

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

**FARKLI UYGULAMA ALANLARI İÇİN NANO BOYUTTA BOR
ESASLI MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

CANSU NOBERİ

**DOKTORA TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. CENGİZ KAYA**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI UYGULAMA ALANLARI İÇİN NANO BOYUTTA BOR
ESASLI MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Cansu NOBERİ tarafından hazırlanan tez çalışması 22.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gültekin GÖLLER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi



Bu doktora çalışması, TÜBİTK'ın 109R007 numaralı COST projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-07-02-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

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

Deneysel çalışmalarım esnasında, tezimin antimikrobiyak kısmıyla ilgili konularda bilgilerini benden esirgemeyen Biyomühendislik Bölümünden sayın Prof. Dr. Adil ALLAHVERDİYEV'e, Yrd. Doç. Dr. Melahat BAĞIROVA'ya ve tezimin antimikrobiyal kısmını hayat geçiren deneyleriyle mükemmel sonuçlara ulaşmamı sağlayan Ar. Gör. Dr. Emrah Şefik ABAMOR'a ayrıca teşekkür ederim. Deneylerimi anlamdıran karakterizasyon çalışmalarında bana oldukça fazla yardımı dokunan TEM analizlerimi gerçekleştiren Dr. Özgür DUYGULU'ya (TÜBİTAK), SEM görüntülemelerim ve XRD analizlerim konusunda başta saygıdeğer hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER olmak üzere, Hüseyin SEZER, Barış YAVAŞ, Fatih KIRBIYIK ve Mehmet Kahraman ÖZMEN'e (İTÜ) ve bütün bir tez sürecinde yardımını ve tecrübelerini benden esirgemeyen Dr. Ali Can ZAMAN'a teşekkürlerimi sunmak isterim. Bütün bunların haricinde her zaman yanımda desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Dr. Nilüfer EVCİMEN DUYGULU, Dr. Aylin ALTINBAY BEKEM, Yrd. Doç. Dr. Burak BİROL, Dr. Alptekin KISASÖZ ve İrem Cemre TÜRÜ'ye çok teşekkür ederim.

Adım adım yürüdüğüm yolda her anımda yanımda olan ve benden asla vazgeçmeyen annem Dr. Şerife Yıldız NOBERİ ve arkamdaki yıkılmaz dağım canım babam Dr. Mahmut NOBERİ'ye bütün kalbimle teşekkür ederim. Bütün hayatımı anlamlandıran gülümsemesiyle her şeyi “olabilir” kılan kardeşim Pınar NOBERİ'ye, varlığına teşekkür ederim.

Aralık, 2017

Cansu NOBERİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
TİTANYUM DİOKSİT	5
2.1 Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Yapısı	5
2.2 Titanyum Dioksit Nanotüpler (TiO ₂ NT)	8
2.2.1 TiO ₂ Nanotüp Sentez Yöntemleri.....	9
2.2.1.1 Şablon (Altlık Malzeme) Yardımıyla Sentez Yöntemi	11
2.2.1.2 (Elektrokimyasal) Anodik Oksidasyon	13
2.2.1.3 Hidrotermal Sentez.....	16
2.2.2 Hidrotermal Yöntemde TiO ₂ Nanotüp Sentezini Etkileyen Faktörler.....	18
2.2.2.1 Uygulanan Sıcaklık ve Uygulama Süresi	18
2.2.2.2 Uygulanan Alkali Solüsyon ve Ti Başlangıç Malzemesi	19
2.2.2.3 Asit İle Yıkama.....	19
2.2.3 TiO ₂ Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları	20
2.2.4 TiO ₂ Nanotüplerin Kullanım Alanları	24
BÖLÜM 3	
FOTOKATALİTİK ETKİNLİK.....	25
3.1 TiO ₂ Nano Yapıların Fotokatalitik Etkinliği	28
3.2 Antimikrobiyal Etkinlik	31
3.2.1 Titanyum Dioksit (TiO ₂) Nanoyapıların Antimikrobiyal Özellikleri ..	33

3.2.2	Bor (B) Nanoyapıların Antimikrobiyal Özellikleri	34
3.3	Fotokatalitik Etki Gösteren Bor İle Katkılandırılmış TiO ₂ Nanotüplerin Antimikrobiyal Etkinliği	35
BÖLÜM 4		
GÜNEŞ PİLLERİ		37
4.1	Yarı İletken Güneş Pillerinin Çalışma İlkesi	38
4.2	Güneş Pillerinin Sınıflandırılması	40
4.3	Boya Duyarlı Güneş Pilleri	41
4.3.1	Boya Duyarlı Güneş Pillerini Oluşturan Bileşenler	43
4.3.2	Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi.....	46
BÖLÜM 5		
BOR ELEMENTİ		47
5.1	Bor Elementi ve Özellikleri	47
5.2	Türkiye'de Bor	50
5.3	Bor İleri Teknoloji Ürünleri	51
BÖLÜM 6		
ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME.....		52
6.1	Tanım Olarak Elektrokinetik Biriktirme.....	52
6.2	Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler.....	54
BÖLÜM 7		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		56
7.1	Sol-Jel Yöntemi	56
7.2	Sol-Jel Yöntemi İle Saf TiO ₂ Nano Parçacıklarının Sentezlenmesi	60
7.3	Sol-Jel Yöntemi İle Farklı Oranlarda B İçeren B-TiO ₂ Nano Parçacıklarının Sentezlenmesi	61
7.4	Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmiş Saf TiO ₂ ve Sırasıyla Ağırlıkça %2, %5 ve %10B İçeren B-TiO ₂ Nano Parçacıklarının Karakterizasyonu.....	65
7.4.1	SEM-EDS Analizleri.....	65
7.4.2	XRD Analizleri.....	68
7.4.3	TEM Analizleri.....	71
7.4.4	UV-VIS Analizleri	72
7.5	Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Cihazlar.....	75
7.6	Hidrotermal Yöntem İle Saf TiO ₂ Nanotüplerinin Sentezlenmesi	76
7.7	Hidrotermal Yöntem İle Farklı Oranlarda B İçeren B-TiO ₂ Nanotüplerin Sentezlenmesi	78
7.8	Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenmiş Saf TiO ₂ ve Sırasıyla Ağırlıkça %2, %5 ve %10B İçeren B-TiO ₂ Nanotüplerin Karakterizasyonu.....	81
7.8.1	SEM-EDS Analizleri.....	81
7.8.2	XRD Analizleri.....	85
7.8.3	TEM Analizleri	88
7.8.4	BET Analizleri.....	92
7.8.5	UV-VIS Analizleri	94

7.9	Sentezlenen Nano Yapılara Ait Antimikrobiyal Testler	97
7.9.1	MCF-7 Meme Kanseri Hücre Hattı Üzerinden Nano Yapıların “İn Vitro Antikanserojen” Testleri	97
7.9.2	%10B İçeren Nano Yapıların L.infantum Promastigotes Üzerinden Gerçekleştirilen Antileishmanial Etkinlik Testi	102
7.10	Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi (EKB) ile ITO (Indium-Tin-Oxide) Camların Kaplanması.....	103
7.10.1	%2 Oranında B İçeren B-TiO ₂ Nanotüplerin Sedimentasyon Testleri, Paslanmaz Çelik Düz Yüzeyler Üzerine Kaplanması ve Optimizasyonu ..	104
7.10.2	Sentezlenen Nano Yapıların EKB Yöntemi Kullanılarak ITO Camlar Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu.....	108
7.10.2.1	Saf TiO ₂ Nano Yapıların EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu	109
7.10.2.2	%2 Oranında B İçeren B-TiO ₂ Nano Yapıların EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu	110
7.10.2.3	%5 Oranında B İçeren B-TiO ₂ EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu	112
7.10.2.4	%10 Oranında B İçeren B-TiO ₂ EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu	113
 BÖLÜM 8		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		115
8.1	Genel Sonuçlar.....	115
8.2	Öneriler	120
KAYNAKLAR		121
ÖZGEÇMİŞ		131

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Anataz (a), rutil (b) ve brookit (c) fazındaki TiO_2 ’e ait kristal yapılar..... 6
Şekil 2. 2	Rutil ve anataz fazındaki TiO_2 kristalinin birim kafes yapıları 8
Şekil 2. 3	Şematik olarak TiO_2 nanotüplerinin şablon yöntemi ve ALD yöntemi kullanılarak eldesi 13
Şekil 2. 4	Anodizasyon prosesinin şematik olarak gösterimi (a) ve anodizasyon koşullarına (uygulanan potansiyel, çözeltinin cinsi, sıcaklık) bağlı olarak elde edilen oksit tabakasının şematik olarak gösterimi (b); oksit tabakası kompakt bir şekilde olabileceği gibi düzenli tüp şeklinde de olabilmektedir.....15
Şekil 2. 5	Anodizasyon ile metalik titanyum üzerinde meydana gelebilecek olası morfolojiler; kompakt oksit film, gelişigüzel gözenekli (poroz) yapı, düzenli gözenekli (poroz) yapı ve düzenli nanotüp yapısı 16
Şekil 2. 6	Çok duvarlı nanotüp oluşum mekanizmalarının şematik olarak gösterimi ve elde edilen tüp yapıları; (a) nano boyuttaki tek katmanlı levhanın sarmal bir şekilde yuvarlanması, (b) birkaç birleşik nano boyuttaki tek katmanlı levhaların eğilerek katlanması ve (c) çok duvarlı nanotüpün direkt olarak eldesi 21
Şekil 2. 7	Nanotüp oluşumu (a) çiçeksi yapıda meydana gelen titanyum dioksit tozlar ve (b) titanyum dioksit nanotüpler 22
Şekil 2. 8	TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik modellenmesi 23
Şekil 3. 1	İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait bant diagramlarının şematik gösterimi 27
Şekil 3. 2	Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması..... 27
Şekil 3. 3	TiO_2 yarı iletken fotokatalizörünün UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması 29
Şekil 3. 4	Nanoparçacıkların mikrobiyal hücrelerle etkileşimleri..... 32
Şekil 3. 5	Nanomalzemelerin mikrobiyal hücre yapısına verebileceği anitmikrobiyal zarar mekanizmaları 33
Şekil 4. 1	Yarı iletken güneş pilinin şematik olarak gösterimi 39
Şekil 4. 2	Boya duyarlı güneş piline ait şematik bir görünüm 42
Şekil 4. 3	Boya duyarlı güneş pili bileşenleri (a) ve boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibine (b) ait şematik görüntü 46
Şekil 6. 1	İki hücreli EKB hücresinin şematik bir görünümü pozitif yüklü parçacıklar doğru akım kaynağının yarattığı elektrik alan içerisinde negatif yüklü plakaya doğru hareket etmektedirler 53

Şekil 7.1	Sol-jel işlem rotası. İşlem kolloidal süspansiyonun ağısı jel yapısına dönüşümü dolayısıyla “sol-jel” ismini almaktadır. Daha sonraki basamaklar ise arzu edilen kullanım alanının ihtiyacına göre seçilmektedir 57	
Şekil 7. 2	Saf TiO ₂ nano parçacıklarının sentezlenmesine ait akım şeması..... 61	
Şekil 7. 3	Saf TiO ₂ nano parçacıklarının (a) 24 saatlik manyetik karıştırma sonrası ve (b) 500°C’de 1 saat süreyle tabii tutulduğu kalsinasyon işlemi sonrası görüntüsü 61	
Şekil 7. 4	B-TiO ₂ nano parçacıkların sentezlenmesine ait akım şeması 62	
Şekil 7. 5	%2 oranında B içeren B-TiO ₂ süspansiyonunun (a) ultrasonik işlemden sonraki görüntüsü ve (b) 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü 63	
Şekil 7. 6	%5 oranında B içeren B-TiO ₂ süspansiyonunun (a) ultrasonik işlemden sonraki görüntüsü ve (b) 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü 64	
Şekil 7. 7	%10 oranında B içeren B-TiO ₂ süspansiyonunun (a) ultrasonik işlemden sonraki görüntüsü ve (b) 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü 64	
Şekil 7. 8	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO ₂ (a), %2 oranında B içeren B-TiO ₂ ... (b), %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nano parçacıklarına ait SEM görüntüleri 66	
Şekil 7. 9	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO ₂ (a), %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nano parçacıklarına ait EDS analiz grafikleri 67	
Şekil 7. 10	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait XRD analiz eğrileri 70	
Şekil 7. 11	(101) düzlem kaymasının XRD analiz eğrisinde gösterimi 71	
Şekil 7. 12	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO ₂ (a), %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nano parçacıklarına ait TEM görüntüleri..... 72	
Şekil 7. 13	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nano parçacıklara ait UV-VIS analiz grafikleri 73	
Şekil 7. 14	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nano parçacıklara ait yasak bant aralık değerleri analiz grafikleri 74	
Şekil 7. 15	Nano tozların sentezlenmesinde kullanılan yüksek basınçlı otoklavın a) şematik ve b) gerçek gösterimleri. Şematik gösterimde numaralar sırası ile (1)PTFE bilezik, (2)örnek alımı ve gaz besleme vanaları, (3)karıştırıcı, (4)termokupol, (5)basınç göstergesi, (6)PTFE reaksiyon haznesi ve (7)koruyucu paslanmaz çelik kabı işaret etmektedir 76	
Şekil 7. 16	Saf TiO ₂ nanotüplerin hidroteramal sentezlenmesine ait akım şeması..... 77	
Şekil 7. 17	Saf TiO ₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C’de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü 78	
Şekil 7. 18	Farklı oranlarda B içeren B-TiO ₂ nanotüplerin hidroteramal sentezlenmesine ait akım şeması 79	
Şekil 7. 19	Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C’de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası nanotüplerin görüntüsü 79	

