gibi ana grup elemanları tarafından iyi bilinen titanya'nın kütle veya yüzey modifikasyonu umut verici bir yaklaşım olarak görünmektedir. TiO_2 , valans bandı kenarına yerleştirilmiş elektronlar üretir ve yaklaşık 400 nm'de absorbsiyona başlayan titanyanın, güçlü ve dar bandın düşük enerji seviyelerinde (400-600 nm) geniş ve zayıf bir emilim göstermesine neden olur. Buna göre görünür ışıktaki ışık absorbsiyonu ve fotokatalitik aktivite UV bölgeden daha düşüktür (Kisch *et al.* 2007).

Son yıllarda, doping, kompozisyon ve yüzey modifikasyonu gibi çeşitli yöntemlere rağmen, TiO₂'nin görünür ışınım altında fotokatalitik aktivitesini geliştirmeye çalışılmıştır. Bu bileşikler, güçlü yüzey plazmon rezonansına sahip Ag metalden ve yarı iletkenler AgX'den (X = Cl, I, Br) oluşan plazmonik fotokatalizörler görünür ışık ışınları altında mükemmel fotokatalitik aktiviteleri nedeniyle daha fazla dikkat çekiyorlar. Güneş ışığı altında veya normal gün ışığı flüoresan lamba altında daha yüksek fotokatalitik aktivitelere sahip olmaktadır (Rong *et al.* 2015).

Metal veya iyon ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında e⁻_{VB} ile h⁺_{VB} yeniden birleşmesini azaltan, ara yüz yük transferi elektron tutulma hızının artırılmasını sağlar. Diğer bir deyişle bu, yarı iletkenin kristal örgüsü içerisindeki kusurlu bölümlerin azaltılmasına yardımcı olan bir yöntemdir. Taneciklerin iç kısımlarıyla birleştiği zaman, ilave edilen metalin d-elektron konfigürasyonu ve TiO₂'nin bant enerji boşluğu seviyesi fotokatalizde oldukça önemli rol oynar. Fotokatalizde kullanılan geleneksel metal yarıiletkenler kuantum noktaları ile karşılaştırıldığında, Cd⁺² ve W⁺³, N ikincil kirliliğe neden olmazlar, fakat karbon katkılı yarı iletkenlerin metal katkılı yarıiletkenlere göre kuantum noktalarında mükemmel özellikler sergiledikleri gözlemlenmiştir (Tian *et al.* 2017).

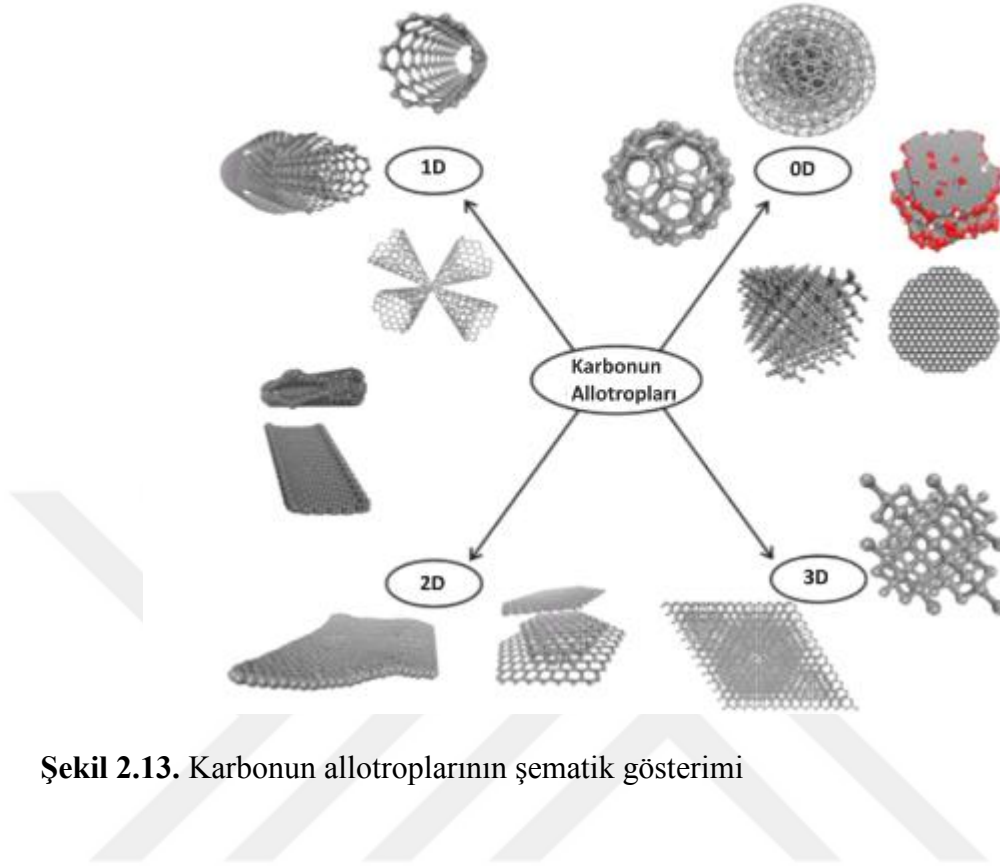
TiO₂ nanopartiküllerinin modifikasyonu için hem karbon bazlı olmayan malzemeler (örneğin, metaller ve metal olmayanlar) ve karbon bazlı malzemeler (örneğin karbon nanotüp (CNT) ve grafen) yaygın olarak kullanılmaktadır. Fe, Cr, V, Ni, Mn, Co, Cu, Ag, Zn ve Nb gibi geçiş metalleri TiO₂ fotokatalizör için bir katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Doping geçiş metalleri TiO₂'nin bant boşluk enerjisini düşürür. Bu bant aralığı daraltma TiO₂ katalizörünün absorpsiyon bandını UV bölgesinden görünür ışık bölgesine kaydırır. Ayrıca, en uygun metal konsantrasyonları ile TiO₂'nin dop edilmesi, fotojenere olmuş elektronları yakalayabilir ve yük taşıyıcı rekombinasyonu azaltabilir (INITHA 2015). Benzer şekilde, nitrojen gibi metal olmayan elementlerin dopinglenmesi, TiO₂'nin bant aralığını daraltarak, görünür ışık emilimini kolaylaştıran bir elektronik yapı kazanmasına yardımcı olur (Zhou *et al.* 2007). Ancak, yapı içerisine katılan karbon esaslı olmayan malzemeler kullanılarak yapılan modifikasyon, TiO₂

fotokatalistlerinin adsorpsiyon kapasitesini artırmaz. Son zamanlarda karbon nanotüp (CNT), fulleren (C_{60} , C_{70}) ve grafen gibi karbon katkıları TiO_2 fotokatalizörünün yapısına dop edilmek suretiyle fotokatalizörün absorpsiyon emilimini artırmaktadır (INITHA 2015). Bu nedenlerden dolayı son yılların en dikkat çekici destek malzemesi karbon esaslı malzemelerdir. Periyodik tabloda altıncı sırada yer alan karbon elementi oldukça önemlidir. Yaklaşık olarak 180 ppm ile karbon elementi, baryum veya sülfürden sonra karasal eleman frekansında yer alan on yedinci elementtir. Karbon, tüm organik madde ve yeryüzünde ki yaşam varlığı için oldukça önemli bir yapıdır (Jarrais 2017). Karbon esaslı malzemeler, bol miktarda bulunmaları ve allotroplarının üstün özelliklere sahip olması nedeni ile büyük önem görmüşlerdir. Karbon atomlarının dizilişlerine bağlı olarak, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip farklı allotroplar oluşturabilirler. Karbon atomlarının, farklı hibritleşme durumlarında (sp , sp^2 , sp^3) veya metal olmayan diğer elementlerle karbon atomunun yapmış olduğu güçlü kovalent bağlar, küçük moleküllerden uzun zincirlere uzanan dayanıklı yapılar elde edilmektedir. Bu özelliği ile organik kimya ve biyokimyada birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. İki yüz yıl önce karbonun çeşitli amorf karbon, grafit ve elmas gibi karbonun çeşitlerinin mevcut olduğu görülmüştür. Elmas ve grafitin her ikisinde sadece karbon atomlarından oluşmasına özellikleri oldukça farklıdır. Elmas şeffaf bir elektrik yalıtıcısı olarak bilinen bir malzemedir. Bunun aksine, grafit dikkate değer elektrik iletkenliği olan siyah renkte yumuşak bir malzemedir. Bu farklı özellikler, her bir karbon atomunun bağlanma biçiminden kaynaklanmaktadır. Elmas, eşsiz büyük kristaller oluşturan tetrahedral sp^3 karbon atomlarından oluşmaktadır. Grafit ise, Van der Waals etkileşimleri ile bir arada tutulan tek tabaka karbon materyalidir. Karbon yapılarından bir diğeri ise fulleren olarak bilinen ve ilk olarak 1985'te keşfedilen C_{60} molekülüdür. C_{20} , C_{70} ve daha büyük türler fullerenlerden daha sonra keşfedilmiştir. Ancak C_{60} ile yapılan çalışmalar oldukça yaygın olmaktadır. Her bir C_{60} molekülü, bir küresel kafes yapısı oluşturmak için altıgen ve beşgen şeklinde 60 tane sp^2 karbon atomundan oluşmaktadır.



Şekil 2.12. 2D boyutlu grafen, diğer bazı karbon materyallerin temelidir 0D boyutlu fullere sarılabilir, 1D boyutlu nanotüp içine yuvarlanabilir veya 3D boyut grafit içine istiflenebilir.

Karbon malzemelerin geliştirilmesinde ki önemli diğer adım, altı yıl sonra Sumio Iijima'nın karbon nanotüpleri (CNT) keşfetmesi ile olmuştur. Boyutları ve şekilleri nedeni ile, karbon nanotüpler ve fullerenler tamamen birbirinden farklıdır. Sonuç itibari ile her bir karbon materyalinin özellikleri birbirinden farklıdır. Bunların yanısıra karbon destek malzemeleri, polimerler kompozit materyalleri destekleyici ve katalitik nano partiküllerin çökmesini sağlamak için substrat maddesi olarak kullanılmıştır (Georgakilas *et al.* 2015).



Şekil 2.13. Karbonun allotroplarının şematik gösterimi

2.7. Karbonun Allotropları ve Özellikleri

2.7.1. Karbon nanotüp (CNT)

Bir karbon nanotüpün yapısı (CNT), bir grafit tabakası ile kesintisiz olarak bir silindire sarmak sureti ile oluşturulmuştur (Jarrais 2017). Grafit içeren kristal bir borusal bir nanomalzeme olan karbon nanotüpler, geleneksel karbon fiberlere kıyasla neredeyse mükemmel mekanik performansa sahip olmaktadır. Karbon nanotüpler bu zamana kadar oldukça üstün performansa sahip fiber malzeme olma özelliği göstermektedirler. Karbon nanotüpler, karbon atomlarının tabakalarına göre tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nanotüpler olmak üzere sınıflandırılabilir. Maliyeti oldukça yüksek olan tek duvarlı karbon nanotüpler genel anlamda emisyon paneli ekranı ve sensör alanlarında yaygın olarak kullanılmıştır. Çok düşük maliyetli, ölçek üretimine ve birden fazla uygulamalarda kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpler genel anlamda kompozit malzemelerin güçlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer,

metal ve seramik matriks gibi temel malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Wu and Dai 2017). Karbon nano tüpler (CNT), hem temel bir bakış açısından hem de gelecekteki uygulamalar için büyük ilgi görmektedir. Karbon nano tüplerin en dikkat çekici özellikleri, mekanik, optik ve kimyasal özellikleri olmaktadır. CNT'ler mükemmel derecede yüksek yüzey alanına, iyi elektriksel iletkenliğe sahip olmakla birlikte bundan daha önemlisi sahip olduğu lineer geometrisi sayesinde yüzeylerini elektrolitlere yüksek oranda erişilebilir kılmaktadır. Bir CNT çelikten 100 kat daha güçlü ve çeliğin ağırlığının 1/6'sı kadardır. CNT'lerin ağırlık mukavemeti alüminyumdan 500 kat daha fazladır. Maksimum gerilmesi herhangi bir malzemedan %10 daha fazla olmaktadır. termal iletkenlik, radyal yönde küçük değerler ile eksenel yönde 3.000 W/mK'dir.

Bakır için 106 A / cm² olan yüksek akım yük taşıma kapasitesi, CNT'ler için 109 A / cm²'dir. CNT'ler mükemmel alan yayıcı ve yüksek görüntüleme gibi özelliklere sahip olmaktadır. Karbon nanotüp bazlı nanoakışkanlar, üstün elektriksel özellikler ve ısı iletkenliği gibi özellikler göstermektedir. Karbon nanotüpler (CNT'ler), grafit silindiri veya birçok eş merkezli silindirik yapılardan oluşan fullerenlere bağlı olmaktadır (Prabhu and Vinayagam 2011).

2.7.2. Fullerenler

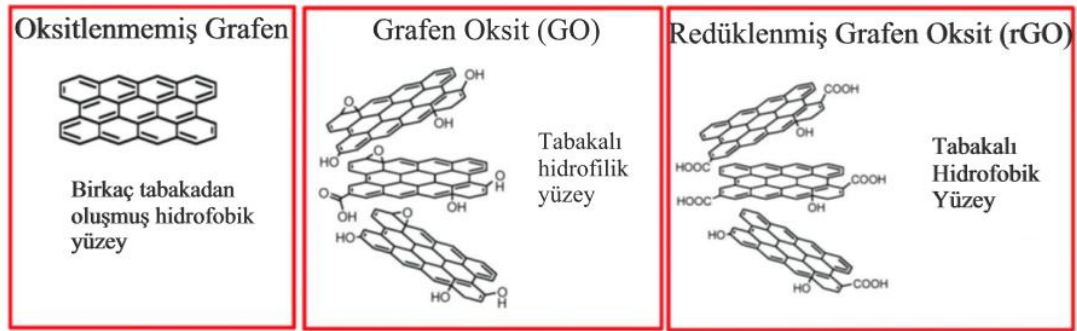
Fullerenler, elektronik, manyetik ve kimyasal özellikleri ile oldukça dikkat çekici olmaktadır. C₆₀ gibi geniş bir yelpazede incelenen fullerenlerin ince filmlerinin elektrokimyasal yapısı, çözünmüş türlerinden oldukça farklı olmaktadır. Destekleyici elektrolit olarak kuaterner amonyum tuzları içeren benzen, CH₂Cl₂, THF ve diklorobenzen gibi polar olmayan çözücüler içinde çözünmüş C₆₀ ve C₇₀'in voltametik davranışı ile ilgili çalışmalar ortaya konulmuştur (Jehoulet *et al.* 1992). Moleküller, metaller ve süperiletkenlerin tasarımı için basit fikirlerle birleştirildiğinde yüksek elektron yakınlığı ve yayılan π -orbitallerin varlığı, Kratschmer, Kuzu tarafından C₆₀ ve C₇₀'in sentezinden hemen sonra alkali metal katkılı fullerenlerde iletkenlik ve süper iletkenliği sürdürmemize neden oldu. Fullerenlerin küresel geometrisi en çok tutuklama

özelliği ve doğrudan tekil elektronik yapılarını belirlemektedir (Haddon 1992). Fullerenlerin intrinsik elektron eksikliği eğilimi, çok çeşitli ilave reaksiyonlar ile fullerenlerle çalışan elektron bakımından zengin olan reaktiflerle reaksiyona girmelerini sağlar. Ekleme reaksiyonlarında yer alan kovalant kimya, fullerenlerin kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine izin vererek, diğer özellik sınıflarını oluşturarak fullerenlere eşsiz özellikler sağlamaktadır (Nie 1998). Fullerenler, C₆₀'ın alifatik amin reaksiyonları ile fullerenlerin kimyasal reaktivitesini incelemek için birleştirilmiştir (Aghabali 2016).

2.7.3. Grafen

Grafen, malzeme bilimi ve fizik alanlarında oldukça hızlı yükselen bir destek malzemesidir. Bu iki boyutlu malzeme, son derece yüksek kristal ve elektronik kalite sergiler. Grafen iki boyutlu (2D) bir petek örgüsü içerisine sıkıca yerleştirilmiş düz bir karbon atomu katmanına verilen isimdir. Teorik olarak, grafen altmış yıldır incelenmekte ve çeşitli karbon esaslı malzemelerin özelliklerini tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kırk yıl sonra, grafenin (2+1) boyutlu kuantum elektrodinamiğinin mükemmel bir yoğunlaştırılmış madde analogu sağladığını ve grafenin gelişmekte olan bir teorik modele dönüştüğünü fark etmekteyiz (Aghabali, 2016). Grafen, altıgen bir kafes içerisine paketlenmiş bal peteği şeklinde bir karbon atomunun tek tabakasıdır. On yıl önce keşfedilmesine rağmen, yarı iletkenler, elektronik, güneş pilleri, kataliz gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Üstün elektriksel ve mekanik özellikler göstermesi ile birçok alanda ümit vaat eden bir destek malzemesi olmaktadır. Daha önceleri grafen, termodinamik açıdan kararsız olamayacağı düşünölen ilk iki boyutlu katı kristal malzemedir. Tabiatta canlı hayatının temel yapı taşıını oluşturan karbon farklı boyutlarda allotroplara sahip olmaktadır. Grafen, tabakaları arasında ki zayıf Van Der Waals etkileşimi ile birleştirilmiş grafit 3D istiflenmesi için temel bloktur. Bundan dolayı, grafit mekanik olarak tek tabakalara ayrılabilir. Daha sonra tek katmanlı grafen optik mikroskop ile gözlemlenebilir (Han 2015). Grafen yapısı itibari ile, sadece tam sp² hibritleşmesi yapan, kusurları olmayan tek bir atom tabakası iğereren karbon materyalidir. Bunun yanısıra, grafen, grafit oksit (GO) ve

redüklenmiş grafen oksit (rGO) gibi yüksek bir kusur yoğunluğuna sahip olan Van Der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan birkaç katmanlı malzemeye işaret etmektedir. Grafen, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi diğer karbon bazlı materyaller üzerinde tercihli olarak kullanılan, katalitik nanopartiküllerin eşliğinde karbon içeren gazlardan oluşan CNT'lerin aksine, oluşum yöntemine göre grafen tercih edilmektedir ve grafen türevleri metalik kirlilikten arınmış olmaktadır. Sadece 50 ppm'lik atık metal katkılar biyolojik numuneler içerisinde önemli derecede zarara neden olduğundan, insan ve memeli hücrelerinin etkili proliferasyonu ile sınırlıdır. Grafen esaslı materyallerin düşük miktarları bakterisit özelliklerinin araştırılmasının yanısıra, bakteriyel bağlanmayı engellemek için kullanılmaktadır (Szunerits and Boukherroub 2016).



Şekil 2.14. Grafen ailesi

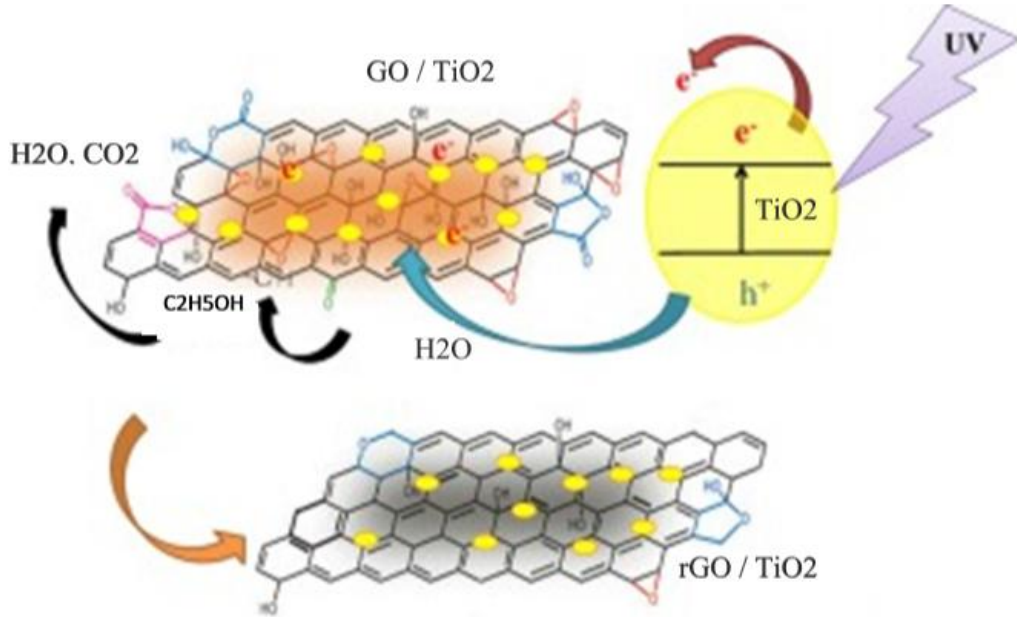
Grafen oksitin (GO) kimyasal olarak indirgenmesi ile büyük ölçüde grafen elde edilmektedir. İki boyutlu olarak indirgenmiş GO'nun (rGO) kenar ve bazal düzlemleri içerisinde var olan fonksiyonel grupların içerdiği az miktardaki oksijen miktarının varlığı büyük önem taşımaktadır. TiO_2 nanopartiküllerinin rGO ile hibritleşmesi, fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. Bunun nedeni ise, rGO'nun elektron – holl çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyerek, yük transfer oranını azaltıp, yüzeydeki organik boyaların ve kirliliklerin giderilmesini sağlamaktadır. Ancak, zayıf olan Van der Waals kuvvetleri nedeni ile indirgemenin ardından rGO'nun nanotabakaları bozuluyor ve tek tabakaların daha da zayıflamasına neden oluyor. rGO'nun nanotabakalarının zayıflamasıda tabakaların aglomera olmasına neden olacaktır, aglomerasyon olayıda grafenin elektriksel iletkenliğinde azalma meydana gelmesine

neden olacaktır. Tüm bunların sonucunda rGO'nun kullanıldığı proseslerde morfolojisinin kontrol altında tutulması oldukça önemlidir (Sohail *et al.* 2017).

2.8. Grafen / TiO₂ Nanokompozit Yapıları

Yarı iletken fotokataliz maddeler, farklı katalitik reaksiyonlarda büyük bir öneme sahiptir. Grafen-TiO₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik performansını değerlendirmek için kullanılan hedef kirleticilerin çoğu, Metilen Blue (MB), metil orange (MO) ve Rhodamine B (RB) gibi boyalardır. Organik boyaların yanısıra herbisitler, pestisitler, deterjanlar, toksik boyalar ve hatta patojenler gibi birçok sağlığa zararlı maddelerin bozulmasında da kullanılırlar (Sohail *et al.* 2017).

Bu amaç için farklı fotokatalizörler kullanılmıştır. Zhan ve ark. Tarafından Rhodamine 6G'nin fotokatalitik bozunumu için çiçek benzeri ZnO yapısı başarıyla sentezlenmiştir. Hazırlanan çiçek benzeri yapılar, metilen mavisinin etkili görünür ışıkla meydana gelen fotokatalitik bozunması ortaya koymak için incelenmiştir (Zhan *et al.* 2013).



Şekil 2.15. rGO – TiO₂ yapısının şematik gösterimi

ZnO yarıiletkeninin yanısıra, titanyum dioksit (TiO_2) bazlı fotoaktif materyaller, boya duyarlı güneş hücreleri, geri dönüştürülebilir ince filmler, gaz sensörleri için potansiyel adaylar olarak kabul edilmektedir. Fujishima ve Honda, 1972'de TiO_2 elektrotlarını su moleküllerini bölmek için bir fotokatalist olarak ilk kez kullanan araştırmacılardandır. Bu keşiften sonra TiO_2 'nin fotokatalitik özelliklerini incelemek için çok fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Fotokatalitik performanslarının, partikül büyüklüğünün azalmasıyla arttığını ve bunun da fotoelektronun TiO_2 yüzeyine nüfuz etmesini sağlamak için taşıyıcı rekombinasyon oranını düşürdüğü gözlemlenmiştir. TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyinde oluşturulan delikler, mevcut organik boyaları ve diğer kirleticileri oksitlemek için güçlü oksitleyici maddeler olarak görev yaparlar. Ancak, TiO_2 nanopartikülleri 3,2 eV'lik geniş bant aralık enerjisine sahiptir, bu da sadece ultra violet (UV) spektrumunu absorbe ederek fotokatalitik aktivitelerini güçlü bir şekilde engelleyebilir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için TiO_2 nanopartiküllerinin diğer metaller ve ametaller ile katılması ve TiO_2 'nin kompozitlerinin sentezi de dahil olmak üzere farklı stratejilerde kullanılması gerekmektedir (Sohail *et al.* 2017). Yong Li *et al.* suda çözünebilir karbon nanopartiküllerinin ince bir arayüzey tabakasına sahip konjuge polimer ve $\text{TiO}_2 @ \text{ZnO}$ nanorodlarından oluşan en verimli foto-akım hibrit güneş pilini ürettiler (Li *et al.* 2013). Benzer şekilde, karbon kuantum noktaları TiO_2 nanotüpleri için görünür ışık altında ucuz ve temiz hidrojen üretimi için başarıyla kullanılmıştır. Burada karbon nanopartiküller ve karbon kuantum noktaları da fotoredüklenmiş yük aktarımı için bir rol oynar. Grafen yapısı, benzersiz elektrik iletkenliği nedeniyle de kullanılabilir (Sohail *et al.* 2017). TiO_2 esaslı filmlerde yük taşınmasını iyileştirmek için, kristal yapıdaki nanopartiküller arasında ideal bir bağlantıya sahip olan, metal elementlerin TiO_2 nanomateryalleri ile birleştirilmesiyle veya eşleşmiş bant boşlukları olan kompozit metal oksitlerin kullanılmasıyla, mesoporöz TiO_2 filminin oluşturulmasıyla çeşitli stratejiler araştırılmıştır. Alternatif olarak, TiO_2 filmlerine iletken karbon materyallerinin eklenmesi, film içindeki elektron taşınmasının desteklenmesi ise bir başka stratejidir.

Karbon ailesinin yeni bir allotropu olarak da düşünülen grafen oksit (rGO) olarak adlandırılan grafen, aşağıdaki gibi birçok benzersiz özelliğe sahiptir;

- sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının düzlemsel formu, destekli nanopartiküller ile iyi temas sağlayan mükemmel bir destek matrisi oluşturması
- Substrat absorpsiyonu için daha aktif bölgeler sağlayan geniş yüzey alanı (2600 m^2/g)
- Grafen / TiO_2 kompozitlerinde elektron - holl çiftlerinin rekombinasyonunu etkin bir şekilde engellemek için, p 'konjugasyon yapısı ile donatılmış mükemmel elektronik iletkenlik.

Son zamanlarda, birkaç rapor, organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması için TiO_2 kompozitinde grafenin pozitif rolünü ortaya koymuştur (Wang *et al.* 2012).

Eşitlikte TiO_2 'nin elektron – holl çiftleri gösterilmektedir.



Bu üretilen elektronlar, GO tabakalarına aktarılma ve çözünmüş oksijeni absorbe etme eğilimindedirler, böylelikle eşitlikte gösterildiği gibi mükemmel yük taşıyıcısının ayrılmasını kolaylaştırırlar.



(h^+) boşlukları, ya Denklem 2.20'da gösterildiği gibi organik bileşiklere doğrudan oksitleyebilir ya da Denklem 2.21 ve 2.22'de gösterildiği gibi hidroksil radikalleri oluşturmak için adsorblanmış su molekülleri ile reaksiyona girebilir.





UV ışınması altında Grafen - TiO₂ nanokompozitlerin bozunma mekanizması eşitliklerde gösterilen denklemlerde ifade edildiği gibi gerçekleşmektedir. Son yıllarda depo malzemesi olarak kullanılan polimerik malzemeler grafen – TiO₂ nanokompozitlerin sentezlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bunun nedeni ise, matriks olarak kullanılan polimerik malzemelerin sahip oldukları bir takım dezavantajların destek malzemesi kullanılarak iyileştirilmesinin amaçlanmasıdır.

2.9. Polimer Malzemeler ve Özellikleri

Kompozit malzemelere gösterilen ilgi, son yüzyılın ortalarından bu yana hızla büyümüş ve daha iyi özelliklere sahip yeni kompozit türlerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu çalışmalar, kompozitlerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyen uygun dolgu maddelerinin seçilmesine odaklanmıştır. Modern malzeme biliminin bir amacı da, üstün mekanik mukavemet ve daha iyi termal ve elektriksel özellikleri ile kompozitleri geliştirmek ve aynı zamanda ağırlığı azaltmak bunun yanı sıra dış etkenlere karşı yüksek direnç sağlamaktır. Genel olarak, polimer kompozitleri iki veya daha fazla bileşenden ve iki veya daha fazla fazdan oluşmaktadırlar. Polimerlere en önemli katkı maddeleri ise dolgu maddeleridir; Dolgu malzemeleri, belirli bir hacme "doldurmak" için polimerik malzeme ile birleştirilir. Bu dolgu maddeleri, istenen özelliklere sahip kompozitler elde edilmesine yardımcı olur. Ayrıca, dolgu kullanımı nihai kompozitin fiyatını da düşürmektedir. Matris içinde çözünmeyen sert dolgu malzemeleri, polimer yapı içerisinde dağılır ve ayrı bir ikinci faz oluşturur. Dolgu maddesi olarak kullanılacak inorganik veya organik materyaller kimyasal yapıya veya şekil, boyut ve en boy oranı gibi geometrik özelliklere göre sınıflandırılırlar. Dolgular, kısa liflerin, pulların, trombositlerin, kürelerin veya diğer düzensiz parçacıkların geometrik bir biçimini alabilir.

Polimer nanokompozitler, polimer matrisleri ve bu polimer matris içerisinde dağılmış durumda olan nanopartiküller içerir. Polimer matrisler, nanokompozitlerin temeli olarak

görev yapan ve temel yapıları ve fiziksel özellikleri sağlayan sürekli fazlardır. Nanoparçacıklar, polimerlerin bir veya daha fazla özelliğini geliştirmek ve malzemelerin performansını arttırmak için ilave edilen dağıtılmış fazlardır. Nanopartiküller farklı boyutlarda ve şekillerde olabilirler. Ancak boyutlardan en az biri 100 nm'den küçük olmalıdır. Nanopartiküller küçük boyutları nedeniyle, geniş alan-hacim oranına sahiptirler, bu da yüzey atomlarının özelliklerinde önemli bir rol oynadığı anlamına gelir. Uygun işleme yöntemleri ve koşulları ile polimer matrislerine eklendiğinde, bu yüzey atomları, polimer molekülleri ile etkili bir şekilde etkileşime girebilir ve materyallerde güçlü bir bağ oluşturabilir. Sonuç olarak, nanokompozitler genellikle mekanik, elektriksel ve termal özellikler dahil olmak üzere temiz polimerler ile karşılaştırıldığında üstün özellikler sergiler. Bu avantajlar literatürde iyi belgelenmiş ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır (Yuan 2014).



Şekil 2.16. Polimer nanokompozitlerin oluşumu

Bir araştırmacı, termoplastik ve termoset polimer matrislerinde 70'den fazla tipte partikül veya pul ve bundan başka, 15'ten fazla tipte elyafın kullanıldığı veya dolgu maddesi olarak kabul edildiğini bildirmiştir. Tipik bir dolgu maddesi mikrometrik boyutlara, çeşitli geometrik varyantlara (toz veya lifler) ve farklı uzamsal oryantasyonlara sahiptir ve bu dolgu maddesinin sürekli bir matris içinde dispersiyonu, bir mikro-kompozitin oluşturulması ile sonuçlanmaktadır. Genellikle, bu tip bir dolgu maddesinin varlığı, polimer matrisinin ısıl stabilitesini, sertliğini ve mekanik mukavemetini artırmaktadır. Bununla birlikte, önemli dezavantajlar ve sınırlamalar, mikrometrik dolgu maddelerinin kullanımı ile ilişkilidir; Bu sınırlamalar, darbe direncine ve kırılma tokluğuna karşı dayanıklılıktaki azalmaları içermektedir. Mikro boyuttaki dolgu maddelerinin nano boyutlu boyutlarda lifler, trombositler veya küresel

parçacıklarla değiştirilmesiyle bu sorunun üstesinden gelinebileceği ortaya çıkarılmıştır. En az bir boyutun 1 ile 100 nm arasında olduğu dolgu maddelerini içeren malzemeler nanokompozitler olarak bilinir. "Nanokompozit" terimi ilk olarak Komarneni ve ark. tarafından maksimum heterojen materyaller oluşturmak için sol-jel işleminin yapıldığı sırada ortaya çıkarılmıştır. Bu yeni malzeme sınıfı için, kompozitin takviye derecesi, esas olarak matris ve dolgu maddelerinin mekanik özelliklerine , preparasyon için seçilen malzemelerin özelliklerine bağlıdır (Szeluga *et al.* 2015). Polimer nano kompozit malzemelerin geleneksel polimer materyallere kıyasla daha fazla elektriksel, mekanik ve termal özellikler sergilediği bulunmuştur (Feng *et al.* 2013).

Membran teknolojisinde en iyi seçim olarak kullanılan polimerler, ancak çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerden dolayı, sadece birkaç seçilmiş polimer kullanılabilir (Sabir *et al.* 2015).

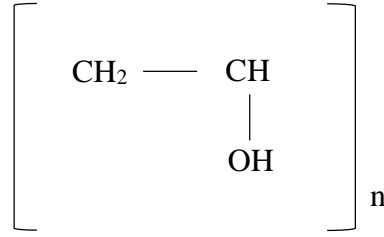
Konjuge polimerler, sıra dışı özellikleri nedeniyle ilginç olan bir malzeme sınıfıdır. Polimerik malzemelerin çoğunda olduğu gibi, konjuge polimerler hafif, esnek, kolayca işlenebilir ve ucuzdur. Geleneksel plastiklerden farklı olarak, konjuge polimerler, bir yarı iletken veya bir metal gibi davranarak elektrik üretimi yapabilirler. Bu gibi özellikler, konjuge polimerlerin çalışmasını heyecan verici bir alan haline getirmektedir. Bunun nedeni ise dünya çapındaki fizikçiler ve kimyagerler bu sıra dışı özellikleri keşfederler ve bu malzemeleri ışık yayan diyotlar ve transistörler gibi elektronik cihazların üretiminde kullanırlar. Konjuge polimerler, hücreli telefonlarda arkadan aydınlatmalı görüntüler, antistatik kaplamalar ve çeliğin korozyon koruması için ticari olarak birçok alanda kullanılmıştır (Smallfield 2002).

Polivinilalkol (PVA), polietilenglikol (PEG), polimetilmetakrilat (PMMA), polivinilklorür (PVC), polipropilen (PP), poliamid (PA), Poliviniliden florür (PVDF), polivinilpirolidon (PVP), polimetilsiloksan (PDMS) var olan polimer türlerindedir. Yaygın olarak kullanılan iki polimer türünün özelliklerinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

2.9.1. Polivinilalkol (PVA)

Son zamanlarda, antimikrobiyal ajanlar tarafından antimikrobiyal ajanların, hedeflenen mikroorganizmaların aktivitelerini kısıtlamaları için polimerik filmlerle birleştirmesi bilim dünyasında oldukça büyük ilgi görmektedir. Bu yaklaşım, gıda kalitesi ve güvenliğini koruması bakımından daha uzun bir raf ömrüne yol açar. Bu çalışmada önerilen görünür ışık aktif antimikrobiyal ajanın tüm bileşenleri kanıtlanmış biyo ile ilgili uygulamalara sahip biyoyumlu malzemelerdir. Polivinil alkol (PVA), biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen bir malzeme olarak yüksek teknolojik potansiyele sahip olup, suyla işlenebilen bir polimerdir ve ayrıca ambalajlama uygulamaları için de üzerinde çalışılmaktadır (Dhanasekar *et al.* 2018).

Polivinilalkol (PVA), mükemmel film oluşturma yeteneğine sahip olup, emülsifiye edici ve yapıştırıcı özelliklerine sahip ticari bir suda çözünür polimerdir. Üstün mekanik, termal direnç (erime noktası > 200°C), biyolojik olarak bozunabilir olması gibi özellikleri ayrıca esnekliği nedeniyle PVA, üretim elyafları, kaplamalar, gıda ambalajları ve tıbbi cihazlarda yaygın olarak uygulanmaktadır. Ayrıca, toksik olmayan, kokusuz ve biyo-uyumlu özellikleri, doku mühendisliği, ilaç iletimi, eklem kıkırdağı ve biyosensörler gibi biyoteknolojik uygulamalarda PVA polimeri film tutucular haline getirilmektedir. Bu nedenle son yıllarda bilim dünyasının büyük ilgilerini çekmiştir. Çalışmalar, PVA polimerinin hidrojel yapısının istenen biyoyumluluk ve biyotribolojik özellikleri nedeniyle mükemmel bir artiküler kıkırdak onarım biyomateryal olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, saf PVA, düşük elastik modülü, zayıf aşınma direnci ve şiddetli sürünme problemi gibi bazı dezavantajlar sahiptir. Sahip olduğu bu dezavantajda saf PVA'nın erkenden yorulmasına ve endüstriyel kullanım ömründe kısılmaya yol açmaktadır. Yukarıda bahsedilen dezavantajların ortadan kaldırmak için araştırmacılar, kil, karbon nanotüp, grafen, nano-TiO₂ gibi çeşitli inorganik nano-dolgu maddeleri kullanarak geliştirilmiş özelliklere sahip PVA nanokompozitleri geliştirdiler. Bu katkı maddelerinin bazıları PVA'nın mekanik ve elektriksel özellikleri üzerinde belirgin iyileşmeler göstermiştir (Zhu *et al.* 2015).