Şekil 7. 20	Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C’de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü....	80
Şekil 7. 21	Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C’de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü ...	80
Şekil 7. 22	Saf TiO ₂ nanotüplerine ait (a) düşük büyütmedeki ve (b) yüksek büyütmedeki SEM analiz görüntüleri	81
Şekil 7. 23	Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ağırlıkça (a,b) %2 oranında B içeren B-TiO ₂ , (c,d) %5 oranında B içeren B-TiO ₂ ve (e,f) %10 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplerine ait SEM görüntüleri	83
Şekil 7. 24	Hidrotermal yöntem ile sentezlenen saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nanotüp yapılarına ait EDS analiz grafikleri.....	85
Şekil 7. 25	Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanotüplere ait XRD analiz eğrileri.....	87
Şekil 7. 26	(101) düzlem kaymasının XRD analiz eğrisinde gösterimi.....	88
Şekil 7. 27	Hidrotermal yöntem ile elde edilen saf TiO ₂ nanotüplerine ait TEM görüntüleri	89
Şekil 7. 28	Bünyesinde ağırlıkça %2 oranında B bulunduran (a,b), %5 oranında B bulunduran (c,d) ve %10 oranında B bulunduran (e,f) B-TiO ₂ nanotüplerine ait TEM görüntüleri	91
Şekil 7. 29	Saf TiO ₂ nanotüplere ait; (a) N ₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği	92
Şekil 7. 30	Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplere ait; (a) N ₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği	93
Şekil 7. 31	Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplere ait; (a) N ₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği	93
Şekil 7. 32	Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplere ait; (a) N ₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği	94
Şekil 7. 33	Hidrotermal yöntemle sentezlenen saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nanotüplere ait UV-VIS analiz grafikleri	95
Şekil 7. 34	Hidrotermal yöntemle sentezlenen saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nanotüplere ait yasak bant aralık değerleri analiz grafikleri	96
Şekil 7. 35	MTT testinin sonucunda hücrelerde meydana gelen renk değişimi	97
Şekil 7. 36	In vitro antikanserojen testlerinin gerçekleştiği MTT hücre fotoğrafları; (a) nano yapıların ilavesinden önceki hücre fotoğrafı ve (b) nano yapıların ilavesinden sonraki hücre fotoğrafı	98
Şekil 7. 37	Saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ (d) nano parçacıklara ait MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen test sonuçlarını gösteren grafikleri .	99
Şekil 7. 38	Saf TiO ₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂	

(d) nanotüplere ait MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen test sonuçlarını gösteren grafikleri.....	100
Şekil 7. 39 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplere ait MCF-7 Meme kanser hattı üzerinden gerçekleştirilen antikanserojen teste ait sonuç grafiği(a), kontrol grubuna ait kanser hücresi mikroskop görüntüsü(b), nanotüplerin ilavesiyle birlikte kanser hücresinin görüntüsü(c) ve tam anlamıyla hücre ölümü gerçekleştikten sonraki hücre görüntüsü(d)	101
Şekil 7. 40 Saf TiO ₂ (a) ve ağırlıkça %10 B içeren B-TiO ₂ (b) nano parçacıkların L.İnfantum Promastigotes üzerindeki antileshmainal etkisi.....	102
Şekil 7. 41 Saf TiO ₂ (a) ve ağırlıkça %10 B içeren B-TiO ₂ (b) nanotüplerin L.İnfantum Promastigotes üzerindeki antileshmainal etkisi	103
Şekil 7. 42 Etanolün çözücü olarak kullanıldığı sedimentasyon deney fotoğrafları (a) karıştırmalar sonucu görüntüsü, (b) 24 saat sonrasındaki görüntü ve (c) 72 saat sonrasındaki görüntü	105
Şekil 7. 43 Bütanolün çözücü olarak kullanıldığı sedimentasyon deney fotoğrafları (a) karıştırmalar sonucu görüntüsü, (b) 24 saat sonrasındaki görüntü ve (c) 72 saat sonrasındaki görüntü	106
Şekil 7. 44 Elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan %2 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyon ile 30V'ta farklı sürelerde kaplanan paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri.....	108
Şekil 7. 45 Saf TiO ₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	109
Şekil 7. 46 Saf TiO ₂ nanotüplerinden elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	110
Şekil 7. 47 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	111
Şekil 7. 48 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	111
Şekil 7. 49 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	112
Şekil 7. 50 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO ₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	113
Şekil 7. 51 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)	114

Şekil 7. 52 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c) 114



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	TiO ₂ 'in fazlarına ait özellikler 7
Çizelge 2. 2	TiO ₂ nanotüplerin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması..... 10
Çizelge 2. 3	Şablon yöntemiyle oksit nanotüplerin eldesi 12
Çizelge 5. 1	Borun atomik yapısı ve özellikleri 48
Çizelge 5. 2	Borun kimyasal özellikleri 49
Çizelge 5. 3	Borun fiziksel özellikleri..... 49
Çizelge 7. 1	Saf TiO ₂ ve farklı oranlarda B içeren B-TiO ₂ nano parçacıklarının bünyelerinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri 68
Çizelge 7. 2	Sol- jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait Eg değerleri..... 75
Çizelge 7. 3	Hidrotermal yöntem ile elde edilmiş nanotüplerin sırasıyla dış çap, iç çap ve duvarlar arası mesafeleri 92
Çizelge 7. 4	Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanotüp yapılara ait Eg değerleri 96

FARKLI UYGULAMA ALANLARI İÇİN NANO BOYUTTA BOR ESASLI MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Cansu NOBERİ

Metalürji ve Malzeme Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Günümüzde enerji kaynaklarına olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan ilgi görmektedir. Fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarına bakıldığında güneş; sahip olduğu sınırsız ve temelinde maliyetsiz bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Güneşte gerçekleşen reaksiyonlar sonucu muazzam büyüklükte enerji ortaya çıkmaktadır. Bunun getirisi olarak da yenilebilir enerji kaynakları arasında güneş en yüksek potansiyele sahip olan enerji kaynağıdır. Ülkemiz coğrafi konumu sebebi ile sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli bakımından birçok ülkeye nazaran daha şanslı bir durumdadır. Bu potansiyelden verimli olarak yararlanabilmek söz konusu olduğunda ise güneş pilleri ön plana çıkmaktadır. Güneş enerjisinin kullanımında, güneşten gelen enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren fotovoltaiik hücreler (güneş pilleri) mevcuttur. Günümüzde de en çok tercih edilen güneş pili çeşidi tek kristal ve/veya çok kristal silisyum güneş pilleridir. Bu durumun temel nedeni silisyumun doğada oldukça fazla olarak bulunmasıdır. Fakat elde edilme maliyetinin yüksek olması sebebiyle tek ve/veya çok kristal silisyum güneş pilleri yerini organik güneş pillerine bırakmaktadır. Özellikle son yıllarda kullanımı artan boya duyarlı güneş pillerinde(DSSC), yarı iletken TiO_2 'un, saf halde ve farklı malzemelerle katkılандırılmasıyla özelliklerinin geliştirilmesiyle kullanımı ilgi gören çalışmalar arasındadır.

Diğer bir taraftan katkılандırılmış TiO_2 'in kullanımının en çok ilgi gördüğü alanlardan birisi de antimikrobiyal uygulamalardır. Özellikle virüs ve bakteriler günümüzde insan sağlığını tehdit etmekte ve gün geçtikte direnç kazanıp yeni türlerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. TiO_2 , sahip olduğu antimikrobiyal özellik dolayısıyla mikroplara

karşı uygulamalarda kendisine kullanım alanı bulabilmektedir. Ancak, TiO_2 'in sahip olduğu geniş yasak bant aralığı kullanımını kısıtlamaktadır. Sahip olduğu bant aralığı TiO_2 'in yalnızca UV ışınları altında aktive olmasına olanak sağlamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek adına TiO_2 'in katkılandırılarak kullanımı ilgi görmektedir.

Her iki uygulama alanı için de TiO_2 'in metaller yerine ametallerle katkılandırılması günümüzdeki ilgi çekici konu halini almaya başlamıştır. Özellikle sahip olduğu özelliklerden dolayı bor bu katkı malzemeleri arasında ön plana çıkmaktadır. Bor dünya çapında stratejik öneme sahip olan bir elementtir ve ülkemiz dünya bor rezervlerini yaklaşık %70'ine sahiptir. Özellikle savunma, havacılık, uzay sanayii gibi alanlarda özellikle bor esaslı ürünlerin tercih edilmesi gün geçtikçe artmaktadır.

Bu doktora tez çalışmasında bor içeren TiO_2 esaslı nano yapılar sentezlenmiştir. Bor kaynağı olarak öncelikle literatürde yaygın olarak kullanılan bor oksit seçilmiştir. Aynı zamanda daha önceden çalışılmamış olan amorf yapılı elementel bor da bor kaynağı olarak ilk defa kullanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak ülkemiz kaynaklarından üretilmiş olan elementel borun kullanımının seçimi; borun ileri teknolojik malzemeler olarak kullanımının yaygınlaştırılmasının sağlanması yönünden çok önemlidir. Ülkemiz bor kaynağı bakımından dünya sıralamasında ikinci sırada yer almaktadır. Doktora tez kapsamında başlangıç malzemesi olarak yine ülkemiz kaynakları ile desteklenmiş bir araştırma projesi ürünü olan amorf borun kullanılıyor olması da borun kullanım alanlarının geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması açısından çok önemlidir. Pavezyum Kimya San. Dış. Ticaret Ltd. Şti.; nano boyutta elementel bor üreten, ülkemizde ilk ve dünyada ise ikinci firmadır. Bor esaslı nano yapıların üretimiyle bor kaynakları ileri teknolojik uç ürünler olarak ülkemiz ekonomisine katkı sağlayacaktır. Farklı bor kaynakları ile katkılanarak sentezlenmiş bor içeren nanoyapılardan elde edilen özellikler karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Bor esaslı TiO_2 (B- TiO_2) nanoparçacıkların yanı sıra nanotüpler de sentezlenmiştir. Sentezleme yöntemi olarak nanoparçacıkların eldesinde sol-jel yöntemi, nanotüplerin eldesinde ise hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Elde edilen B- TiO_2 nanoparçacıklar ve nanotüplerle kıyas yapabilmek adına saf TiO_2 nanoparçacıkları ve nanotüpleri de sentezlenmiştir. Bu şekilde elde edilen B- TiO_2 nano yapılar farklı karakterizasyon yöntemleri yardımıyla incelenmiştir. Yapıların morfolojik ve boyutsal özellikleri; SEM ve TEM analizleri yardımıyla incelenmiştir. Faz analizi XRD yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nano yapıların fotovoltaiik ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. B- TiO_2 nanoparçacıklar ve nanotüplerden kararlı kolloidal süspansiyonlar hazırlanmış ve elektrokinetik biriktirme yöntemiyle ITO (indiyum katkılı kalay oksit) kaplı camlar üzerine kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar SEM yardımıyla incelenmiştir. En son olarak ise sentezlenen nano yapıların antimikrobiyal testleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bor, TiO_2 , nano yapılar, antimikrobiyal, fotovoltaiik

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON BASED NANO-SIZED MATERIALS FOR DIFFERENT APPLICATION AREAS

Cansu NOBERİ

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Ph.D. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Nowadays, demand of energy sources is increasing rapidly day after day. In particular studies on alternative and renewable energy sources which may take place attracts attention both in scientific and technological way. Looking at the alternative energy sources which can be replaced with fossil fuels, the sun comes into the picture. The sun is limitless and low-cost energy source that everybody can utilize. The reactions that take place on the surface of the sun create tremendous amount of energy. As a result, it can be said that solar energy is one of the best renewable energy source with highest potential among the others. Due to its geographical location, our country is more fortune in comparison with other countries in the name of solar energy potential. When it comes to being able to utilize this potential efficiently, the solar cells come into the picture. In order to use solar energy, there are photovoltaic cells (solar cells) that convert the solar energy directly into electricity. Nowadays the most preferred type of solar cell is single crystal and/or polycrystal silicon based solar cells. The main reason of that is silicon can be found in nature too much. However, due to the high cost single crystal and/or polycrystal silicon based solar cells leave their place to organic solar cells. Especially in dye-sensitized solar cells (DSSC), which has been preferred to use in recent years, the usage of pure and/or dopped TiO_2 semiconductor attracts more attention.

One of the areas of greatest interest in the usage of dopped TiO_2 nano structures is antimicrobial applications. In particular, bacteria and viruses threaten human health and strengthen their resistance and cause new species day after day. TiO_2 nano structures have antimicrobial effect on different kinds of bacteria, viruses and so on, however its

wide band gap limits its usage. Because of it TiO_2 only activates under UV light irradiation. In order to overcome that limitation TiO_2 was doped with other materials and narrow its band gap down.

For both application areas, doping TiO_2 with non-metals instead of metals has begun to become a hot topic for today. Especially boron is coming up forward as a dopant in order to have some extraordinary properties. Boron is a very strategically important element all around the world. Our country has almost 70% of boron reserves in comparison with the other countries. Strategic areas like defense, aviation and space industry, the usage of boron is increasing day by day.

In this PhD thesis, boron doped TiO_2 nano structures were synthesized. As a precursor boron oxide, which is widely used in the literature, was selected. At the same time, the amorphous elemental boron, which had not been studied previously, was also used as a precursor for the first time. The choice of the usage of elemental boron which is produced from our country sources as a starting material; it is very important to ensure that the usage of boron widespread as an advanced technological material. Our country ranks second in the world order in terms of boron sources. Within this PhD research it is very important to develop and spread the usage area of boron by using it as precursor. Amorphous boron is also a product of another project that supported by national resources. Precursor material was provided from Pavezyum Kimya San. Dış. Ticaret Ltd. Şti. which is the first company in turkey and second in the world that produce nano-sized elemental boron. With the production of boron based nano-structures, boron resources will contribute to the national economy as advanced technological products. The properties obtained from synthesized boron containing nano-structures were discussed comparatively. All nano-structures have been synthesized using different starting materials. Boron doped TiO_2 (B- TiO_2) nanoparticles and nanotubes were synthesized. As a synthesis methods, in order to have nanoparticles sol-gel method was used whereas hydrothermal method was preferred to obtain nanotubes. In order to discuss the effect of boron inside the structure, pure TiO_2 nanoparticles and nanotubes were also synthesized. All the nano-structures were characterized using number of different characterization methods. Morphology and dimensional properties were discussed with the help of SEM and TEM analyses. XRD analyses were helpful in order to determine phases. Photovoltaic measurements were also performed. As a next step stable colloidal suspension were prepared using B- TiO_2 nanoparticles and nanotubes. They were coated onto ITO (indium-din-oxide) glasses using electrophoretic deposition (EPD) method. Those coatings were investigated using SEM. As a last step, antimicrobial efficiency of synthesized nano-structures was investigated using antimicrobial tests.

Keywords: Boron, TiO_2 , nano structures, antimicrobial, photovoltaic

1.1 Literatür Özeti

İnsanlığın günümüzde karşılaştığı en önemli mücadele, fosil yakıtlarını yenilenebilir enerji kaynakları ile değiştirmektir. Özellikle dünya çapında nüfusun ve gelişmiş devletlerin isteklerinin gün geçtikçe artması işleri daha da zora sokmaktadır. Bu durumun çözümü ise daha düşük maliyetli malzemelerin kullanıldığı enerji sistemleridir. Güneş, temiz ve ucuz bir enerji kaynağıdır ve doğa tarafından tüm dünya üzerindeki yaşamın devamlılığında kullanılmaktadır. Dolayısıyla da fotovoltaik teknolojisi yardımıyla güneşten enerji üretmek bu kadar büyük kapsamdaki enerji açlığını gidermede en mantıklı çözüm olarak su yüzüne çıkmaktadır [1]. Fotovoltaik hücreler güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Fotovoltaik malzemelerin ilk ortaya çıkışından itibaren teknolojik olarak tercih edilen malzemeler çoğunlukla inorganik esaslı malzemelerdir. İnorganik malzemeler, üretimlerinde kullanılan proseslerde yüksek enerji gerektirdiklerinden maliyetleri oldukça yüksektir. Son yıllarda popülerleşmeye başlayan organik esaslı fotovoltaik hücrelerin kullanımı bu sorunun önüne geçilebilmektedir. Özellikle boya duyarlı güneş pillerinde nano yapıların kullanımının artması düşük maliyetli üretim yöntemlerini de beraberinde getirmektedir [2]. Organik güneş pillerinde (DSSC) fotovoltaik anot malzemesi olarak kullanımı en yaygın nano malzeme titanyum dioksittir (TiO_2). Titanyum dioksit (TiO_2) oldukça önemli bir yarı iletken malzeme olup oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Fakat TiO_2 'in sahip olduğu yasak bant aralığının geniş olması (3.2 eV) kimi konularda kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır [3-5]. Özellikle DSSC'lerde kullanımında TiO_2 'nin katkılandırılması bant aralığını daraltıp görünür ışık altında da aktive olmasını sağladığı sürece arzu edilen bir kavramdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda genellikle TiO_2 'in metallerle katkılandırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Metal ile katkılandırılan TiO_2 nano yapılar termal kararsızlık ve taşıyıcı çiftlerin

hareketliliğinin artması gibi durumlarda fotokatalitik aktivitesi bozunuma uğramaktadır. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak adına metal yerine ametal malzemelerle TiO_2 'in katkılanırılması günümüzde ön plana çıkmaktadır. Özellikle, bor, fosfor, azot vb. gibi ametal malzemelerle katkılanırılması da TiO_2 'in sahip olduğu geniş bant aralığını daraltıp görünür ışık altında tepki vermesini sağlamaktadır. Bor katkılı TiO_2 'lerin DSSC'lerde kullanımı oldukça yeni ve ilgi çekici olup, literatürde oldukça az sayıda çalışma mevcuttur. Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde TiO_2 genellikle nanoparçacık olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında morfoloji değışimiyle TiO_2 nanotüplerin verim artırıcı alternatif malzeme olarak kullanımı öngörölmüştür. Özellikle sentezlenen nanotüplerin amorf elementel bor başlangıç malzemesi olarak katkılanırılması da bu tezde ilk olarak gerçekleştirilmiştir.

Bor ile katkılanırılan TiO_2 'in görünür ışık altında da aktive olması TiO_2 'in bir başka ilgi çekici olan antimikrobiyal özelliğini de etkilemektedir. Bu konu üzerine de yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır [5]. TiO_2 'in kendisinin başlı başına antimikrobiyal özelliğe sahip malzeme olduğu bilinmektedir. Fakat yasak bant aralığının genişliğinden dolayı yalnızca UV ışınları altında mikropları öldürme yetisine sahiptir. Son yıllarda yapılan çalışmalar TiO_2 'in metallerden ziyade ametallerle katkılanırılması ve etki alanının görünür ışık altına çekilmesine yoğunlaşmaktadır. Katkı malzemesi olarak seçilen ametallerin başında da bor gelmektedir. Borik asit kullanımı bilinen yaygın bir antimikrobiyal malzemedir. Fakat, ergime derecesi $185^{\circ}C$ ve kaynama noktası da $300^{\circ}C$ olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı mevcut değildir. Bu durum da borik asit ile katkılanırılan TiO_2 nano yapıların antimikrobiyal uygulamalarını kısıtlamaktadır [6]. Bu sorunun önüne geçebilmek adına TiO_2 'in bor ile katkılanırılmasında farklı başlangıç malzemeleri arayışı ortaya çıkmıştır. Elementel bor bu noktada ön plana çıkan bir başlangıç malzemesidir. Bu sebeple doktora tezinde yapılan çalışmalarda amorf yapılı metalik borun, katkı malzemesi olarak kullanımı ön plana çıkartılmıştır.

Özellikle TiO_2 nanotüplerin üretimi söz konusu olduğunda özellikle hidrotermal sentezleme yöntemi ön plana çıkmaktadır. Hidrotermal prosesler modern bilim ve teknolojiye oldukça önemli yere sahiptirler. Malzeme sentezi, kristallerin kontrollü büyütölmesi ve ısıt işlemleri gibi birçok kimyasal işlemlerde de yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Günümüzde özellikle TiO_2 nanotüpler başta olmak üzere birçok nano yapının sentezinde hidrotermal yöntem oldukça revaçtadır [7].

Elektrokinetik biriktirme (EKB) yönteminin en büyük avantajı oldukça geniş bir yelpazede, dağılımı optimize edilmiş kararlı süspansiyonlar yardımıyla mikro ve/veya nano boyuttaki tabakalı yapıların elde edilebilmesidir [8].

1.2 Tezin Amacı

Bu doktora tez çalışmasının amacı ilk etapta B katkılı TiO_2 nano yapıların (nano parçacık ve nanotüpler) sentezlenmesidir. B- TiO_2 nanoparçacıklarının üretiminde sol-jel, nanotüpler içinse hidrotermal yöntemin kullanılması amaçlanmıştır. Atom yarıçapının küçük olması ve hafifliği sebebiyle borun katkılı olduğu yapılarda varlığının ve miktarının tayin edilmesindeki zorluklar sebebiyle, optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek, TiO_2 yapıda katkılanabilecek ideal B oranlarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bor ilave edilmiş titanya esaslı nano yapıların eldesinden bir sonraki aşamada ise bu yapıların kullanılarak kararlı kolloidal süspansiyonların elde edilmesi ve elektrokinetik biriktirme yöntemi ITO kaplı camlar üzerine kaplanması amaçlanmıştır. Son aşama olarak ise sentezlenen nano yapılar ve bunlardan elde edilen kaplamaların çeşitli yöntemler yardımıyla karakterize edilmeleri ve antimikrobiyal etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu doktora çalışmalarının amacı bor katkılı TiO_2 esaslı nano yapıların sentezlenmesidir. Bor ile katkılanırılmış TiO_2 nanoparçacık ve nanotüpler genel anlamda fotokatalizör olarak kendisine uygulama alanı bulabilmektedir. Antimikrobiyal uygulamalar buna en güzel örnektir. Diğer bir yandan B- TiO_2 nanotüpler boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) kullanılabilmektedir. Dolayısıyla B- TiO_2 nano parçacık ve nanotüplerin, en iyi fotokatalitik ve fotovoltaiik özelliklere sahip olduğu optimize edilmiş oranlarda sentezlenen B- TiO_2 nano yapılar bu tezin temelini oluşturmaktadır. Farklı B oranlarına sahip B- TiO_2 nano yapılar sentezlenmiş ve B'nun yapıya etkisini daha iyi anlayabilmek adına saf TiO_2 nano yapılarla çeşitli karakterizasyon yöntemleri yardımıyla karşılaştırmalar yapılmıştır. Sentezlenmiş nanoyapıların morfolojik özelliklerinin ve kimyasal içeriklerinin belirlenmesinde özellikle elektron mikroskoplarından yararlanılmıştır. Nanoyapıların faz içeriklerinin belirlenmesinde X ışını toz difraksiyonu (XRD) yönteminden yararlanılmıştır.

Farklı kompozisyona sahip nano yapılardan kararlı kolloidal süspansiyonlar hazırlanarak optimize edilmiş elektrokinetik biriktirme yöntemi ile birlikte ITO kaplı

camlar üzerine kaplanmışlardır. Kaplanan ITO camlar SEM yardımıyla karakterize edilmiştir. Son aşama olarak ise sentezlenen nano yapıların antimikrobiyal özellikleri de çeşitli yöntemlerle test edilmiştir.



BÖLÜM 2

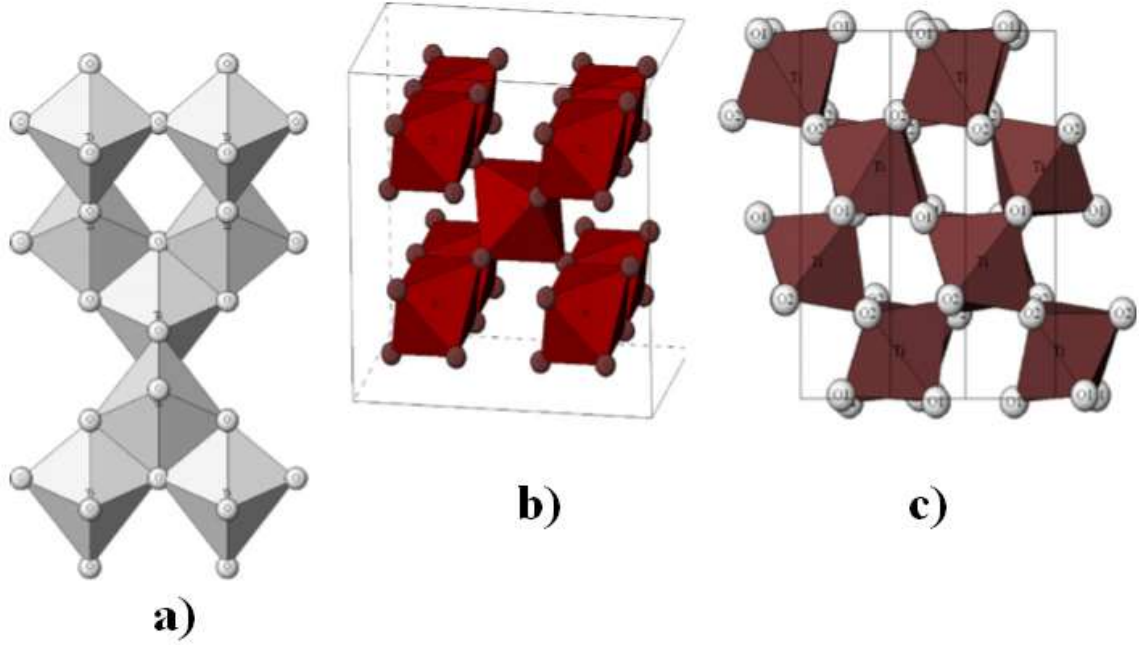
TİTANYUM DİOKSİT

Yirminci yüzyılın başlarından itibaren titanyum dioksit (TiO_2) ticari olarak boyalarda, güneş kremleri ve kozmetikler gibi alanlarda kendisine oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır. 1972 yılında Fujishima ve Honda'nın [10] UV ışını altında TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini keşfetmeleri ile birlikte TiO_2 üzerine yapılan çalışmalarda inanılmaz bir artış gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda ise TiO_2 ; fotovoltaik uygulamalar, foto/elektrokromatik uygulamalar ve sensörler gibi gelecek vaat eden birçok farklı alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanlar, en genel anlamda “enerji” ve “çevre” kategorilerine ayrılabilir. TiO_2 'in kullanım alanları, kendi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğu gibi, TiO_2 'in başka malzemelerle katkılılandırıldığı (örneğin; inorganik ve organik boyalar gibi) ve çevresel faktörlerle etkileşime girdiği alanlar da mevcuttur [9]. Özellikle nano boyuttaki TiO_2 'in mükemmel fiziksel, kimyasal ve fotokimyasal dayanıma sahip olması, toksik herhangi bir etkiye sahip olmaması, düşük maliyetle elde edilebiliyor olması gibi özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanlarında tercih edilmektedir. Bu kullanım alanlarının başında ise; fotokatalitik uygulamalar, antibakteriyel uygulamalar, güneş pilleri ve gaz sensörleri gelmektedir [11-16].