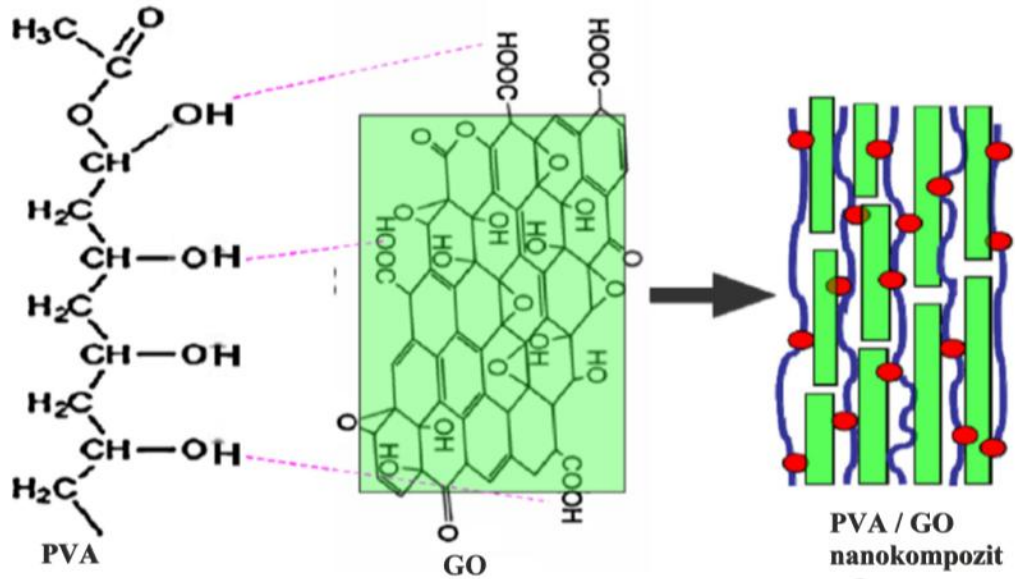


Şekil 2.17. Polivinil alkol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)_n

Polimer esaslı nanokompozitler, son yıllarda yüksek performanslı hafif malzemeler elde etmek amacıyla önemli ölçüde geliştirilmiştir. Polimer / karbon nanotüpler ve diğer birçok nanokompozitlerle benzerlik gösteren yüksek performanslı poli (vinil alkol) (PVA) / grafen nanokompozitinin hazırlanmasında en önemli konulardan biri ise grafen tabakaların matris içerisinde iyi dispersiyonudur. Bunların dışında, grafit oksidin (GO) su içinde tam bir soyulmaya maruz kaldığı incelenmiştir. Bu nedenle, tek tabaka dispersiyonu ile PVA / grafen nanokompozitlerin hazırlanmasına ilişkin çalışmaların çoğusu iki aşamada gerçekleştirilmektedir,

- PVA / GO çözeltisinin hazırlanması
- PVA sulu çözeltisi varlığında GO miktarının azaltılmasıdır.

Sonuç olarak, GO'nun, oksijen içeren GO levha grupları ve PVA polimer zincirlerinin hidroksil grupları arasındaki güçlü H-bağlanma etkileşimleri nedeniyle, GO'nun PVA matriksinde iyi dağıldığı ortaya konulmuştur (Zhou *et al.* 2011).

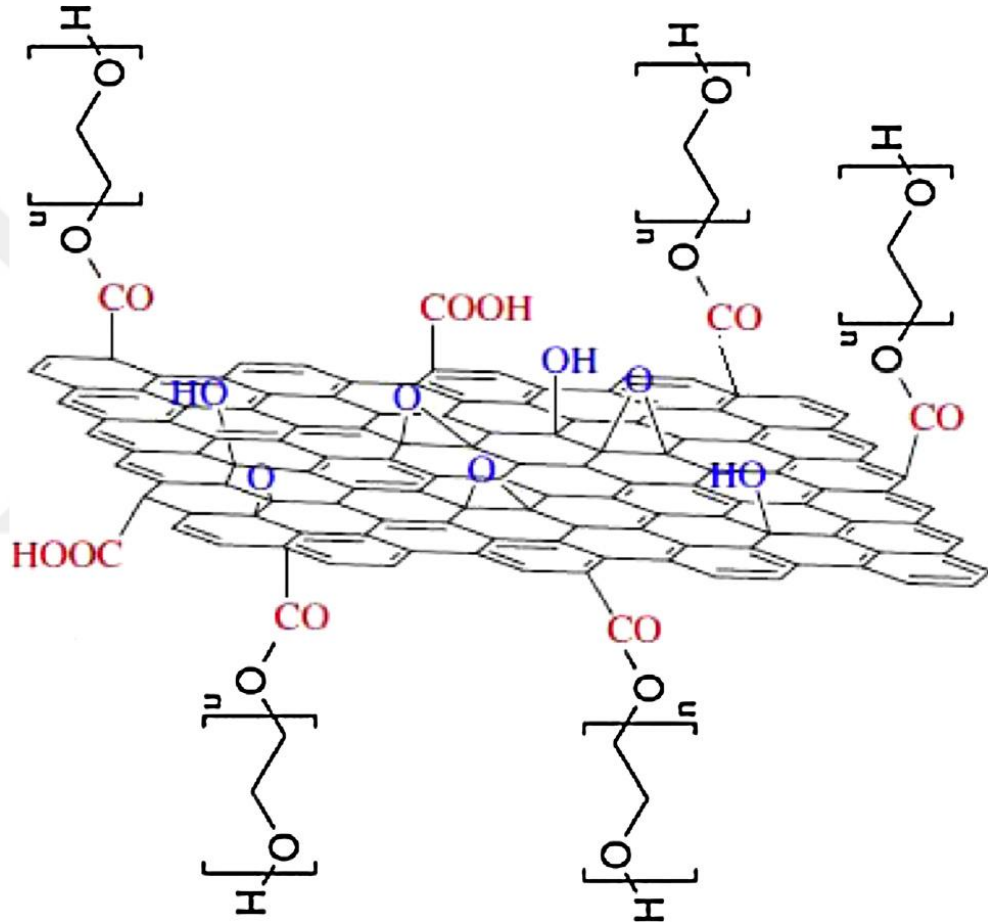


Şekil 2.18. PVA modifiyeli GO'nun şematik gösterimi

2.9.2. Polietilen glikol (PEG)

Polietilenglikol (PEG), yüksek faz değişim entalpisi, kimyasal ve termal stabilite, biyolojik bozunma, toksik ve aşındırıcı olmayan, düşük buhar basıncı ve uygun bir erime sıcaklığı da dahil olmak üzere arzu edilen özelliklerinden dolayı katı-sıvı organik PCM'yi apromize eder (Qi *et al.* 2014). Polietilen glikol (PEG), TiO₂ yüzeyinin işlevselleştirilmesi için kullanılabilen polimerik bir malzemedir. Etilen glikol yapılarının bir araya getirilmesi ile Poli(etilen glikol) (PEG) yapısı oluşturulmaktadır. Klinik açıdan bakıldığında, PEG mükemmel bir biyoyumluluk kaydına sahiptir ve biyoteknoloji ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok çeşitli organik ve sulu ortamlarda iyi çözünürlüğü, polimer omurgası esnekliği, fizyolojik koşullardaki kararlılığı, proteine yapışmazlığı, biyolojik uyumluluğunu ve canlı organizmaların atılım kolaylığını içeren birçok kendine özgü özelliği ile, çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlaç verme ve biyo algılama, PEG'nin biyolojik makromoleküllerin, koloidal taşıyıcıların, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerinin ve cihaz yüzeylerinin modifikasyonunun yapıldığı en yaygın PEG uygulamaları olarak kabul edilir (Rahim *et al.* 2012).

Peptid ve protein modifikasyonu için PEG reaktiflerinin kimyası ve kalitesinin önemi, son birkaç yılda, giderek daha fazla artarak PEG-konjugatlarının klinik çalışmalara ulaşmasıyla gerçekleşmiştir. En yaygın haliyle poli (etilen glikol), PEG, hidroksil grupları ile sonlandırılmış ve genel yapıya sahip olan bir doğrusal veya dallı polieterdir. Zincir yapısı, $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ şeklinde olmaktadır (Roberts *et al.* 2012).



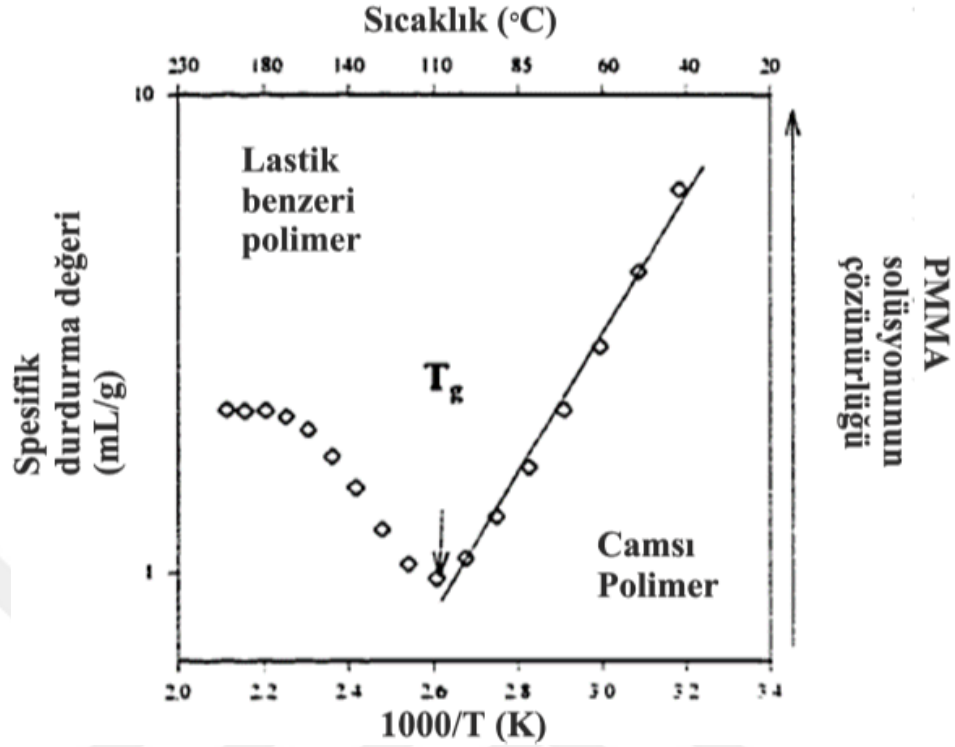
Şekil 2.19. PEG modifiyeli GO'nun şematik gösterimi

Bir çalışma maddesi ve destekleyici malzemeden oluşan şekil hafızalı malzemeler, 1990'ların sonlarında, malzemelerin şeklini koruyabilen ve faz değişim süreci boyunca sızıntıyı önleyebilecek şekilde geliştirilmiştir. Bazı çalışmalar, PEG'ye dayalı olarak şekil hafızalı malzemelerin, hazırlanması ve termal enerji depolanması üzerine odaklanmıştır (Qi *et al.* 2014). Wang ve ark. tarafından, destek maddeleri olarak depolama materyalleri ve grafen oksit (GO) ile şekil hafızalı malzemeler hazırlanmıştır.

En yüksek stabilize PEG içerikli kompozitlerde %90 oranında olmuştur ve bu da 156.9 J g⁻¹ kadar yüksek bir ısı depolama kapasitesine yol açmıştır (Wang *et al.* 2012).

2.10. Polimer Malzemelerde Camsı Geçiş Sıcaklığı

Belirli bir sıcaklıkta, çoğu polimer cam yada bir kauçuk formunda bulunur. Camsı bir polimer genellikle sert ve kırılımandır, buna karşın kauçuksu bir polimer yumuşak ve bükülebilir bir yapıya sahip olmaktadır. Camsı polimerlerin işlenmesi zor olmaktadır. Bununla birlikte, kauçuk halde ki, polimer yumuşaktır ve katkı maddeleri ile kolayca kalıplanabilir veya emprenye edilebilir. Polimer içerisindeki empüriteler, polimer kauçuk olduğu zaman daha kolay bir şekilde çıkarılabilir. Bir polimerin camsı halde iken kauçuksu duruma geçişi, cam geçişi olarak adlandırılır. Camsı geçiş meydana geldiği zaman polimerin fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Termal genişleme katsayısı, ısı kapasitesi ve dielektrik sabiti ve polimerin sertliği gibi özellikleri değişen özellikler arasında sayabiliriz. Moleküler ölçekte, cam geçişi, sıcaklık arttıkça polimerdeki segmental hareketin başlangıcı ile karakterize edilmektedir. Camsı bir polimerin segmentleri esasen dondurulur ve hareket etmez hale getirilir. Bununla birlikte, bir kauçuk polimerin segmentleri birbirlerinden serbestçe hareket edebilirler. Tüm polimer zincirleri, aynı sıcaklıkta segmental harekete başlamadığından, cam geçişi, cam geçiş sıcaklığını (T_g) kapsayan bir dizi sıcaklıkta gerçekleşir. Cam geçiş sıcaklığını belirlemek için kullanılan analiz metodu, deneysel verilerden belirlenen TR değerini de etkileyebilir. Bu nedenle, belirli bir polimer için literatürde verilen T_g değerleri, bu nedenlerden dolayı farklılık gösterebilir (Horak *et al.* 2004).



Şekil 2.20. Tipik bir van't Hoff çizimi gösterilmektedir. Grafiğin düşük sıcaklıktaki doğrusal kısmı polimerin camsı bir durumda olduğunu göstermektedir

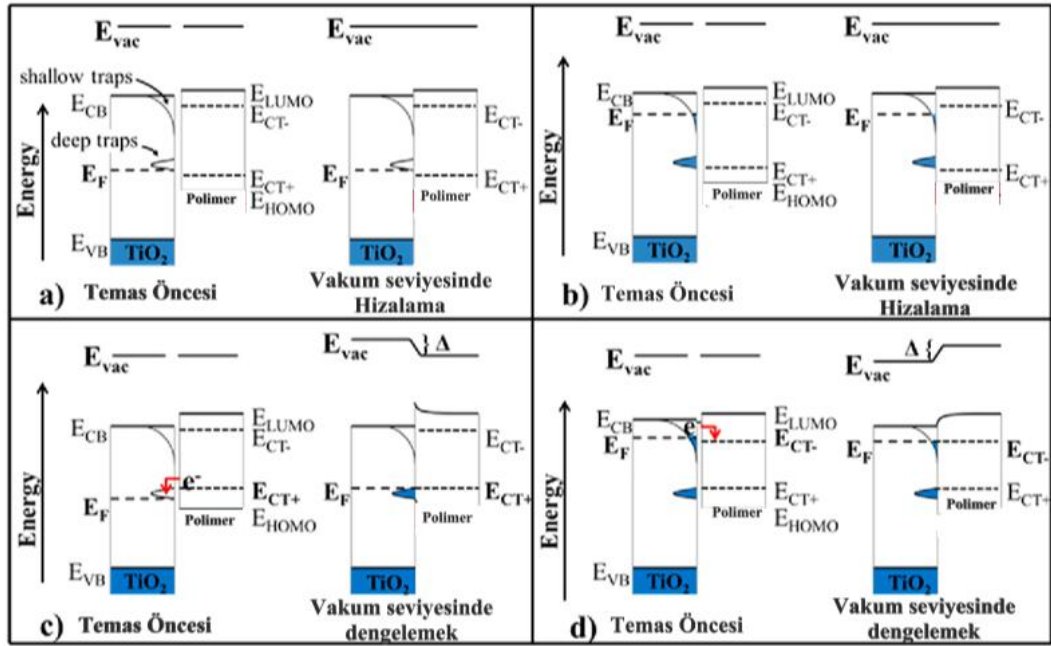
2.11. Polimer – TiO₂ Nanokompozit Yapıları

Polimer nano-kompozit malzemeler, geleneksel polimer maddelere kıyasla daha fazla elektriksel, mekaniksel ve elektrik-hava koşullarına sahiptir. Poliamid (PA), polietilen glikol (PEG), polivinil alkol (PVA), polimetilmetakrilat (PMMA), polistiren (PS) gibi fonksiyonel kompozit materyalleri Al₂O₃, TiO₂ ve BaTiO₃ gibi nanopartikülleri ile dop edilerek üretilip karakterize edilmektedir (Feng *et al.* 2013).

Son zamanlarda, konjuge polimerlerin ve inorganik bileşiklerin nanokompozitleri, ışık yayan diyotlar, fotodiyotlar, sensörler, akıllı mikroelektronik ve fotovoltaiik hücreler gibi cihazlardaki uygulamalar için yoğun bir şekilde incelenmiştir. Hibrid organik / inorganik cihazlarda, bir p-tipi organik materyal ile n-tipi bir yarı iletken temas ettirildiğinde arayüzde bir mobil yük taşıyıcı tükenme bölgesi indüklenir. Polimer bant boşluğundan daha yüksek enerjili fotonlarla uyarıldığı zaman, elektronlar nanokristal ağ

boyunca hareket edebildikleri sırada polimer boyunca göç edebilen elektron deliği çiftlerini üretirler (Vats *et al.* 2010).

Bazı araştırma çalışmaları, dolgu maddesinin dağılımının, toplanma durumunun, dolgu maddesi ile polimer arasındaki kimyasal bağın mekanik özelliklerin kontrolü için kilit parametreler olduğunu göstermiştir. Son zamanlarda, iyi tanımlanmış bir yapıya sahip olan bir polimerik kabuk tarafından partikül yüzey modifikasyonu üzerinde önemli bir dikkat gösterilmiştir. Süspansiyonların, köpüklerin ve polimer karışımlarının stabilitesinin, yapısının ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra nanopartiküllerin agregasyonunun partikül yüzeyine adsorbe edilen moleküllere bağlı olduğu iyi bilinmektedir (Vergnat *et al.* 2014).



Şekil 2.21. Polimer – TiO₂ etkileşiminin bant yapısı

Nanokompozitler, üstün özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmişlerdir ve düşük miktarlarda bile nanopartiküllerin dahil edilmesi, diğerlerinin yanı sıra mekanik, optik, katalitik ve termik özellikleri de arttırabilmektedir. Nanokompozit malzemelerin katalitik, biyosidal özellikler, tıbbi ve gıda ambalajlama alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Katalitik biyosidal özelliklerin elde edilmesi için, gümüş,

bakır ve son zamanlarda TiO₂ nanoparçacıkları polimerik yapılarla birlikte modifiye edilmektedir.

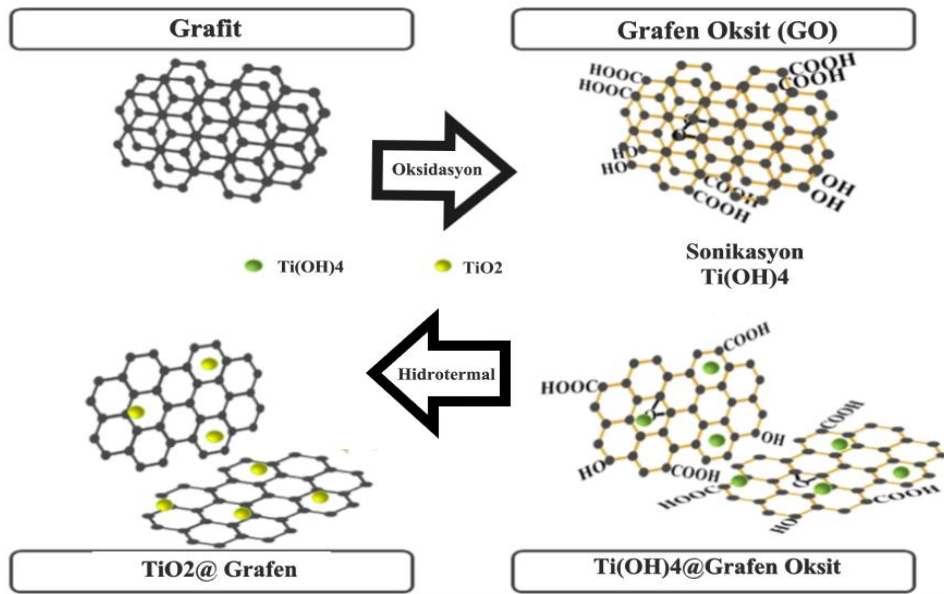
TiO₂ nanoparçacıkları koku giderme ve kendi kendini temizleme mekanizmalarına sahip olmaktadır. Ayrıca, yüksek kırılma indisi ve UV ışığını emme kabiliyeti yüksek olan inert, toksik olmayan ucuz bir malzemedir. TiO₂ kristalinin anataz fazı için 3.2 eV, rutil fazı için 3.03 eV daha büyük bir radyasyon girişine sahip ışıkla uyarılması TiO₂ molekülünde elektron – holl çiftlerinin üretilmesine neden olmaktadır. Hidroksil radikallerine (OH^{*}) ve su ve oksijen üretici ile reaksiyona girmesi için katalizörün yüzeyine göç eder ve mikroorganizmanın hücre bileşenlerini parçalayabilen ve antibakteriyel maddeler olarak işlev gören reaktif oksijen türlerini üretir. TiO₂'nin antibakteriyellerin gıdaların yüzeyine doğrudan uygulanmasının sınırlı olduğu bilinmektedir. Bir polimer matris yiyeceği her zaman koruyucu bir polimer ile çevrelemektedir. Genellikle, küresel morfolojili TiO₂ nanoparçacıkları, biyosidal özelliklerin kazandırılması amacıyla döküm ve erime işlemleri ile polimer matris üzerine dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Yañez *et al.* 2015).

Son 20 yılda, polimer - inorganik kompozitlerden oluşan biyobozunur ve biyoaktif gözenekli yapılar kemik dokusu mühendisliğinde kullanım için yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Polimerlerin ve inorganik maddelerin avantajlarını birleştiren kompozit sistemler, tek bileşenli iskeleler kullanıldığında karşılaşılan dezavantajların üstesinden gelmek için umut verici bir yaklaşım sunar. Polimerler, kontrol edilebilir ve tekrar üretilebilir gözenekli yapılar elde etmek için bir dizi iskele imalat tekniği ile kolayca işlenebilir ve bunlar, ayarlanabilir biyolojik bozunma oranlarına sahiptirler, ancak bu yapılar, zayıf bir şekilde biyoaktiftir ve bu nedenle de kemik rejenerasyonunu indüklemek için çok avantajlı olmaktadır. Bu nedenle, yapı iskelelerine biyoaktivite kazandırmak amacıyla polimer matrislere biyoaktif inorganik maddeler eklenmiştir. Biyogözler ve kalsiyum fosfatlar gibi kemiğin mineral fazına yakın bileşime sahip inorganik malzemeler oldukça uygun yapılar olmakta ve konakçı kemiğe iyi bir şekilde entegre olmaktadır. TiO₂, kemik dokusu mühendisliği, ilaç dağıtımı ve antibakteriyel özelliklere sahip cihazlar dahil olmak üzere, farklı biyomedikal uygulamalar için

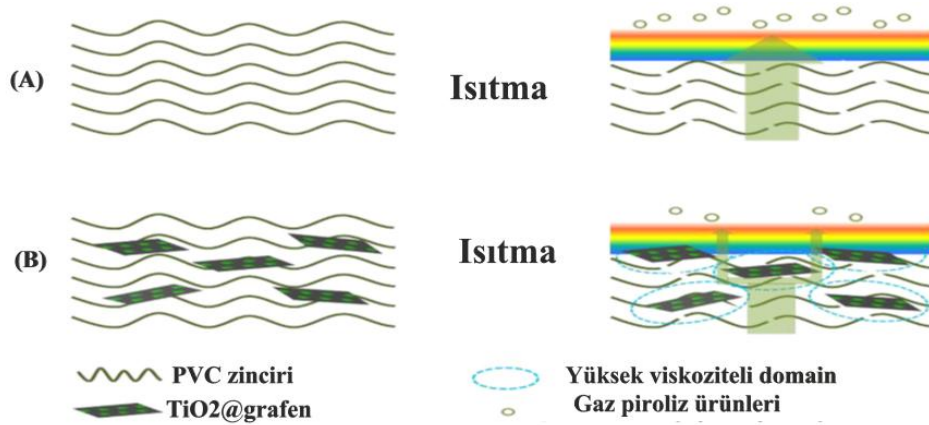
polimer matrislerinin dolgusu olarak kullanılmıştır. TiO_2 'nin bu gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda önemli bir inorganik dolgu materyali olmaktadır (Buzarovska *et al.* 2015).

2.12. Polimer – Grafen – TiO_2 Nanokompozit Yapıları

Son zamanlarda, polimer / grafen nanokompozitler büyük ilgi görmüştür. Grafen birçok polimer matrisinde dağıtılabılır; Bu nanokompozitler, polimer matrisinde yüksek görünüş oranı ve yüksek mukavemetli nanometre büyüklüğünde tabakalı grafenin düşük ağırlık fraksiyonu yüklerinin dispersiyonu nedeniyle önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik ve termal özellikler sergiler. Graphene, çeşitli alanlarda potansiyel uygulamaya sahip olabilecek polimer yapıları kompozit malzemelerde kullanılmaktadır. Grafen-polimer kompozitlerin özellikleri ve performansları grafen ve polimer matrisinin kalitesine, grafen ve matriks arasındaki bağlanmaya ve grafenin matrikse oranına bağlıdır. Grafen bazlı dolgu ile polimer matriks kompozitleri arasında polistiren (PS), Poli (metil metakrilat) (PMMA), polivinil alkol (PVA), polipropilen (PP), epoksi, polyester, silikon köpük, poliüretan, poli (vinildien florür) ve polikarbonat gibi polimerik malzemeler örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.22. GO – TiO_2 yapısı



Şekil 2.23. GO – TiO₂ – polimer yapısı

Grafen-polimer kompozitlerin üretimi için uygulanan yöntemler arasında, çözelti karıştırma, eriyik karıştırma ve yerinde polimerizasyondur üretim yöntemleri örnek olarak verilebilir. Çözelti karıştırma yöntemi, polimer kompozitlerin hazırlanması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir, çünkü kullanımı kolay ve büyük ölçekli üretime izin vermektedir. Çözelti karıştırma yönteminin başlıca dezavantajından biri, polimer çözeltisinde grafen tabakalarının dağılabilme ihtimalinin olmasıdır. Grafen tabakaların dispersibilitesi kimyasal modifikasyonlarla geliştirilebilir. Eriyik karıştırma, yüksek sıcaklıklarda grafen ve polimer matrislerinin harmanlanmasını içeren, polimer kompozitlerin yüksek verimli üretimi için geliştirilen bir diğer yöntemdir. Bununla birlikte, kimyasal olarak modifiye edilmiş çoğu grafenin termal kararsızlığından dolayı, grafen için eriyik karışımının kullanılması termal indirgenmiş grafen ile sınırlandırılmıştır (Sun 2012).

Grafenin son derece yüksek termal iletkenliğe sahip olması sayesinde, polimer matriks ve grafen dolgu maddelerinden oluşan kompozitlerin, önemli ölçüde geliştirilmiş termal iletkenliğe sahip mükemmel TIM (termal arayüzey malzemesi) adayları olması beklenmektedir. Bu nedenle, grafen-polimer kompozit TIM'lerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi için kapsamlı araştırma çalışmaları yapılmaktadır (Wang 2016).

Polimerlerin sert dolgu malzemeleri ile güçlendirilmesi üç kritere bağlıdır:

- Yüksek en boy oranı
- Yüksek mekanik özellikler
- Polimer ve dolgu maddesi arasında iyi yapışma özelliklerine bağlı olmaktadır.

Grafen destek maddesi, yüksek görünüş oranı ve yüksek elastik modülü ile (~ 1 TPa) polimerler yapılarını güçlendirmek için kullanılan oldukça üstün özelliklere sahip bir malzemedir. Ayrıca, grafen tek atomik katman kalınlığına ve grafenin yüksek elektriksel iletkenliğine ($\sim 10^6$ S / cm) sahip, özellikle benzersiz bir yapısı olan iletkenidir. Bu nedenle polimerlerin elektriksel iletkenliğindeki önemli bir değişiklik, az miktarda grafen ile elde edilebilir. Grafen / polimer kompozitler de elektriksel olarak iletkenidir; Bununla birlikte, grafitin düşük en-boy oranı, bu materyali grafen / polimer nanokompozitler kadar arzu edilmez kılmaktadır. Bunun nedeni, grafitin düşük en-boy oranının, polimerlerin takviye edilmesi için grafenden daha az sayıda etkili parçacık temin etmesidir (Liao 2012).

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimerlerin mühendislik uygulamalarındaki en önemli özelliklerden biridir. Bu sıcaklık nano dolgu maddelerinin polimer matrisine dahil edilmesinden büyük oranda etkilenmiştir. Nano-dolgu maddeleri, düşük yüklemelerde bile geniş yüzey alanlı polimer / nano-dolgu yüzeylerine yol açmaktadır. Son yıllarda sadece birkaç çalışma, polimer / grafen nanokompozitlerinin T_g değerlerini rapor etmektedir. Polimer / grafen nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde temel yönler, grafen katmanlarının polimer matrisinde nasıl dağıldığına ve polimer / grafen ara yüzey bağının doğasına bağlıdır. Örneğin, grafenle doldurulmuş polimerlerin son deneysel incelemeleri, grafen yükleme fraksiyonunun bir fonksiyonu olarak modulusta bir artış gösterdi (Njoroge 2013).

2.13. Nanokompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Destek malzemesi olarak kullanılan grafen ve polimer matrisli yarı iletken fotokatalizörlerin üretimi için birçok yöntem mevcut olmaktadır. Bu yöntemlerin her birinden kısaca bahsedilmiştir.

2.13.1. Grafen oksit sentezi

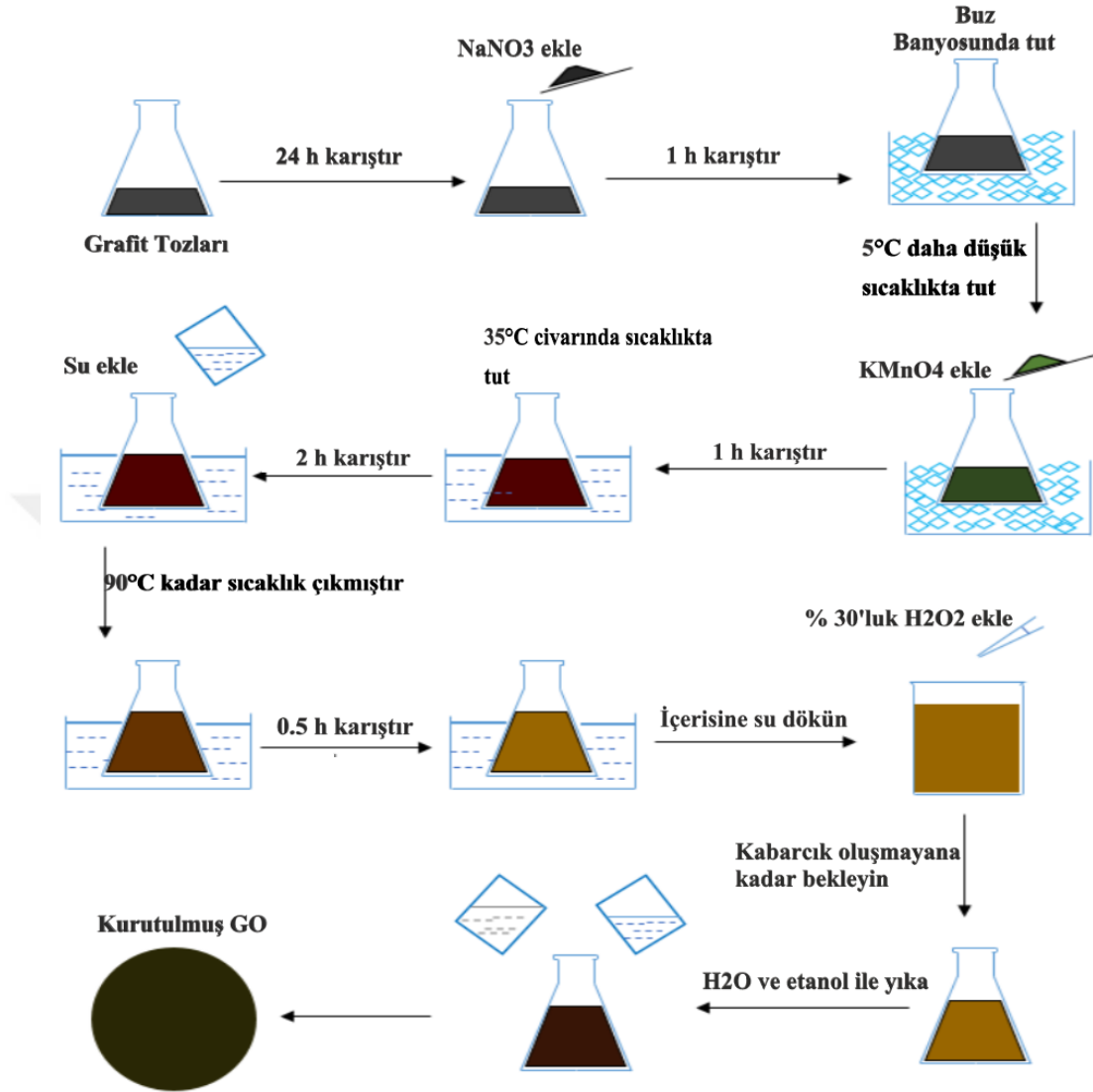
Grafen oksit, bir yığın grafitin oksitlenmesiyle sentezlenir. Kütle grafit, grafen tabakaları ve muhtemelen elektrostatik etkileşimler arasındaki Van der Waals etkileşimleri ile bir arada tutulan, birlikte yığılmış çok sayıda grafen katmanından oluşur. Bulk grafit tipik olarak üç yöntemden biri ile grafen oksite dönüştürülür. Bu üç yöntem, Bilyeli öğütme elektrokimyasal peeling ve kimyasal oksidasyondur. Grafit tabakaları, bilyalı öğütme ve kimyasal oksidasyon için en uygun olanıdır, grafit tabakalar veya çubuklar ise elektrokimyasal yöntemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Swain III 2017).

2.13.2. Kimyasal oksidasyon

2.13.2.a. Hummer metodu

Grafen oksit oluşumu için en popüler tarihsel yöntem 1958 yılında Hummers ve Offeman tarafından geliştirilmiştir. 2004'e kadar grafen bulunmadığından, orjinal yöntem grafit oksit olarak grafitin oksitlenmiş ürününe atıfta bulunulmuştur. Hummer ve Offeman tarafından 100 yıldan beri Brodie'nin çalışması gibi Hummers ve Offeman tarafından bildirilen ilk yöntem değildir. Staudenmaier yöntemi gibi diğer yöntemler, konsantre sülfürik asit ve nitrik asit veya dumanlı nitrik asit ve potasyum klorat karışımları kullanılmıştır. Hummers ve Offeman 1958'de bunun yerine, konsantre sülfürik aside sodyum nitratın (NaNO_3) eklenmesi ile, bir oksitleyici olarak potasyum permanganat (KMnO_4) ile birlikte kullanmışlardır.

Her bir ağırlık eşdeğeri grafit için üç ağırlık eşdeğeri KMnO_4 eklenmiştir. Yöntem ile daha hızlı oksidasyon sağlanmakta ve daha az yan ürün üretilmekte ve grafit öncüsünün tam oksidasyonu ile sonuçlanmaktadır (Swain III 2017).



Şekil 2.24. GO'nun sentezinin şematik akış şeması modifiye Hummers yöntemine dayanmaktadır

2.13.2.b. Grafen oksit in redüklenmesi işlemi

Kimyasal reaktifler tarafından GO'nun indirgenmesi ile kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Genellikle, indirgeme oda sıcaklığında veya ılımlı ısıtma ile yapılmaktadır. Sonuç olarak, ekipman ve çevre gereksinimi, termal tavlama işlemi kadar kritik değildir. Kimyasal indirgeme işlemi, rGO sentezi için daha ucuz ve kolay kullanılabilir bir yöntem olmaktadır. Hidrazin, GO'yu düşürmek için iyi kimyasal reaktiflerden biri olarak kabul edilmiştir, bu reaksiyon için en yaygın reaksiyon ortamı

sudur, GO'nun suya dağılmasının farklı yolları vardır, hem sonikasyon hem de mekanik karıştırma yapılmaktadır. Redüksiyon işlemi, bir GO dispersiyonuna hidrazin hidrat eklenmesi ile elde edilebilir. Reaksiyonu hızlandırmak için ılımlı ısıtma gereklidir. Son zamanlarda, sodyum borohidrit (NaBH_4) etkili bir indirgeyici olarak gösterilmektedir. reaksiyon hidrazin hidrat ile benzer olmaktadır, GO suya dağıtıldıktan sonra dispersiyona NaBH_4 çözeltisi ilave edilmekte, yalıtılan GO tozları rGO tabakalarının stabil dispersiyonu haline geldikten sonra uygulamalar için değerli bir destek malzemesi elde edilmektedir (Ma 2016).

2.14. Polimer Matrisli İnce Film Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Bu yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

- Solvotermal yöntem
- Hidrotermal yöntem
- Kendi Kendine Birleşme
- Fiziksel ve Kimyasal Buhar Biriktirme
- Sol-jel olmak üzere üretim metotları mevcut olmaktadır.

2.14.1. Solvo – termal yöntem

Son yıllarda, geleneksel fosil yakıtların aşamalı olarak tükenmesinden bu yana, yeni enerji kaynakları maddi bilim insanlarına büyük ilgi duymaktadır. Farklı türlerde güneş pilleri, alternatif yenilenebilir enerji kaynakları talep edilmektedir. Solar hücrelerin üretim yöntemlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhou *et al.* 2011).