2.1 Titanyum Dioksitin (TiO_2) Yapısı

Titanyum dioksit (TiO_2) kristalleri doğada rutil, anataz ve brookit olmak üzere üç fazda bulunmaktadır. Yasak bant aralığı anataz için 3.2eV, rutil için 3.0eV ve brookit için $\approx 3.2\text{eV}$ 'tur [17]. Brookit fazı yalnızca düşük sıcaklıklarda kararlılık gösterdiği için pratik anlamda çok fazla kullanım alanı bulunmamaktadır. Anataz ve rutil fazları ise TiO_2 'in kullanım alanlarında en çok tercih edilen ana fazlardır [26,27]. Rutil fazda TiO_2 yüksek sıcaklık ısıtılmasından sonra elde edildiği için (yüksek sıcaklık kararlı fazı) elektriksel

ve termal uygulamalarda özellikle tercih edilmektedir. Diğer bir taraftan anataz fazında TiO_2 ise düşük sıcaklıklarda kararlı olmaktadır ve yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Hem düşük sıcaklık kararlı fazı olması hem de fotokatalitik etkinliğinin rutile kıyasla daha fazla olması sebebiyle anataz TiO_2 daha fazla kullanım alanına sahiptir. Şekil 2.1’de TiO_2 ’e ait anataz, rutil ve brookit kristal fazlarının birim kafes yapıları gösterilmektedir [20].



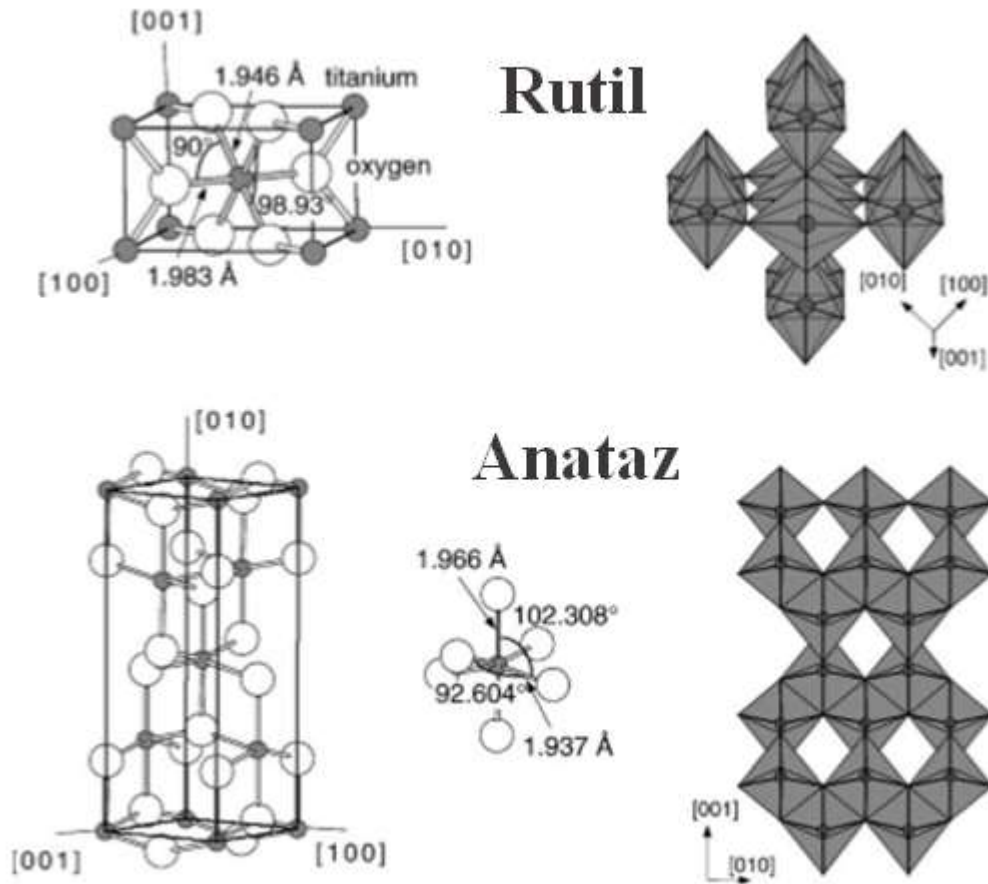
Şekil 2.1 Anataz (a), rutil (b) ve brookit (c) fazındaki TiO_2 ’e ait kristal yapılar [17]

Rutil, anataz ve brookit yapılarının her biri oktahedral (TiO_2^{6-}) yapının bozunuma uğramasıyla meydana gelmiştir [19,20]. Rutil ($a=b=4.5936\text{\AA}$, $c=2.9587\text{\AA}$) ve anataz ($a=b=3.784\text{\AA}$, $c=9.515\text{\AA}$) fazları tetragonal yapıdayken brookit ($a=5.436\text{\AA}$ $b=9.166\text{\AA}$, $c=5.135\text{\AA}$) fazı rombohedral yapıdadır. Her üç faza ait özellikler Çizelge 2.1’de gösterildiği şekildedir [21].

Çizelge 2.1 TiO₂'in fazlarına ait özellikler [21]

Özellikler	Rutil	Anataz	Brookit
Kristal Yapı	<i>Tetragonal</i>	Tetragonal	Rombohedral
Kafes Parametreleri (Å)	a=b=4.5936 c= 2.9587	a=b=3.784 c= 9.515	a=9.184 b=4.5936 c= 2.9587
Yoğunluk (g/cm ³)	4.13	3.79	3.99
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1.949 1.980	1.937 1.965	1.87-2.04
O-Ti-O bağ açısı	81.2° 90.0°	77.7° 92.6°	77.0°-105°

Şekil 2.2’de rutil ve anataz fazlarına ait birim hücreler ve atomlar arası bağlar ayrıntısıyla gösterilmektedir. Her iki fazın yapısında da ana yapı 6 tane O²⁻ atomuyla çevrelenmiş Ti⁴⁺ atomundan oluşmaktadır. Her iki yapı da çarpılma göstererek oktahedral dizilimden uzaklaşmıştır. Çizelge 2.1 ve Şekil 2.2’de gösterildiği üzere rutil ve anataz formunda Ti-O ve O-Ti-O bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki birbirinden farklıdır. Bu farklılıklar sonucunda rutil ve anataz fazlarının yoğunluk ve yasak bant aralıkları da birbirinden farklı olmaktadır. Anataz fazının özellikle fotokatalitik açıdan rutile kıyasla daha aktif olmasının sebeplerinin başında da bu farklılıklar gelmektedir [17,19-21].



Şekil 2.2 Rutil ve anataz fazındaki TiO_2 kristalinin birim kafes yapıları [17]

2.2 Titanyum Dioksit Nanotüpler (TiO_2 NT)

Karbon nanotüplerin keşfi [24], sahip olduğu özel moleküler geometri ve heyecanlandıran özellikleri sadece nanoteknoloji değil fizik, kimya ve malzeme biliminde birçok alanda büyük etki uyandırmıştır. Bu bir boyutlu nano yapılar yüksek elektron hareketliliği gibi benzersiz elektriksel özellikler göstermektedir. Bunun yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanına sahip olup yüksek mekanik dayanım da göstermektedir. Her ne kadar üzerinde en çok çalışmaların yapıldığı konu karbon nanotüpler olsa da diğer malzemeler de tüp dönüşümü açısından ilgiyi üzerlerine çekmektedir. Bunların başında ise geçiş metallerinin oksitleri ve sülfidleri gelmektedir. Geçiş elementlerinden elde edilen bir boyutlu yapılar (nanotüpler, nanoteller, nanorodlar ve nanofiberler) yeni ve bilinmedik özellikler de göstermektedir.

Her ne kadar karbon nanotüpler özellikle mikroelektronik teknolojisinde kullanımı fazlasıyla tercih edilse de inorganik nanotüpler (özellikle metal sülfid ve oksitler) de

sahip oldukları benzersiz özelliklerden dolayı biyomedikal, fotokimyasal, elektrik ve çevresel uygulamalarda kullanım alanlarını genişletmektedirler. Bütün geçiş metal oksitlerinin içerisinde TiO_2 üzerinde en çok çalışılan malzemedir. Bulk halindeki TiO_2 toksik özellik içermeyen, çevre dostu ve korozyon direnci yüksek bir malzeme olarak bilinmektedir. Bunların haricinde TiO_2 mükemmel bir biyouyumluluğa ve iyonik & elektronik özelliklere sahiptir. TiO_2 sahip olduğu bütün kristal formlarında geniş yasak bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. Bu sebeple de özellikle güneş pillerinde ve fotokatalitik reaksiyonlarda özellikle tercih edilmektedir.

Birçok uygulama alanı için yüksek verim alabilmek adına spesifik yüzey alanının artırılması oldukça fazla önem teşkil etmektedir. Bir boyutlu TiO_2 nanotüpler, nanofiberler, nanotrodlar gibi nanoyapılar nanoparçacıklara kıyasla özellikle fotokatalitik alanda daha aktif olmaktadır. Nanotüpler bulk malzemeye kıyasla daha geniş yüzey alanına sahip olduğundan dolayı foton absorpsiyonunda daha iyidirler ve elektron transferini güçlendirebilmek adına yapısında kanallara sahiptirler, dolayısıyla da nanotüpler özellikle güneş pilleri, elektroliz hücreleri ve fotokataliz uygulamalarında oldukça fazla tercih edilmektedirler. Bu sebeple de bir boyutlu TiO_2 kendisine geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [20,23,31]. Örneğin TiO_2 nanotüpler, ince film boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan nanoparçacıklara kıyasla kısa devre akım yoğunluğunda iki kat artış göstermektedir [31].

Yaklaşık 8 nm çapa sahip TiO_2 nanotüpler ilk olarak Kasuga ve arkadaşları tarafından [25] literatüre kazandırılmıştır. Kasuga ve arkadaşları TiO_2 nanotozlarını $110^{\circ}C$ 'de güçlü NaOH çözeltisine alarak işleme tabii tutmuş ve arkasından da HCl ile yıkama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu yazarlar, oluşan tüp yapısının anataz TiO_2 fazında olduğunu ve yıkama işlemi esnasında meydana geldiğini savunmaktadırlar [26-27]. TiO_2 nanotüplerin sentez yöntemleri Bölüm 1.2.1'de detaylı olarak ele alınmaktadır.

2.2.1 TiO_2 Nanotüp Sentez Yöntemleri

Farklı morfolojilerde TiO_2 elde edilebilmesi sentez sırasında meydana gelen reaksiyonlarla ilgilidir. TiO_2 nanoparçacıkların eldesinde çoğunlukla sol-jel ve hidrotermal sentezleme yöntemi tercih edilirken; TiO_2 nanotüplerin sentezinde üç ana yöntem ön plana çıkmaktadır. Bunlar; altlık malzeme (şablon) yardımıyla sentez, (elektrokimyasal) anodik oksidasyon, ve hidrotermal yöntemdir [22,27,28,34]. TiO_2 nanotüplerin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.2'de verilmiştir. Deneysel

çalışmalarda, katkılı/katkısız TiO₂ nanoparçacıklar sol-jel ve yöntemiyle elde edilirken, nanotüpler sadece hidrotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiştir.