Bir solvotermal işlem, bir çözücünün kaynama sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta başka çözücünün mevcudiyetinde ön maddeler arasında bir ayrışma ya da kimyasal reaksiyonu veya reaksiyonları indükleyen kapalı bir reaksiyon kabı içinde bir işlem olarak tanımlanabilir. Basınç değeri otojen olabilir (bu durumda, basınç değeri,

reaksiyon kabının doldurulmasına bağlıdır) veya basınç değeri uyarlanabilir (tepkimenin sıkıştırılması yoluyla deneyin başlangıç noktasında basınç değeri 1 bardan (10^5 Pa) daha yüksektir. Deney koşulları olan basınç ve sıcaklığa bağlı olarak, solvotermal sistem heterojen veya homojen olabilir bunun yanısıra sub – kritik veya süper kritik koşullara da sahip olabilir. Son on yıl boyunca solvotermal süreçler farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmıştır: Bu alanlar; materyal kimyası, yeni materyallerin sentezi özellikle de kinetiklerin iyileştirilmesi, yeni sentezler ile moleküler kimya polimerlerin üretilmesi, inorganik / organik bileşenler veya inorganik / biyolojik bileşenler içeren malzemelerin hazırlanması yoluyla yeni çerçevelerin stabilizasyonu ile hibrit kimyası gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Demazeau, 2010). Düşük sıcaklık, basitlik ve iyi verime sahip olan bir kimya için önemli bir malzeme üretmek ve farklı özellikte malzemelerin hazırlanması için solvothermal yöntem tercih edilmektedir (Zhou *et al.* 2011).

2.14.2. Hidro – termal yöntem

Hidrotermal yöntem araştırmalarının başlangıcı, yer kabuğundaki mevcut şartların laboratuvar simülasyonları yoluyla çeşitli kayaçların, minerallerin ve maden yataklarının oluşumunu anlamak isteyen bilim adamları tarafından doğal sistemlerin araştırılmasına dayanmaktadır. Günümüzde jeologlar tarafından petroloji, jeokimya, mineraloji, cevher oluşumu ve var olan birçok sorunu çözmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Soy metaller dahil olmak üzere birçok cevher yatağının oluşumunu anlamak için, bu metallerin hidrotermal çözeltilerdeki taşıma ve çökeltme mekanizmalarını yöneten fizikokimyasal koşulları ayırt etmek gerekir (Byrappa and Yoshimura 2001).

- Malzemelerin dönüşüm sıcaklığının altında sentezlenmesi mümkün olabilir.
- Geçiş metali bileşikleri olağandışı oksidasyon durumları ile sentezlenebilir.
- Kararlı fazları hazırlamak mümkün olmaktadır.

- Zeolitler ve diğer mikroporoz malzemelerin oluşumu gibi özellikler hidrotermal yöntemin avantajlarını oluşturmaktadır.



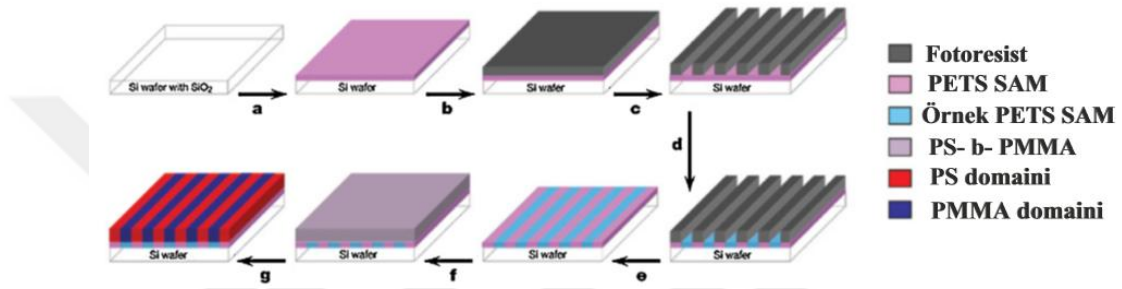
Şekil 2.25. Hidrotermal sentez sonucu elde edilen ZnO ve kalsitin kristal görünümü

2.14.3. Kendi kendine birleşme (self-assembly) yöntemi

Kendi kendine birleşme yönteminin temeline dayanan Nanometre ölçekli modeller, çeşitli nanoteknolojileri mümkün kılmak için X-ışını, elektron ışını ve parazit litografisi gibi yüksek çözünürlüklü litografik teknolojilerin yerini alacak veya değiştirecek alternatifler olarak öngörülmektedir. Özellikle, blok kopolimerleri (BCP'ler) son zamanlarda mikro alanların (onlarca nanometre), çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerinin (örneğin farklı aşındırma oranları) ve aynı zamanda uygun boyut ve şekil ayarlanabilmesi sayesinde çok fazla dikkat çekmiştir. Sadece moleküler ağırlıklarını ve bileşimlerini değiştirerek sağlanan mikro bölgeler elde edilmektedir (Park *et al.* 2003).

Blok kopolimerlerin yönlendirilmesi ile kendiliğinden birleşmesi olayı (DSA), son yirmi yıl boyunca oldukça ilgi çekmektedir. Çünkü geleneksel litografinin avantajlarını ve kendiliğinden birleşmenin 30 nm altındaki nanoyapılarda kendiliğinden oluşturulma yeteneğini belirlemektedir. Bu nedenle kendi kendine birleşme yöntemi gelecekte en uygun yeni nesil litografi tekniklerinden biri olarak kabul edilmektedir. Yeni görüşlerin sayısının artışından bu yana, DSA'nın farklı yönlerini ele aldığımızda, sadece ince katmanlı kimyasallar veya substrat üzerindeki topo-grafiksel klavuzlama desenleri tarafından yönlendirilen blok kopolimer malzemelerin yapı oluşumlarında dikkat edilmektedir. Tek düze bir substrat tarafından desteklenen kütle halinde veya kopan

filmlerde blok kopolimerlerin kendiliğinden birleşmesi nadiren istenen bir durum olsa bile, mükemmel sıralı yapılara yol açmaktadır. Sonuç olarak, yaygın kullanılan alanlar (elektrik, manyetik veya makaslama) ve malzemenin kimyasal yapısının incelendiği alanlar (yani topografik veya kimyasal yüzey modelleri) dahil olmak üzere çeşitli alanlarda, istenen kopuklukları oluşturmak için blok kopolimerler kendiliğinden montajını yönlendirmeye yönelik olarak tasarlanmıştır (Li and Müller 2016).



Şekil 2.26. Simetrik blok kopolimerlerin kimyasal olarak desenli yüzeylere yönlendirilmiş kendinden montajının şematik gösterimi

2.14.4. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme tekniği (PVD), kaplanacak metalin buharlaştırılarak taban malzemesine kaplanması işlemidir ve mekanizmanın temelinde atom vardır. Atom öncelikle süblimleşir ve daha sonra tekrar katı faza döner. Kademeli olarak kaplanacak yüzey üzerinde film oluşturulur. Etkili bir birikmenin sağlanması için, biriktirilecek materyalin, gaz fazında biriktirilecek yardımcı materyal ile etkileşmesi gerekmektedir.

İnce filmlerin fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri ile biriktirilmesi, birçok endüstriyel sektörde yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Tekniğin bilinen durumundaki magnetron püskürtme işlemleri, metallerin, alaşımların, seramiklerin ve polimer ince filmlerin çok çeşitli substrat malzemelerine bırakılmasını sağlar (Helmersson *et al.* 2006).

2.14.5. Kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıklarda (~1200°C) gerçekleştirilen kimyasal yöntemdir. CVD tekniğinde reaktan gazlar sadece kaplanacak materyalle değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Kaplanacak malzeme yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir. Kapalı bir kap içinde ısıtılmış taban malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması işlemidir. Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, elementel ve seramik kaplamalar üretilir. Bunlar yaygın olarak elektronik sanayinde, makine imalat sektöründe kesici-delici-aşındırıcı yüzey üretiminde, yüzeylere yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik esaslı kaplamalar üretiminde gittikçe artan oranda kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajı kaplamanın kaplanan metalin her tarafına uniform olarak kaplaması ve kaplanmayan yer kalmamasıdır.

2.14.6. Sol – jel yöntemi ile nanokompozitlerin sentezlenmesi

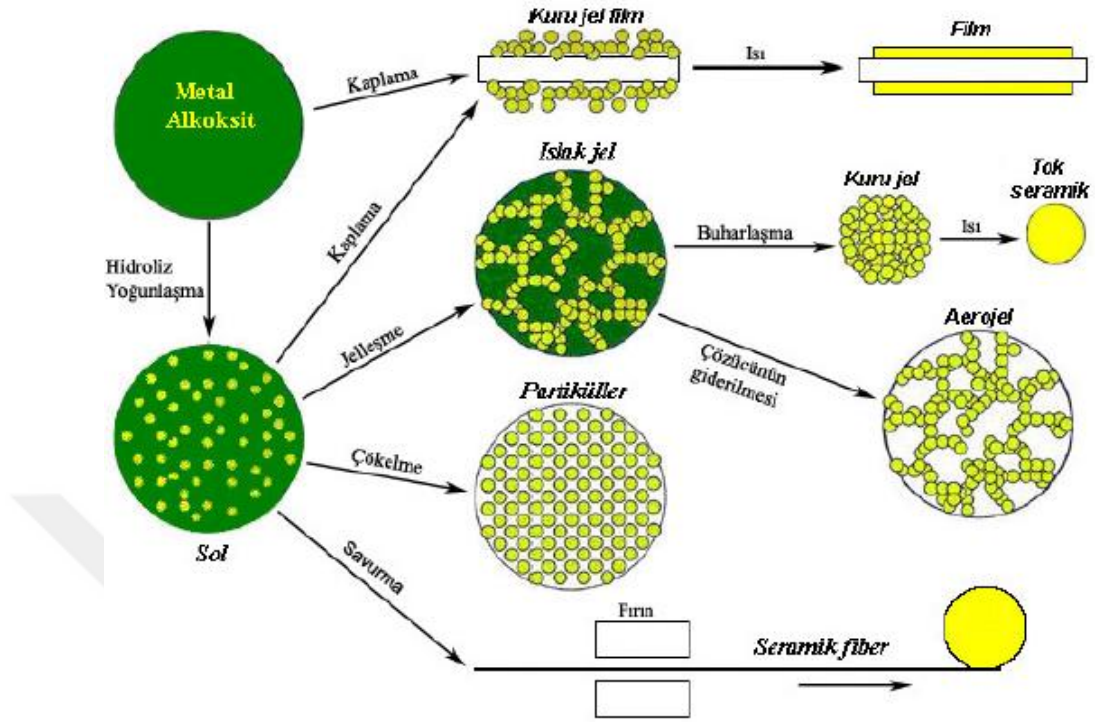
Sol-gel yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli aerjel malzemelerdir. “Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-gel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sole dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücüden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilir.

Sol – jel yönteminin avantajları;

- Yüksek vakum ve sıcaklık gerektirmez.
- Hazırlanan ortamla etkileşim olmaz.
- Saf ve homojen film kaplama elde edilebilir.
- Filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir.
- Süreç kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.
- Enerji tasarrufu sağlar.

Sol – jel yönteminin dezavantajları;

- Kullanılan bazı kimyasallar sağlığa zararlı olabilir.
- Malzeme maliyetleri fazladır.
- Özellikle tabakalı filmlerin hazırlanması uzun zaman alır.
- Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi içerir.
- İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.
- Çözeltinin ömrü kısadır.



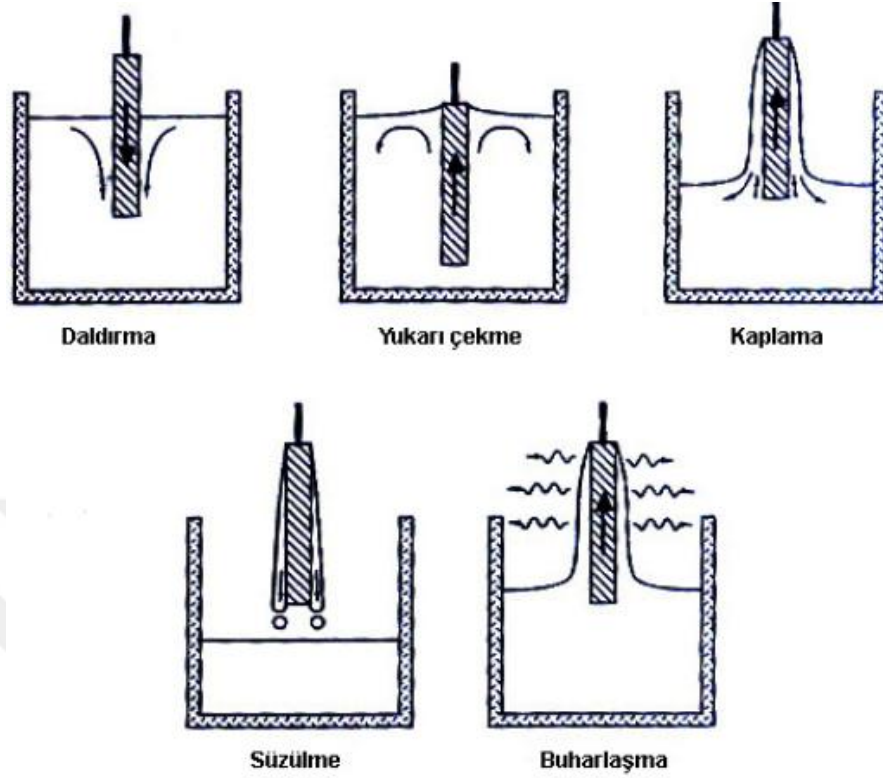
Şekil 2.27. Sol – Jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar

İstenilen özellikte ve kullanım alanına uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği,
- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği,
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği,

2.14.6.a. Daldırarak (Dip-Coating) kaplama tekniği

Sol-jel kaplamanın en önemli yöntemlerinden biridir. Altlığın hazırlanan sole belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır. Daldırma ile kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir bunlar; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşmadır.

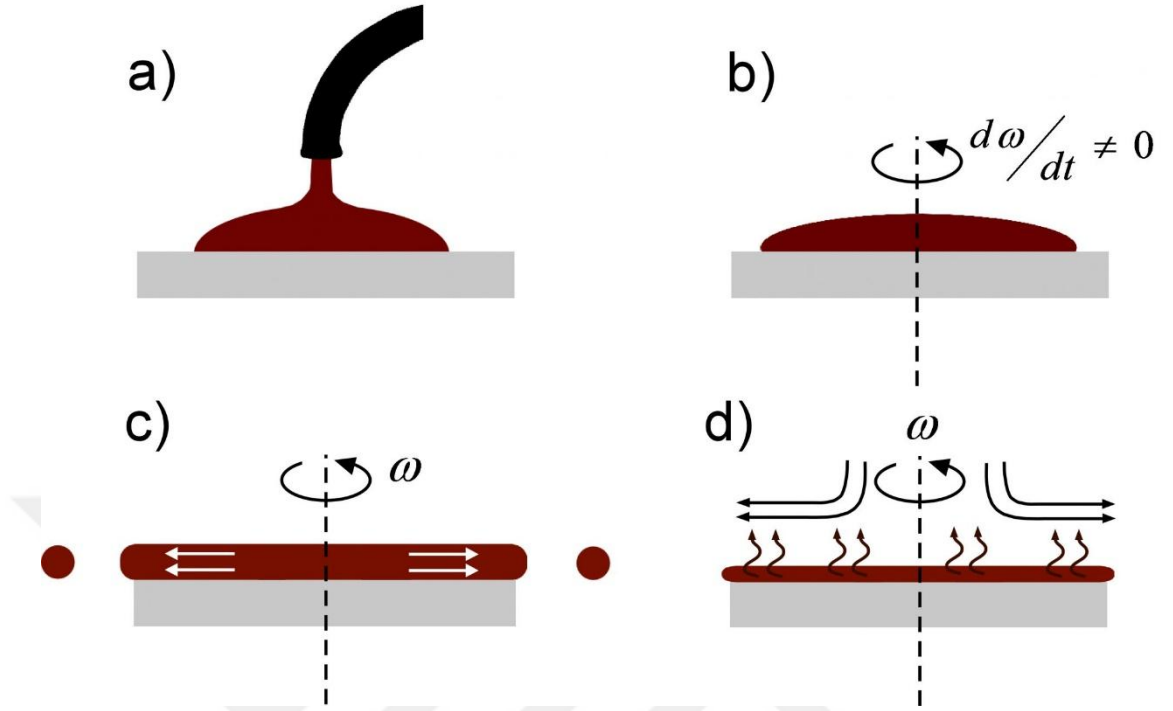


Şekil 2.28. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik görünümü

Daldırma yönteminde film kalınlığında etkili olan 6 kuvvetten bahsedilebilir. Bunlar; taşıyıcının çekildiği yönde uygulanan viskozite kuvveti, yerçekimi kuvveti, altlığın üst yüzeyinde oluşan solün yarattığı yüzey gerilmesi, sınır tabakadaki yüzey etkileşimleri, yüzey gerilimi değişimi, birleşme ve ayrılma basıncı ve bunlara etki eden hava basıncıdır. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Bu yöntemde üniform bir kalınlık elde edilmesi, kalınlığın daldırma hızı ile kontrol edilmesi, birden fazla katmanın oluşturulması gibi avantajları sunmaktadır.

2.14.6.b. Döndürerek (Spin- coating) kaplama tekniği

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve solün merkez kaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır.



Şekil 2.29. Döndürerek kaplama yönteminin şematik görünümü

2.14.6.c. Püskürterek (Spray - coating) kaplama yöntemi

Bir püskürtme tabancası yardımı ile malzemenin altlık üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme tabancasının ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapları, çözeltiyi püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı, kaplamanın niteliğini belirleyen önemli etkenlerdir. Seri imalat için uygun kaplama yöntemidir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. TiO₂'nin sentezinde kullanılan malzemeler

Titanyum nanopartiküllerini elde etmek için kullanılan, Titanyum (IV) izopropoksit (Sigma Aldrich, %97), etanol (Sigma Aldrich, %99,8) firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Grafen oksitin sentezlenmesi ve redüklenmesinde kullanılan malzemeler

Grafit tozları (powder<45µm≥99.99%, Sigma Aldrich), Sülfürik asit (H₂SO₄,95-97%, Merck),Sodyum Nitrat (NaNO₃), Potasyum Permanganat (KMNO₄), DMF(N-N-Dimethylformamide,≥99%, Sigma Aldrich) ve Hidrojen peroksit (H₂O₂, %30, Sigma Aldrich) ve distile su kullanılmıştır.

3.1.3. rGO – TiO₂ yapısının sentezinde kullanılan malzemeler

rGO tozları ve saf TiO₂ sentezi sonucunda elde edilen titanyum nanopartikülleri, etanol (Sigma Aldrich, %99,8) ve distile su kullanılmıştır.

3.1.4. PEG – TiO₂ yapısının sentezinde kullanılan malzemeler

Polietilen glikol (PEG, wt 8.000 powder, Sigma Aldrich), Titanyum (IV) izopropoksit (Sigma Aldrich, %97), etanol (Sigma Aldrich, %99,8) , Asetik asit (Sigma-Aldrich, >%99.7) ve distile su kullanılmıştır.

3.1.5. rGO - TiO₂ - PEG yapısının sentezinde kullanılan malzemeler

Sentezlenen rGO – TiO₂ tozları, Polietilen glikol (PEG, wt 8.000 powder, Sigma Aldrich) ve distile su kullanılmıştır.

3.1.6. PVA – TiO₂ yapısının sentezinde kullanılan malzemeler

Polivinilalkol (Mw 9,000-10,000,80% hydrolyzed,PVA, Sigma Aldrich), sentezlenen TiO₂ nanopartikülleri ve distile su kullanılmıştır.

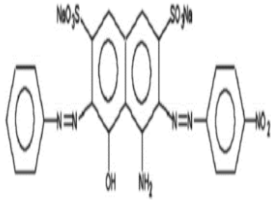
3.1.7. rGO – TiO₂ – PVA yapısının sentezinde kullanılan malzemeler

Sentezlenmiş rGO – TiO₂ tozları, Polivinil alkol (Mw 9,000-10,000,80% hydrolyzed, PVA, Sigma Aldrich), etanol (Sigma Aldrich, %99,8) ve distile su kullanılmıştır. Bu tez kapsamında DAIHAN Scientific marka MSH-20D model manyetik karıştırıcı, DAIHAN Scientific marka F&FH model kül fırın, Memert marka UN55 model etüv fırın, OHAUS marka PA214C model hassas terazi ve SONICS marka VCX750 model ultrasonik cihaz ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.8. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler

Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi için kullanılan Naphthol Blue Black (Acid Black I) Fluka firmasından tayin edilmiştir. Çizelge 3.1’de boyar maddenin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Acid Black I boyar maddesine ait özellikler

Adı	Kullanılan Boyanın		Dalga boyu
	Formülü	Kapalı Formülü	
Acid Black I	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$		616

3.1.9. Nanokompozit yapıların karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

3.1.9.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (scanning electron microscope), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama düzeni ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. SEM ile 1 nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir. Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. Ancak düşük vakumda, nemli koşullarda (çevresel taramalı elektron mikroskobu), çok düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara değişen koşullarda çalışabilen özelleşmiş cihazlar da mevcuttur. Numunedeki atomların dış yörünge atomları ile yüksek enerjili elektronlar elastik olmayan girişim sonucunda düşük enerjiye sahip elektronlar oluşur. Düşük enerjiye sahip bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune dış yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanmalar meydana gelir. Numune yüzeyinde toplanan bu elektronlara ikincil elektron adı verilir. Cihazın

numune bölümünde bulunan sintilatörde bu ikincil elektronlar toplanarak elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. Numunenin yüksek çözünürlüğe sahip görüntülerinin elde edilebilmesi için oluşan bu ikincil elektronlar büyük bir öneme sahiptir.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin SEM analizleri Zeiss firmasının Sigma 300 model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm nanokompozitlerin EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile bileşimleri tayin edilmiştir.

3.1.9.b. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD)

Bir X-ışını mikroskobu yumuşak X ışını şeritlerinde elektromanyetik radyasyonu kullanarak objelerin gözlemlemek için özellikle hazırlamak gerekmez. X ışını mikroskobunun çözünürlüğü optik mikroskop ve elektron mikroskobu arasında değişir. Geleneksel elektron mikroskobuna göre bir avantajı vardır o da örnekleri normal durumlarında görüntüleyebilmesidir. Elektron mikroskobu genel olarak nanometreyle Angstrom (\AA) altı seviyede çözünürlüğe sahip görüntüler elde etmek için kullanılır. Fakat örneği kimyasal olarak sabitlemek, kurutmak, reçineye oturtmak ve ultra ince şekilde dilimlemek gerektiğinden göreceli olarak kalın olan canlı hücreler gözlemlenemez. İlaveten, X ışınları maddelerin ekserisinde floresansa sebep olur ve bu emisyonlar görüntülenen objenin kimyasal elementlerini belirlemek için analiz edilebilir. Kırınım modellerini üretmek için başka bir kullanım ise X ışını kristalografisinde kullanılan bir işlemdir. Bir kırınım modelinin iç yansımalarını analiz ederek kristalin 3 boyutlu yapısı moleküllerin içindeki her bir atomun yerleşimine kadar belirlenebilir. X ışını mikroskopları bazen bu analizler için kullanılır çünkü örnekler diğer bir yolla incelenmek için çok küçüktür.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin XRD analizleri PANalytical firmasının Empyrean model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.9.c. UV - spektroskopisi

UV-Vis spektrofotometresi esas olarak Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları adsorplaması temeline dayanarak analiz yapar. Bir ışık kaynağından gelen tek dalga boyundaki ışının içinde tayin edilecek numuneyi bulunduran bir tür özel küvetten geçerek analiz edilir. Işık küvetten geçtiği sırada ışığın bir kısmı numune tarafından absorplanır ve küvete giren ile çıkan ışık şiddetindeki değişimle sonuçlanan bu veriler analiz edilip yorumlanarak küvet içerisindeki tayin edilecek maddenin konsantrasyonu belirlenir.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin absorpsiyon değerlerinin belirlenmesi için Shimadzu marka UV-3600 Plus model cihaz ve çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesinde Optizen α marka cihaz kullanılmıştır.

3.1.10. Sentezlenen nanokompozitlerin termal analizi (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA), ağırlık / kütle değişimi (kayıp veya kazanç) ve sıcaklık, zaman ve atmosfer fonksiyonu olarak ağırlık değişimini ölçmeye yarayan bir analiz yöntemidir. Ölçümler öncelikle malzemelerin bileşimini belirlemek ve termal kararlılıklarını tahmin etmek için kullanılır. Teknik, uçucu maddelerin emilmesi, yok edilmesi, ayrışması, oksidasyonu ve indirgenmesi nedeniyle kilo kaybı veya kazanım sergileyen malzemeleri karakterize edebilir. Termogravimetrik analiz, bir örneğin kütlede artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak veren bir tekniktir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek mümkündür. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Kütle ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

- Malzemelerin Isıl Kararlılığı
- Malzemelerin Oksidatif Kararlılığı

- Çok Bileşenli Sistemlerin Bileşimi
- Ürünün tahmini ömrü
- Malzemelerin Ayırıştırma Kinetiği
- Malzemelerde üzerinde reaktif ve korozyon atmosferin etkisi
- Materyallerin Nem ve Uçucu İçeriği gibi özellikleri anlamamıza yardımcı olmaktadır.

TGA analizi yapılırken kütle değişim mekanizması ilk olarak dekompozisyon, redüksiyon, buharlaşma ve desorbsiyon kaynaklı ağırlık kaybı ile başlamaktadır.

- Dekompozisyon : Kimyasal bağların kırılması ile gerçekleşmektedir.
- Redüksiyon : İndirgenme atmosferinde örneklerin etkileşimidir.
- Buharlaşma : Sıcaklığın yükselmesi ile uçucu maddelerin kaybolmasıdır.
- Desorbsiyon

Dört aşamalı işlem tamamlandıktan sonra oksidasyon ve absorbsiyon olmak üzere iki kademeli ağırlık kazanım mekanizması gerçekleşmektedir.

- Oksidasyon :Oksijen atmosferindeki örneklerin etkileşimi
- Absorbsiyon

TGA analizinde doğru sonuçlar almak için;

- Kontrol ısıtma oranı (fırın)
- Sıcaklık değişimini ölçmek (termokupl)
- Bir numunenin kütlesini ve ısındığı veya bir izotermal sıcaklıkta tutulduğu için kütlesindeki değişimi ölçümü (denge) iyi bir şekilde ayarlanması gerekmektedir.

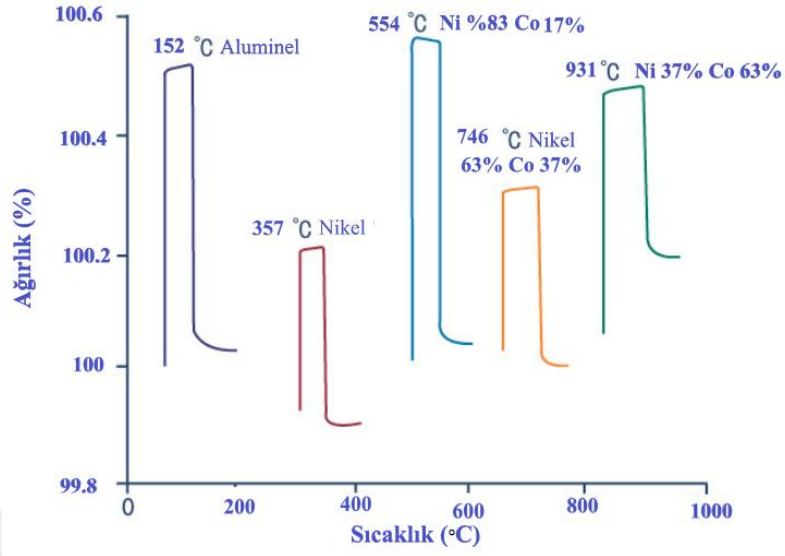
Dengeye alma ve çalıştırma işlemleri, sıfır-denge ilkesi üzerinde çalışmaktadır. Sıfır veya “null” konumunda 2 fotodiyotta eşit miktarda ışık parlaması gerçekleşir. Eğer

denge boş konumdan olursa, 2 fotodiyotta eşit olmayan bir ışık parlaması gerçekleşir. Akım daha sonra dengesini sıfır konumuna döndürmek için sayaç hareketine uygulanır. Uygulanan akım miktarı, kilo kaybı veya kazanımı ile orantılıdır.

Dengeye alma işlemlerinde önemli farklılıklar meydana gelmektedir. Bu farklılıkları şu şekilde sıralamak mümkün olmaktadır.

- Denge türü, dikey veya yatay fırın sistemleri için yatay fırında yapılan TGA analizlerinde, denge kolunun uzunluğu üzerindeki termal genişlemenin etkisi için bir düzeltmeye ihtiyacı vardır.
- Maksimum numune ağırlığı ile kombinasyon halinde hassasiyet (tipik bir örnek 0.0001 mg hassasiyet ve 200 mg maksimum örnek ağırlığına denk gelmektedir).
- Sıcaklık aralığı ve sıcaklık doğruluğu için numune kütle tayini ve TGA'nın numune sıcaklık ölçümü, kalibre edilmiş ağırlıklar ve kalibrasyon metallerinin ferromanyetik geçiş (Curie) sıcaklıkları kullanılarak kalibre edilmelidir.

TGA analizinde kalibrasyon yapılacağı zaman, bir malzemenin kütledeki değişimi sıcaklığa, zamana ve ölçümün yapıldığı atmosfer şartlarına göre yapmaktadır. Bir TGA cihazı, kütle (kullanıcı), sıcaklık (kullanıcı) ve gaz akış hızı kontrolü (üretici) için kalibre edilir. Tahliye gazı ve akış hızı, numunenin koyulduğu terazi kefesinin tipi, ısıtma oranları kalibrasyonu etkileyen faktörler arasındadır.



Şekil 3.1. TGA analizinde kullanılan referans malzemelerin Cruie sıcaklıkları

TGA analizi,

- Polimerler
- Doğal ürünler
- Katalizörler
- İnorganik maddeler
- İlaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Analiz işlemleri aşağıdaki basamakları izlemektedir;

- Analizler örneğin yükseltgenmesini engellemek amacıyla argon veya azot ortamında gerçekleştirilir.
- 5-20 mg aralığındaki örnek özel bir kroze içinde fırın bölmesine yerleştirilir.
- Örnek belirlenen bir sıcaklık programına göre ısıtılır.
- Isıtma süresince örneğin ağırlığı sürekli olarak kaydedilir.

Çözücü kullanılmaması, numune hazırlama olmaması, iyi hassasiyet, fonksiyonel grupların hızlı tanımlanması gibi avantajlara sahip olmaktadır. TG tekniği (DSC gibi)

özellikle polimer sistemlerinin ısıl kararlılığını incelemek için kullanılan yaygın bir yöntem olmaktadır.

Bu tez kapsamında; NETZSCH STA marka 409PC/PG model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.11. Nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi

Bir asırdan fazla bir süredir hayvan ve insan dışkısı ile artılmamış atıkların toprak uygulamasında patojenlerin toprak ve yeraltı suyu sistemlerine sızmasına yol açabileceği bilinmektedir. Bu tehdidi ele almak için, toprak ve yeraltı suyu kaynaklarını korumak amacıyla, patojen içeren atıkların arındırılması ile ilgili çeşitli yönetim uygulamaları geliştirilmiştir. Çok sayıda patojen, tarımsal ve evsel atık kaynaklarından sızıntı yapma, karaya akma veya yeraltına sızma ve ardından yüzey ve yeraltı suyunu kirletme yeteneklerinin bir sonucu olarak su kaynaklı hastalık salgınlarına neden olarak ortaya çıkmıştır. Su kaynaklı hastalık salgınlarına neden olan patojenlerin örnekleri arasında *Campylobacter* spp., *Salmonella* spp., *Listeria monocytogenes*, *E. coli*, *Cryptosporidium parvum* ve *Giardia lamblia* örnek olarak verilebilir.

Escherichia coli ilk olarak 1982'de Oregon ve Michigan, ABD'de en az 47 kişiyi etkileyen, daha sonra bilinmeyen bir gastrointestinal hastalığın salgınını takiben bir patojen olarak tanındı. Bu bakteri, alımdan sonra insanların bağırsak kanalına yapışabilen Gram negatif fakültatif bir anaerobdur. Nehir-Haliç geçiş bölgesinde *Escherichia coli* (E.coli) kaybı, çürüme ve çeşitli kaynaklardan üretimin bir arada olduğu karmaşık bir süreçtir. *E. coli* kaybı kalıbdan duruma değişir ve biyotik iç parametreleri, abiyotik çevre koşulları ve epizodik kaynakları tarafından yönetilir. *Escherichia coli*, insanların ve sıcakkanlı hayvanların gastrointestinal kanallarını kolonize eden ortak bir organizmadır. Bununla birlikte, *E.coli*'nin küçük bir kısmı, insanlarda ve hayvanlarda enfeksiyonlara neden olan farklı virülans faktörlerini (VF) barındırmaktadır. Bütün bu nedenlerden dolayı *E.coli* bakterisinin giderimi için çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır. TiO_2 fotokatalizörleri, bakterilerin yok edilmesinde

kullanılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Bu tür ilk çalışmalar *E. Coli* süspansiyonu ile yapılmıştır. Çalışmalarda TiO₂ kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlanmasından sonra, bakterilerin sadece %50'si yok olmuşken, TiO₂ kaplı yüzeyde bakterilerin tamamı yok olmuştur. TiO₂ kaplı yüzeylerde, bakterilerin yok olma hızı, büyüme hızından daha fazladır.

3.1.11.a. Antibakteriyel analizlerde standartta bağlı bakteri sayım yöntemleri

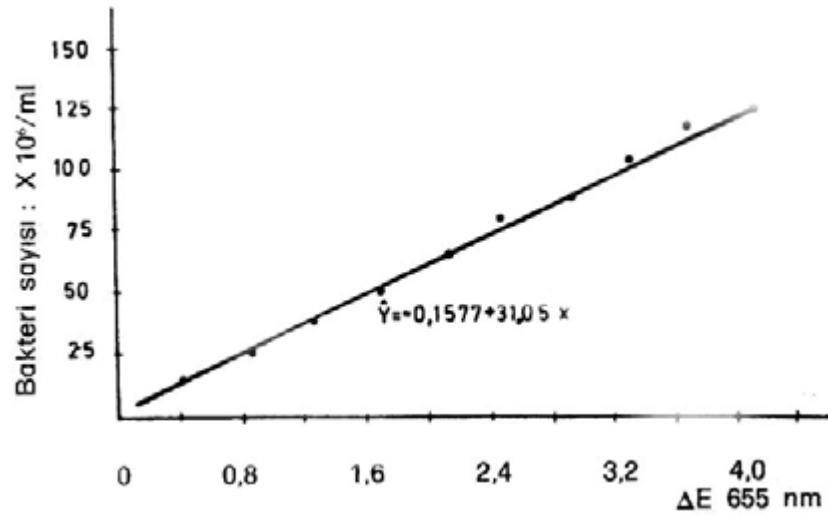
Standarta dayalı sayım yöntemleri, indirek sayım yöntemleri arasında yer alır. Canlı hücre sayısına bağlı kıyaslamalı sayı belirleme yöntemleri bir standart kurveye dayandırılır. Buna göre, aynı hücre süspansiyonundan canlı hücre sayımı ile birlikte optik yoğunluk, kuru madde veya protein tayinleri yapılır ve elde edilen sonuçlar canlı hücre sayısına karşı bir kurvede gösterilir. Daha sonra, aynı mikroorganizmanın üretildiği bir ortamdaki canlı hücre sayısı, kurvede yer alan diğer parametrelerden birinin belirlenmesi ile saptanır. Kıyaslamalı yöntemler olarak da tarif edilen bu yöntemler, genellikle mikroorganizmaların logaritmik gelişme dönemleri içinde bulunduğu devrelerde kullanılır. Gelişme kurvesinin logaritmik gelişme dönemleri içinde bulunan mikroorganizmalar hızlı bir çoğalma içindedirler, hücre ölümleri yeni hücre oluşum hızı ile kıyaslandığında son derece azdır. Dolayısı ile bu dönemde elde edilen parametre değerleri canlı hücre sayısını oldukça doğru bir şekilde yansıtır. Bu yöntemler arasında optik yoğunluk ile sayım yönteminden bahsedecek olursak;

3.1.11.b. Optik yoğunluk tayini ile sayım yöntemi

Optik yoğunluğun fotometrik olarak ölçülmesi, homojen hücre süspansiyonlarında mümkün olmaktadır. Hücre yoğunluğu ölçülmesinde, toplam ekstinksiyon değerinin ölçülmesine yarayan turbidometri için gerekli olan basit yapılı spektrofotometreler her laboratuvar ortamında bulunması mümkün olmaktadır. Kullanılan ışığın dalga boyu arttıkça (350 – 880 λ nm) arası ölçümün hassasiyeti ters orantılı olarak azalmaktadır. Buna karşın kısa dalga boyunda ise yapılan ölçümlerde çeşitli besiyeri ortamlarının

kendinden kaynaklanan ekstinksiyonları nedeni ile deney hassasiyeti her zaman sağlanamamaktadır. Bu nedenle, fototrof bakteriler gibi renkli pigmentleri olan bakterilerin optik yoğunlukları ölçülürken 650 nm gibi yüksek bir dalga boyu kullanılmasına rağmen, *E. coli* gibi pigment içermeyen bakterilerin optik yoğunluğu ölçülürken 545 - 600 nm gibi daha düşük bir dalga boyları seçilir.