Çizelge 2.2 TiO₂ nanotüplerin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması [11,34,39]

Sentezlenme Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları	İşlem Parametreleri	Elde Edilen Nanotüplerin Özellikleri
Şablon (Altlık Malzeme) Yardımıyla Sentez Yöntemi	1. Farklı şablonlar yardımıyla kontrollü boyutlarda nanotüp üretimine elverişlidir. 2. Günlük uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir.	1. Malzemelerin maliyetleri artmaktadır ve uzun dönem kararlılığı iyi değildir. 2. Karmaşık bir üretim sürecine sahiptir. Bu sırada tüp morfolojisi zarar görebilmektedir.	T= 150°C	1. Yatay düzlemde yönlenmiş nanotüp eldesi 2. Toz formunda 3. Gözenek boyutu: 100-200 nm 4. Gözenek çapı: 50-80 nm 5. Ortalama uzunluk: 250 nm
Anodik Oksidasyon	1. Günlük uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. 2. Yüksek uzunluk/çap oranında düzenli bir dizilim eldesine elverişlidir. 3. Geniş uygulama alanları için uygundur.	1. Yüksek oranlarda üretimi sınırlıdır. 2. HF gibi oldukça zararlı bir çözücü kullanılmaktadır. Üretim sürecinde kullanılan cihazlar oldukça pahalı olup, TiO ₂ nanotüplerin altlık üzerinden ayrılması oldukça zordur.	T= 25°C h= 2 saat V= 20-60 V I= 30mA cm ⁻²	1. Kendiliğinden oldukça düzenli nanotüp eldesi 2. İnce film 3. Ortalama çap: 100-120 nm 4. Ortalama uzunluk: 100-220 µm 5. Kalınlık: 350 nm
Hidrotermal Sentez	1. Geniş üretim skalası adına nanotüp morfolojisini elde etmede basit bir yöntemdir. 2. TiO ₂ nanotüplerin özelliklerini geliştirmek adına birçok modifikasyon yönteminin kullanımına izin vermektedir. 3. Yüksek katyon değişim kapasitesi ve yüksek uzunluk/çap oranına sahiptir.	1. Uzun işlem süreleri gereklidir. 2. Yüksek konsantrasyonda NaOH eklenmelidir. 3. Homojen boyut dağılımı elde etmek zordur. Termal olarak stabil değildir.	T= 100-130°C h= 24 saat	1. Düzensiz nanotüp eldesi 2. Toz formunda 3. Ortalama çap: 5-10 nm 4. Ortalama uzunluk: 20-300nm 5. Gözenek hacmi: 0.54 cm ³ g ⁻¹ 6. Yüksek yüzey alanı: 300-500 m ² /g

2.2.1.1 Şablon (Altık Malzeme) Yardımıyla Sentez Yöntemi

Şablon (altık malzeme) yöntemi ile nanomalzemelerin sentezi ilk olarak 1990'ların başında Martin ve arkadaşları [50] tarafından literatüre kazandırılmıştır. Monodisperse gözeneklere sahip membran şablon kullanılarak homojen boyut dağılımına sahip nanomalzemelerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [51]. Şablon (altık malzeme) yöntemi, kullanılan şablon malzemesinin morfolojisi ayarlanabildiğinden özellikle nano seviyede malzeme eldesinin düzenli ve istenilen morfolojide olmasına olasılık sağlamaktadır. Nanotüplerin eldesi söz konusu olduğunda ise kullanılan şablonun boyutları elde edilecek olan nanotüpün boyutlarını kısıtlamaktadır. Buna rağmen yine de diğer nanotüp sentez yöntemlerine göre birçok avantajı vardır. Öncelikle basit bir yöntemdir ve şablon olarak kullanılan nanotüpün homojenliği ve düzgünlüğü elde edilecek olan nanotüpün de aynı şekilde olmasını sağlamaktadır. Büyük ölçekli uygulamalarda ise maliyet bu yöntemin sınırlayıcısı olmaktadır [34, 51].

Oksit nanotüplerin sentez yöntemleri, sentezde kullanılan şablonun cinsine ve şablon üzerine malzemeleri biriktirmede kullanılan yöntemlere göre sınıflandırılabilir. Kullanılan şablon malzemeleri üç ana grupta toplanabilmektedir; pozitif şablonlar, negatif şablonlar ve şablon-benzeriler. Bu şablonlarla elde edilebilen oksit bazlı nanotüpler ve elde edilme yöntemleri Çizelge 2.3'de belirtildiği şekildedir [51].

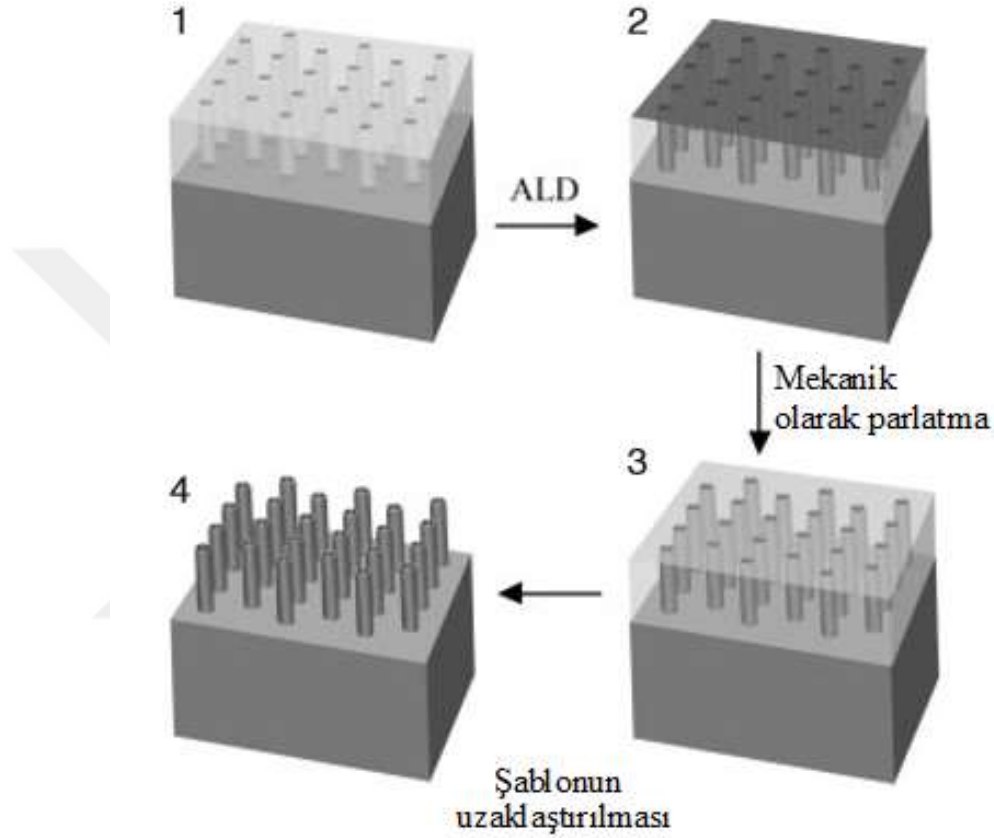
Çizelge 2.3 Şablon Yöntemiyle Oksit Nanotüplerin Eldesi [51]

Yöntem	Oksit Malzeme
Şablon-Benzeri	Elektrospinning Anodizasyon
	TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ TiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ .Nb ₂ O ₅ zirkonyum titanat, Al ₂ O ₃
Pozitif Şablon	Dinamik Mineralizasyon Solüsyon-Bazlı Biriktirme CVD PVD Elektrokimyasal Biriktirme Isıl İşlem Biyomineralizasyon
	SiO ₂ TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ SiO ₂ BaTiO ₃ , PZT TiO ₂ SiO ₂ , ZnAl ₂ O ₄ , Bi ₂ O ₃ TiO ₂ , SiO ₂
Negatif Şablon	ALD Solüsyon-Bazlı Biriktirme ALD Su-İndüksiyonlu Buhar Biriktirme
	Al ₂ O ₃ TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , Co ₃ O ₄ , ZnO, SiO ₂ , WO ₃ , In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , BaTiO ₃ , PbTiO ₃ TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ SiO ₂

Pozitif şablonun kullanıldığı sentezleme yöntemi ile çoğunlukla nanotel, nanorod, nanotüp gibi bir boyutlu (1D) yapılar elde edilmektedir. Nanotüp yapılarının bu yöntem ile eldesinde genellikle karbon nanotüp şablon olarak kullanılmakta ve çevresinde büyütülen oksite göre elde edilen nanotüp farklılık göstermektedir. Daha sonrasında ise karbon nanotüp yapıdan kimyasal aşındırma ve/veya piroliz ile uzaklaştırılmaktadır. Monodisperse silindirik gözeneklere sahip poroz membranlar negatif şablon olarak kullanılmaktadır. Bu şekildeki negatif şablonlara örnek olarak anodik alüminyum oksitler (AAO, poroz alümina veya poroz alüminyum oksit) ve mezoporoz polimerler (çoğunlukla polikarbonat (C)) kullanılmaktadır. Üzerlerine kaplanacak olan metal oksit malzemeler yüzeylerine ve içyapılarındaki gözeneklere doğru birikir [51].

Kullanılan şablonun cinsine ve şablonun üzerine malzemenin biriktirilme yöntemine göre şablon yöntemiyle oksit nanotüplerin eldesi kendi içinde alt bölümlere ayrılabilir. Bu alt bölümler; elektrokimyasal biriktirme, sol-jel yöntemi, oksidasyon, biyomimetik mineralizasyon ve gaz fazında atomik katman birikimi (atomic layer deposition – ALD) olup Çizelge 2.3’te özetlenmektedir.

Yapılan çalışmalar da incelendiğinde [35,39,50-53]; TiO_2 nnaotüplerin şablon yöntemiyle eldesinde ön plana çıkan şablon anodik alüminyum oksitin iken ardından kullanılan yöntem çoğunlukla ALD yöntemi olmaktadır. Lee ve arkadaşları [53] ALD yöntemi ve anodik alüminyum oksit şablon kullanarak sıfır hata ile oldukça düzenli yapıda TiO_2 nanotüp eldesi gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.3'te TiO_2 nanotüplerin şablon yöntemi yardımıyla eldesi şematik olarak gösterilmektedir [52].



Şekil 2.3 Şematik olarak TiO_2 nanotüplerinin şablon yöntemi ve ALD yöntemi kullanılarak eldesi [52]

2.2.1.2(Elektrokimyasal) Anodik Oksidasyon

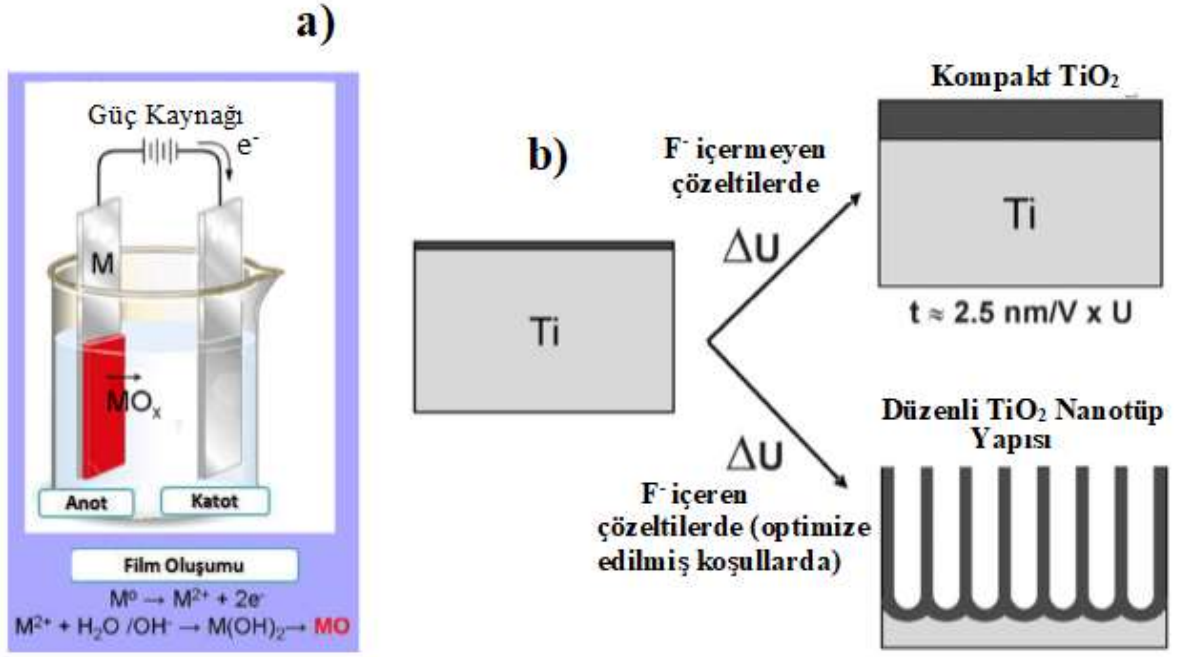
Anodik oksidasyon TiO_2 nanotüplerin eldesinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Anodik oksidasyon işlemi ile oldukça Ti folyo üzerinde oldukça düzenli ve kristalize bir şekilde TiO_2 nanotüpleri elde edilebilmektedir. Bu şekilde elde edilen TiO_2 nanotüplerin gözenek boyutları kolaylıkla kontrol edilebilmektedir ve nanotüpler oldukça homojen bir şekilde büyümektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı çevreseldir. Anodizasyon işlemine uğrayan Ti folyo yüksek toksik özellik içeren

hidroflorik asit solüsyonu ile işlem görmek zorundadır, bu durum da çevresel açıdan zararlı olmaktadır [34].

TiO₂ nanotüplerin titanyum folyonun flor (F⁻) bazlı solüsyon içerisinde anodik oksidasyona uğraması sonucu elde edilmeleri ilk olarak 2001 yılında Grimes ve arkadaşları [36] tarafından literatüre kazandırılmıştır. Anodizasyon işlemi, elektrokimyasal bir hücre içerisinde, metal altlık üzerinde metali anodik olarak polarize etmek suretiyle oksit film büyütme işlemi olarak tanımlanabilmektedir [28]. Anodizasyon işlemi farklı şekillerde uygulanabilmektedir [28];

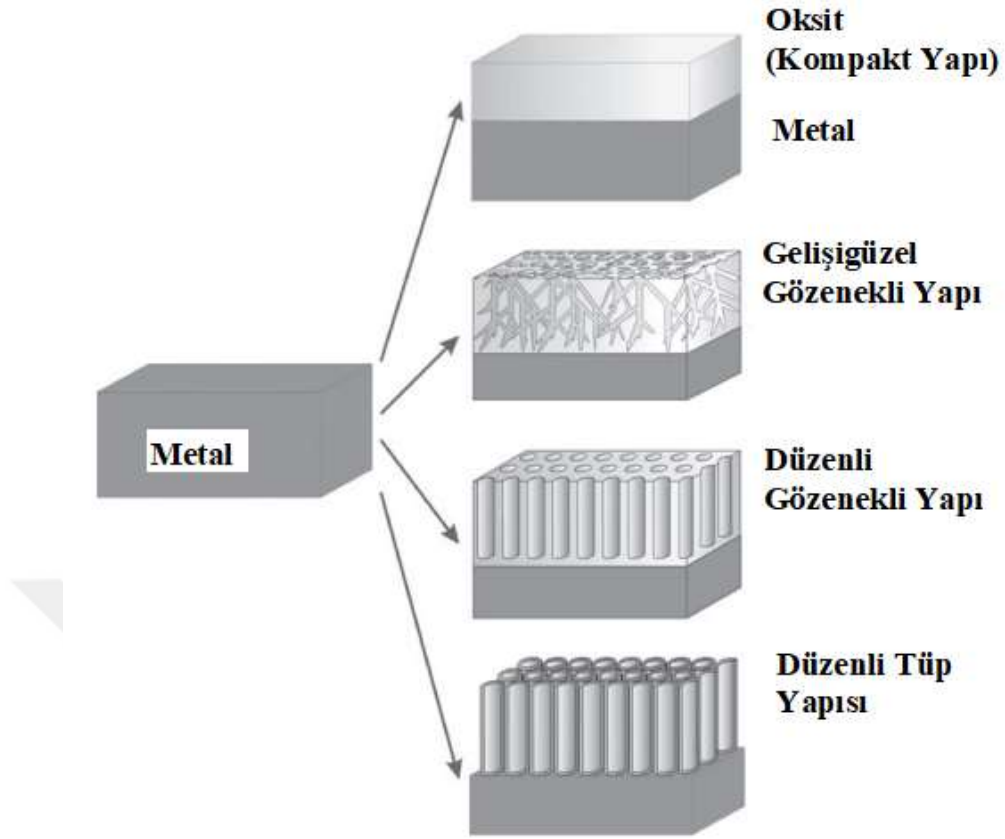
- Potantiyostat modu; anot ve katot arasına sabit bir potansiyel fark uygulayarak
- Galvanostatik modu; sabit akım uygulayarak
- Potentiodynamik modu; anota uygulanan potansiyeli belirlenen oranda sürdürerek.