Bakteriler çok hareketli olduğunda ise, ekstinksiyon değerindeki dalgalanmalar durulmayabilir. Bu durumda bakteri kültürü içine önceden 1-3 damla formaldehit veya %1'lik merthiolate çözeltisinden ilave edilerek bakteriler öldürülür ve stabilite önceden sağlanır. Optik yoğunluk ölçümünde kullanılan küvetler 1 cm kalınlığında olmalı, bunun yanısıra kullanılan küvetlerin iç ve dışa gelen yüzeylerinin temiz olması ve hiçbir besiyeri artığı yağ, su ve parmak izi lekelerinin bulunmaması gerekir. Diğer standarta bağlı fotometrik yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de amaç, canlı hücre sayısının kesin olarak belirlenmesi değil, çoğu kez logaritmik gelişme devresinin belirli bir anında bakteri sayısı hakkında fikir sahibi olmaktır.



Şekil 3.2. Ekstinksiyon değerine bağlı olarak mikroorganizma sayısının belirlenmesi

Buna göre, belli bir mikroorganizmanın sayıya dayalı hazırlanan üreme eğrisinden, logaritmik dönemdeki sayısı saptanıp, buna karşılık gelen ekstinksiyon değeri standart

kurveden bulunarak, daha sonraki üretim denemelerinde sadece ekstinksiyon değerinin ölçülmesiyle logaritmik üretim devresine gelinip gelinmediği kolayca anlaşılabilir.

Bu tez kapsamında sentezlenen nanokompozit malzemelerin antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesinde; *Escherichia coli* (ATCC 25922) bakterileri kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerin üzerinde gösterdikleri antimikrobiyal aktiviteyi tespit etmek amacıyla bakteri kültürü Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilmiş ve antibakteriyel aktiviteler Time Kill Curve (zamana bağlı yok etme) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.12. Nanokompozitlerin mikrosertlik analizleri

Sıkıştırma, bükülme mukavemeti ve sertliği gibi birçok mekanik özelliği geliştirmek adına reçinelere dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Geliştirilmiş fiziksel özellikler arasında, polimerizasyon büzülmesinde bir azalma ve elastiklik modülünde bir artış ortaya çıkmaktadır. Kompozit yapıda ki reçinelerin fiziksel ve mekanik özellikleri, yapı içerisine katılan dolgu maddelerinin özelliklerinden etkilenmektedir. Bir grafen katmanındaki karbon – karbon (C=C) kimyasal bağı muhtemelen doğada bilinen genişletilmiş bir sistemdeki en güçlü kimyasal bağdır. Grafen allotropları sorunsuz bir şekilde toplanmış grafen katmanları olduğu için, keşfedildiği günden itibaren bu nanoyapıların mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğu ve bu özelliklerin miktarının ölçülmesi nanoteknoloji alanında büyük ilgi görmektedir. Çeşitli uygulamalar için mekanik seçim oldukça önemli olup bunlardan biride sertlik ölçümleri olmaktadır. Nanokompozit malzemelerin sertliği, kalıcı girinti veya penetrasyona direnç olarak tanımlanır. Sertlik test ölçüm yöntemlerinde, belirli bir yük altında hareketli prop yüzeye batırılarak ve bir girinti oluşturularak ölçüm yapılır.

Bu tez kapsamında, SHIMADZU marka HMV-G serisine ait mikrosertlik kullanılarak nanokompozitlerin sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3 Vickers sertlik cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. TiO₂ nanopartiküllerinin sentezi

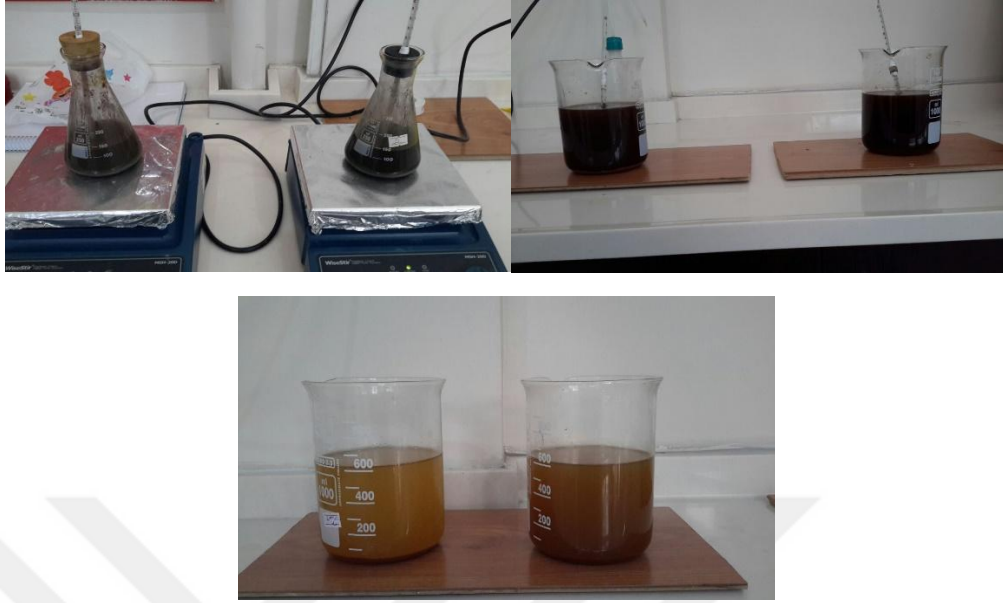
TiO₂ nanopartiküllerini sentezlemek için ilk önce 20 mL Titanyum (IV) izopropoksit 140 mL etanol içerisinde 15 dakika için manyetik olarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra solüsyon 80°C’de 1 saat süre ile reflux işlemine tabi tutuldu. Reflux işleminden sonra Titanyum solüsyonu süzülüp 60°C’de kurutuldu. Kurutma işleminin ardından 500°C’de 3 saat süre ile kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi. Saf Titanyum nanoparçacıkları elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Reflux sistemi

3.2.2. Grafen oksit sentezi

Grafen oksit grafit tozu Hummer Metoduna göre sentezlenmektedir. İlk önce 69 mL sülfirik asit, 3 g grafit tozu, 1.5 g NaNO_3 bir 250 mL erlen içerisinde karıştırıldı. Daha sonra çözelti sıcaklığının 0°C 'ye inmesi için çözeltinin hazırlandığı erlen bir buz banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklık 0°C düştükten sonra 9 g potasyum permanganat (3/3/3) olmak üzere çözelti içerisine ilave edildi. Potasyum permanganatın ilavesi bittikten sonra çözelti buz banyosu içerisinde çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına çıkması için beklemeye alındı. Daha sonra 138 ml iyonize su ilavesi yapıldı ve 98°C 'de 15 dakika karıştırıldıktan sonra 480 ml su ilavesi yapıldıktan sonra %30'luk H_2O_2 damlatılarak mevcut kahverengi rengin sarıya dönüşmesi sağlanarak oksitleme işlemi tamamlanır. Elde edilen grafen oksit birkaç kez etanol ve iyonize su ile yıkanarak pH dengesi sağlandı. Daha sonra süzülükten sonra 60°C 'lik fırında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Grafen oksit sentezi

3.2.3. rGO Sentezi

0.8 g GO tozları 400 mL DMF içerisinde ultrasonikasyonda çözündürülerek 6 saat reflux işlemi gerçekleştirildi. 6 saatlik işlemin sonunda rGO tozları süzülerek etanol ve su ile yıkanarak 60°C'lik fırında kurutulmuştur.

3.2.4. rGO – TiO₂ Sentezi

0.1 g rGO tozu 10 ml etanol ve 20 ml su ile karıştırılarak 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutuldu. 1 saatlik işlemin sonunda 0.2 g anataz formundaki TiO₂ nanotozları rGO solüsyonunun içerisinde ilave edildi ve 1 saatlik karışma süresinin sonunda solüsyon petri kaplarına dökülerek 60°C'lik fırında kurutuldu. Ve rGO-TiO₂ nanotozları elde edildi.



Şekil 3.6. rGO – TiO₂ sentez aşamaları

3.2.5. PVA – TiO₂ sentezi

1 g polivinil alkol (PVA) tozları 25 mL iyonize su içerisinde 70°C’de 1 saat süre ile karıştırıldı. Diğer tarafta 25 mL iyonize su içerisinde sentezlenen saf TiO₂ nanopartikülleri 30 dakika boyunca ultrasonikasyon işlemine tabi tutuldu. Sonikasyon işleminin ardından PVA solüsyonu titanyum solüsyonunun içerisinde damla damla ilave edildi ve 3 saat boyunca karıştırıldı. Karışma işlemi tamamlandıktan sonra solüsyon cam petri kaplarında 40°C’de 2 gün süre ile kurutuldu.

3.2.6. rGO – TiO₂ – PVA sentezi

2 g PVA 30 mL iyonize su içerisinde 90°C’de 1 saat süre ile reflux işlemine tabi tutuldu. Diğer tarafta 0.06 g rGO/TiO₂ 20 mL etanol içerisinde 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutuldu. 1 saatlik işlemlerin sonunda rGO-TiO₂ çözeltisi PVA solüsyonunun içerisinde damla damla ilave edildi. Ve elde edilen solüsyon 1 saat 60°C karıştırıldı. Karışım sonunda rGO-TiO₂-PVA solüsyonu 40°C’de 48 saat kurutuldu.

3.2.7. PEG – TiO₂ sentezi

75 mL etanol 6.5 mL Titanyum (IV) izopropoksit ile 45°C’de 1.5 saat karıştırıldı. Diğer tarafta 15 mL asetik asit, 7.5 mL iyonize su ve 0.2 g polietilen glikol 45°C’de 1.5 saatlik süre ile karıştırıldı. Karışma işlemi tamamlandıktan sonra asetik asit, su karışımı titanyum solüsyonunun içerisine damla damla ilave edildi ve 45°C’de 3 saat karıştırıldı. Solüsyon cam petri kaplarına dökülerek 60°C’de kurutuldu. Elde edilen tozlar 450°C’de 2.5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutuldu.



Şekil 3.7. Sentezlenen nanokopozitlerin son hali

3.2.8. rGO – TiO₂ – PEG sentezi

1 g PEG tozları 10 mL iyonize su içerisinde oda sıcaklığında 1 saat süre ile manyetik olarak karıştırıldı. Sentezlenen rGO – TiO₂ tozları 20 mL iyonize su içerisinde 15 dakika boyunca sonikasyon işlemine tabi tutuldu. rGO – TiO₂ tozları PEG solüsyonunun içerisine damla damla ilave edildi. 1 saatlik karışma işleminin ardından solüsyon cam petri kaplarına dökülerek 60°C’de kurutuldu.



Şekil 3.8. rGO – TiO₂ – PEG sentez aşamaları

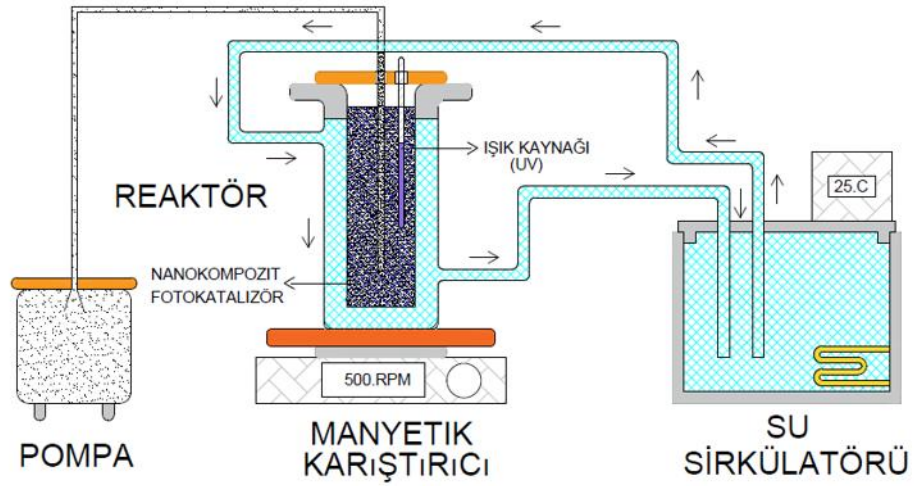
3.2.9. Sentezlenen nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi

Çalışmada kullanılacak maddelerin uygun konsantrasyonlarda sulandırılması için LB broth besi yeri kullanılmıştır. Bunun için 0,2 gr besiyeri 100 ml distile suda çözünerek otoklavda 121°C’de 1,1 atm basınçta 15 dakika steril edilmiştir. Daha önceden LB agar bulunan erlenlere stoktan ekilen bakteri kolonilerinden, tek bir koloni öze ile alınıp sıvı besi yerine aktarılmıştır. Bu besi yeri 37°C de 24 saat 160 rpm’de çalkalanarak inkübe edilip ön kültür oluşturulmuştur. Altı farklı nanokompozit için, yedi adet sıvı besi yukarıdaki hazırlama yöntemiyle hazırlanıp otoklavda 121°C’de 1,1 atm basınçta 15 dakika steril edilmiştir. İnkübe edilmiş ön kültürden 100’er µl alınarak yedi ayrı sıvı besi yerine eklenmiştir. Bu yedi numuneden biri referans (kör) numune seçilerek, diğerlerine TiO₂, rGO – TiO₂, PVA- TiO₂, rGO – TiO₂ – PVA, PEG – TiO₂ ve rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitleri eklenmiştir (Foerster *et al.* 2016).

E.Coli bakterisinin UV-spektrumunda absorbands dalga boyu 600 nm’de (OD600) inkübasyon sonunda her bir erlenden 2’şer ml numune alınarak UV spektrumunda analiz edilmiştir.

3.2.10. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi

Toz şeklinde üretilmiş ince-film fotokatalizörler, Acid Black I boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında kullanılmıştır. Denemeler dış yüzeyi ışığa karşı iyice yalıtılmış kesikli bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülasyonu ile 25°C de sabit tutulmuştur. Işın kaynağı olarak Pen-Ray UV Lamba (Cole-Parmer 254 nm 44W/m²) reaktör içine üst kısmından daldırılarak kullanılmıştır. Reaksiyon ortamında O₂, bir pompa vasıtasıyla doymuş konsantrasyon sağlayacak şekilde sabit debi ile hava gönderilerek sağlanmıştır.



Şekil 3.9. Acid Black I Boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Fotokatalitik denemeler 50 mg'lık fotokatalizörler ve 400 ml 20 ppm boyarmadde çözeltisi varlığında gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş olan nanokompozit fotokatalizörler ile karıştırılan Acid Black I çözeltisi, 500 rpm karıştırma altındaki reaktör içerisinde dengeye gelmesi için 30 dk süre ile karanlıkta bekletilmiş ve deneme başlatıldıktan sonra belirli zamanlarda (15 dk aralıklarla) reaktörden numune çekilip UV spektrofotometrede (Optizen α spectrophotometer) kullanılarak boya konsantrasyonları tayin edilmiştir.



Şekil 3.10. Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için deney düzeneği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Hazırlanan nanokompozit malzemelerin kristal yapısı ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM – EDS ile, Termal analizleri TGA , Sertlik analizi Vickers Sertlik ile yapılmıştır. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi Acid Black I boyası ile, Antibakteriyel aktivitesi *E.Coli* bakterisi kullanılarak belirlenmiştir.

4.1. Sentezlenen Nanokompozitlerin TGA Analiz Sonuçları

Sentezlenen saf TiO₂, rGO-TiO₂, PVA-TiO₂, rGO-TiO₂-PVA, PEG-TiO₂, rGO-TiO₂-PEG nanokompozit yapılarının termal direncini incelemek için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Her bir numune 25-900°C arasındaki sıcaklıklarda hava atmosferinde 10 K/dak ısıtma hızında alümina pan kullanılarak incelenmiştir.

4.1.1. TiO₂ nanopartiküllerinin TGA analizi

Termal stabilite, hem teknolojik uygulamaları hem de polimerik nanokompozitlerin işlem koşullarını belirlemede ve genellikle TGA analizleri tarafından incelenmesi önemli bir rol oynar. 80-115°C'lik bölgedeki ağırlık kaybı suyun buharlaşmasından meydana gelmektedir. Yapılan TGA analizleri sonucunda TiO₂ nanopartiküllerinde %0.41'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş, bu ağırlık kaybıda saf TiO₂ nanopartiküllerinin termal direncinin yüksek olduğunu ve yapısındaki karboksil yapıları nedeni ile termal kararlılığında artış meydana geldiğini göstermektedir.

4.1.2. rGO – TiO₂ nanokompozitinin TGA analizi

rGO – TiO₂ nanokompozitinde yapı içerisindeki suyun kaybolması nedeni ile birinci aşamada 110°C'nin altında ki sıcaklıklarda kütle kaybı meydana gelmektedir. Su, etanol, hidroksil gruplarının desorpsiyonu ve organik öncülerin hidrolizden ayrışmasından dolayı, ikinci aşamada ise 160 ve 300°C'de iki zayıf ekzotermik pik

gözlemlenmiştir (Liu *et al.* 2013). Üçüncü aşamada ise yaklaşık 650°C'deki geniş tepe, grafen ayrışmasından dolayı meydana gelmektedir. Sonuç olarak rGO – TiO₂ yapısında toplamda %14.21 bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Saf TiO₂ ile karşılaştırıldığında rGO ile desteklenen TiO₂'de daha fazla termal bozunma meydana gelmektedir.

4.1.3. PVA – TiO₂ nanokompozitinin TGA analizi

PVA – TiO₂ nanokompozitinin 30-147°C'lik sıcaklıklar arasında gerçekleşir, bu da yapı içerisinde ki suyun kaybedilmesinden kaynaklanmaktadır. PVA-TiO₂ nanokompozitindeki ağırlık kaybı %8.88 olmaktadır. Sentezlenen bu yapının termal direnci iyi olmakla beraber saf TiO₂ nazaran daha az termal kararlılık göstermektedir.

4.1.4. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin TGA analizi

Nanokompozitin TGA sonuçlarına göre, birinci kütle kaybı 40-110°C'de yapıda ki suyun uzaklaşması ile meydana gelmektedir. Yani 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda kütle kaybı meydana geldiği gözlemlenmiştir. İkinci kütle kaybı ise 250-400°C'de yapıdaki hidroksil gruplarının ayrışmasından meydana gelmektedir. Üçüncü kütle kaybı ise 600°C'de tüm organik bileşenler tamamen ayrışmasından meydana gelmektedir (Sapalidis *et al.* 2018). TGA analiz sonuçlarına dayanarak rGO – TiO₂ – PVA yapısında meydana gelen kütle kaybı %71.06 olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda GO'nun PVA'nın termal direnci artırdığı gözlemlenmiştir (Zhu *et al.* 2015). PVA – TiO₂ nanokompoziti ile karşılaştırıldığında rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin termal direnci daha düşük olmaktadır.

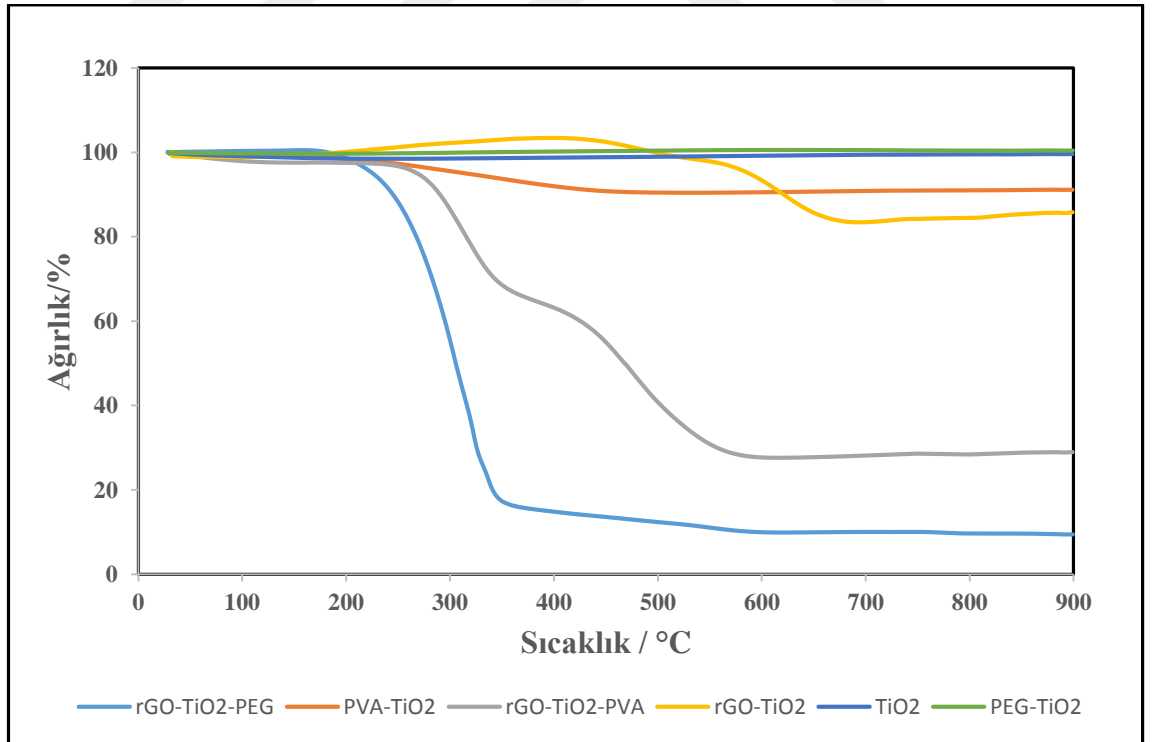
4.1.5. PEG – TiO₂ nanokompozitinin TGA analizi

Sentezlenen nanokompozitin TGA sonuçlarına göre, 30-332°C'de yapı içerisinde ki suyun buharlaşması ile kütle kaybı gerçekleşmektedir. Analiz sonuçlarına göre PEG – TiO₂ yapısında meydana gelen toplam kütle kaybı %0.43 olmaktadır. Saf TiO₂ yapısı ile

karşılaştırıldığında PEG - TiO₂ nanokompozit yapısının kütle kaybı daha fazla olmaktadır.

4.1.6. rGO – TiO₂ – PEG nanokompozit yapısının TGA analizi

Sentezlenen nanokompozitin TGA sonuçlarına göre, 28-196°C'de yapıdaki suyun uzaklaşmasından ilk kütle kaybı meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı ise 250-350°C arasında PEG dekompozisyonu sonucu oluşmaktadır. Yapıya rGO ilavesi ayrışmanın daha hızlı olmasına neden olmaktadır. bununla birlikte ayrışmaların büyük çoğunluğu 300°C'den büyük sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Xiong *et al.* 2015). Buna göre PEG – TiO₂ yapısı ile karşılaştırıldığında yapıya GO ilave edilmesi rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin zayıf termal direnç göstermesine neden olmaktadır. Sonuç olarak rGO – TiO₂ – PEG nanokompozit yapısının toplam kütle kaybı %90.56 olmaktadır.



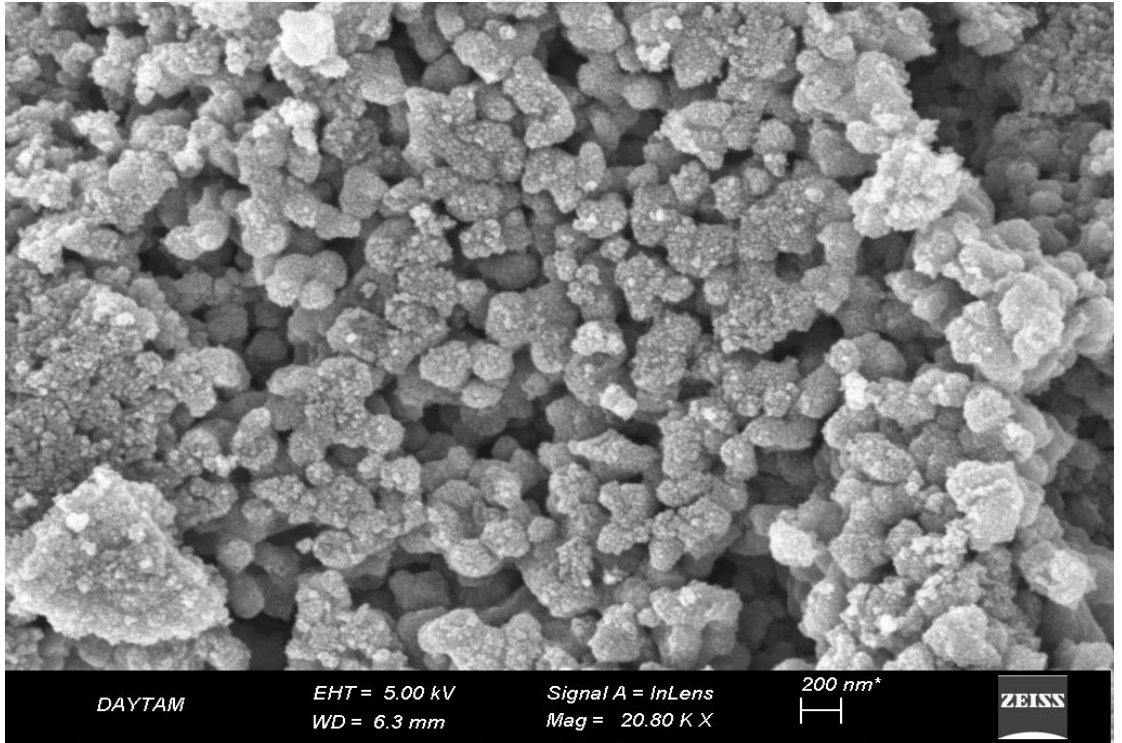
Şekil 4.1. Nanokompozitlerin termogravimetrik analiz (TGA) grafiği

4.2. Nanokompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

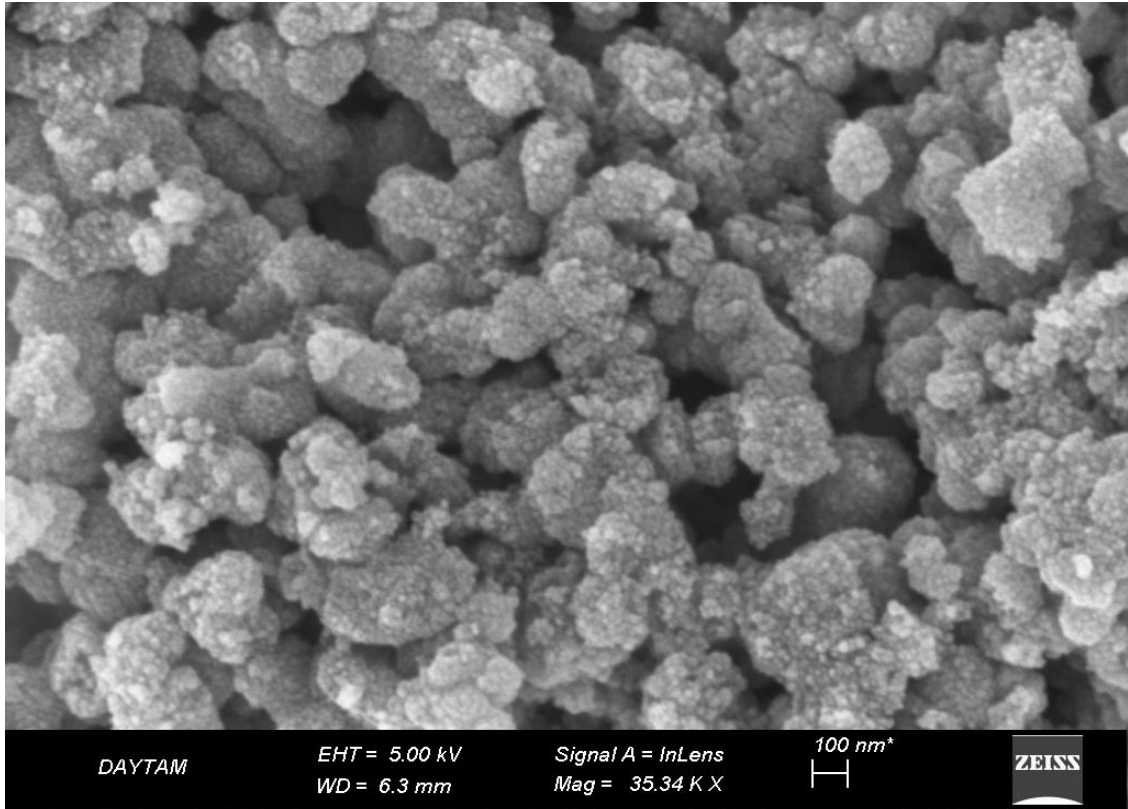
Sentezlenen saf TiO_2 , rGO- TiO_2 , PVA- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PVA, PEG- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PEG nanokompozit yapılarının morfolojik özellikleri SEM analizi ile incelenmiş, EDS analizi ile yapıların elementel kimlikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

4.2.1. TiO_2 nanopartiküllerinin SEM analizi

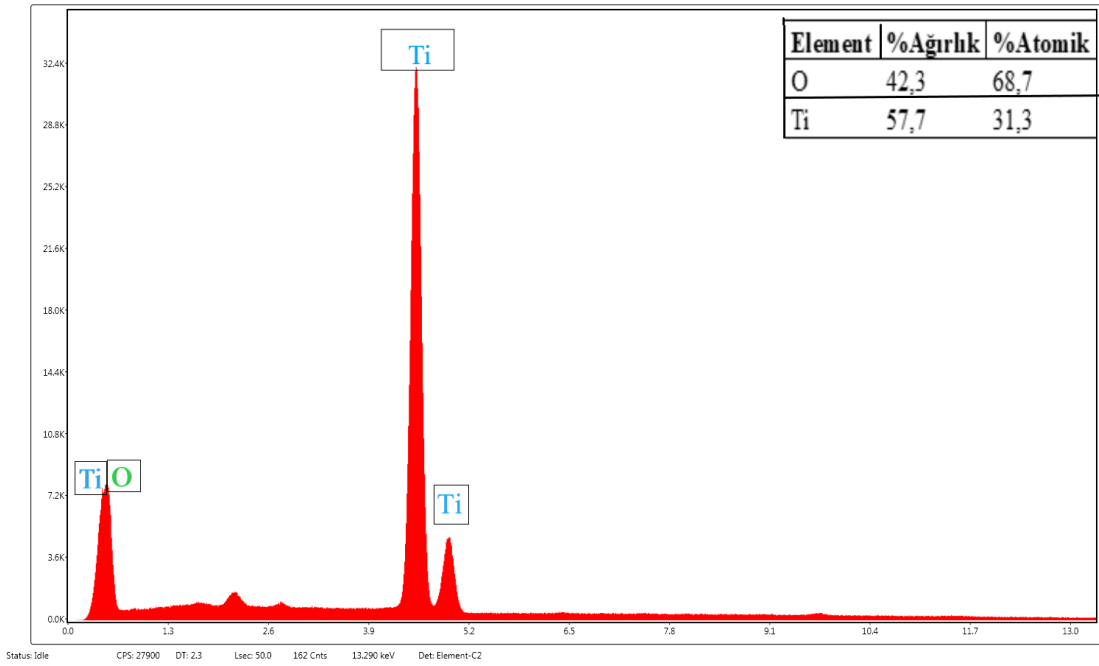
Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin 200 nm'deki SEM sonuçları Şekil 4.2'de, 100 nm büyütmedeki SEM sonuçları Şekil 4.3 de, EDS sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.2. TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüsü



Şekil 4.3. TiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

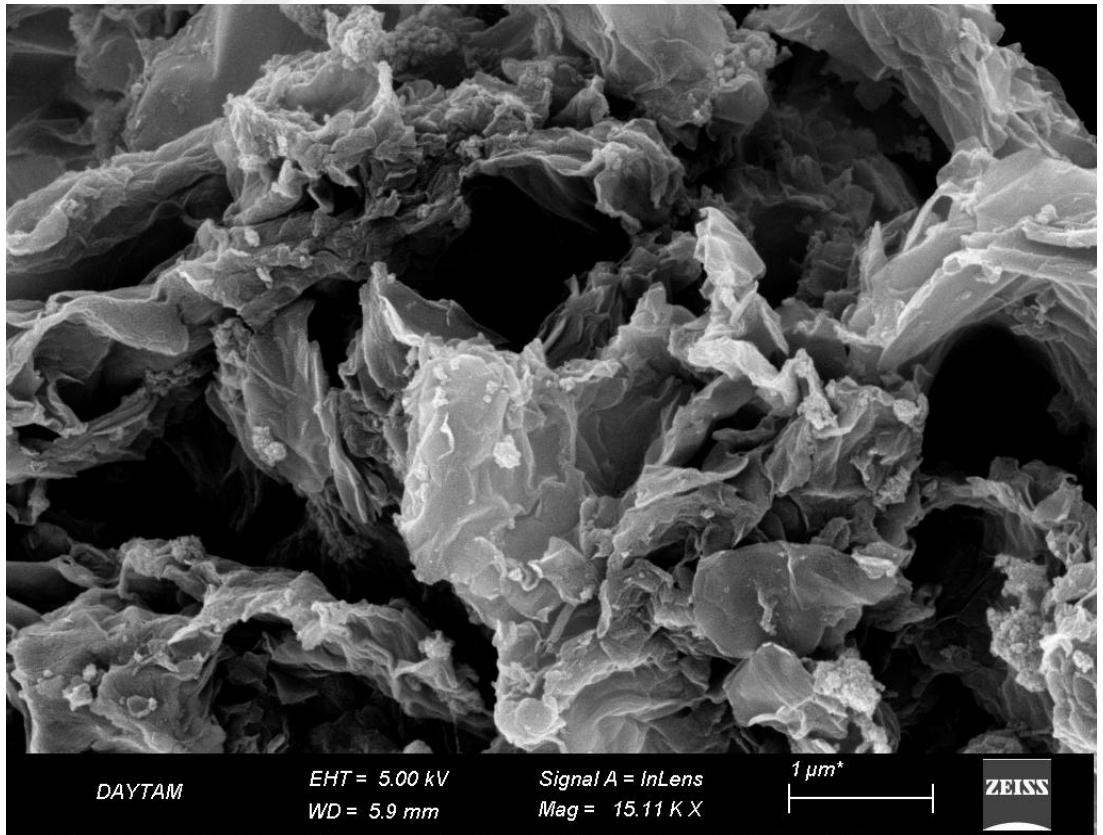


Şekil 4.4. TiO₂ nanopartiküllerinin EDS analizi

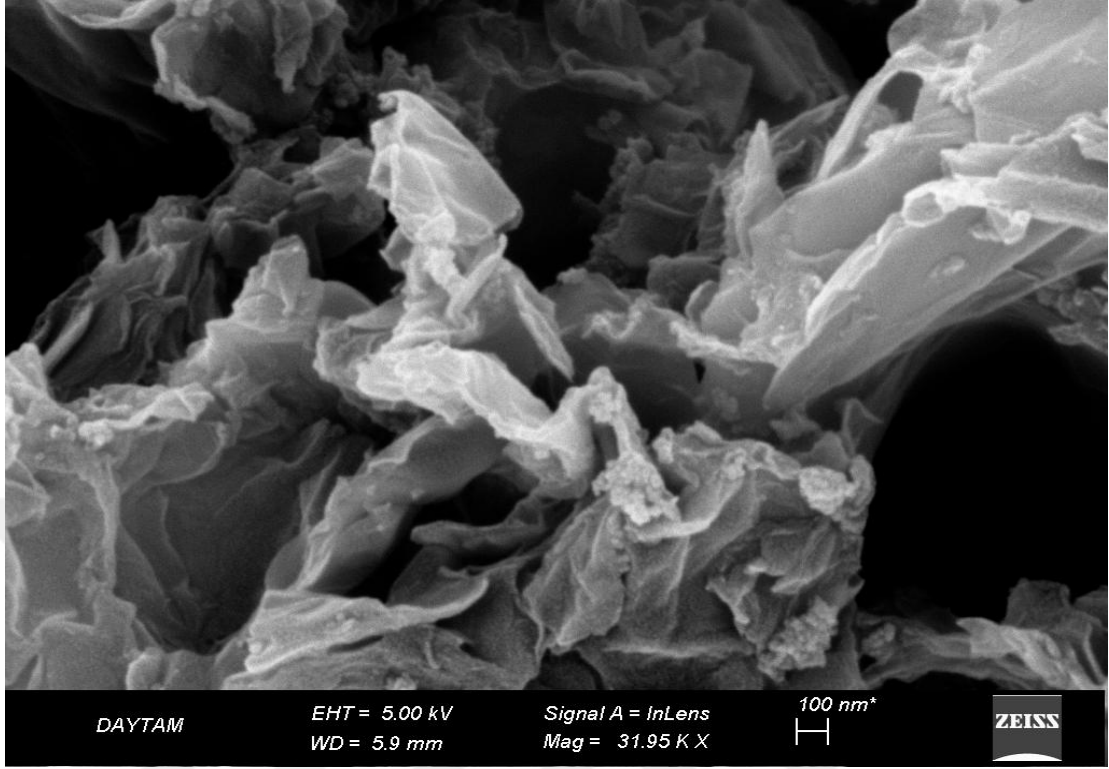
Şekil 4.2 – Şekil 4.3’de gösterildiği gibi, TiO_2 nanopartiküllerinin aglomera olduğunu gözlemliyoruz. TiO_2 nanopartiküllerinin küresel şeklini ve gözenekli yapısını SEM görüntüleri açıkça ortaya koymaktadır (Singh *et al.* 2013). Literatürde ZR Ismagilov ve ark. Tarafındanda nano boyutlu TiO_2 nanopartiküllerinin morfolojisi ve boyutu incelenmiştir. Burada TiO_2 nanopartiküllerinin çözündüğü solvent türüne göre yapısında değişiklik olduğu tespit edilmiştir (Ismagilov *et al.* 2009). Şekil 4.4’de EDS spektrumları oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

4.2.2. rGO – TiO_2 nanokompozitinin SEM analizi

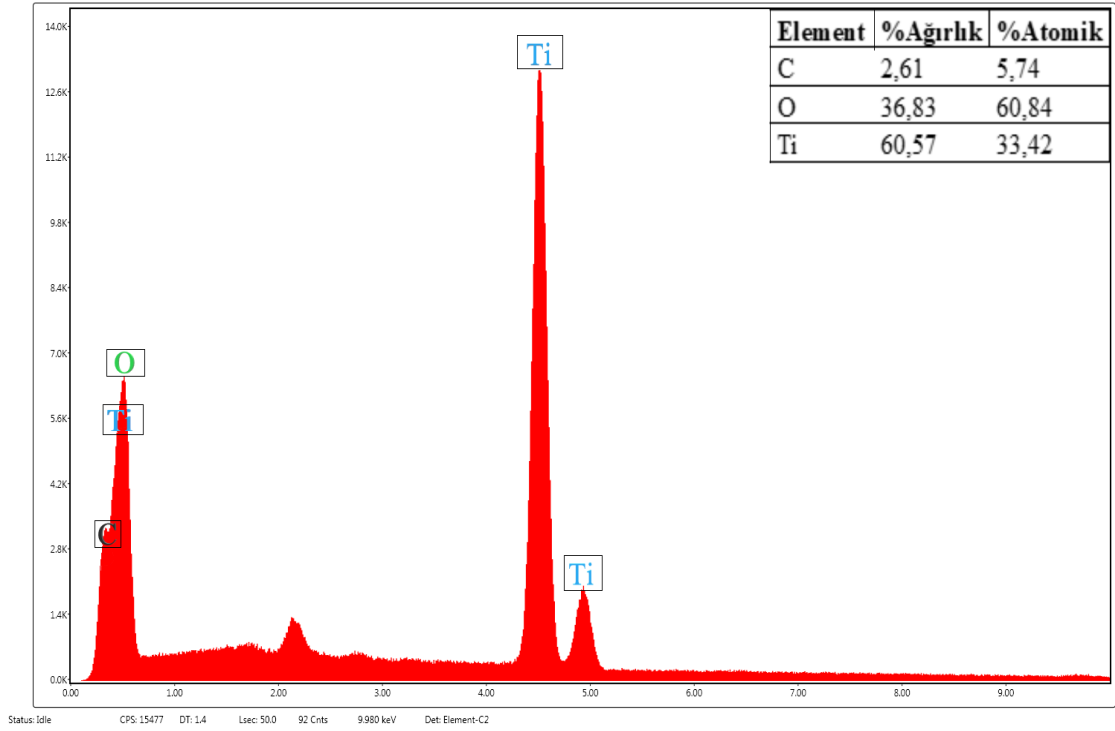
Sol – jel yöntemi ile sentezlenen rGO – TiO_2 Nanokompozitinin 1 μm ’deki SEM görüntüleri Şekil 4.5’de 100 nm’deki SEM görüntüleri Şekil 4.6’da ve EDS sonuçları Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.5. rGO – TiO_2 nanokompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 4.6. rGO – TiO₂ Nanokompozitinin SEM görüntüsü

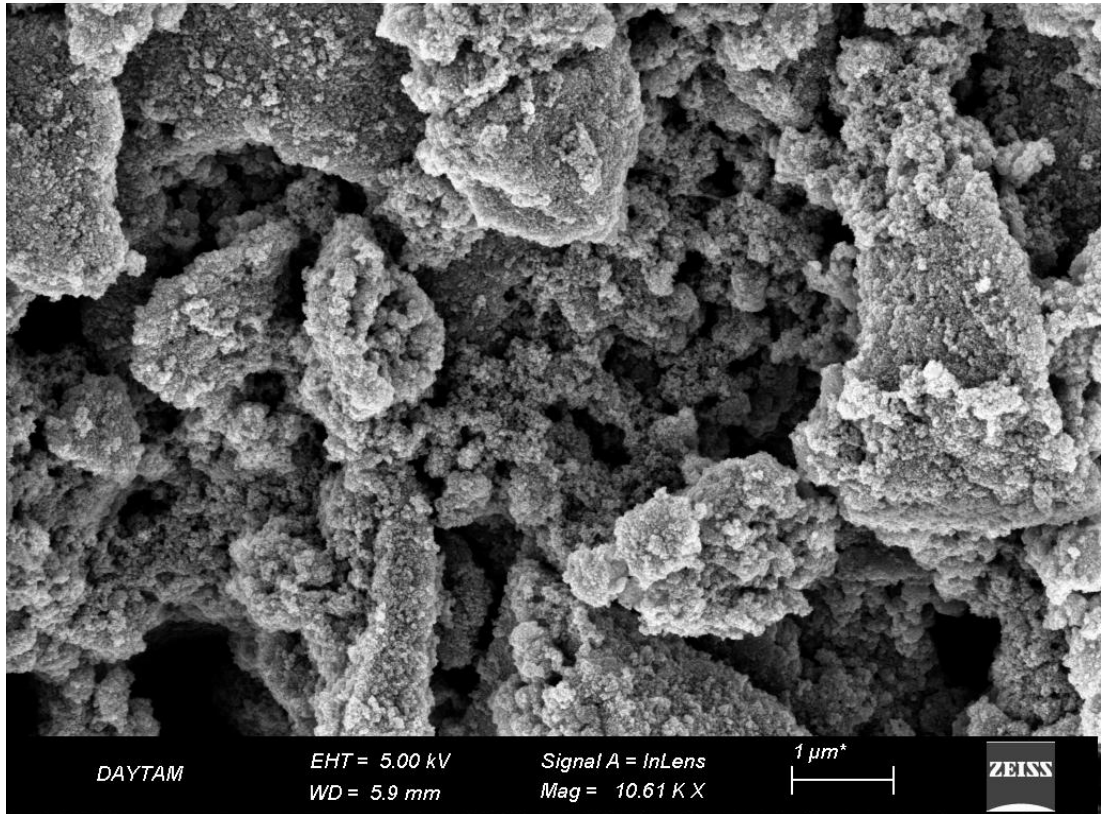


Şekil 4.7. rGO – TiO₂ nanokompozitinin EDS analizi

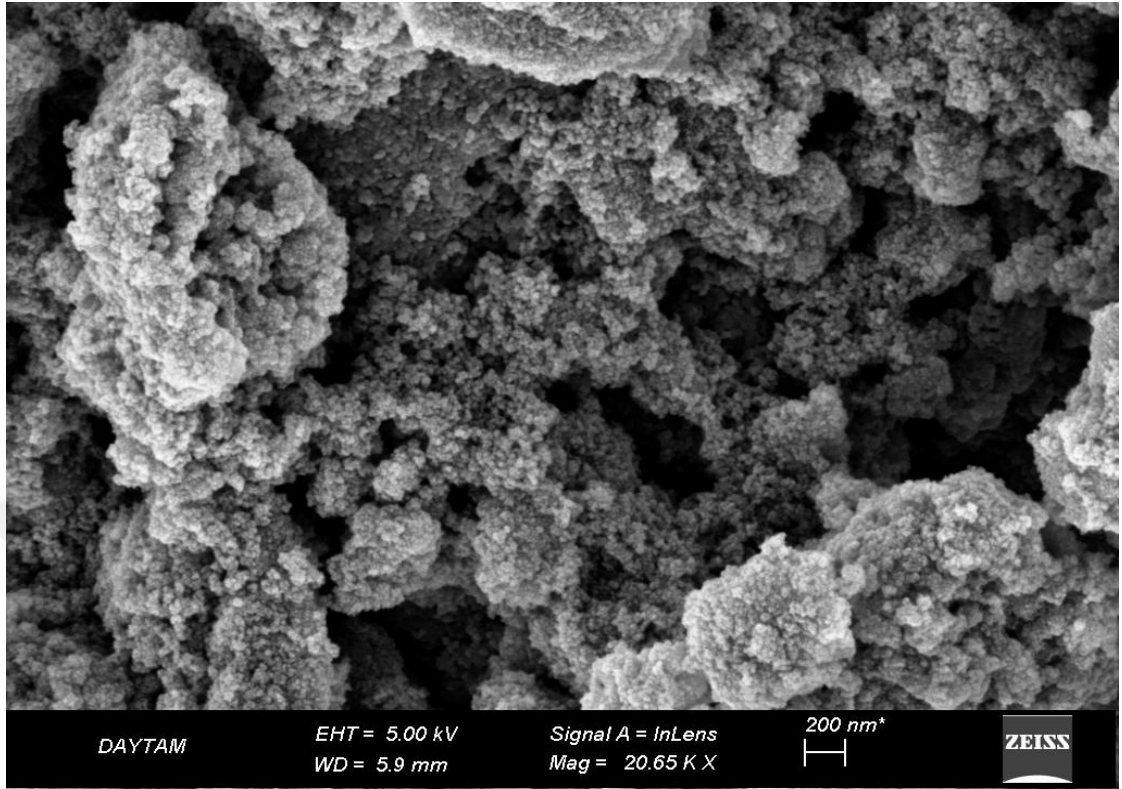
Şekil 4.5–4.6’da gösterildiği gibi, TiO_2 nanopartiküllerinin ortalama çapının ~ 15 nm olduğu ve çeşitli şekil ve boyutlara sahip olduğu gözlemlenmiştir. rGO tabakaları tamamen TiO_2 nanopartikülleri ile kaplanmıştır. Bu iki malzeme arasında mükemmel bir elektrik iletkenliği istiyorsak rGO levhaları ve TiO_2 nanopartikülleri arasındaki bu güçlü etkileşim kurmak oldukça önemlidir (Morais *et al.* 2016). Literatürde yapılan bir çalışmada GO indirgenmesi işleminde yapıdan H_2O ve N_2H_4 salınması ile birlikte rGO – TiO_2 yapısında gözeneklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir (Wang *et al.* 2012). Şekil 4.7’de ki EDS sonuçları karbon, oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

4.2.3. PVA – TiO_2 nanokompozitinin SEM analizi

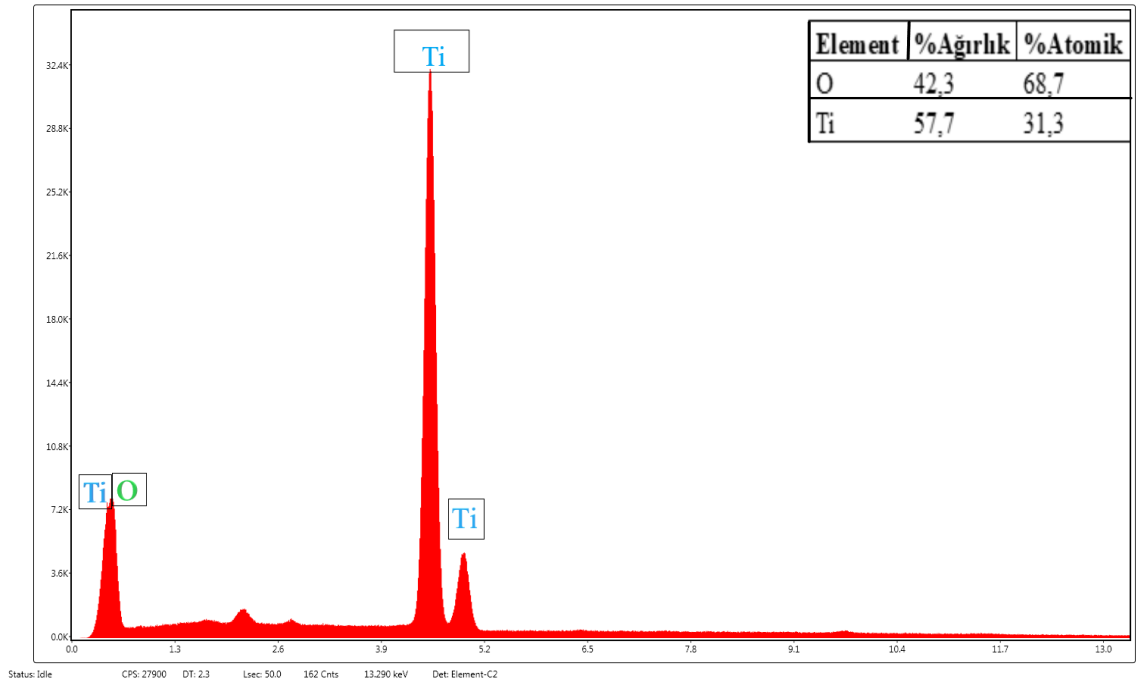
Sol – jel yöntemi ile sentezlenen PVA – TiO_2 nanokompozitinin $1 \mu\text{m}$ ’deki SEM görüntüleri Şekil 4.8’de, 200 nm deki SEM görüntüleri Şekil 4.9’da EDS sonuçları ise Şekil 4.10’de verilmiştir.



Şekil 4.8. PVA – TiO_2 nanokompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 4.9. PVA – TiO₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü

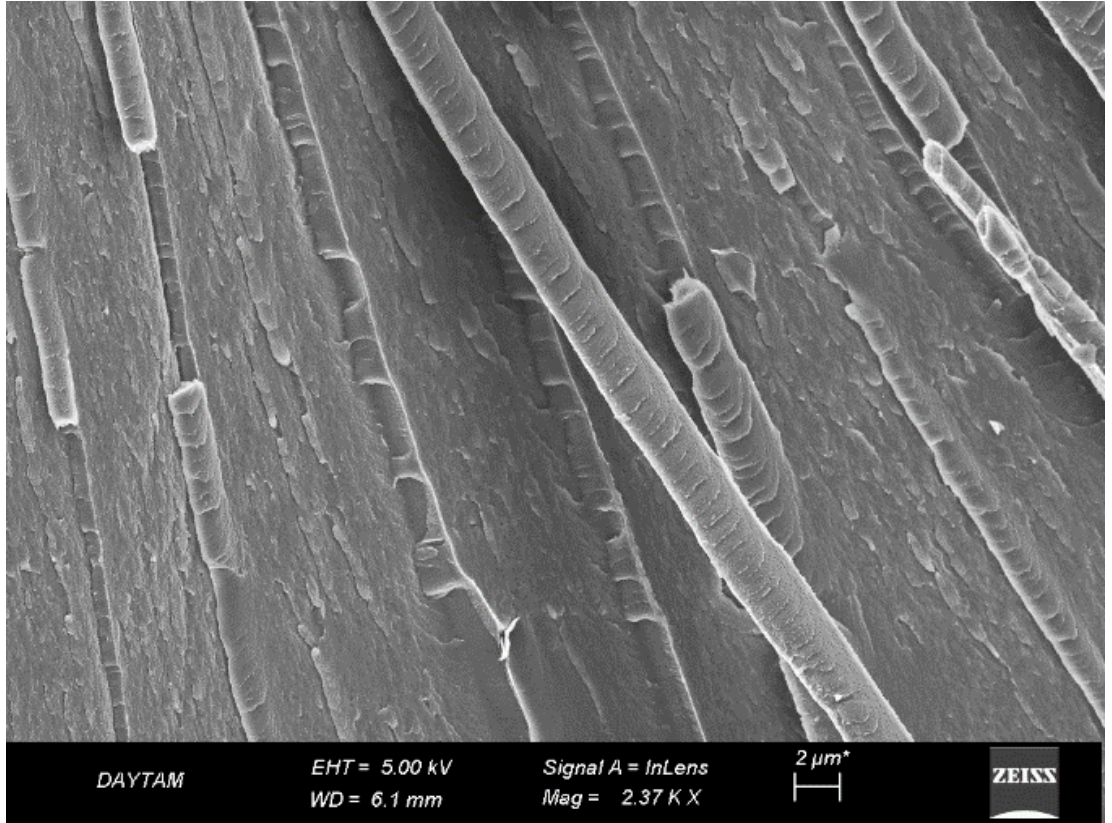


Şekil 4.10. PVA – TiO₂ nanokompozitinin EDS analizi

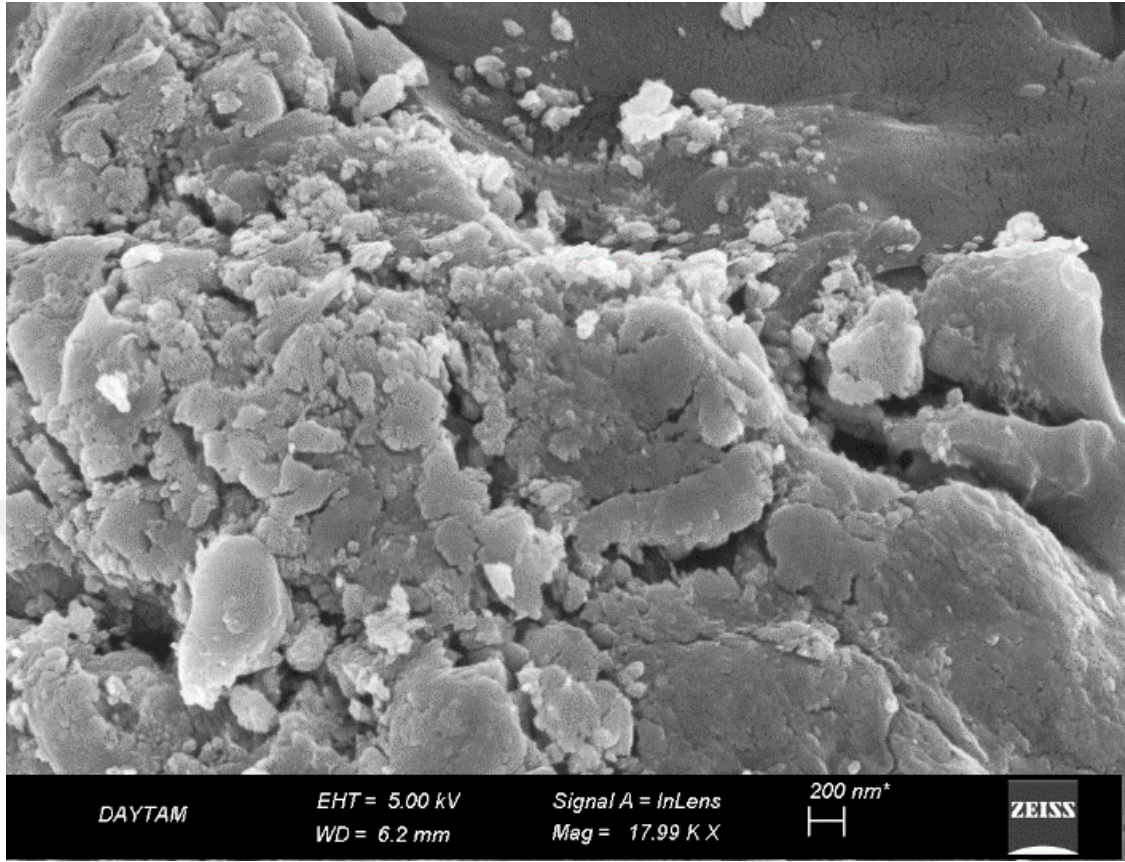
Şekil 4.8 – 4.9’da gösterildiği gibi, sentezlenen nanokompozit PVA-TiO₂ filmlerinin yapılarında kümelerin ortaya çıktığı görülmektedir. Kompozit filmler için elde edilen morfoloji, literatürde bildirildiği gibi tozla doldurulmuş polimer kompozit malzemelere benzer özellikler göstermektedir. SEM görüntülerinden, nano parçacıkların çeşitli şekil ve boyutlarının film yüzeyine gömülü olduğu görülebilir. Kompozit ince filmlerin yüzey morfolojisi, TiO₂'nin nano parçacıklarının film yüzeyi üzerinde dağıldığını göstermektedir (Sugumaran and Bellan 2014). Şekil 4.10’de ki EDS spektrumları oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

4.2.4. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin SEM analizi

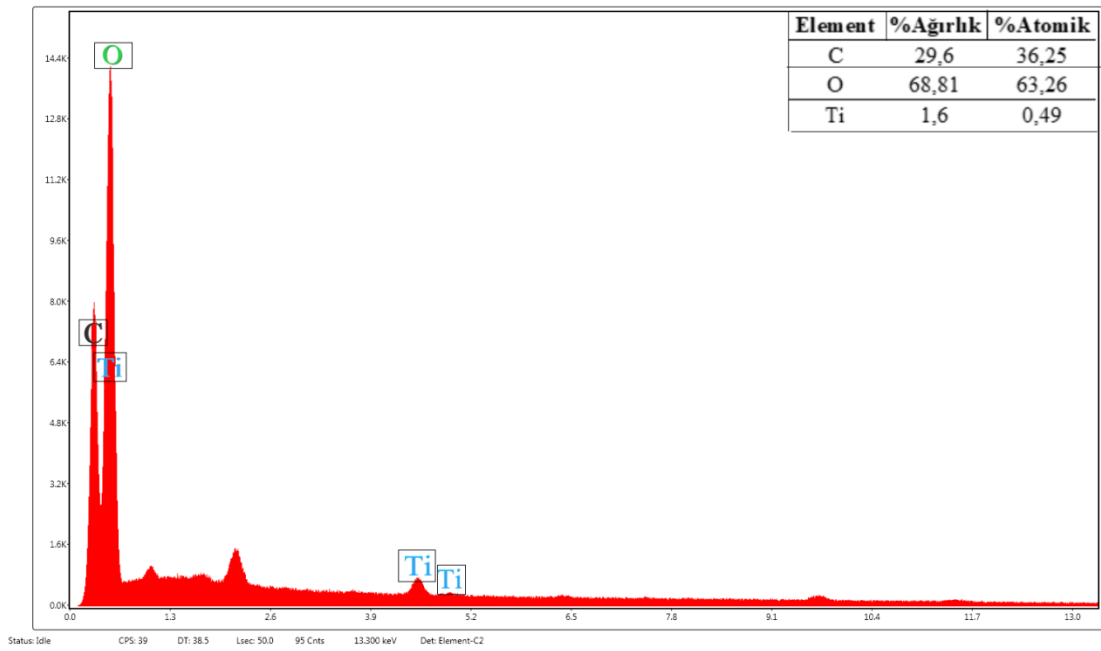
Sol – jel yöntemi ile sentezlenen rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin 2 µm’deki SEM görüntüleri Şekil 4.11’de 200 nm’deki SEM görüntüleri Şekil 4.12’de , EDS analizi ise Şekil 4.13’da verilmiştir.



Şekil 4.11. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 4.12. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin SEM görüntüsü



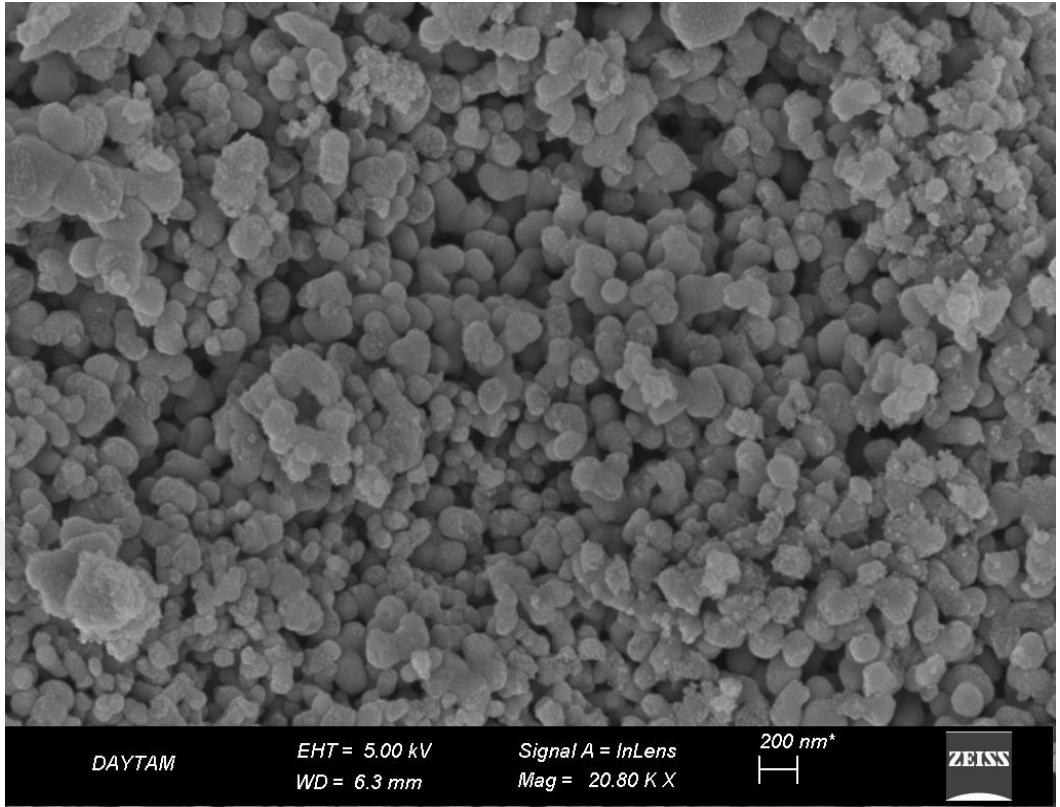
Şekil 4.13. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin EDS analizi

Şekil 4.11 – 4.12’de gösterildiği gibi, sentezlenen nanokompozit malzemenin yapısında ki karbon materyalin yüksek iletkenliği ve TiO_2 nanopartiküllerinin karbon malzemeler üzerindeki homojen dağılımına bağlı olarak TiO_2 ’den üretilen elektronların ve deliklerin rekombinasyonunu engellemede etkili olduğu görülmektedir. Bu da TiO_2 fotokatalist ve karbon iletkenler arasındaki yakın temastan dolayı fotokatalitik etkinliği arttırmak ve fotokatalitik işlemden sonra TiO_2 ’nin sıkı bir şekilde sabitlenmesinden dolayı fotokatalitik işlemden daha kolay bir geri dönüşüm sağlamaya yardımcı olmaktadır (Jung and Kim 2014). Literatürde yapılan benzer bir çalışmada PVA – GO yapısında belirlenen kalınlık 50-60 nm kalınlığında olduğu ve yapı içerisinde boşlukların var olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra sentezlenen rGO – TiO_2 – PVA yapısında da boşlukların olduğu ancak GO destekli yapılardan daha az olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle, aglomeraların orijinal grafit malzemelerden kaynaklandığı ve polimerin indirgeme aşamasından sonra daha fazla tabaka aglomerasyonunu önlemede önemli bir rol oynadığı söylenebilir (Salavagione *et al.* 2009).

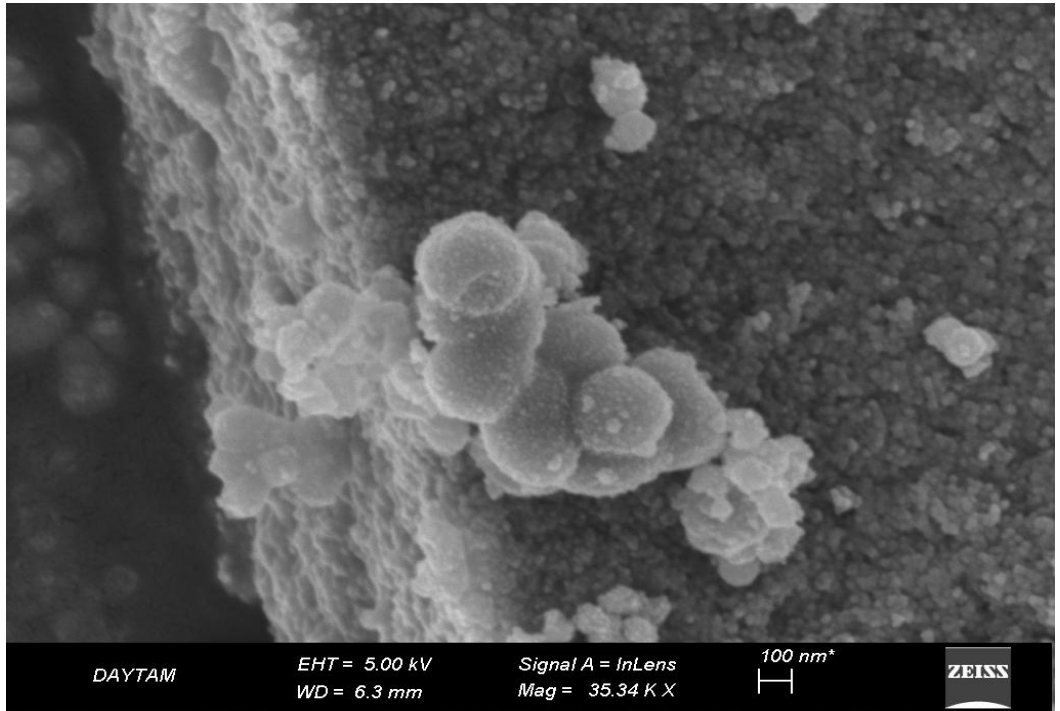
Şekil 4.13’de ki EDS analizleri karbon, oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

4.2.5. PEG – TiO_2 Nanokompozitinin SEM Analizi

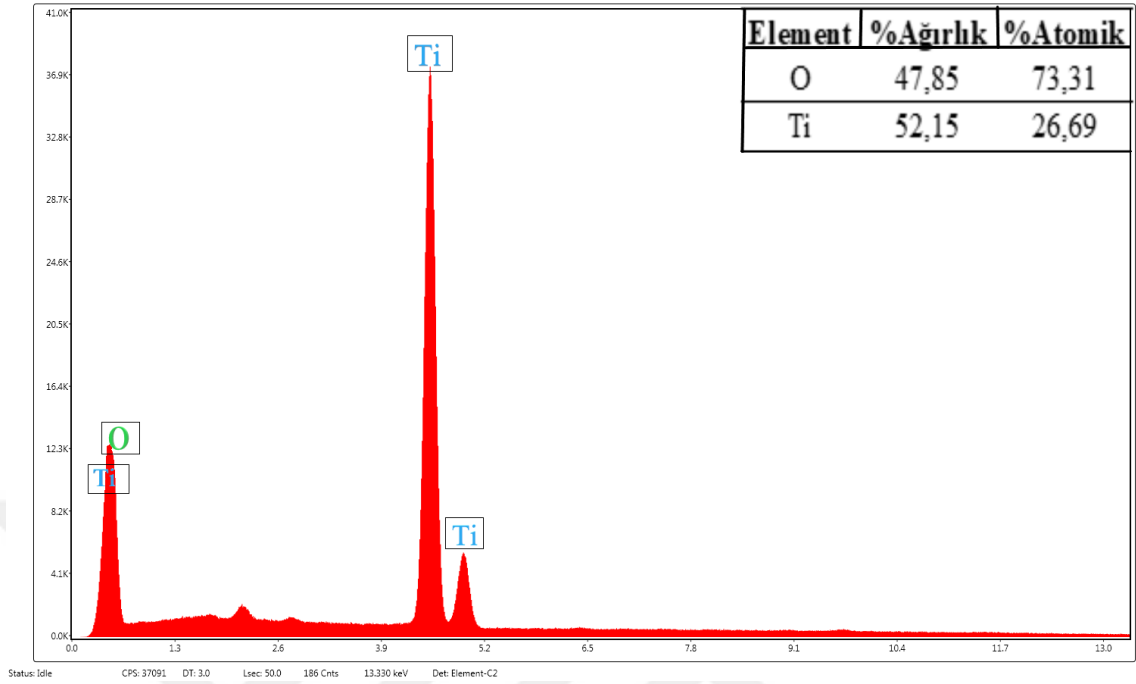
Sol – jel yöntemi ile sentezlenen PEG – TiO_2 Nanokompozitinin 200 nm’deki SEM görüntüleri Şekil 4.14’de, 100 nm’deki SEM görüntüleri Şekil 4.15’de EDS sonuçları ise Şekil 4.16’de verilmiştir.



Şekil 4.14. PEG – TiO₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 4.15. PEG – TiO₂ nanokompozitinin SEM

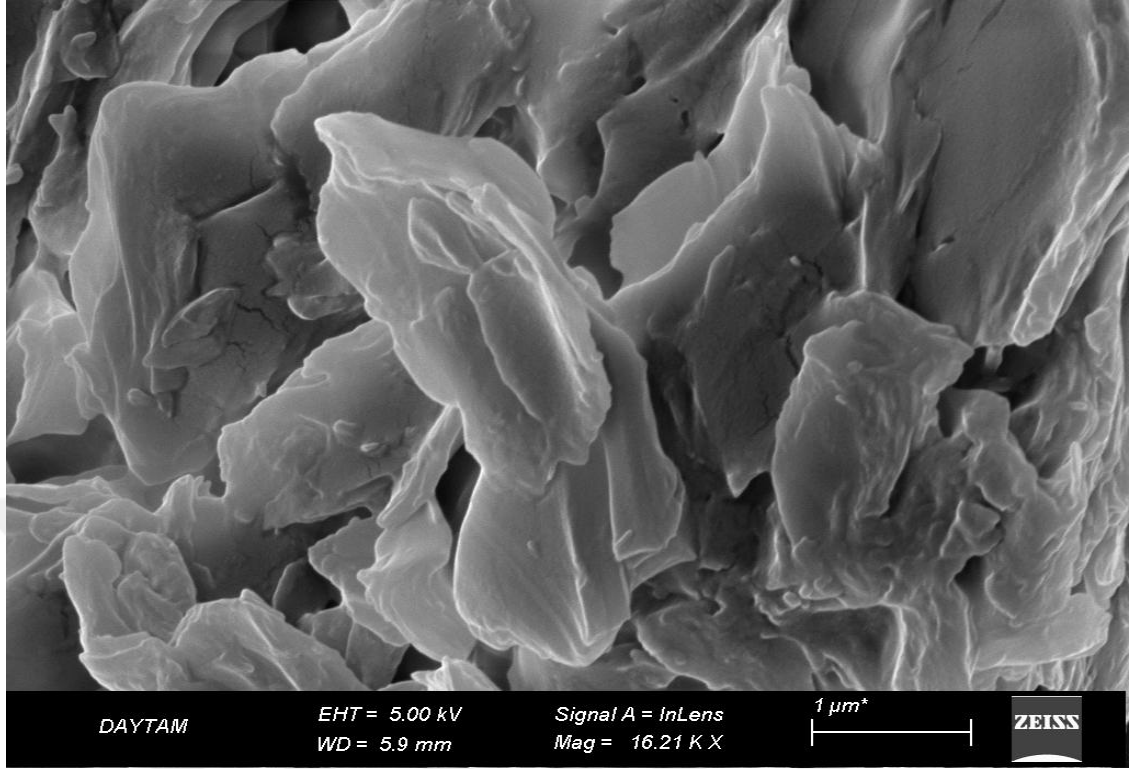


Şekil 4.16. PEG – TiO₂ nanokompozitinin EDS analizi

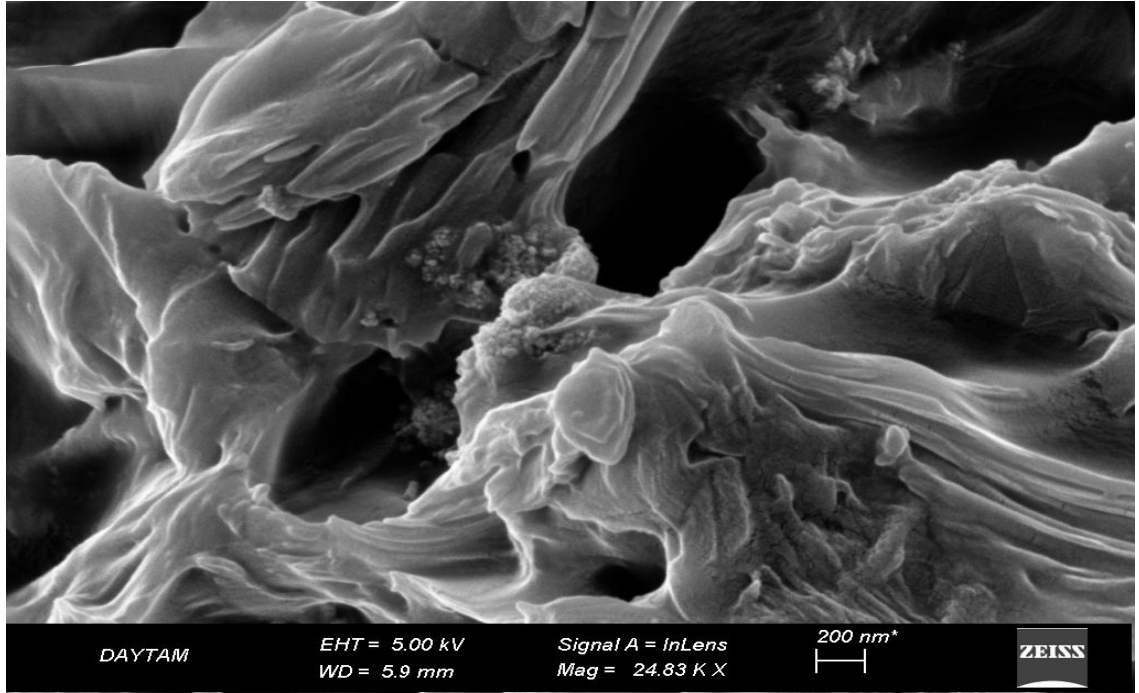
Şekil 4.14–4.15’de görüldüğü gibi, sentezlenen nanokompozit yapıda PEG’in moleküler ağırlığı ile ilişkili olarak PEG – TiO₂ nanokompozit yapısında gözenek oluşumu gözlemlenmiştir. Kullanılan PEG miktarı artırılırsa oluşan gözeneklerin daha büyük olacağı tahmin edilmektedir ve PEG – TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik aktiviteyi geliştirmede büyük etkisi olduğu tahmin edilmektedir (Nawawi *et al.* 2016). Literatürde yapılan benzer çalışmada, yapıların çaplarının ~ 1 mm olduğu ve aglomerasyon işlemi ile bir araya getirilmiş parçacıkların oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapı içerisine PEG ilavesi ile TiO₂ sol – jel sentezinde gözlemlenmeyen Broksit fazlarının oluştuğu açıkça görülmektedir (Balaganapathi *et al.* 2017). Şekil 4.16’de ki EDS sonuçları oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