Bu üç mod arasında oksit filmlerin büyütülmesinde en çok potantiyostatik anodizasyon tercih edilmektedir. Ti'nun hidroflorik asit (HF) içeren kromik asit (H₂CrO₄) çözeltisi içerisinde potantiyostatik anodizasyonu sonucunda poroz TiO₂ nanotüplerin ile kendiliğinden oluşumunu ilk olarak 1999 yılında Zwilling ve arkadaşları [37] literatüre geçirmişlerdir. Bunun sonucunda elde edilen tüp yapısı fazla düzgün olmamakla beraber yan duvarlarında da dikkat çekici oranda homojensizlik görülmüştür. Başlangıç noktası bu şekilde alınmakla birlikte florür iyonlarının elektrolit içerisinde bulunmasının oksit yapılarının kendiliğinden büyümesi açısından oldukça önemli bir role sahip olduğu gözlenmiştir. Elektrolit (çözelti) kompozisyonunun elde edilecek nanotüp yapısını ve kimyasal kompozisyonunu belirlemede önemli fakat hala daha tam olarak açıklanamayan bir rolü bulunmaktadır. Elektrolit kompozisyonu ve pH'ı nanotüplerin oluşum hızlarını etkilediği gibi hangi oksidin çözüneceğini de belirlemektedir. Sonuç olarak ise TiO₂ nanotüplerin eldesi için F⁻ içeren elektrolit gerekmektedir [28,35]. Şekil 2.4 (a)'da anodizasyon işlemi şematik olarak gösterilmiştir. Elektolitin F⁻ iyonu içerip içermeme durumuna göre elde edilen TiO₂ yapılarına örnek ise Şekil 2.4 (b)'de gösterildiği şekildedir.



Şekil 2.4 Anodizasyon prosesinin şematik olarak gösterimi (a) ve anodizasyon koşullarına (uygulanan potansiyel, çözeltinin cinsi, sıcaklık) bağlı olarak elde edilen oksit tabakasının şematik olarak gösterimi (b); oksit tabakası kompakt bir şekilde olabileceği gibi düzenli tüp şeklinde de olabilmektedir [35]

Prensipite, anodizasyon ile kompakt yapı, gelişigüzel gözenekli (poroz) yapı, düzenli gözenekli (poroz) yapı ve düzenli tüp yapısı olmak üzere dört farklı morfoloji elde etmek mümkündür [28, 38]. Şekil 2.5’de anodizasyon sonrası elde edilebilecek morfolojilerin şematik görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 2.5 Anodizasyon ile metalik titanyum üzerinde meydana gelebilecek olası morfolojiler; kompakt oksit film, gelişigüzel gözenekli (poroz) yapı, düzenli gözenekli (poroz) yapı ve düzenli nanotüp yapısı [38]

2.2.1.3 Hidrotermal Sentez

TiO₂ nanotüplerin eldesinde dikkate değer bir diğer yöntem ise hidrotermal sentez yöntemidir. Hidrotermal yöntem, ileri teknoloji malzemelerinin eldesinde özellikle de elektronik, optoelektronik, seramik, manyetik veri depolama araçları, biyomedikal, biyofotonik malzemeler gibi çeşitli ve geniş kullanım alanına sahip nano yapıların eldesinde oldukça büyük öneme sahiptir. Hidrotermal yöntem sadece monodisperse edilmiş ve yüksek homojenliğe sahip nanoparçacıkların sentezinde değil, ayrıca nano boyutta hibrit ve kompozit malzemelerin sentezinde de oldukça dikkat çeken yöntemlerin başında gelmektedir. Hidrotermal işlem, herhangi heterojen bir reaksiyonun kapalı bir ortamda sıvı bir çözücü içerisinde normal şartlarda çözünmezken, yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünmesi ve rekristalize olması olarak tanımlanabilmektedir [40].

Dong ve arkadaşlarına [41] göre hidrotermal yöntem, her ne kadar otoklav içerisinde işlem sırasında yüksek sıcaklık ve basınç kullanılsa da çeşitli nanotüp oluşumlarının güvenli bir şekilde gerçekleşmesine olanak sağlayan basit bir yöntemdir [39-41].

Hidrotermal yöntemin tercih edilme sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir [40-41];

- ✓Basit bir kurulumu sahip olması,
- ✓Çevre dostu olması,
- ✓Kurulumunun ucuz olması,
- ✓Yüksek reaktiviteye sahip olması
- ✓Yüksek saflık ve homojenlikte ürün eldesi
- ✓Kristal simetri
- ✓Düşük sinterleme sıcaklığı
- ✓Geniş kimyasal kompozisyon seçeneği
- ✓Benzersiz özelliklere sahip metastabil bileşiklerin eldesi
- ✓Dar parçacık boyut dağılımına sahip olması,
- ✓Tek adımda sentezin gerçekleşmesi
- ✓Düşük enerji gereksinimi
- ✓Hızlı reaksiyon zamanı
- ✓Düşük işlem süresi

Yöntemin dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilmektedir [42];

- ✓Kullanılan ekipmanların (otoklav) pahalı olması,
- ✓Kristal büyümesinin dışarıdan gözlenememesi,
- ✓Korozyona bağlı kimyasal kirlenme olasılığının yüksek olması,
- ✓Oldukça fazla güvenlik önlemi gerektirmesi
- ✓Aglomerasyon olasılığının yüksek olması.

Hidrotermal sentez yöntemi özellikle seramik endüstrisinde nanoparçacıkların eldesinde oldukça fazla kullanılmaktadır. TiO_2 nanoparçacık, nanorod, nanotel ve nanotüplerin hidrotermal yöntem ile sentezi üzerinde birçok grup birçok farklı çalışma gerçekleştirmiştir. Hidrotermal yöntemin TiO_2 nanotüplerinin sentezinde kullanımı ise ilk olarak 1998 yılında Kasuga ve arkadaşları [25] tarafından gerçekleştirilmiştir. TiO_2 nanotüplerin hidrotermal yöntem ile sentezi kısaca titanyum dioksit tozlarının yüksek konsantrasyonlu (2.5 – 20M) NaOH çözümü ile karıştırılması ve ardından bu

karişımın teflon kaba alınıp paslanmaz elik otoklav içerisine yerleştirilmesi ve yüksek sıcaklıklarda (100 – 130°C) 24 saat süreyle işlem görmesi esasına dayanmaktadır. Otoklavdan çıkan solüsyonun seyreltilmiş HCl solüsyonu ve saf su ile yıkanmasının sonucunda TiO₂ nanotüpler elde edilmektedir [1,31]. Elde edilen solüsyonun asit ile yıkanması Kasuga ve arkadaşlarına [33] göre tp oluşumunu destekleyen basamaktır. TiO₂ nanotüp oluşumu Kasuga ve arkadaşları [33] tarafından şu şekilde anlatılmaktadır. TiO₂ malzeme NaOH zeltisi ile muamele edildiğinde Ti-O-Ti bağlarından bazıları kırılır ve Ti-O-Na ve Ti-O-Ti bağları oluşur. Malzeme HCl ve saf su ile yıkandığında asit ve su ile reaksiyona giren Ti-O-Na ve Ti-OH bağları, yeni Ti-O-Ti bağlarını oluşurmaktadır. Ti-OH bağı düzlemsel (tek yaprak) formda olabilir. Ti-OH bağının HCl solüsyonu içerisinde dehidrasyonu sonucu Ti-O-Ti bağları ya da Ti-O-H-O-Ti hidrojen bağları oluşabilmektedir. Böylelikle de bir Ti atomundan diğer Ti atomuna olan mesafe azalmaktadır. Bunun sonucunda da levha katlanmaktadır ve levhanın uçlarının birleşmesi sonucu tp yapısı meydana gelmektedir. Bu mekanizmada TiO₂ nanotüpler alkali işlemin arkasından gelen asit ile muamele basamağında meydana gelmektedir. TiO₂ nanotüplerin oluşumunun asitle muamele basamağında meydana geldiği görüşünün yanı sıra diğer bir görüş [43] ise tp formunun NaOH zeltisi ile işlem sırasında meydana geldiğidir [9].

2.2.2 Hidrotermal Yöntemde TiO₂ Nanotüp Sentezini Etkileyen Faktörler

Hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüplerin sentezi oldukça basit bir işlem olarak görünse de süreci etkileyen ve dolayısıyla da elde edilecek son ürün olan TiO₂ nanotüplerin yapısı ve özelliklerini belirleyen birçok faktör bulunmaktadır. Hidrotermal sentez yönteminde, uygulanan sıcaklık, uygulama süresi, alkali solüsyonun cinsi, Ti başlangıç malzemesi ve asit (HCl) ile yıkama TiO₂ nanotüp oluşumunu etkileyen ana etken faktörler olarak sayılmaktadır. TiO₂ nanotüplerin morfolojisi ve sahip oldukları özellikler hidrotermal koşullara bağımlıdır. Bu durum da hidrotermal yöntem ile elde edilen TiO₂ nanotüplerin karakterizasyon sonuçlarını büyük oranda etkilemektedir [11, 34].

2.2.2.1 Uygulanan Sıcaklık ve Uygulama Süresi

Seo ve arkadaşlarının [29] yaptığı çalışmada elde edilen TiO₂ nanotüplerin miktar ve boyutlarının uygulama sıcaklığı (100 – 200°C) ile orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. 150°C’de elde edilen TiO₂ nanotüpün ise en geniş iç çapa sahip

olmasının yanı sıra en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu yine aynı çalışmada kanıtlanmıştır. Diğer bir çalışmada ise Tsai ve Teng [30] TiO_2 nanotüplerinin por çaplarının uygulama sıcaklığı ve asit ile yıkama sürecindeki asit konsantrasyonuna bağlı olduğunu kanıtlamaktadırlar. 110 - 150°C sıcaklık aralığındaki sıcaklık optimizasyonu çalışmalarında en yüksek por hacmi ve yüzey alanına sahip TiO_2 nanotüpün 130°C’de sentezlendiği görülmüştür. Sıcaklığın 130°C’nin altında tutulması Ti-O-Ti bağları arasındaki kırılma riskini azaltmaktadır ki bu bağların kurulması TiO_2 nanotüplerinin sentezindeki ilk adımdır. 130°C’nin üzerinde sentez işlemini gerçekleştirmek ise TiO_2 ’nin lamelli yapısına zarar verir ki bu da TiO_2 nanotüp sentezinin ortasındaki bir adımdır. Poudel ve arkadaşları [31] ilk defa olmak üzere otoklavın basıncını ve dolum oranını TiO_2 nanotüplerinin karakterizasyonuna ilişkilendirmişlerdir. Otoklavın dolum oranı da tıpkı asit ile yıkama prosesi gibi kristalizasyonun performansını etkilemektedir. İyi bir kristalizasyon elde etmek için optimum dolum oranında (otoklav hacminin %86’sı) ve 0.1N HCl konsantrasyonunda işlem yapılmalıdır [11].

2.2.2.2 Uygulanan Alkali Solüsyon ve Ti Başlangıç Malzemesi

NaOH konsantrasyonu, uygulama sıcaklığı ve başlangıç malzemesinin (Degussa P25, anataz ve/veya amorf TiO_2) TiO_2 nanotüp oluşumuna etkileri Yuan ve Su tarafından [32] incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda Yuan ve Su [32] hidrotermal uygulama sıcaklığı aralığı 100-160°C olduğunda ancak TiO_2 nanotüplerin oluştuğunu ve eğer başlangıç malzemesi amorf TiO_2 ise elde edilen son ürünün de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fazında nanofiber olduğunu kanıtlamışlardır. Bunların yanı sıra, 5-15N NaOH konsantrasyon aralığı ve 180-250°C işlem sıcaklığı sonucunda $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})$ fazında nanofiyonkların elde edildiği gözlemlenmiştir. TiO_2 nanotüplerin sentezinde başlangıç malzemesi olarak yüksek yüzey enerjisine sahip anataz fazı tercih edilmektedir. Anataz TiO_2 ’nin başlangıç malzemesi olarak tercih edilmesi elde edilen TiO_2 nanotüpün kristalizasyonunu da olumlu yönde etkilemektedir [11].

2.2.2.3 Asit İle Yıkama

Kasuga ve arkadaşları [33] asit ile yıkamanın TiO_2 nnaotüp oluşumunda bir basamak olduğunu belirtmişlerdir. Daha sonrasında yapılan çalışmalar ise asit ile yıkamanın sadece iyon değişim prosesi açısından önemini vurgulamaktadır. Her ne kadar dönüşüm mekanizması hala daha belirsizliğini korusa da asit ile yıkama prosesi TiO_2 nanotüplerin yapısındaki Na ve H atomlarının miktarlarını dolayısıyla da TiO_2 nanotüplerin

özelliklerini gözle görülür bir şekilde etkilemektedir. Asit ile yıkanmış TiO_2 nanotüplerde yıkanmamış olanlara nazaran daha fazla H_2O 'nun bulunduğu düşünülmektedir. Bu durum da termogravimetrik analizde (TGA) daha fazla ağırlık kaybına sebebiyet vermektedir. TiO_2 nanotüplerin por boyutları açısından ise en ideal HCl konsantrasyonunun (0.1 – 0.2N) kullanımı tavsiye edilmektedir, çünkü yüksek asit konsantrasyonu kullanımı sonucu meydana gelmesi olası hızlı bir elektriksel yük değişimi TiO_2 nanotüp oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Uygun yıkamalar yapılmadığı takdirde ise, yapıda kalan Na konsantrasyonu TiO_2 nanotüp yapısında $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gibi başka fazların oluşmasına yol açmaktadır.

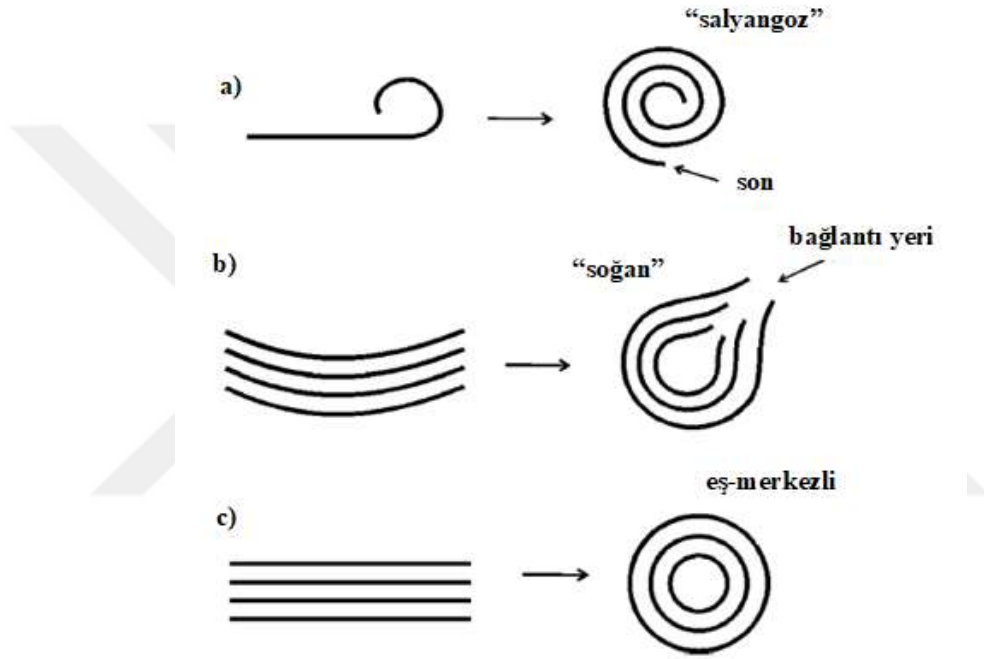
2.2.3 TiO_2 Nanotüp Dönüşüm Mekanizmaları

Nanotüplerin sentezlenme yöntemleri; “şablon yöntemi” ve “kimyasal ve fiziksel yöntem” olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilmektedir [44]. Şablon yönteminde poroz anodik alümina, hidrojel, carbon nanotüpler ve/veya kristalize nanoteller şablon olarak kullanılabilir. Oksit nanotüpler bu şablonların üzerlerinin oksit ile kaplanıp ardından şablonun yapıdan uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen nanotüpün şekli ve boyutu kullanılan şablona göre değişiklik göstermektedir. Bu yöntem birkaç işlem basamağından meydana gelmekte ve elde edilen nanotüpler çoğunlukla polikristal olmaktadır [44]. Diğer bir taraftan ise kimyasal ve fiziksel sentez yöntemi ile birçok farklı nanotüp oldukça geniş bir skalada elde edilebilmektedir. Her ne kadar elde edilme mekanizmaları farklı da olsa bütün nanotüpler tabakaların (levhaların) üste kıvrılmaları sonucu meydana gelmektedir.

Yapılan çalışmalar çoğunlukla TiO_2 nanotüp formunun hidrotermal koşullarda, alkali ortamda ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [9,43-48]. Kasuga [16] alkali ortamlarda TiO_2 nanotüp dönüşümünün gerçekleştiğini kanıtladığından itibaren bu konuda yapılan çalışmalar artmış ve bu çalışmalarda işlem süresinde, sıcaklığında ve alkali ortamın konsantrasyonunda yapılan ufak değişiklikler ile benzer rotalar çizilmiştir. Her ne kadar farklı birçok görüş de olsa alkali ortamda nanotüp oluşum mekanizmalarına ait, hala daha bilimsel anlamda oluşum mekanizması belirsizliğini korumaktadır. Temelde birçok farklı çalışmanın da ortak paydası olarak TiO_2 nanotüplerinin oluşumu tıpkı karbon nanotüpler gibi TiO_2 nano levhasının nanotüp oluşturuncaya kadar kendi üzerine kıvrılması esasına dayanmaktadır. Daha net bir şekilde açıklayabilmek adına TiO_2 kristalinin TiO_2 nanotüpe parçalanması, TiO_2 tek

katmanlı levhalarının oluşumu ve üzerine sarılması esasına dayanmaktadır denilebilmektedir fakat yine de yukarıda da bahsedildiği üzere olayların tam olarak sırası belirlenememektedir. Prensipde çok duvarlı nanotüp eldesi için birkaç farklı mekanizmadan bahsedilebilmektedir [48,49] (Şekil 2.6);

- (a) nano boyuttaki tek katmanlı levhanın sarmal bir şekilde yuvarlanması,
- (b) birkaç birleşik nano boyuttaki tek katmanlı levhaların eğilerek katlanması ve
- (c) çok duvarlı nanotüpün direkt olarak eldesi.

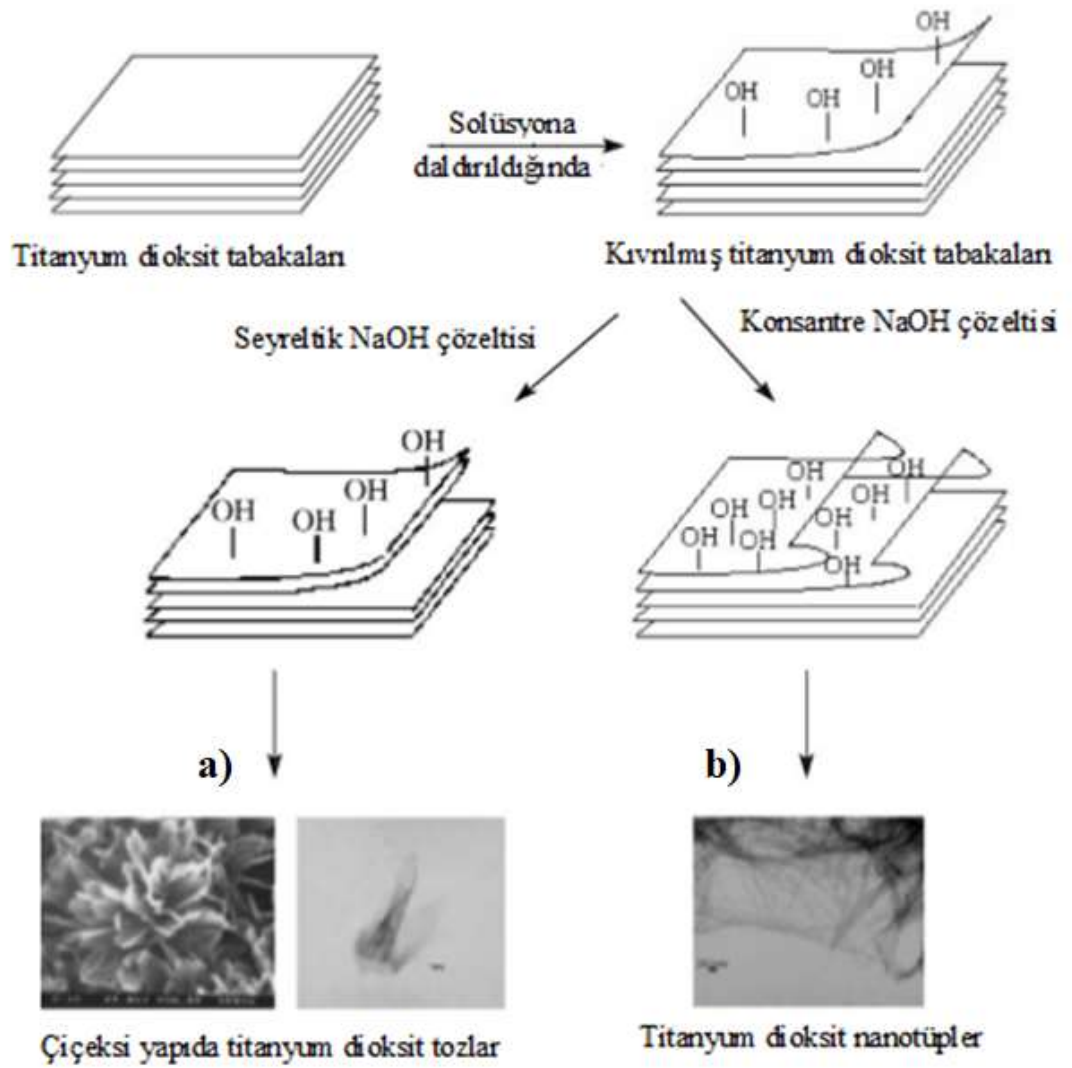


Şekil 2.6 Çok duvarlı nanotüp oluşum mekanizmalarının şematik olarak gösterimi ve elde edilen tüp yapıları; (a) nano boyuttaki tek katmanlı levhanın sarmal bir şekilde yuvarlanması, (b) birkaç birleşik nano boyuttaki tek katmanlı levhaların eğilerek katlanması ve (c) çok duvarlı nanotüpün direkt olarak eldesi

Şekil 2.6 (a)'da detaylandırılan nano boyutta tek katmanlı levhanın yuvarlanmasıyla nanotüp eldesi üzerinde en çok çalışılan mekanizmadır. Şekil 2.6 (c)'deki mekanizma ise uygulamada eldesi pek olası değildir.

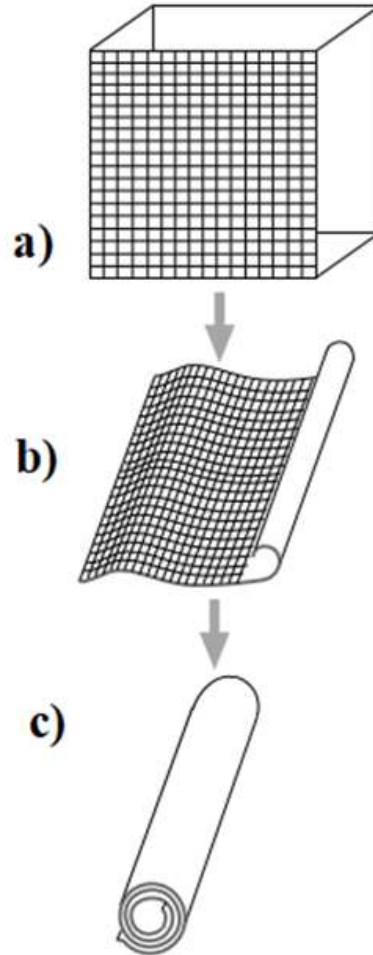
Chen ve arkadaşları ise TiO_2 nanotüp eldesini [45] Şekil 2.6'daki şema yardımıyla kanıtlamaktadırlar. Elde edilen TiO_2 tabakaları üst üste konulmuş bir kağıtlar gibi düşünülürse, tabakalar solüsyona daldırıldığında yüzeyde kalan ucu açık TiO_2 bağları hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek titanyum dioksit levhaların kıvrılmalarına sebep

olur. Titanyum dioksit levhalarının kıvrılma durumu solüsyonda bulunan hidroksit iyonlarının yoğunluğu ile artmaktadır. Konsantrasyon eğer seyreltik ise, bünyesinde yeterinde hidroksit iyonu yok ise titanyum dioksit levhalar oldukça zayıf tabakalar halinde kıvrılır ve birbirinden ayrılamaz dolayısıyla da çiçeksi bir yapıda görünürler (Şekil 2.7 (a)). NaOH konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ise levhaların birbirinden ayrıldığı ve daha fazla bir şekilde kıvrıldığı gözlenmiştir (Şekil 2.7 (b)). Bu durum Bölüm 2.2.2.2’de açıklanan alkali solüsyonun konsantrasyonunun nanotüp morfolojisine etkisini kanıtlamaktadır.