4.2.6. rGO – TiO₂ – PEG Nanokompozitinin SEM Analizi

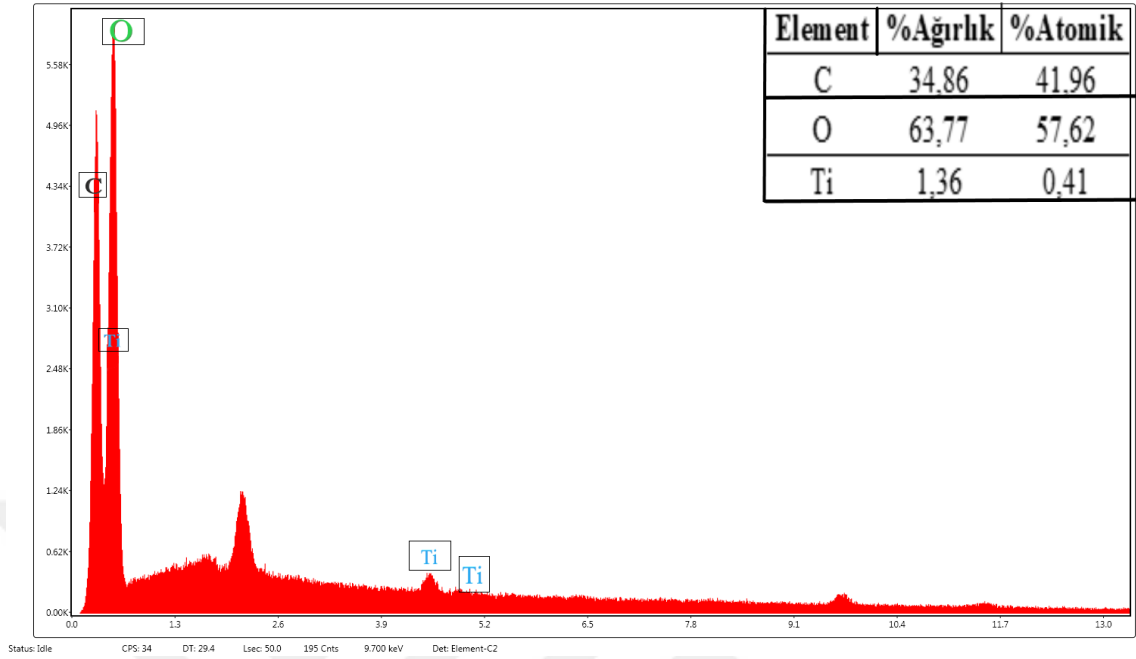
Sol – jel yöntemi ile sentezlenen rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin 1 µm deki SEM görüntüleri Şekil 4.17’de, 200 nm’deki Sem görüntüleri Şekil4.18’de EDS sonuçları ise Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.17. rGO – TiO₂ – PEG Nanokompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 4.18. rGO – TiO₂ – PEG Nanokompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 4.19. rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin EDS analizi

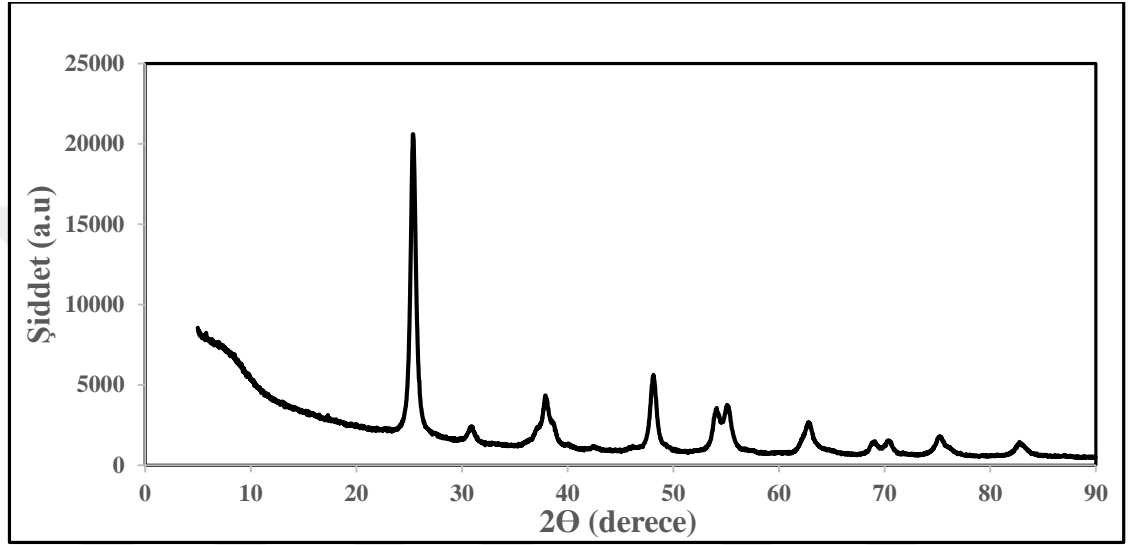
Şekil 4.17–4.18’de gösterildiği gibi, sentezlenen nanokompozit yapısında ki mevcut GO tabakaları ile sıkıştırılmış PEG mtrisinde GO nano tabakasının bir ağ şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Yapının ara yüzeylerinde ayrılma veya çatlama görülmemiştir (Qi *et al.* 2014). Sentezlenen PEG – TiO₂ yapısında gözenek oluşumu gözlemlenirken yapıya rGO ilavesi gözenek oluşumunu engellemektedir. Şekil 4.19’da ki EDS sonuçları karbon, oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

4.3. Nanokompozitlerin X - Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları

Sentezlenen saf TiO₂, rGO-TiO₂, PVA-TiO₂, rGO-TiO₂-PVA, PEG-TiO₂, rGO-TiO₂-PEG nanokompozit yapılarının kristal yapıları XRD analizi ile incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitler Cu K α (1.5418 Å) dalga boyu kullanılarak 5° ila 90° açılı arasında tarama yapılarak numunelerin XRD sonuçları analiz edilmiştir.

4.3.1. TiO₂'nin XRD analizi

Şekil 4.20'de sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş TiO₂ nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

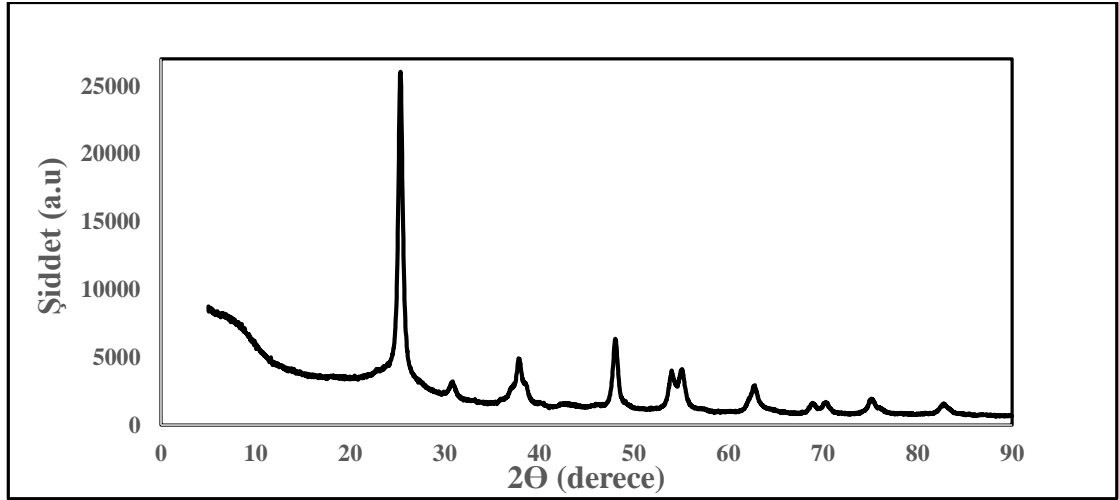


Şekil 4.20. TiO₂ nanopartikülüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.20'de gösterildiği gibi, sentezlenen saf TiO₂ nanopartiküllerinin XRD sonuçlarında TiO₂ nanopartikülünün anataz formu için JCPDS (JCPDS No. 21-1272) kartları ile uygun yoğun kırınım pikleri göstermektedir. TiO₂ nanopartikülleri, 3 saat boyunca 500°C'de tavlama sonrasında polikristalin anataz fazına dönüşmektedir. Saf TiO₂ sırası ile 13,93 ve 15,37 kırınım piki vermektedir.

4.2.2. rGO – TiO₂ nanokompozitinin XRD analizi

Şekil 4.21'de sol-jel tekniği sentezlenen rGO-TiO₂ nanokompozitinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

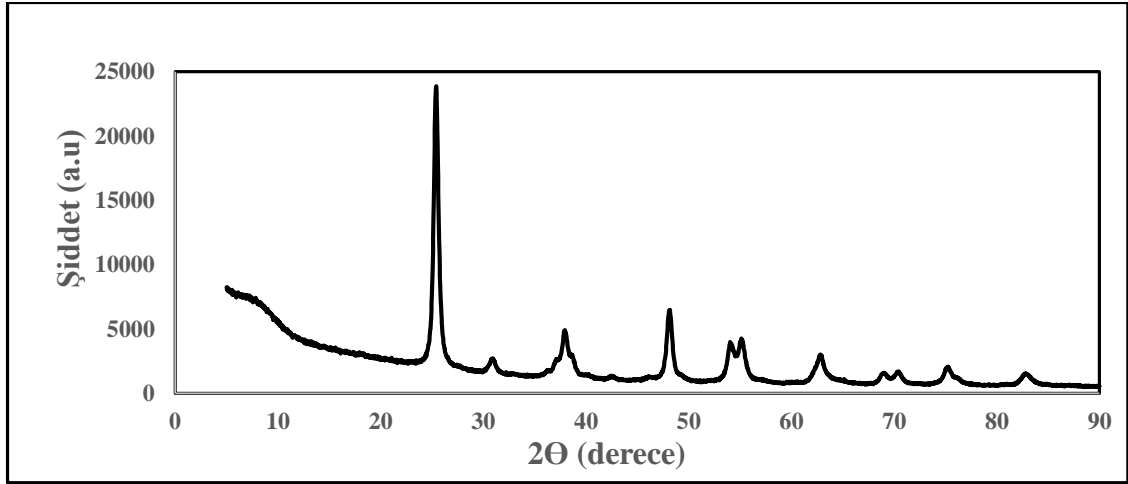


Şekil 4.21. rGO – TiO₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.21’de gösterildiği gibi, sentezlenen rGO – TiO₂ nanokompozitlerin XRD sonuçlarında, TiO₂’nin sahip olduğu anataz kristal yapısının kırınım pikleri görülmektedir. Sentezlenen rGO – TiO₂ yapısı sırası ile (101), (004), (200), (211), (204) düzlemlerine karşılık gelen 25.4, 37.8, 48.0, 54.3 ve 62.7 açılarda pik vermektedir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda, anataz formundaki TiO₂’nin faz yapısını doğrulamak için XRD analizi yapıp daha sonra bu analizler rGO katkılı nanokompozitler ile kıyaslanmıştır. Yapılan analiz sonucunda rGO katkılı numunelerinde saf TiO₂’ye benzer kristal yapı sergilediği gözlemlenmiştir (Wang *et al.* 2012).

4.3.3. PVA – TiO₂ nanokompozitinin XRD analizi

Şekil 4.16’da sol-jel yöntemi ile sentezlenen PVA-TiO₂ nanokompozitinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

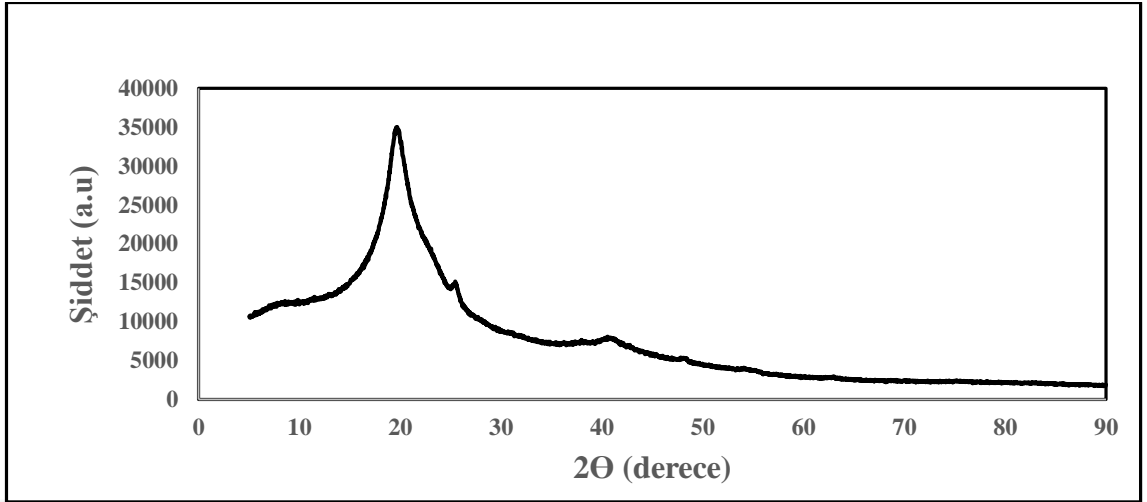


Şekil 4.22. PVA – TiO₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.22’da gösterildiği gibi, Sentezlenen TiO₂-PVA nanokompozitinin XRD sonuçlarında PVA – TiO₂ nanokompozitinde, bir anataz TiO₂ fazı sergilenmektedir ve JCPDS (No. 21-1272) kartı ile de uyumluluk gösterdiği görülmektedir. TiO₂-PVA nanopartiküllerinin kristalleşme sağladığı ve sadece anataz fazının gözlemlenebildiğini görülmektedir. XRD sonuçlarından, saf TiO₂ nanoparçacıklarının PVA polimeri ile modifiye edilmesi TiO₂ nanoparçacıklarının kristal yapısını etkilemediği görülmektedir (Oliveira *et al.* 2017). Literatürde yapılan benzer çalışmada, XRD örneklerinde birkaç geniş pik gözlemlenmekte ve bu yaygın pikler çok küçük boyutlarda yapıda kristalleşmenin olduğunu göstermektedir (Sugumaran and Bellan 2014).

4.3.4. rGO – TiO₂ – PVA Nanokompozitinin XRD Analizi

Şekil 4.23’de sol-jel tekniği ile sentezlenen rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

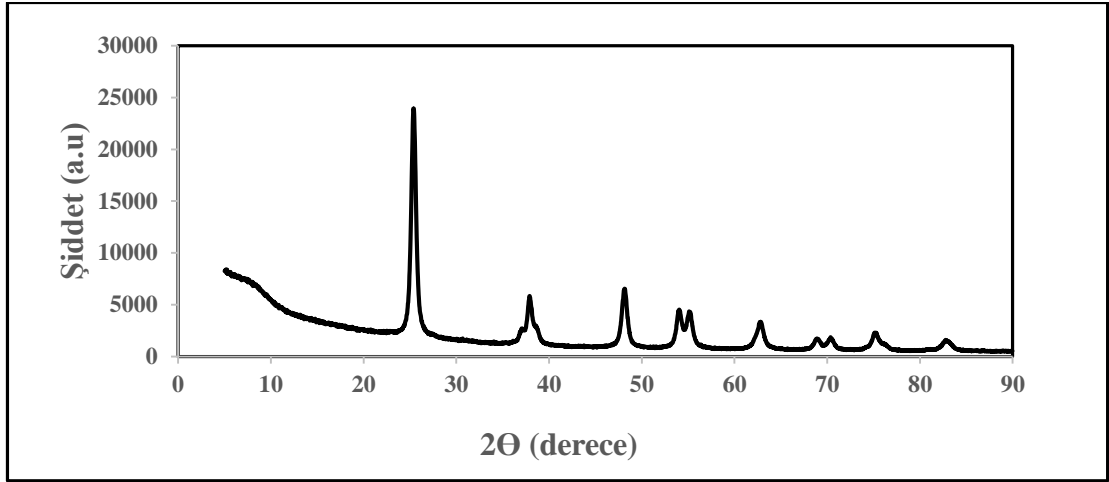


Şekil 4.23. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.23’de gösterildiği gibi, sentezlenen rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin XRD sonuçlarında, grafen tabakaları (002) düzleminde 2θ değeri 26.6° olan bir kırınım piki vermektedir. Bu kırınım pikine bakılarak ve Scherrer bağıntısı kullanılarak nanokompozitlerin çaplarının 0.78 nm olduğu tespit edilmiştir. Difraksiyon tepe noktalarında meydana gelen değişim rGO yapısındaki fonksiyonel oksijen gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır (Kashyap *et al.* 2016). Literatürde yapılan benzer bir çalışmada, 2θ değerleri 9.98° ve 19.8° olan açılarda kırınım piki gözlemlenmiştir. 23.8°’de gözlemlenen kırınım piki oldukça geniş bir dağılım göstermektedir. Yoğunluğu azalmış piklerin nedeni ise rGO’nun tek katmana sahip olmasıdır. Polimer zincirleri ve dolgu maddeleri arasında, polimer zincirlerinin zarar görmesine neden olan etkileşimler mümkün olmaktadır (Zhou *et al.* 2011).

4.3.5. PEG – TiO₂ nanokompozitinin XRD analizi

Şekil 4.23’de sol-jel yöntemi ile sentezlenen PEG – TiO₂ nanokompozitinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

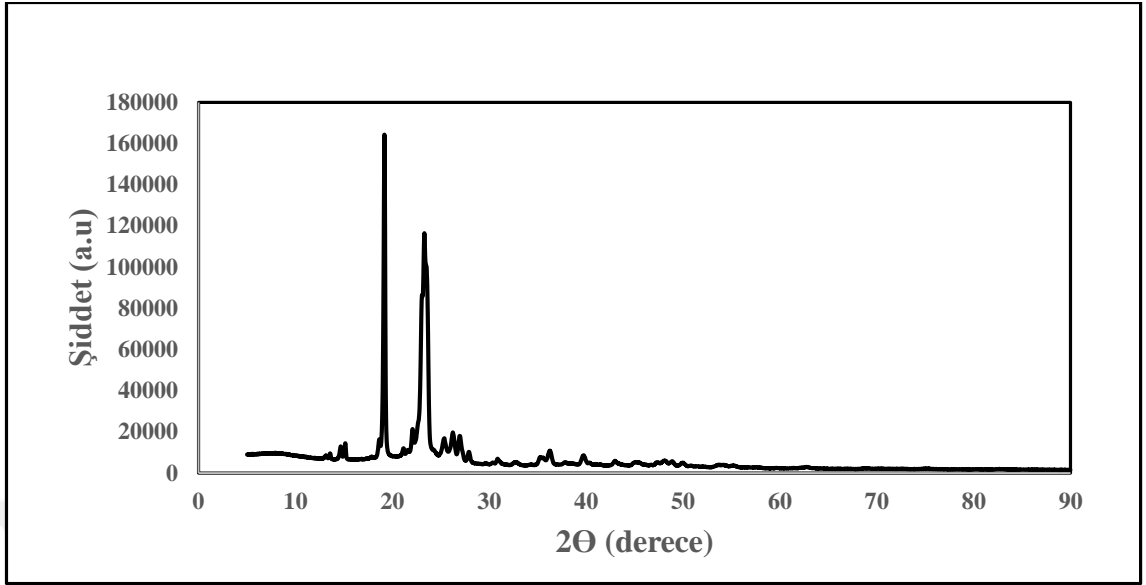


Şekil 4.24. PEG – TiO₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.24’de gösterildiği gibi, sentezlenen PEG – TiO₂ nanokompozit yapısının XRD sonuçlarında elde edilen difraksiyon pikleri TiO₂ nanopartiküllerinin anataz fazlarına karşılık gelmektedir. PEG – TiO₂ numunelerindeki keskin difraksiyon pikleri hazırlanan nanokompozitin iyi kristalleşme gösterdiğini belirtmektedir. Numunelerdeki artan porozite, düşük kristallik ve geniş pikler için ana faktördür. Bunun anlamıda düşük ısı sıcaklığı altında hazırlanan örneklerde hiçbir faz değişimi meydana gelmemektedir (Nawawi *et al.* 2016). Numunelerin XRD sonuçları JCPDS:78-2486 kartları ile uygunluk göstererek anataz fazının varlığını doğruladı (Naghbi *et al.* 2014). Ana pikler, sırasıyla, anataz (101) ve rutil (110) kristalin düzlemlerini 25.2° ve 27.3°’lik açılarda vermektedir. Numunelerin belirlenen bant boşlukları, XRD ölçümlerinden elde edilen faz kompozisyonu ve saf anataz için (3.23 eV) ve rutil fazı için (3.02 eV) olarak belirlenmiştir (Dostanić *et al.* 2015).

4.3.6. rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin XRD analizi

Şekil 4.25’de sol-jel tekniği ile sentezlenen rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin XRD analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 4.25. rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.25’de gösterildiği gibi, sentezlenen nanokompozitin XRD sonuçlarında, GO kırınım piki yaklaşık olarak 2θ değerinde 13.281° denk gelmektedir. Daha sonra yapı içerisine PEG ilavesi ile hazırlanan nanokompozit yapısında PEG’in kırınım doruklarını ve GO kırılma tepe noktalarını göstermektedir. Bu kırınım pikleride GO yapısının PEG matrisi içinde homojen olarak dağıldığını ve kristalleşmenin iyi bir şekilde korunduğunu göstermektedir (Qi *et al.* 2014).

4.4. Sentezlenen Nanokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen TiO₂, rGO-TiO₂, PVA-TiO₂, rGO-TiO₂-PVA, PEG-TiO₂, rGO-TiO₂-PEG nanokompozit yapılarının antibakteriyel aktiviteleri *Escherichia coli* (ATCC 25922) bakteri türü kullanılarak Time Kill Curve (zamana bağlı öldürme) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin optik yoğunluğu 600 nm’lik dalga boyu (OD600) ile absorbans değerleri okunarak fotokatalizörlerin bakteri gideriminde ne kadar etkili olduğu incelenmiştir. Hazırlanmış olan numunelerin başlangıç ve 24 saat sonundaki absorbans ve *E. Coli* değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

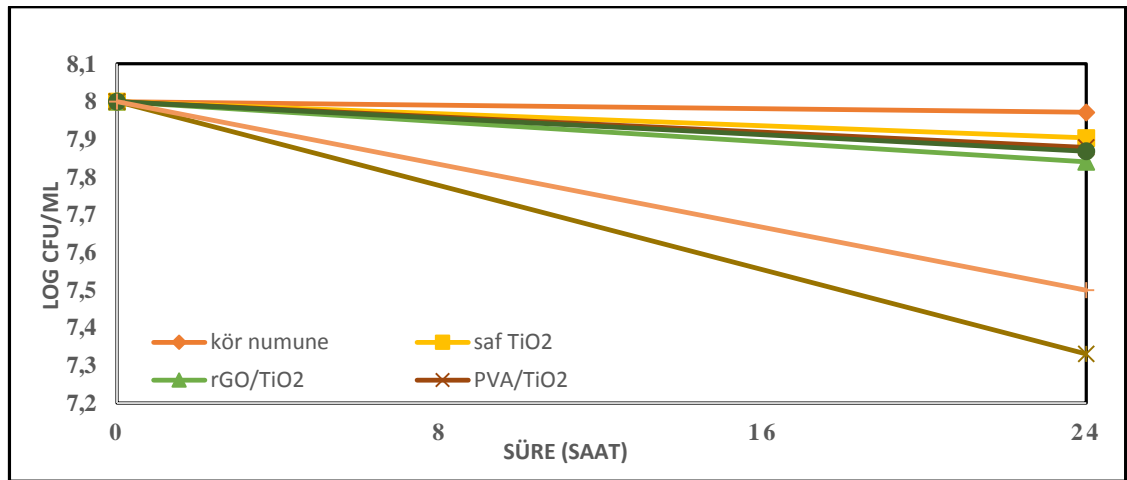
Absorbansa karşı *E. Coli* bakterisinin CFU (koloni oluşturan birim) miktarı aşağıda verilen OD600 denklemi yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{CFU/ml} = \text{Absorbans} \times 8.10^8$$

Çizelge 4.1. Nanokompozitlerin eklemiş olduğu ve referans *E. Coli* bakterilerinin absorbans ve CFU değerleri

Maddeler	Başlangıç		24 saat sonunda	
	Absorbans	CFU/mL	Absorbans	CFU/mL
Kör Numune	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,936	$9,36 \cdot 10^7$
TiO₂	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,801	$8,01 \cdot 10^7$
rGO/TiO₂	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,692	$6,92 \cdot 10^7$
PVA/TiO₂	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,756	$7,56 \cdot 10^7$
rGO/TiO₂/PVA	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,214	$2,14 \cdot 10^7$
PEG/TiO₂	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,738	$7,38 \cdot 10^7$
rGO/TiO₂/PEG	0.125	$1,0 \cdot 10^8$	0,316	$3,16 \cdot 10^7$

Antibakteriyel aktivite gösteren nanokompozitler için zamana bağlı öldürme eğrileri Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Nanokompozitlerin 24 saat sonunda bakteri konsantrasyonunda meydana getirdiği azalma grafiği

4.4.1. TiO₂ Nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi

TiO₂ nanopartiküllerinin kullanılmış olduğu numunelerdeki bakteri sayısında %14,42 oranında azalma meydana gelmektedir. Anataz formundaki TiO₂ nanokompozitlerin bakteriyel aktiviteleri, *E.coli*'nin bakteriyel büyümesinin inhibisyonu ile değerlendirildi. Bu sonuçlar, TiO₂ nanopartiküllerinin güneş ışığının etkisi ile daha iyi antimikrobiyal aktivite sergilediğini göstermektedir. Fotokatalizör olarak da yararlı olduğu bilinen TiO₂'nin mikrobisit özellikler gösterdiği literatür çalışmaları ile desteklenmektedir (Senarathna *et al.* 2017). Literatürde yapılan çalışmalarda, TiO₂ fotokatalizörünün bakterileri öldürme mekanizması olarak ilk önce bakterilerin hücre duvarları elimine edildikten sonra oksidatif reaksiyon ile bakterilerin sitoplazmik yapıları hasara uğratarak hücre geçirgenliği artırılır buna paralel olarak bakteri ölümleri gerçekleştirilmektedir (Marciano *et al.* 2009).

4.4.2. rGO-TiO₂ nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi

rGO katmanlarının TiO₂ nanopartikülleri ile modifikasyonu ile, karbon ve TiO₂'nin birleşik özelliklerini gösteren nanokompozit yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu deney sonucunda TiO₂ nanopartikülleri %14'lük bir bakteri giderimi sağlarken, yapıya destek malzemesi olan rGO katkılanması ile bu oran %26,068 yükselmiştir. Buda göstermektedir ki, rGO – TiO₂ yapısının hücre içerisine girmesi ile bakterilerin hücre zarına zarar vererek, hücrelerin bozunmasına ve hücrelerin zarar görmeden önce lizozomlarının çoğalmasına neden olduğu görülmektedir (Yousefi *et al.* 2017).

4.4.3. PVA – TiO₂ nanokompozitinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi

PVA – TiO₂ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunelerdeki bakteri sayısında %19,23 oranında azalma meydana gelmektedir. Titanyum oksit nanoparçacıklarının diğer fotokatalizörlerden daha küçük bir tanecik boyutuna sahip olmasına rağmen, geniş bant aralığından dolayı daha aktif hale getirmek için UV ışığı ile uyarılması gerekmektedir. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada PVA matrisle desteklenen bir

TiO₂ fotokatalizörünün diğer kullanılan fotokatalizörlerden daha düşük bakteri giderimi gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir (Etefagh *et al.* 2017).

4.4.4. rGO-TiO₂-PVA nanokompozitinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi

Antibakteriyel test rGO-TiO₂-PVA nanokompozitinin bakteri gelişimini önleme yeteneklerini göstermektedir. rGO-TiO₂-PVA nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunelerdeki bakteri sayısında %77,13 oranında azalma meydana gelmektedir. Yapı içerisine GO nanotabakalarının ilave edilmesi ile nanokompozit fiberlerin antibakteriyel özelliklerinin büyük ölçüde geliştirildiği gözlemlendi. Literatürde yapılan son çalışmalarda, rGO'nun antimikrobiyal aktivitelerini açıklamak için üç ana mekanizma tanımlanmaktadır. Bunlar; reaktif oksijen türlerinin üretimi ve bu bileşikler olmadan oksidatif stres, GO'nun esnek ince film yapısından elde edilen bakterilerin zarlarına sarılması ve yakalanması ve GO sahip olduğu keskin kenarlarından dolayı elde edilen nano bıçaklar bu üç mekanizma arasında sayılabilir (Hu *et al.* 2017).

4.4.5. PEG-TiO₂ nanokompozitlerinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi

PEG – TiO₂ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunelerdeki bakteri sayısında %21,15 oranında azalma meydana gelmektedir. PEG – TiO₂ nanokompozitleri için antibakteriyel aktivitenin ana mekanizması, ROS (reaktif oksijen türleri) tarafından üretilen oksidatif gerinim yolu ile olabilir. Hidroksil radikalleri (OH[•]), hidrojen peroksit (H₂O₂), süper oksit (O₂⁻) radikalleri tarafından bakterilerin proteinlerine ve DNA'larına zarar vererek bakteri ölümlerine neden olmaktadır (Kadhim, Agool, & Hashim, 2016).

4.4.6. rGO-TiO₂-PEG nanokompozitinin antibakteriyel aktivitesinin incelenmesi

Antibakteriyel test rGO-TiO₂-PEG nanokompozitinin bakteri gelişimini önleme yeteneklerini göstermektedir. rGO-TiO₂-PEG nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunelerdeki bakteri sayısında %66,24 oranında azalma meydana gelmektedir. Karbon bazlı malzemeler arasında GO, antibakteriyel potansiyeli oldukça yüksek bir

destek malzemesidir. Bu sonuçlara göre PEG matrisli nanokompozit malzemeler etkili anti – mikrobiyal özellik göstermektedir. En iyi absorpsiyon değerini 600 nm vermektedir. Mikrobiyal büyüme arttıkça absorpsiyon değeride artmaktadır. Bununla birlikte, rGO sahip olduğu geniş yüzey alanı rGO-TiO₂-PEG nanokompozitinin bakteriyel aktivitesinin yüksek olmasını sağlamıştır (Dubey and Gopinath 2016).

4.5. Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

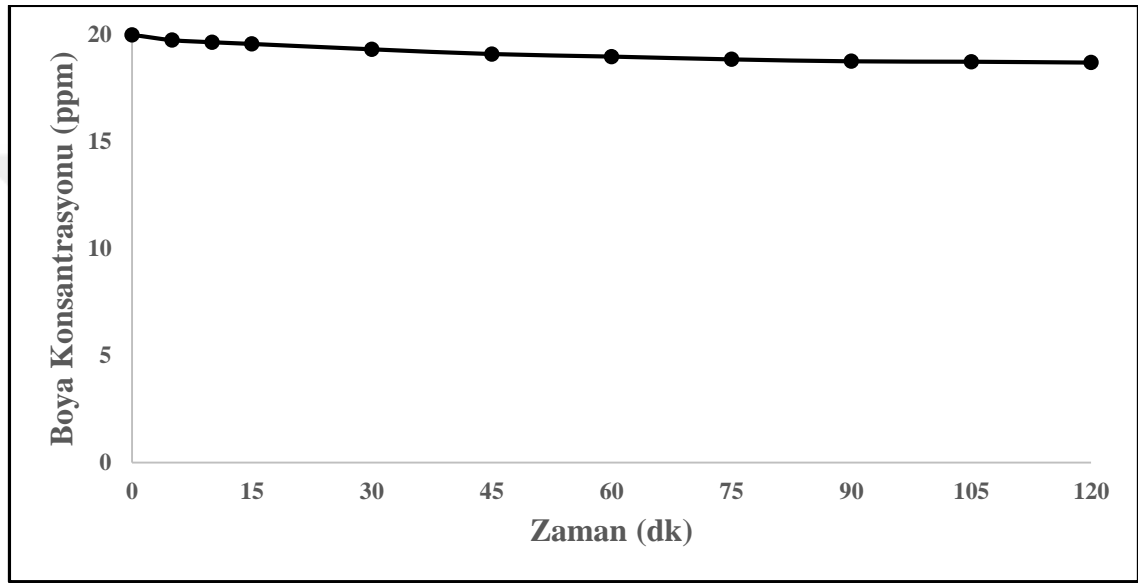
Acid Black I çözeltisinin fotokatalitik aktivitesini incelemek için TiO₂, rGO-TiO₂, PVA-TiO₂, rGO-TiO₂-PVA, PEG-TiO₂, rGO-TiO₂-PEG nanokompozitleri kullanılmıştır. Fotokatalitik denemelerde; Boya konsantrasyonu 20 ppm, Çözelti hacmi 400 mL, Işık şiddeti 44W/m², Sıcaklık 25°C ve Katalizör miktarı 50 mg olarak sabit tutulmuştur. UV ışına altındaki deneme sonuçları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenmiş nanokompozitlerin UV ışına altında Acid Black I boyar maddesi giderimi deneme sonuçları

Zaman (dk)	TiO ₂	rGO – TiO ₂	PVA-TiO ₂	rGO-TiO ₂ -PVA	PEG-TiO ₂	rGO-TiO ₂ -PEG
0	20	20	20	20	20	20
5	18,887	17,26	18,474	17,953	18,325	18,217
10	17,882	14,509	17,258	15,862	16,828	16,298
15	16,929	12,606	16,441	14,855	15,645	14,775
30	15,384	11,014	14,262	12,686	13,962	12,428
45	14,097	10,196	13,054	11,016	12,391	11,102
60	13,156	9,247	11,903	9,256	11,234	9,805
75	12,423	8,299	10,707	8,177	10,023	8,287
90	11,919	7,527	10,159	7,184	9,35	6,882
105	11,504	6,65	9,463	6,764	8,473	5,58
120	11,108	6,003	9	5,996	7,436	4,23

4.5.1. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortam içerisindeki fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde, karanlık ortamda kesikli reaktörde Acid Black I boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



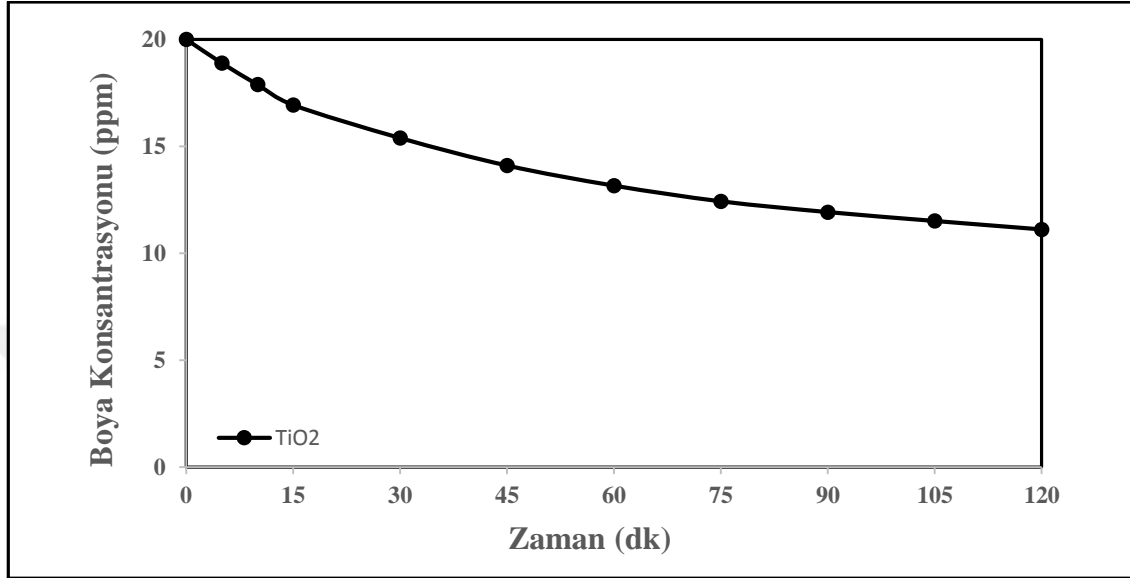
Şekil 4.27. Nanokompozitlerin karanlık ortamda Acid Black I boyar maddesi üzerinde ki giderimi

Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli bir reaktörde Acid Black 1 boyası üzerinde yapılmıştır. 120 dakikalık süre içerisinde boya giderimi büyük oranda gerçekleşmemiştir. Karanlık ortamda yapılan denemelerde boya gideriminin olmadığı ve UV ışınım altında yapılan denemelerde absorpsiyon kaynaklı boya gideriminin olmadığı anlaşılmıştır (Kiziltaş ve Tekin 2017).

4.5.2. TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol- jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde, UV ışınım altında Acid Black I boyar maddesinin fotokatalitik bozunması ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.28'de sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin

kesikli reaktörde boya giderim grafiği görölmektedir. 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %44,46'lık kısmı giderilmiştir.

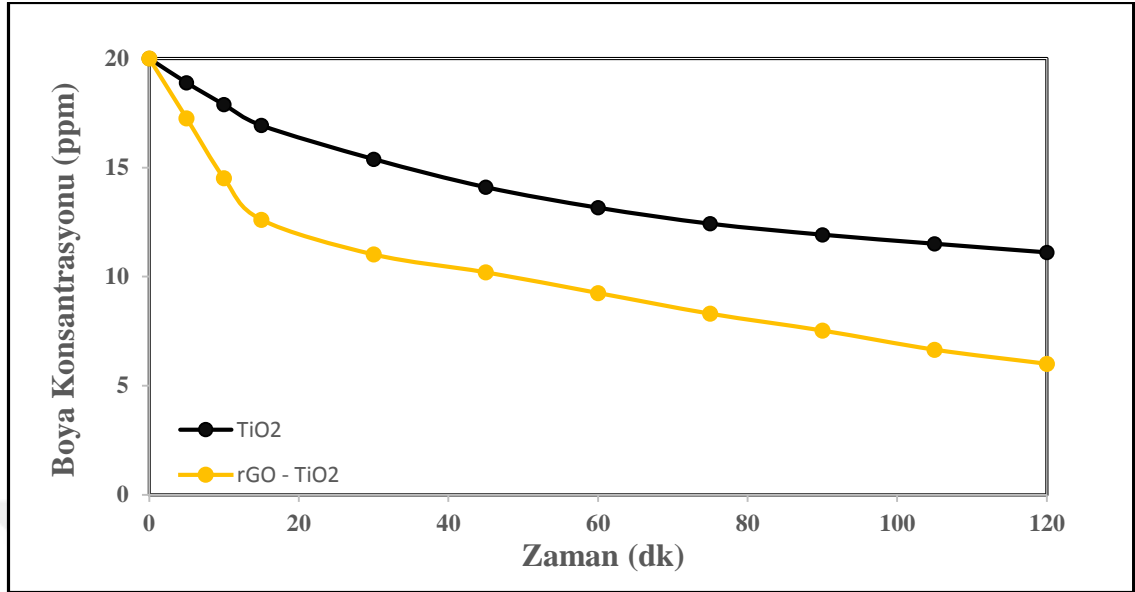


şekil 4.28. TiO₂ nanopartikölüne ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

şekil 4.28'de gösterildiği gibi, TiO₂ nanopartikülleri fotoaktif alanı artırdığı için Acid Black I boyasının gideriminde de etkin bir rol oynamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, Titanyum (IV) izopropoksitten sentezlenen TiO₂ nanoparçacıklarının P25 kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Filippo *et al.* 2015).

4.5.3. rGO – TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol – Jel yöntemi ile sentezlenen rGO – TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi kesikli reaktörde UV ışması altında Acid Black I boyar maddesinin bozunma grafiği TiO₂ nanopartikölünün sonucu ile birlikte şekil 4.29'da gösterilmiştir. 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %69,985'lık kısmı giderilmiştir.

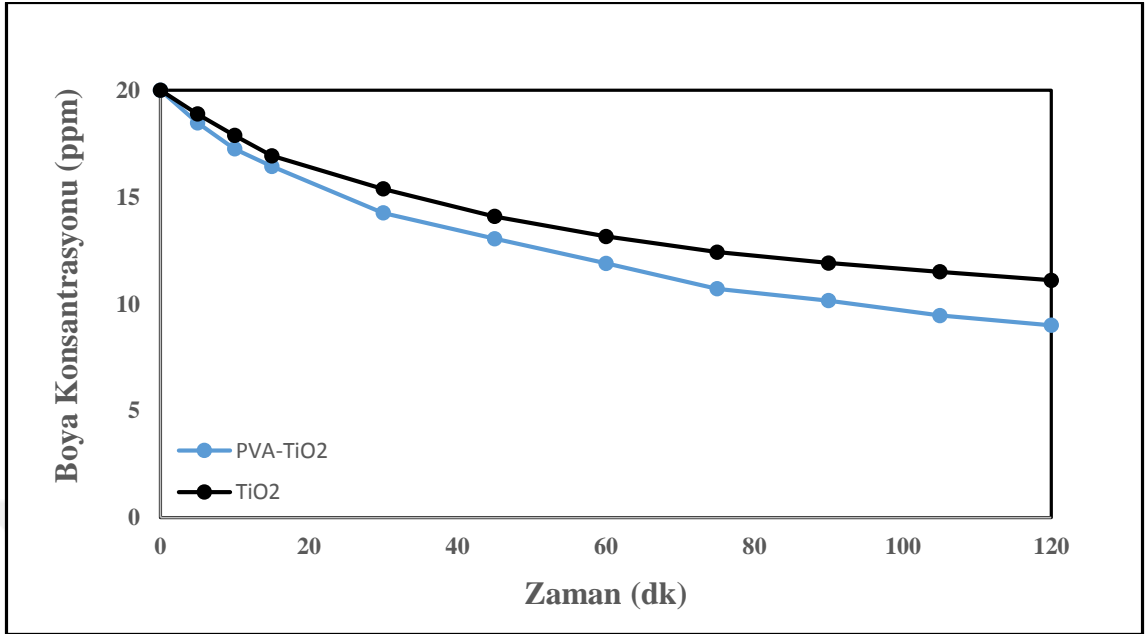


Şekil 4.29. TiO₂ nanopartikülleri ve rGO – TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 4.29’da TiO₂ nanopartikülü ile birlikte rGO - TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği görülmektedir. TiO₂ – rGO nanokompozit yapısı saf TiO₂ nanoparçacıklarına göre daha üstün fotokatalitik aktivite göstermiştir. TiO₂ nanoparçacıkları tarafından boyanın %42’lik kısmı giderilirken, rGO katkılı nanokompozit yapının boyayı %70 oranında giderdiği açıkça görülmektedir. Acid Black I (ABI) boyasının bozunma hızı, yapı içerisine ilave edilmesi ile geliştirilmektedir. rGO’in ilave edilmesi ile rekombinasyonu engellenerek TiO₂ nanoparçacıklarının GO tabakaları ile birleşmesi sağlanarak TiO₂’nin elektron – holl çiftlerinin ayrılması artırılabilir (Sohail *et al.* 2017).

4.5.4. PVA – TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol – Jel yöntemi ile sentezlenen PVA – TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi kesikli reaktörde UV ışması altında Acid Black I boyar maddesinin bozunma grafiği Şekil 4.30’da gösterilmiştir. . 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %55’lik kısmı giderilmiştir.

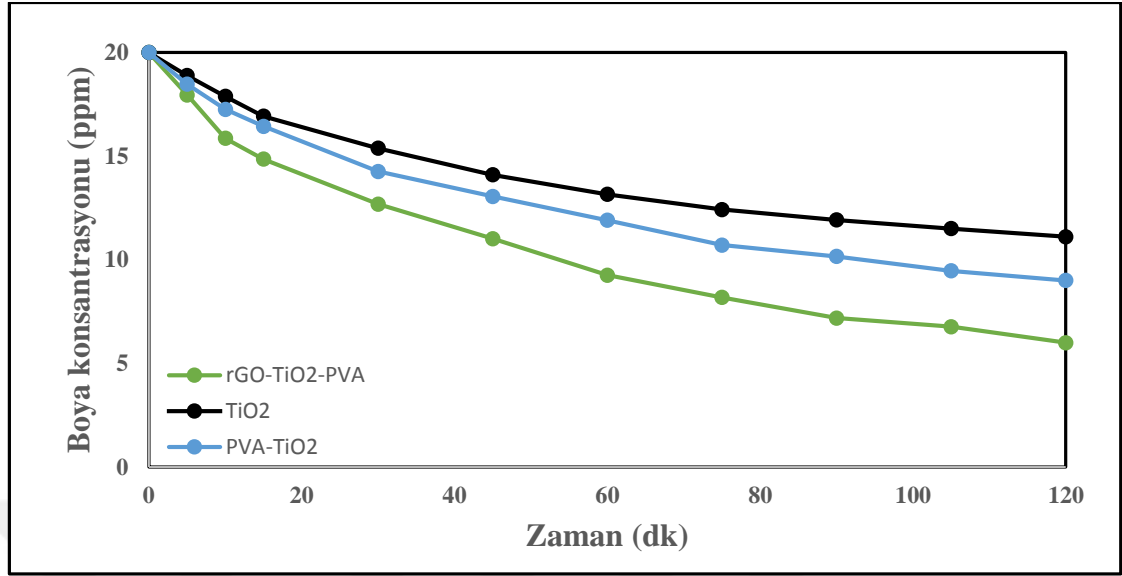


Şekil 4.30. TiO₂ nanopartikülleri ve PVA – TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 4.30'da TiO₂ nanopartikülleri ve PVA – TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği görülmektedir. PVA – TiO₂ yapısını TiO₂ nanoparçacıkları ile karşılaştırdığımızda PVA – TiO₂'nin fiziksel karışımı saf TiO₂'ye göre daha iyi fotokatalitik aktivite göstermektedir. Bunun nedeni ise PVA – TiO₂ yapısındaki arayüzey Ti-O-C bağlarının fotokatalitik aktiviteyi artırmada faydalı olduğu görülmektedir (Li *et al.* 2019).

4.5.5. rGO – TiO₂ –PVA nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol – Jel yöntemi ile sentezlenen rGO-TiO₂-PVA nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi kesikli reaktörde UV ışınması altında Acid Black I boyar maddesinin bozunma grafiği Şekil 4.31'de gösterilmiştir. 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %70,02'lik kısmı giderilmiştir.

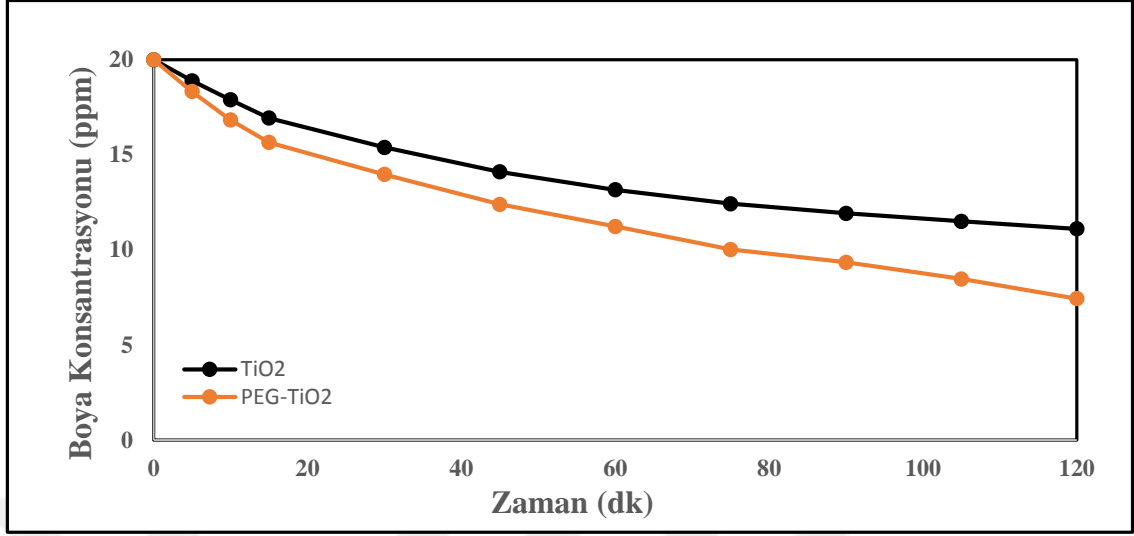


Şekil 4.31. TiO₂ nanopartikülleri ve PVA-TiO₂, rGO-TiO₂-PVA nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 4.31’de TiO₂ nanopartikülü, PVA – TiO₂ nanokompoziti ile birlikte rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitine ait Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği görülmektedir. TiO₂ ve PVA – TiO₂ nanokompozit yapılarına göre daha iyi fotokatalitik özellik göstermektedir. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada TiO₂ içermeyen PVA – grafen yapısının boyayı sınırlı şekilde uzaklaştırdığı ve özellikle karbon esaslı malzemeler üzerinde düşük adsorpsiyon veya PVA matrisi üzerine nüfuz etme özelliği göstermektedir. Bununla birlikte, TiO₂ nanopartiküllerini içeren nanokompozit yapısı Acid Black I çözeltisinde karbon malzeme ile modifiye edilerek fotokatalitik aktivitede iyileşme görüldüğü açıkça görülmektedir. TiO₂ fotokatalisti karbon malzeme ile destek malzemesi ile katkılanarak elektron – holl çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyerek UV ışınması altında fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır (Jung and Kim 2014).

4.5.6. PEG – TiO₂ nanokompozit yapısının fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol – Jel yöntemi ile sentezlenen PEG – TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi kesikli reaktörde UV ışınması altında Acid Black I boyar maddesinin bozunma grafiği Şekil 4.32’de gösterilmiştir. 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %62,82’lik kısmı giderilmiştir.

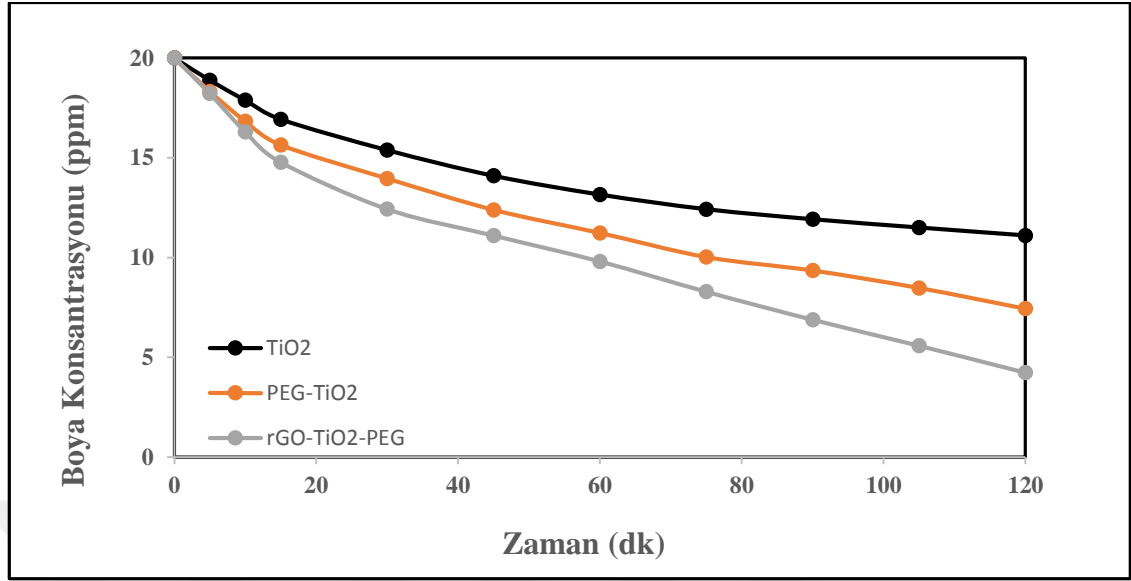


Şekil 4.32. TiO₂ nanopartikülleri ve PEG – TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 4.32’de TiO₂ nanopartikülü ile birlikte, PEG – TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre TiO₂ nanopartikülleri PEG ile katkılındığında fotokatalitik aktivitede yavaş bir şekilde artış gözlemlenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda PEG miktarı artırıldıkça nanokompozit yapının fotoaktivitesinin daha da artırıldığı tespit edilmiştir (Dostanić *et al.* 2015).

4.5.7. rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol – Jel yöntemi ile sentezlenen rGO – TiO₂ - PEG nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi kesikli reaktörde UV ışınması altında Acid Black I boyar maddesinin bozunma grafiği Şekil 4.33’de gösterilmiştir. 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %78,85’lik kısmı giderilmiştir.

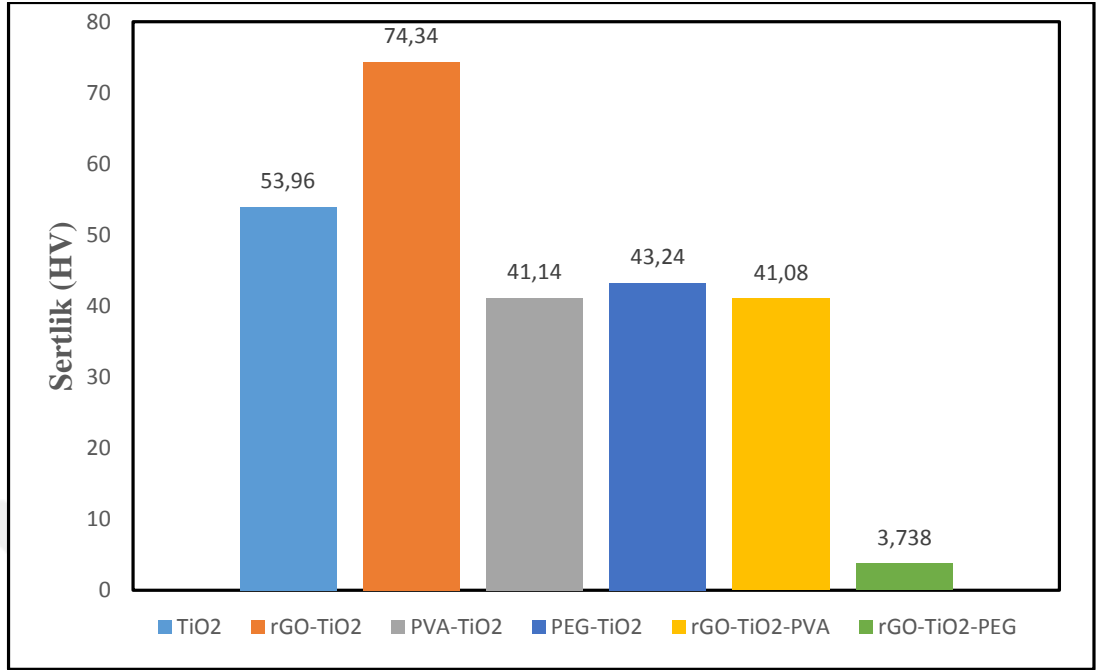


Şekil 4.33. TiO₂ nanopartikülü ve PEG-TiO₂, rGO-TiO₂-PEG nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 4.33’de TiO₂ nanopartikülü ve PEG – TiO₂ nanokompoziti ile birlikte rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitine ait fotokatalitik Acid Black I çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği görülmektedir. Grafenin sahip olduğu yüksek karbon iletkenliği, TiO₂ nanoparçacıklarının karbon esaslı malzemelerin yüzeyinde homojen olarak dağılmasından dolayı TiO₂ tarafından oluşturulan elektron – holl çiftlerinin rekombinasyonunu engellediğinden dolayı PEG matrisli nanokompozit yapının fotokatalitik aktivitesinde artış meydana gelmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda katalizör miktarı ve temas süresinin artırılması boya bozunma hızının da artmasına sebep olmaktadır (Alem *et al.* 2017).

4.6. Nanokompozitlerin Mikrosertlik Analizlerinin İncelenmesi

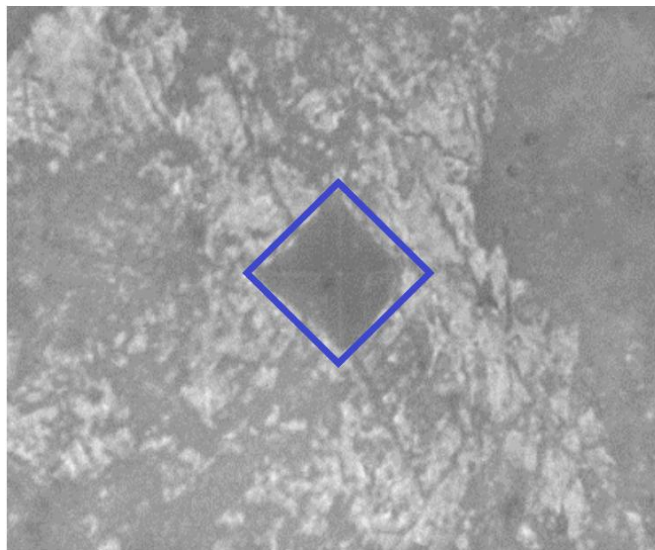
Sentezlenen TiO₂, rGO-TiO₂, PVA-TiO₂, rGO-TiO₂-PVA, PEG-TiO₂, rGO-TiO₂-PEG nanokompozit yapılarının mikrosertlik analizleri 245 mN (0,025) yük altında 10 saniye tutularak Hardness Vickers değerinde 5 sertlik değerinin ortalaması alınarak yapılmıştır. Şekil 4.34’de numunelerin sertlik değerleri grafik halinde gösterilmektedir.



Şekil 4.34. Nanokompozitlerin sertlik grafiği

4.6.1. TiO₂ nanopartikülünün mikrosertlik analizi

Sol – jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün mikroskopik görüntüsü Şekil 4.35’de, sertlik değerleri Çizelge 4.3’de gösterilmektedir.



Şekil 4.35. TiO₂ nanopartikülünün iz görüntüsü

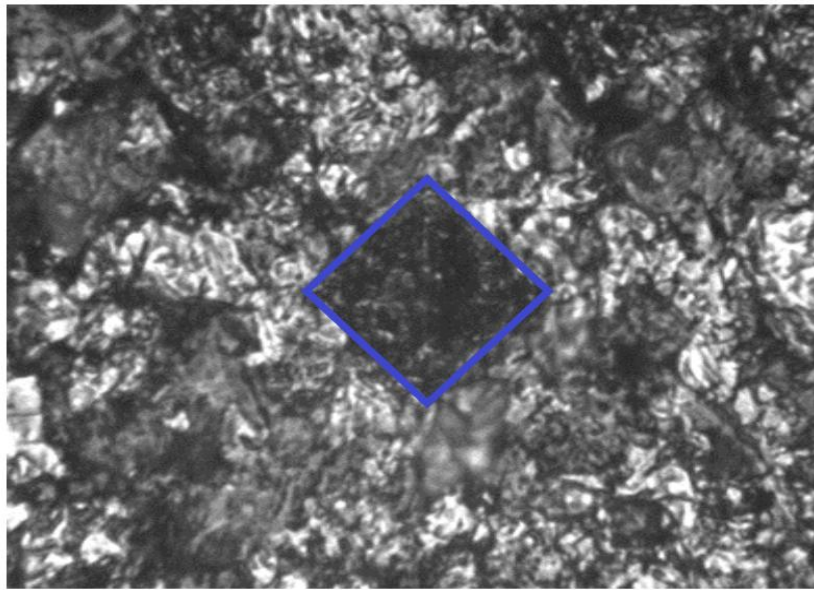
TiO₂ nanopartikülüne ait sertlik değerlerinin ortalaması 53,96 HV olarak ölçülmüştür. 500°C’de kalsine edilen TiO₂ nanopartikülleri iyi mekanik özellikler ile sonuçlanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, sıcaklığın artırılması ile sertliğin daha da arttığı tespit edilmiştir (Oktar 2006). Metal matrisli kompozit malzemeler ile kullanılan TiO₂ nanopartikülleri yapıda kayma işlemi sırasında plastik deformasyona direnen kompozitlerin yer değiştirme yoğunluğunu artırır. Yapı içerisinde gerçekleşen bu olayın sertliğide önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir (Kumar and Rajadurai 2016).

Çizelge 4.3. TiO₂ nanopartikülüne ait sertlik değerleri

1	2	3	4	5
52,9 (HV)	49,2 (HV)	60,8 (HV)	50,5 (HV)	56,4 (HV)

4.6.2. rGO – TiO₂ nanokompozitinin mikrosertlik analizi

Sol – jel yöntemi ile sentezlenen rGO – TiO₂ nanokompozitinin mikroskobik görüntüsü Şekil 4.36’da, sertlik değerleri Çizelge 4.4’de, gösterilmektedir.



Şekil 4.36. rGO – TiO₂ nanokompozitine ait iz görüntüsü

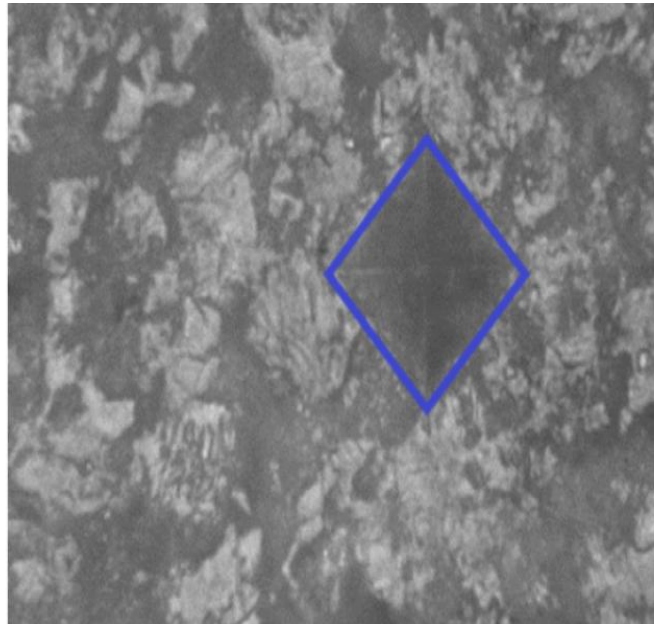
rGO – TiO₂ nanokompozitinin ortalama sertlik değeri 74,34 HV olarak ölçülmüştür. Bir karbon allotropu olan grafen, grafit ve pırlantaya yakın mekanik özellikler göstermesi beklenmektedir. Yapının sahip olduğu karbon – karbon (C=C) kovalent bağı en güçlü bağlardan olmaktadır ve yapı içerisine katıldığında oldukça iyi mekanik özellikler gösterdiği görülmektedir (Lau *et al.* 2003). Nanokompozite ait sertlik değerleri Çizelge 4.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. rGO – TiO₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri

1	2	3	4	5
79 (HV)	70 (HV)	79,2 (HV)	71,2 (HV)	72,3 (HV)

4.6.3. PVA – TiO₂ nanokompozitinin mikrosertlik analizi

Sol – jel yöntemi ile sentezlenen PVA – TiO₂ nanokompozitinin mikroskobik görüntüsü Şekil 4.37’de, sertlik değerleri Çizelge 4.5’de gösterilmektedir.



Şekil 4.37. PVA – TiO₂ nanokompozitine ait iz görüntüsü

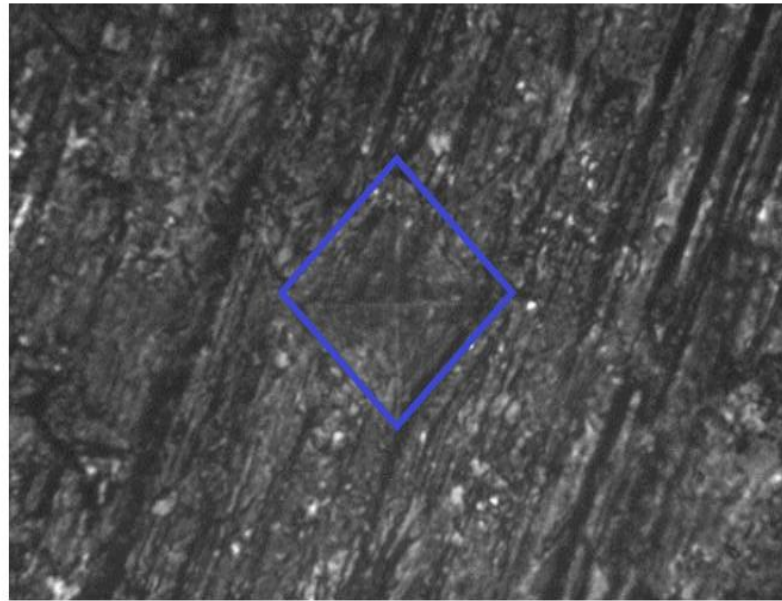
PVA – TiO₂ nanokompozitine ait ortalama sertlik değeri 41,14 HV olarak ölçülmüştür. TiO₂ nanopartikülüne ait sertlik değeri 53,96 HV olmaktadır. Yapı içerisinde polivinil alkolün katılması ile yapının sertliğinde düşüş meydana gelmektedir. Bu sonuca göre, TiO₂ içerisinde ilave edilen polimer esaslı malzemeler sertlikte düşüşe neden olmaktadır.

Çizelge 4.5. PVA – TiO₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri

1	2	3	4	5
41,5 (HV)	36,5 (HV)	37,4 (HV)	44,7 (HV)	45,6 (HV)

4.6.4. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin sertlik analizi

Sol – jel yöntemi ile sentezlenen PVA – TiO₂ nanokompozitinin mikroskopik görüntüsü Şekil 4.38’de, sertlik değerleri Çizelge 4.6’da gösterilmektedir.



Şekil 4.38. rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin iz görüntüsü

rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin ortalama sertlik değeri 41,08 olarak ölçülmüştür. TiO₂ nanopartikülleri ve PVA – TiO₂ nanokompozitinin sertliği sırası ile 53,96 HV -

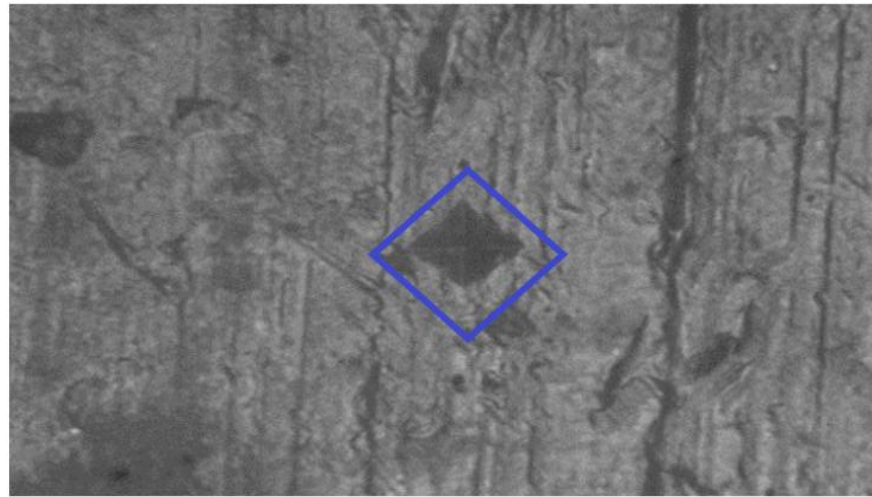
41,14 HV olmaktadır. rGO yapıya ilave edilmesi ile sertlik değerinde çok düşük miktarda azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlar, yapıda sertliğe neden olan TiO_2 'nin etkinliğinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.6. rGO – TiO_2 – PVA nanokompozitine ait sertlik değerleri

1	2	3	4	5
44,2 (HV)	40,6 (HV)	39,4 (HV)	41,5 (HV)	39,7 (HV)

4.6.5. PEG – TiO_2 nanokompozitinin sertlik analizi

Sol – jel yöntemi ile sentezlenen PEG – TiO_2 nanokompozitinin mikroskopik görüntüsü Şekil 4.39'da, sertlik değerleri Çizelge 4.7'da gösterilmektedir.



Şekil 4.39. PEG – TiO_2 nanokompozitinin sertlik iz görüntüsü

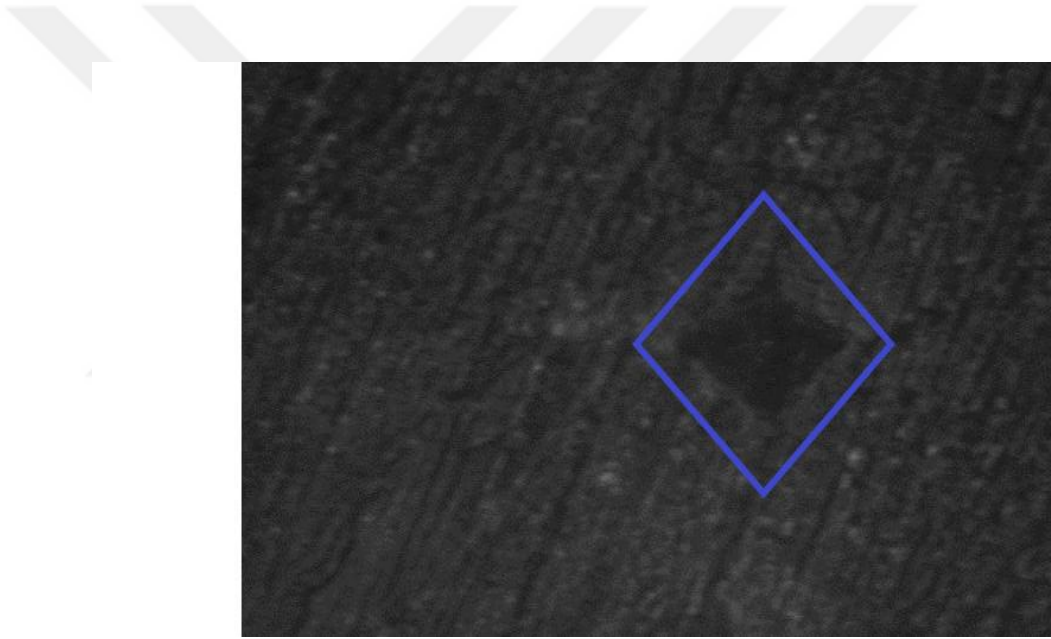
PEG – TiO_2 nanokompozitinin ortalama sertlik değeri 43,24 HV olarak ölçülmüştür. TiO_2 nanopartiüllerinin sertliği 53,96 HV olmaktadır. Bu sonuca göre polietilen glikol (PEG) ilave edilen yapının sertliği TiO_2 nanopartikülüne göre azalma göstermiştir.

Çizelge 4.7. PEG – TiO₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri

1	2	3	4	5
40,3 (HV)	44,2 (HV)	46,9 (HV)	36,7 (HV)	48,1 (HV)

4.6.6. rGO – TiO₂ –PEG nanokompozitinin sertlik analizi

Sol – jel yöntemi ile sentezlenen rGO – PEG - TiO₂ nanokompozitinin mikroskobik görüntüsü Şekil 4.40’da, sertlik değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

**Şekil 4.40.** rGO - PEG – TiO₂ nanokompozitinin sertlik iz görüntüsü

rGO - PEG – TiO₂ nanokompozitinin ortalama sertlik değeri 3,738 olarak ölçülmüştür. TiO₂ nanopartikülleri ve PEG – TiO₂ nanokompozitinin sertlik değerleri sırası ile 53,96 ve 43,24 olmaktadır. Bu sonuca göre, TiO₂ içerisine katkı maddeleri ilave edildikçe sertliği sağlayan TiO₂ özelliğini sönmüleyerek sertlikte düşüşe neden olmaktadır.

Çizelge 4.8. rGO -PEG – TiO₂ nanokompozitine ait sertlik değerleri

1	2	3	4	5
3,9 (HV)	3,4 (HV)	3,1 (HV)	4,09 (HV)	4,2 (HV)

5. SONUÇ

TiO₂, rGO – TiO₂, PVA – TiO₂, rGO – TiO₂ – PVA, PEG – TiO₂ ve rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitleri sentezlenerek, fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için boyarmadde olarak Acid Black I ve antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi için *Escherichia coli* (*E.coli*) bakterileri kullanılmıştır. Sentezlenmiş olan nanokompozitlerinin karakterizasyonu için TGA, SEM, XRD kullanılmıştır. Nanokompozitlerin sertlik ölçümleri için ise Hardness Vickers sertlik cihazı kullanılmıştır.

Yapılan TGA analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 500°C’de tavlama işlemine tabi tutulan TiO₂ nanopartikülleri yüksek sıcaklıklarda ve bozulmada son derece kararlı bir yapıya sahip olmaktadır.
- rGO – TiO₂ nanokompozit yapısında birincil ağırlık kaybı su ve etanolün uzaklaşmasından meydana gelmektedir. İkincil kütle kaybı ise, hidroksil gruplarının dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda grafenin ayrışmasından dolayı yapının termal direnci düşük olmaktadır.
- PVA – TiO₂ nanokompozit yapısında, birincik kütle kaybı yapı içerisinde ki suyun buharlaşmasından meydana gelmektedir. PVA polimeri ile modifiye edilmiş TiO₂ nanopartikülleri iyi termal direnç sergilemektedir.
- rGO – TiO₂ – PVA nanokompozit yapısında ki kütle kaybı, suyun buharlaşması ve hidroksil gruplarının ayrışmasından meydana gelmektedir. Yapı içerisinde ki grafen tabakalarının ayrışmasından dolayı PVA – TiO₂ nanokompozitine nazaran daha düşük termal direnç sergilemektedir.
- 450°C’de kalsine işlemine tabi tutulan PEG – TiO₂ nanokompoziti, gözenekliliği, hidrofilik olması nedeni ile yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığı oldukça yüksek olmaktadır.

- rGO – TiO₂ – PEG nanokompozit yapısının kütle kayıpları suyun buharlaşması ve PEG'in dekompozisyonundan gerçekleşmektedir. GO destekli nanokompozit yapı PEG – TiO₂ nanokompozitine nazaran daha düşük termal direnç göstermektedir.

Sentezlenen nanokompozitlerin termal dirençleri; PEG – TiO₂ > TiO₂ > PVA – TiO₂ > rGO – TiO₂ > rGO – TiO₂ – PVA > rGO – TiO₂ –PEG olacak biçimde belirlenmiştir.

Yapılan SEM analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- TiO₂ nanopartiküllerinin mikroskobik görüntüsünde, nanopartiküllerin küme şeklinde aglomera olduğunu görülmektedir. Nanopartiküller çözündüğü solvent türüne göre yapısında değişiklik gösterdiği literatür çalışmalarıyla da ortaya koyulmuştur. (Singh *et al.* 2013). EDS sonuçları oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.
- rGO – TiO₂ nanokompozitinin mikroskobik görüntüsünde, TiO₂ nanopartikülleri rGO tabakaları yüzeyinde üniform olarak dağılmıştır. GO indirgenmesi ile oluşan redüklenmiş grafen oksit (rGO) yapısında indirgemediği dolaylı gözeneklilik meydana gelmiştir (Morais *et al.* 2016). EDS spektrumlarında, oksijen elementinin sinyali TiO₂ nanoparçacıkları ve rGO üzerindeki az miktarda oksijen içeren gruplara katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. EDS sonuçları oksijen, karbon ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.
- PVA – TiO₂ nanokompozitinde, TiO₂ nanopartiküllerinin PVA filmi içerisinde birleştiği ve nanopartiküllerin çeşitli şekil ve boyutlarda PVA filmi içerisinde gömülü olduğu görülmüştür (Sugumaran and Bellan 2014). EDS sonuçları, oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.
- rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin mikroskobik görüntüsünde, TiO₂ nanopartiküllerinin rGO üzerinde homojen olarak dağıldığı tespit edilmiş ve TiO₂'nin elektron – holl çiftlerinin rekombinasyonunu engellediği ve PVA filmi üzerinde dolgu maddesinin paralel düzlemler şeklinde sıralandığı görülmüştür (Kashyap *et al.* 2016). EDS sonuçları, oksijen, karbon ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.
- PEG – TiO₂ nanokompozitinin mikroskobik görüntüsünde, yapıda gözenek oluşumu görülmüş ve nanopartiküllerin aglomerasyon işlemi ile bir araya gelerek

küresel şekilli yapılar oluşturduğu tespit edilmiştir (Balaganapathi *et al.* 2017). EDS sonuçları, oksijen ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

- rGO destekli rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin mikroskopik görüntüsünde, yapının ağ şeklinde olduğu, katkı maddesinin ilavesi ile PEG – TiO₂ yapısında ki gözenek oluşumunun giderildiği tespit edilmiştir (Dubey and Gopinath 2016). EDS sonuçları, oksijen, karbon ve titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.

Yapılan XRD analizi sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 500°C’de kalsine edilmiş TiO₂ nanopartikülleri anataz fazına sahip olmakta ve TiO₂’ye ait JCPDS:21-1272 kartı ile uygun kırınım pikleri göstermektedir.
- rGO – TiO₂ nanokompozitinde sırası ile (101), (004), (200), (211), (204) düzlemlerine karşılık gelen 25.4, 37.8, 48.0, 54.3 ve 62.7 açılarında pik vermektedir. TiO₂’nin anataz fazı ile benzer kırınım pikleri elde edilmiştir. Nanokompozit yapısında grafen içeriğinin düşük olması ve iyi dağılması sebebi ile XRD grafiğinde grafen pikine rastlanmamıştır (Wang *et al.* 2012).
- PVA – TiO₂ nanokompozitinde, PVA zincirleri arasında ki molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağlarından dolayı PVA moleküllerinin doğal kristalleşmesi 2 θ = 19,5° pik göstermiştir. TiO₂-PVA nanopartiküllerinin kristalleşme sağladığı ve sadece anataz fazının gözlemlendiği literatür ile de uyumaktadır (Oliveira *et al.* 2017).
- rGO – TiO₂ – PVA grafen tabakaları (002) düzleminde 2 θ değeri 26.6° olan bir kırınım piki vermektedir. 9.98° ve 19.8°’de kırınım piki gözlemlenmiş, 23.8°’de gözlemlenen kırınım piki oldukça geniş bir dağılım göstermekte olup bunun nedeni de rGO’nun tek tabaka olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir (Zhou *et al.* 2011).
- PEG – TiO₂ nanokompozitinde elde edilen kırınım pikleri, TiO₂’nin anataz fazı ile örtüşmektedir. Ana pikler, sırasıyla, anataz (101) ve rutil (110) kristalin düzlemlerini 25.2° ve 27.3°’lik açılarda vermektedir. Pikler JCPDS:78-2486 kartları ile uygunluk göstererek anataz fazının varlığını doğrulamakta ve literatür ile uyumaktadır. (Naghbi *et al.* 2014).

- rGO –TiO₂ – PEG nanokompozitinde, GO 13.281°’de bir kırınım piki göstermiştir. 19.2° ve 23.4’de gözlemlenen difraksiyon pikleri rGO katmanları arasında ki PEG zincirlerinin başarılı bir şekilde birleştiğini göstermiş ve literatür ile de örtüşmektedir (Xiong *et al.* 2015).

Nanokompozitlerinin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenebilmesi için *Escherichia coli*’ye karşı antibakteriyel davranışları değerlendirilmiştir. Hazırlanmış olan numunelerin konsantrasyonları OD600 yardımıyla belirlenmiştir. Yapılan antibakteriyel aktivite denemeleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Referans diğer adı ile kör diye adlandırılan numunelerde ki bakteri sayısında %860 oranında artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Ortamda bakterilerin ölümüne neden olabilecek herhangi bir etki söz konusu olmadığından bu durum beklenen bir durum olmaktadır (Lindqvist and Barmark 2014).
- TiO₂ nanopartiküllerinin kullanılmış olduğu numunelerdeki bakteri sayısında %14,42 oranında azalma meydana gelmektedir. Fotokatalizör olarak da yararlı olduğu bilinen TiO₂’nin mikrobisit özellikler gösterdiği literatür çalışmaları ile desteklenmektedir (Senarathna *et al.* 2017).
- rGO – TiO₂ nanokompozitinin kullanıldığı numunelerde ki bakteri sayısında %26,068 oranında azalma görülmüştür. rGO – TiO₂ nanokompoziti, hücrelerin içerisine girerek hücrelerin bozunmasına ve bakterilerin ölmesine neden olduğu tespit edilmiştir (Yousefi *et al.* 2017).
- PVA – TiO₂ nanokompozitinin kullanıldığı numunelerde ki bakterilerde %19,23 oranında azalma görülmüştür. TiO₂ nanopartiküllerinin geniş band – gap aralığına sahip olması ve PVA polimer malzemesinin çok etkin bir antibakteriyel özellik göstermediği tespit edilmiştir (Etefagh *et al.* 2017).
- rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin kullanıldığı numunelerde ki bakterilerde %77,13 oranında bir azalma görülmüştür. PVA – TiO₂ nanokompozitinin içerisine ilave edilen rGO katkı maddesi nanokompozitin antibakteriyel aktivitesini önemli ölçüde geliştirmiştir. Bakteriyel aktivitenin nedeni, farklı nanopartiküller tarafından üretilen reaktif oksijen türlerinin varlığına bağlıdır (Hu *et al.* 2017).

- PEG – TiO₂ nanokompozitinin kullanıldığı numunelerde ki bakterilerde %21,15 oranında bir azalma görülmüştür. Polietilen glikol (PEG), kanser tedavisi ve antibakteriyel araştırmalarda yaygın olarak kullanıldığından, PEG ile modifiye edilmiş TiO₂ nanoparçacıkları iyi antibakteriyel özellik sergilediği tespit edilmiştir.
- rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin kullanıldığı numunelerde %66,24 oranında bir azalma görülmüştür. rGO sahip olduğu geniş yüzey alanı nanokompozit malzemelerin üstün fotokatalitik aktivite sergilemesine neden olmaktadır (Dubey and Gopinath 2016).

Sentezleniş nanokompozitleri antibakteriyel aktiviteleri, rGO – TiO₂ – PVA > rGO – TiO₂ – PEG > rGO – TiO₂ > PEG – TiO₂ > PVA – TiO₂ > TiO₂ olarak belirlenmiştir.

Yapılan fotokatalitik aktivite denemeleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Acid Black I boyası üzerinde yapılmıştır.

- TiO₂ nanopartiküllerinin kullanıldığı denemelerde 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %44,46'lık kısmı giderilmiştir. Titanyum (IV) izopropoksitten sentezlenen TiO₂ nanoparçacıklarının iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Filippo *et al.* 2015).
- rGO – TiO₂ nanokompozitinin kullanıldığı denemelerde 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %69,985'lik kısmı giderilmiştir. Katkı maddesi TiO₂ nanopartiküllerinin içerisine ilave edilerek elektron – holl çiftleinin rekombinasyonunu etkilediğinden rGO – TiO₂ nanokompozit yapısı üstün fotokatalitik aktivite göstermektedir (Sohail *et al.* 2017).
- PVA – TiO₂ nanokompozitinin kullanıldığı denemelerde 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %55'lik kısmı giderilmiştir. PVA – TiO₂ yapısındaki arayüzey Ti-O-C bağlarının fotokatalitik aktiviteyi artırmada faydalı olduğu görülmektedir (Li *et al.* 2019).

- rGO – TiO₂ – PVA nanokompozitinin kullanıldığı denemelerde 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %70,02'lik kısmı giderilmiştir. PVA – TiO₂ nanokompozit yapılarına göre daha iyi fotokatalitik özellik göstermektedir. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada TiO₂ içermeyen PVA – grafen yapısının boyayı sınırlı şekilde uzaklaştırdığı ve özellikle karbon esaslı malzemeler üzerinde düşük adsorpsiyon veya PVA matrisi üzerine nüfuz etme özelliği göstermektedir (Jung and Kim 2014).
- PEG – TiO₂ nanokompozitinin kullanıldığı denemelerde 120 dakikalık süre içerisinde boyanın %62,82'lik kısmı giderilmiştir. PEG modifiye edilmiş TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinde düzenli bir artış gözlemlenmektedir (Dostanić *et al.* 2015).
- rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitinin kullanıldığı denemelerde boyanın %78,85'lik kısmı giderilmiştir. . Grafenin sahip olduğu yüksek karbon iletkenliği, TiO₂ nanoparçacıklarının karbon esaslı malzemelerin yüzeyinde homojen olarak dağılmasından dolayı TiO₂ tarafından oluşturulan elektron – holl çiftlerinin rekombinasyonunu engellediğinden dolayı PEG matrisli nanokompozit yapının fotokatalitik aktivitesinde artış meydana gelmektedir. Sonuçlar literatür ile uygunluk göstermektedir (Alem *et al.* 2017).

Sentezlenen nanokompozitleri fotokatalitik aktivitesi, rGO – TiO₂ – PEG > rGO – TiO₂ – PVA > rGO – TiO₂ > PEG – TiO₂ > PVA – TiO₂ > TiO₂ olarak belirlenmiştir.

Yapılan sertlik deneyi sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- TiO₂ nanopartikülüne ait sertlik değerlerinin ortalaması 53,96 olarak ölçülmüştür. 500°C'de kalsine edilen TiO₂ nanopartikülleri iyi mekanik özellikler ile sonuçlanmaktadır. Yapı içerisine rGO katkı maddesinin ilavesi ile sertlik değeri %74,34 olarak ölçülmüştür. Grafenin sahip olduğu karbon – karbon kovalent bağı en güçlü bağlardan olup TiO₂ mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Lau *et al.* 2003).
- TiO₂ nanopartiküllerinin polivinil alkol (PVA) ile modifiye edilmesi ile sertlik değeri 41,14 olarak belirlenmiştir. Polimer ilavesi yapının sertliğinde düşüşe neden

olmaktadır. PVA – TiO₂ nanokompozitinin içerisine katkı maddesinin ilave edilmesi ile sertlik değeri 41,08 olarak ölçülmüştür.

- TiO₂ nanopartiküllerinin polietilen glikol (PEG) modifiye edilmesi ile sertlik değeri 43,24 olarak ölçülmüştür. PVA'ya kıyasla PEG sertliği daha yüksek olmaktadır. PEG – TiO₂ nanokompozitinin içerisine katkı maddesinin ilave edilmesi ile sertlik oldukça düşmektedir. Bunun nedeni ise, rGO – TiO₂ – PEG nanokompozitini sıcak bakalite alma işlemi sırasında yapının yüksek sıcaklıkta oldukça yumuşaması nedeni ile yapının sertliğinin 3,738 HV olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen nanokompozitlerin sertlik değerlerinin sıralaması; rGO – TiO₂ > TiO₂ > PEG – TiO₂ > PVA – TiO₂ > rGO –TiO₂ – PVA > rGO – TiO₂ – PEG olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aghabali, A. (2016). Exploring The Promises Of Fullerenes In Supramolecular Chemistry. University Of California, Davis,
- Alem, M., Teimouri, A., Salavati, H., & Kazemi, S. (2017). Central Composite Design Optimization Of Methylene Blue Scavenger Using Modified Graphene Oxide Based Polymer. *Chemical Methodologies*, 1(1. Pp. 1-86), 49-67.
- Ayllon, J., Figueras, A., Garelik, S., Spirkova, L., Durand, J., & Cot, L. (1999). Preparation Of TiO₂ Powder Using Titanium Tetraisopropoxide Decomposition In A Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Reactor. *Journal Of Materials Science Letters*, 18(16), 1319-1321.
- Balaganapathi, T., Kaniamuthan, B., Vinoth, S., & Thilakan, P. (2017). PEG Assisted Synthesis Of Porous TiO₂ Using Sol-Gel Processing And Its Characterization Studies. *Materials Chemistry And Physics*, 189, 50-55.
- Buzarovska, A., Gualandi, C., Parrilli, A., & Scandola, M. (2015). Effect Of TiO₂ Nanoparticle Loading On Poly (L-Lactic Acid) Porous Scaffolds Fabricated By TIPS. *Composites Part B: Engineering*, 81, 189-195.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). A Technology For Crystal Growth And Materials Processing. *Handbook Of Hydrothermal Technology*, University Of Mysore Manasagangothri, Mysore, India, Apparatus, 82-160.
- Chen, D., & Ray, A. K. (1999). Photocatalytic Kinetics Of Phenol And Its Derivatives Over UV Irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 143-157.
- Demazeau, G. (2010). Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing The Involved Chemical Reactions And New Trends. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 65(8), 999-1006.
- Dhanasekar, M., Jenefer, V., Nambiar, R. B., Babu, S. G., Selvam, S. P., Neppolian, B., & Bhat, S. V. (2018). Ambient Light Antimicrobial Activity Of Reduced Graphene Oxide Supported Metal Doped TiO₂ Nanoparticles And Their PVA Based Polymer Nanocomposite Films. *Materials Research Bulletin*, 97, 238-243.
- Dostanić, J., Lončarević, D., Radosavljević-Mihajlović, A., & Jovanović, D. (2015). Modification Of Dense TiO₂ Particles Using Polyethylene Glycol Template: Synthesis, Characterization, And Photocatalytic Activity. *Russian Journal Of Physical Chemistry A*, 89(13), 2492-2496.
- Drevet, R., Dragoé, D., Barthés-Labrousse, M., Chaussé, A., & Andrieux, M. (2016). XPS-Nanocharacterization Of Organic Layers Electrochemically Grafted On The Surface Of SnO₂ Thin Films To Produce A New Hybrid Material Coating. *Applied Surface Science*, 384, 442-448.
- Dubey, P., & Gopinath, P. (2016). Pegylated Graphene Oxide-Based Nanocomposite-Grafted Chitosan/Polyvinyl Alcohol Nanofiber As An Advanced Antibacterial Wound Dressing. *RSC Advances*, 6(73), 69103-69116.
- Etefagh, R., Rozati, S., Azhir, E., Shahtahmasebi, N., Hosseini, A., & Madahi, P. (2017). Synthesis And Antimicrobial Properties Of ZnO/PVA, CuO/PVA, And TiO₂ Sub²/PVA Nanocomposites. *Scientia Iranica. Transaction F, Nanotechnology*, 24(3), 1717.

- Feng, Y., Yin, J., Chen, M., Song, M., Su, B., & Lei, Q. (2013). Effect Of Nano-Tio₂ On The Polarization Process Of Polyimide/Tio₂ Composites. *Materials Letters*, 96, 113-116.
- Filippo, E., Carlucci, C., Capodilupo, A. L., Perulli, P., Conciauro, F., Corrente, G. A., . . . Ciccarella, G. (2015). Enhanced Photocatalytic Activity Of Pure Anatase Tio₂ And Pt-Tio₂ Nanoparticles Synthesized By Green Microwave Assisted Route. *Materials Research*, 18(3), 473-481.
- Foerster, S., Unemo, M., Hathaway, L. J., Low, N., & Althaus, C. L. (2016). Time-Kill Curve Analysis And Pharmacodynamic Modelling For In Vitro Evaluation Of Antimicrobials Against *Neisseria Gonorrhoeae*. *BMC Microbiology*, 16(1), 216.
- Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). Broad Family Of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, And Applications Of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, And Combined Superstructures. *Chemical Reviews*, 115(11), 4744-4822.
- Gonçalves, M., Pereira, J., Matos, J., & Vasconcelos, H. (2018). Photonic Band Gap And Bactericide Performance Of Amorphous Sol-Gel Titania: An Alternative To Crystalline Tio₂. *Molecules*, 23(7), 1677.
- Gunti, S. (2017). Enhanced Visible Light Photocatalytic Remediation Of Organics In Water Using Zinc Oxide And Titanium Oxide Nanostructures.
- Habibi, M. H., Talebian, N., & Choi, J.-H. (2007). The Effect Of Annealing On Photocatalytic Properties Of Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films. *Dyes And Pigments*, 73(1), 103-110.
- Haddon, R. (1992). Electronic Structure, Conductivity And Superconductivity Of Alkali Metal Doped (C₆₀). *Accounts Of Chemical Research*, 25(3), 127-133.
- Han, Y. (2015). Electronic Properties Of Graphene Tuned By Two-Dimensional Crystals.
- Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A. P., & Gudmundsson, J. T. (2006). Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): A Review Of Technology And Applications. *Thin Solid Films*, 513(1-2), 1-24.
- Herrmann, J.-M. (2005). Heterogeneous Photocatalysis: State Of The Art And Present Applications In Honor Of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head Of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics In Catalysis*, 34(1-4), 49-65.
- Horak, J., Maier, N. M., & Lindner, W. (2004). Investigations On The Chromatographic Behavior Of Hybrid Reversed-Phase Materials Containing Electron Donor–Acceptor Systems: II. Contribution Of π – π Aromatic Interactions. *Journal Of Chromatography A*, 1045(1-2), 43-58.
- Hu, X., Ren, N., Chao, Y., Lan, H., Yan, X., Sha, Y., . . . Bai, Y. (2017). Highly Aligned Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposite Fibers With High-Strength, Antiultraviolet And Antibacterial Properties. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 102, 297-304.
- INITHA, A. A. (2015). Photocatalytic Degradation Of Carbamazepine Using Graphene-Tio₂ Nanocomposites. (PhD Thesis), The University of Texas at Arlington
- Ismagilov, Z. R., Tsikoza, L. T., Shikina, N. V. E., Zarytova, V. F., Zinoviev, V., & Zagrebnyi, S. N. (2009). Synthesis And Stabilization Of Nano-Sized Titanium Dioxide. *Russian Chemical Reviews*, 78(9), 873.

- Jarrais, B. M. M. 2017. Carbon Materials For Catalysis And Perovskite-Based Solar Cells.
- Jehoulet, C., Obeng, Y. S., Kim, Y. T., Zhou, F., & Bard, A. J. (1992). Electrochemistry And Langmuir Trough Studies Of Fullerene C60 And C70 Films. *Journal Of The American Chemical Society*, 114(11), 4237-4247.
- Jung, G., & Kim, H. I. (2014). Synthesis And Photocatalytic Performance Of PVA/TiO₂/Graphene- MWCNT Nanocomposites For Dye Removal. *Journal Of Applied Polymer Science*, 131(17).
- Jung, G., & Kim, H.-I. (2014). Synthesis And Photocatalytic Performance Of PVA/TiO₂/Graphene-MWCNT Nanocomposites For Dye Removal. *Journal Of Applied Polymer Science*, 131(17), N/A-N/A. Doi:10.1002/App.40715
- Kadhim, K. J., Agool, I. R., & Hashim, A. (2016). Synthesis Of (PVA-PEG-PVP-TiO₂) Nanocomposites For Antibacterial Application. *Materials Focus*, 5(5), 436-439.
- Kashyap, S., Pratihari, S. K., & Behera, S. K. (2016). Strong And Ductile Graphene Oxide Reinforced PVA Nanocomposites. *Journal Of Alloys And Compounds*, 684, 254-260.
- Kim, M. S. (2014). Nanotechnology And Food: The Perception And Level Of Acceptance Of Nanotechnology Use In Foods. Rutgers University-Graduate School-New Brunswick,
- Kisch, H., Sakthivel, S., Janczarek, M., & Mitoraj, D. (2007). A Low-Band Gap, Nitrogen-Modified Titania Visible-Light Photocatalyst. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 111(30), 11445-11449.
- Kiziltaş, H., & Tekin, T. (2017). Increasing Of Photocatalytic Performance Of TiO₂ Nanotubes By Doping Ags And Cds. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 852-857.
- Ko, S. 2008. Zeolite-Based Nanosized TiO₂ Photocatalytic Paper For Antimicrobial Barrier And Toxin Passivation In Packaging: Design, Synthesis And Characterization. (PhD Thesis) , University of Toronto
- Kumar, C. A. V., & Rajadurai, J. S. (2016). Influence Of Rutile (TiO₂) Content On Wear And Microhardness Characteristics Of Aluminium-Based Hybrid Composites Synthesized By Powder Metallurgy. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 26(1), 63-73.
- Lau, K.-T., Shi, S.-Q., Zhou, L.-M., & Cheng, H.-M. (2003). Micro-Hardness And Flexural Properties Of Randomly-Oriented Carbon Nanotube Composites. *Journal Of Composite Materials*, 37(4), 365-376.
- Lee, S. 2004. Development Of Magnetic Composite Photocatalytic Particles For Environmental Applications: University Of Florida.
- Lee, W. I. 1995. Study Of The Photocatalytic Property Of Titanium (IV) Oxide. (PhD Thesis) , The University of Texas at Arlington
- Leswifi, T. Y. 2014. Synthesis And Photochemical Study Of N-Doped Mixed Oxide Solid Solution Photocatalyst For Hydrogen Production Under Visible Light Irradiation. (PhD Thesis) , Michigan Technological University
- Li, S., Li, G., Chen, Q., & Wang, F. (2019). Facile Green Synthesis Of Degraded-PVA Coated TiO₂ Nanoparticles With Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*.
- Li, W., & Müller, M. (2016). Directed Self-Assembly Of Block Copolymers By Chemical Or Topographical Guiding Patterns: Optimizing Molecular

- Architecture, Thin-Film Properties, And Kinetics. *Progress In Polymer Science*, 54, 47-75.
- Li, Y., Li, S., Jin, L., Murowchick, J. B., & Peng, Z. (2013). Carbon Nanoparticles As An Interfacial Layer Between TiO_2 -Coated ZnO Nanorod Arrays And Conjugated Polymers For High-Photocurrent Hybrid Solar Cells. *RSC Advances*, 3(37), 16308-16312.
- Liang, R., Hatat-Fraile, M., Arlos, M., Servos, M., & Zhou, Y. N. (2014). TiO_2 Nanowires Membranes For The Use In Photocatalytic Filtration Processes. Paper Presented At The Nanotechnology (IEEE-NANO), 2014 IEEE 14th International Conference On.
- Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M., & Zhou, N. (2014). Fundamentals On Adsorption, Membrane Filtration, And Advanced Oxidation Processes For Water Treatment. In *Nanotechnology For Water Treatment And Purification* (Pp. 1-45): Springer.
- Liao, K.-H. 2012. Graphene Synthesis & Graphene/Polymer Nanocomposites.(PhD Thesis) , State University of New York at Buffalo
- Lin, F. (2006). Preparation And Characterization Of Polymer TiO_2 Nanocomposites Via In-Situ Polymerization. University Of Waterloo,
- Liu, S., Sun, H., Liu, S., & Wang, S. (2013). Graphene Facilitated Visible Light Photodegradation Of Methylene Blue Over Titanium Dioxide Photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 214, 298-303.
- Ma, K. (2016). Optimize Reduction Methods Of Graphene Oxides For Enhanced Electrochemical Properties. State University Of New York At Buffalo,
- Marciano, F., Lima-Oliveira, D., Da-Silva, N., Diniz, A., Corat, E., & Trava-Airoldi, V. (2009). Antibacterial Activity Of DLC Films Containing TiO_2 Nanoparticles. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 340(1), 87-92.
- Miao, J., Zhang, R., & Zhang, L. (2018). Photocatalytic Degradations Of Three Dyes With Different Chemical Structures Using Ball-Milled TiO_2 . *Materials Research Bulletin*, 97, 109-114.
- Morais, A., Longo, C., Araujo, J. R., Barroso, M., Durrant, J. R., & Nogueira, A. F. (2016). Nanocrystalline Anatase TiO_2 /Reduced Graphene Oxide Composite Films As Photoanodes For Photoelectrochemical Water Splitting Studies: The Role Of Reduced Graphene Oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4), 2608-2616.
- Naghbi, S., Hosseini, H. R. M., Sani, M. A. F., Shokrgozar, M. A., & Mehrjoo, M. (2014). Mortality Response Of Folate Receptor-Activated, PEG-Functionalized TiO_2 Nanoparticles For Doxorubicin Loading With And Without Ultraviolet Irradiation. *Ceramics International*, 40(4), 5481-5488.
- Nawawi, W. I., Zaharudin, R., Ishak, M. A. M., Ismail, K., & Zuliahani, A. (2016). The Preparation And Characterization Of Immobilized TiO_2 /PEG By Using DSAT As A Support Binder. *Applied Sciences*, 7(1), 24.
- Nie, B. (1998). Thermoreversible Diels-Alder Reactions Of Fullerenes: Applications In Polymers And Materials.
- Njoroge, J. L. (2013). Atomistic Simulation Of Graphene-Polyurethane Nanocomposite For Use In Ballistic Applications.
- Oda, H. (2016). The Characterization Of TiO_2 -Coated Quartz Membranes And Their Application In NOM Degradation.

- Ohtani, B., Ogawa, Y., & Nishimoto, S.-I. (1997). Photocatalytic Activity Of Amorphous– Anatase Mixture Of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended In Aqueous Solutions. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 101(19), 3746-3752.
- Oktar, F. (2006). Hydroxyapatite–TiO₂ Composites. *Materials Letters*, 60(17-18), 2207-2210.
- Oliveira, L. R., Silva, A. C. A., Dantas, N. O., & Bandarra Filho, E. P. (2017). Thermophysical Properties Of TiO₂-PVA/Water Nanofluids. *International Journal Of Heat And Mass Transfer*, 115, 795-808.
- Park, C., Yoon, J., & Thomas, E. L. (2003). Enabling Nanotechnology With Self Assembled Block Copolymer Patterns. *Polymer*, 44(22), 6725-6760.
- Prabhu, S., & Vinayagam, B. (2011). A Study On Surface Roughness In Cnc Lathe Machining Process Using Sae20w40/Mwcnt Nanolubricants Using Regression Analysis. *International Journal Of Microscale And Nanoscale Thermal And Fluid Transport Phenomena*, 2(3), 191.
- Prasad, R. Y. (2013). Effect Of The Nano-Bio Interface On The Genotoxicity Of Titanium Dioxide Nanoparticles And Associated Cellular Responses. The University Of North Carolina At Chapel Hill,
- Qi, G.-Q., Liang, C.-L., Bao, R.-Y., Liu, Z.-Y., Yang, W., Xie, B.-H., & Yang, M.-B. (2014). Polyethylene Glycol Based Shape-Stabilized Phase Change Material For Thermal Energy Storage With Ultra-Low Content Of Graphene Oxide. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 123, 171-177.
- Qin, H., Xu, Y., Kim, J., Hwang, T., & Kim, T. (2014). The Effect Of Structure On The Photoactivity Of A Graphene/TiO₂ Composite. *Materials Science And Engineering: B*, 184, 72-79.
- Rahim, S., Ghamsari, M. S., & Radiman, S. (2012). Surface Modification Of Titanium Oxide Nanocrystals With PEG. *Scientia Iranica*, 19(3), 948-953.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., & Field, J. (1997). Biodegradation Of Selected Azo Dyes Under Methanogenic Conditions. *Water Science And Technology*, 36(6-7), 65-72.
- Ren, R., Wen, Z., Cui, S., Hou, Y., Guo, X., & Chen, J. (2015). Controllable Synthesis And Tunable Photocatalytic Properties Of Ti³⁺-Doped TiO₂. *Scientific Reports*, 5, 10714.
- Roberts, M., Bentley, M., & Harris, J. (2012). Chemistry For Peptide And Protein Pegylation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 116-127.
- Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y., & Yang, D. (2015). Preparation Of Ag–AgBr/TiO₂–Graphene And Its Visible Light Photocatalytic Activity Enhancement For The Degradation Of Polyacrylamide. *Journal Of Alloys And Compounds*, 639, 153-161.
- Sabir, A., Islam, A., Shafiq, M., Shafeeq, A., Butt, M. T. Z., Ahmad, N. M., . . . Jamil, T. (2015). Novel Polymer Matrix Composite Membrane Doped With Fumed Silica Particles For Reverse Osmosis Desalination. *Desalination*, 368, 159-170.
- Salavagione, H. J., Martínez, G., & Gómez, M. A. (2009). Synthesis Of Poly (Vinyl Alcohol)/Reduced Graphite Oxide Nanocomposites With Improved Thermal And Electrical Properties. *Journal Of Materials Chemistry*, 19(28), 5027-5032.
- Sapalidis, A., Sideratou, Z., Panagiotaki, K. N., Sakellis, E., Kouvelos, E. P., Papageorgiou, S., & Katsaros, F. (2018). Fabrication Of Antibacterial Poly

- (Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films Containing Dendritic Polymer Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Frontiers In Materials*, 5, 11.
- Seeley, Z. M. (2009). Titanium Dioxide-Based Carbon Monoxide Gas Sensors: Effects Of Crystallinity And Chemistry On Sensitivity: Washington State University.
- Senarathna, U., Fernando, S., Gunasekera, T., Weerasekera, M., Hewageegana, H., Arachchi, N., . . . Jayaweera, P. (2017). Enhanced Antibacterial Activity Of Tio₂ Nanoparticle Surface Modified With Garcinia Zeylanica Extract. *Chemistry Central Journal*, 11(1), 7.
- Shim, J. H. (2017). Multifunctional Ceramic Nanostructure Thin Films Prepared By Solution Processing. State University Of New York At Binghamton,
- Silva, C. S. C. G. D. (2008). Synthesis, Spectroscopy And Characterization Of Titanium Dioxide Based Photocatalysts For The Degradative Oxidation Of Organic Pollutants.
- Simonetti, E. A. N., De Simone Cividanis, L., Campos, T. M. B., De Menezes, B. R. C., Brito, F. S., & Thim, G. P. (2016). Carbon And Tio₂ Synergistic Effect On Methylene Blue Adsorption. *Materials Chemistry And Physics*, 177, 330-338.
- Singh, R., Kulkarni, S. G., & Channe, S. S. (2013). Thermal And Mechanical Properties Of Nano-Titanium Dioxide-Doped Polyvinyl Alcohol. *Polymer Bulletin*, 70(4), 1251-1264.
- Smallfield, J. A. O. (2002). Metal-Polymer And Polymer-Polymer Interfaces: Application To Conjugated Polymer Electronic Devices. The Ohio State University,
- Sohail, M., Xue, H., Jiao, Q., Li, H., Khan, K., Wang, S., & Zhao, Y. (2017). Synthesis Of Well-Dispersed Tio₂@ Reduced Graphene Oxide (Rgo) Nanocomposites And Their Photocatalytic Properties. *Materials Research Bulletin*, 90, 125-130.
- Sugumaran, S., & Bellan, C. (2014). Transparent Nano Composite PVA–Tio₂ And PMMA–Tio₂ Thin Films: Optical And Dielectric Properties. *Optik-International Journal For Light And Electron Optics*, 125(18), 5128-5133.
- Sun, H. (2012). Graphene Sulfur Composite: Synthesis, Characterization And Application In Energy Storage.
- Swain III, J. E. (2017). Surface Modification Of Self-Assembled Graphene Oxide For Cell Culture Studies.
- Szeluga, U., Kumanek, B., & Trzebicka, B. (2015). Synergy In Hybrid Polymer/Nanocarbon Composites. A Review. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 73, 204-231.
- Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2016). Antibacterial Activity Of Graphene-Based Materials. *Journal Of Materials Chemistry B*, 4(43), 6892-6912.
- Tian, H., Shen, K., Hu, X., Qiao, L., & Zheng, W. (2017). N, S Co-Doped Graphene Quantum Dots-Graphene-Tio₂ Nanotubes Composite With Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal Of Alloys And Compounds*, 691, 369-377.
- Tong, T. (2015). The Unintended Ecological Consequences And Interactions Of Nanotitania In Aquatic Environments: From Single-To Multi-Nanomaterial Systems. Northwestern University,
- Tsui, K. C. K. (2007). Dye Coated Titania Photocatalysts Operating In The Visible.
- Van Dyk, A. C., & Heyns, A. M. (1998). Dispersion Stability And Photo-Activity Of Rutile (Tio₂) Powders. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 206(2), 381-391.

- Vats, T., Sharma, S. N., Kumar, M., Kar, M., Jain, K., Singh, V., . . . Narula, A. (2010). Comparison Of Photostability, Optical And Structural Properties Of Tio₂/Conjugated Polymer Hybrid Composites Prepared Via Different Methods. *Thin Solid Films*, 519(3), 1100-1105.
- Vergnat, V., Roland, T., Pourroy, G., & Masson, P. (2014). Effect Of Covalent Grafting On Mechanical Properties Of Tio₂/Polystyrene Composites. *Materials Chemistry And Physics*, 147(1-2), 261-267.
- Wang, C., Feng, L., Yang, H., Xin, G., Li, W., Zheng, J., . . . Li, X. (2012). Graphene Oxide Stabilized Polyethylene Glycol For Heat Storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(38), 13233-13238.
- Wang, D., Li, X., Chen, J., & Tao, X. (2012). Enhanced Photoelectrocatalytic Activity Of Reduced Graphene Oxide/Tio₂ Composite Films For Dye Degradation. *Chemical Engineering Journal*, 198, 547-554.
- Wang, H. (2013). Synthesis Of Graphene And Its Applications For Dye-Sensitized Solar Cells.
- Wang, W. (2012). Visible-Light-Driven Photocatalysts For Bacterial Disinfection: Bactericidal Performances And Mechanisms. Chinese University Of Hong Kong,
- Wang, Y. (2016). Molecular Dynamics Modelling And Simulations On Graphene-Polymer Nanocomposites. Western Sydney University (Australia),
- Wu, X., & Dai, L. (2017). Carbon Nano-Tubes In Improving The Mechanical Property Of Cement-Based Composite Materials. *Frattura Ed Integrità Strutturale*, 11(41), 388-395.
- Xiong, W., Chen, Y., Hao, M., Zhang, L., Mei, T., Wang, J., . . . Wang, X. (2015). Facile Synthesis Of PEG Based Shape-Stabilized Phase Change Materials And Their Photo-Thermal Energy Conversion. *Applied Thermal Engineering*, 91, 630-637.
- Yañez, D., Guerrero, S., Lieberwirth, I., Ulloa, M. T., Gomez, T., Rabagliati, F. M., & Zapata, P. A. (2015). Photocatalytic Inhibition Of Bacteria By Tio₂ Nanotubes-Doped Polyethylene Composites. *Applied Catalysis A: General*, 489, 255-261.
- Yousefi, M., Dadashpour, M., Hejazi, M., Hasanzadeh, M., Behnam, B., De La Guardia, M., . . . Mokhtarzadeh, A. (2017). Anti-Bacterial Activity Of Graphene Oxide As A New Weapon Nanomaterial To Combat Multidrug-Resistance Bacteria. *Materials Science And Engineering: C*, 74, 568-581.
- Yuan, H. (2014). Structures And Properties Of Polymer Nanocomposite Sub-Micron Thin Films. University Of Akron,
- Zarrin, S., & Heshmatpour, F. (2018). Photocatalytic Activity Of Tio₂/Nb₂O₅/PANI And Tio₂/Nb₂O₅/RGO As New Nanocomposites For Degradation Of Organic Pollutants. *Journal Of Hazardous Materials*, 351, 147-159.
- Zhan, J., Dong, H., Liu, Y., Wang, Y., Chen, Z., & Zhang, L. (2013). A Novel Synthesis And Excellent Photodegradation Of Flower-Like Zno Hierarchical Microspheres. *Crystengcomm*, 15(47), 10272-10277.
- Zhou, J., Takeuchi, M., Ray, A. K., Anpo, M., & Zhao, X. (2007). Enhancement Of Photocatalytic Activity Of P25 Tio₂ By Vanadium-Ion Implantation Under Visible Light Irradiation. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 311(2), 497-501.

- Zhou, T., Chen, F., Tang, C., Bai, H., Zhang, Q., Deng, H., & Fu, Q. (2011). The Preparation Of High Performance And Conductive Poly (Vinyl Alcohol)/Graphene Nanocomposite Via Reducing Graphite Oxide With Sodium Hydrosulfite. *Composites Science And Technology*, 71(9), 1266-1270.
- Zhou, Y.-L., Zhou, W.-H., Du, Y.-F., Li, M., & Wu, S.-X. (2011). Sphere-Like Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles Synthesized By A Facile Solvothermal Method. *Materials Letters*, 65(11), 1535-1537.
- Zhu, Y., Wang, H., Zhu, J., Chang, L., & Ye, L. (2015). Nanoindentation And Thermal Study Of Polyvinylalcohol/Graphene Oxide Nanocomposite Film Through Organic/Inorganic Assembly. *Applied Surface Science*, 349, 27-34.



ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2012 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinden 2016 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Bilim Dalında Yüksek lisansa başladı.