Şekil 2.7 Nanotüp oluşumu (a) çiçeksi yapıda meydana gelen titanyum dioksit tozlar ve (b) titanyum dioksit nanotüpler [45]

Wang ve arkadaşları ise [46], nanotüplerin oluşum mekanizmasını üç boyutlu yapıdan başlayarak sırasıyla iki boyutlu ve ardından tek boyutlu yapıya geçişi (3D – 2D – 1D) olarak tanımlamışlardır [9]. İlk olarak TiO_2 üç boyutlu kristali (Şekil 2.8 (a)) NaOH çözeltisi ile reaksiyona girdiğinde lamelli yapı (TiO_2 levhaları) oluşmaktadır. Bu lamelli yapı iki boyutlu TiO_2 yapısını oluşturmaktadır (Şekil 2.8 (b)). Bu lamelli yapının kenar bölgelerinde bağlanmamış atomlar bulunabilmektedir ve bu atomlar iki boyutlu yapının stabilizasyonunu bozabilecek enerjiye sahiptirler. Bundan dolayı, lamelli TiO_2 yapısı açık bağları bulunan atomları doyurabilmek adına katlanmaya başlar ve en nihayetinde nano boyutta tüp yapısı oluşmaya başlar ve bir boyutlu TiO_2 nanotüpleri meydana gelir (Şekil 2.8 (c)). Levha yapılar iki boyuttan tek boyuta kıvrıldığında elde edilen nanotüp yapısı eş-merkezli ve eş-merkezli olmayan tüp yapısı olmak üzere iki farklı şekilde meydana gelebilmektedir [46].



Şekil 2.8 TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik modellenmesi [46]

Wang ve arkadaşlarının çalışmalarına göre [38] tüp formunun oluşabilmesi adına iki boyutlu levha yapısının olması oldukça önemlidir. Diğer bir farklı görüşe göre ise [47] TiO_2 kristali alkali ortamda delaminasyona uğrayarak tek katmanlı levha haline gelmektedir. TiO_2 nanotüp ise bu tek katmanlı levhanın [001] vektörü üzerine kıvrılması ve oluşan tüpün çevresinin sarması için diğer levhaları uyarması ile meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık ($>90^\circ$) katmanların kıvrılmasında dolayısıyla da tüp oluşumunda itici güç sağlamaktadır. Yapılan deneylerde [47] yalnızca 120°C ve üstündeki sıcaklıklarda tüp oluşumunun gözlenmesi bu yargıya kanıt olmaktadır.

2.2.4 TiO_2 Nanotüplerin Kullanım Alanları

Prensipte TiO_2 malzemelerin ve/veya nanoparçacıklarının (nanotozların) kullanıldığı her alanda TiO_2 nanotüpler de kullanılabilir. TiO_2 'nin özellikle küçük boyutlarda sahip olduğu bazı özel özellikleri (elektronik, iyonik ve/veya biyouyumluluk özelliği, yüksek yüzey alanı, kısa difüzyon mesafesi vb.) ve reaksiyonlarla bunları daha da kuvvetlendirmesi TiO_2 nanotüplerin kullanım alanlarını genişletmektedir [23,38].

TiO_2 nanotüplerin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir [20,35,38,56];

- Fotokatalitik Uygulamalar
- Güneş Pilleri
- Antibakteriyel Uygulamalar
- Biyomedikal Uygulamalar
- Su ve Hava Arıtımı
- Koku Giderimi

TiO_2 nanotüplerin kullanım alanlarından ön plana çıkan Fotokatalitik Uygulamalar, Antibakteriyel Uygulamalar ve Güneş Pili Uygulamaları ileriki bölümlerde detaylandırılacaktır.

BÖLÜM 3

FOTOKATALİTİK ETKİNLİK

Doğal (güneş) veya yapay bir kaynaktan elde edilen UV ışınları yardımıyla uyarılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken fotokatalitik malzemeler ile kirleticilerin bulundukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbon dioksit, mineral tuzlar vb.) dönüşmesine fotokatalitik etkinlik denilmektedir. Fotokatalitik malzemeler (fotokatalizörler), ışığı absorbe edebilen, elektron-boşluk çiftini meydana getirerek kimyasal dönüşümlerin meydana gelmesine olanak sağlayan malzemeler olarak tanımlanmaktadır [57].

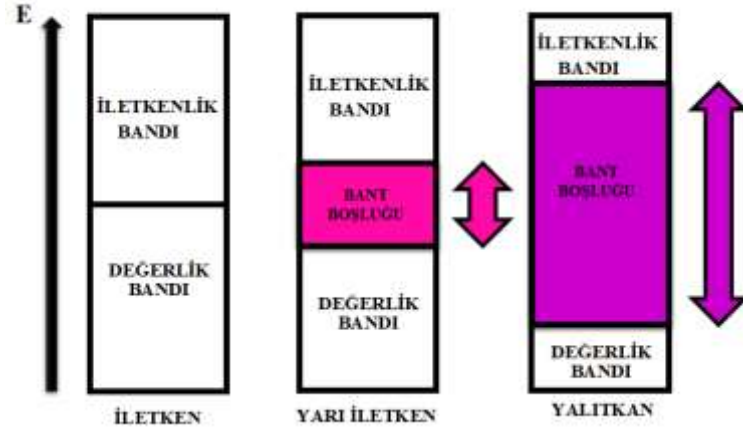
İdeal bir fotokatalitik etkinlik gösteren malzemenin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir [58];

- Kimyasal ve biyolojik olarak inert,
- Fotokatalitik anlamda kararlı,
- Kolay üretimi gerçekleştirilebilmeli ve kullanımı kolay olmalı,
- Güneş ışığı altında kolaylıkla aktive olabilmeli,
- Ucuz olmalı,
- Çevre ve insanlar açısından tehlikesiz olmalı,

Homojen fotokataliz ve heterojen fotokataliz olmak üzere iki farklı tip fotokatalitik reaksiyon mevcuttur. Homojen fotokataliz sistemlerde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen sistemlerde reaksiyon fotokatalizör malzeme yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşmektedir.

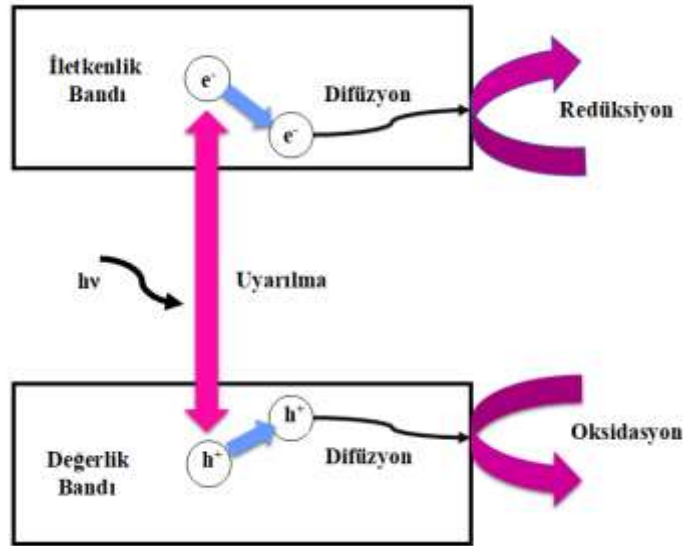
Heterojen fotokatalizör; yarı- veya tam oksitlenme, dehidrajenerasyon, hidrojen transferi, metal birikimi, su ve çeşitli yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin ve kötü koku yayan maddelerin katalitik olarak parçalanması sonucu ortamdan uzaklaştırılması gibi birçok amaca hizmet eden tepkimeleri bünyesinde barındıran bir disiplindir. Özellikle su ve hava temizlenmesinde de kullanılabilen bu teknoloji, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation Technologies – AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokataliz prosesi gaz fazı, saf organik sıvı fazlar veya solüsyonlar gibi birçok farklı ortamda gerçekleşebilmektedir [59].

Heterojen fotokatalizör malzemesi olarak çoğunlukla yarı iletken metal oksitler kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemelerin yapısı “bant teorisi” ile açıklanmaktadır. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlamaktadır. Malzemeler bu bantlar arasında mevcut olan enerji boşluğuna (yasak bant aralığı) göre iletken, yalıtkan ve yarı iletken şeklinde sınıflandırılmaktadır. İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait bant diagramlarının şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmektedir. İletken malzemelerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı hemen hemen çakışmıştır ve bant boşluğu neredeyse sıfırdır ($E_g=0$). Dolayısıyla iletkenlik bandında bulunan tüm elektronlar aynı zamanda değerlik bandında da kabul edilmektedirler. Yalıtkan malzemelerde ise durum bunun tam tersi olup iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında oldukça büyük bir enerji farkı bulunmaktadır. Yasak bant aralığı oldukça büyüktür. Yarı iletkenlerde ise durum biraz daha farklıdır. Yasak bant aralığı yalıtkan malzemelere göre daha küçüktür. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmeleri termal, elektriksel ve/veya ışık gibi bir dış etken yardımıyla gerçekleşebilmektedir. Eğer elektronun bantlar arasındaki hareketine sebep olan etki ışık ise, bu gibi malzemelere fotokatalitik malzeme (fotokatalizör) adı verilmektedir [60].



Şekil 3.1 İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelere ait bant diagramlarının şematik gösterimi

Fotokatalitik özelliğe sahip malzemeler temelde güneş ışığını kimyasal enerjiye dönüştürerek malzemeleri oksitler veya redükler bunun sonucunda da hidrojen, hidrokarbon gibi yararlı malzemelerin eldesine olanak sağlarlar. Bunun yanı sıra fotokatalitik malzemeler yine güneş ışığının yardımıyla kirlilik ve bakterileri hava ve su gibi ortamlardan uzaklaştırabilmektedirler. Fotokatalitik proseslerin kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Fotokataliz işleminin şematik olarak görünümü ise Şekil 3.2’de verildiği gibidir.



Şekil 3.2 Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması [61]

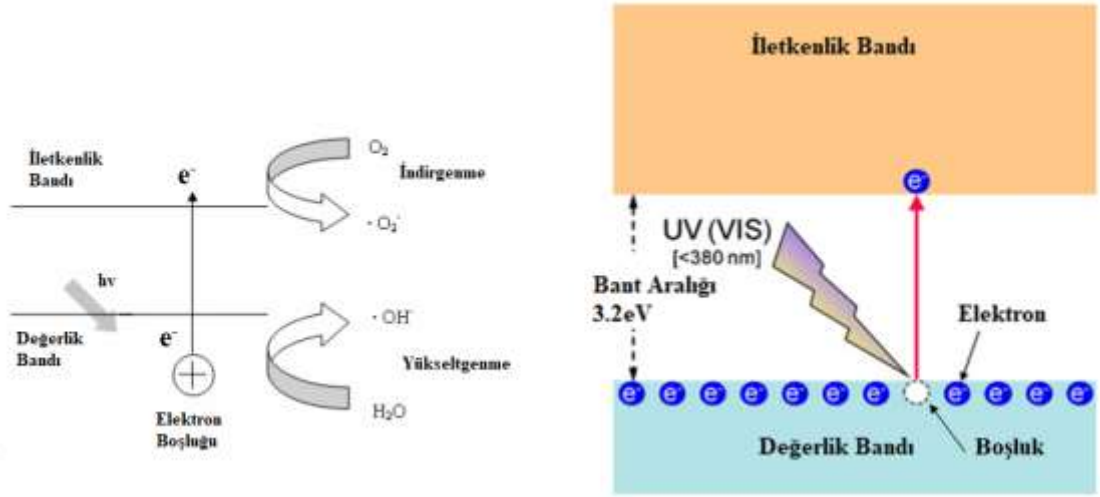
Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler kullanılmaktadır. Özellikle TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 ve Nb_2O_5 tercih edilen metal

oksitlerdendir. Bu örnekler içerisinde de fotokatalitik prosese en uygun aktif yarı iletkenin TiO_2 olduğu belirlenmiştir [59-61].

3.1 TiO_2 Nano Yapıların Fotokatalitik Etkinliği

TiO_2 sahip olduğu mükemmel oksidasyon özelliği, organik kirlilikleri parçalayabilme kabiliyeti, yüksek kimyasal kararlılığı, toksik etki göstermemesi, ucuz olması ve görünür ışığa karşı duyarlılığı sebebiyle üzerinde en çok çalışılan ve aktif olarak da en çok kullanılan fotokatalitik malzemedir. TiO_2 'in rutil ve anataz kristal yapılarının her ikisi de fotokatalitik etkinlik göstermekle birlikte anataz faz daha yüksek etkinliğe sahiptir. Bunun sebebi anataz fazın rutile göre yasak bant aralığı değerinin ve dolayısıyla da absorplayabildiği dalga boyu aralığının farklı olmasıdır. Anatazın yasak bant aralığı 3.2eV olup 387nm ve altındaki dalga boylarına sahip ışınları absorplayabilmektedir. Diğer taraftan rutil 3.0eV yasak bant aralığına sahip olur 413nm ve altındaki dalga boylarına sahip ışınları absorplayabilmektedir. TiO_2 'nin ışınlarla uyarıldığında değerlik bandında meydana gelen pozitif boşluklar (h^+) TiO_2 yüzeyine difüz ederek su molekülünü oksitlemekte ve böylelikle de hidroksil radikalini ($\bullet\text{OH}$) oluşturabilmektedir. Uyarılmış pozitif boşluklar ve hidroksil radikalleri TiO_2 yüzeyindeki organik molekülleri oksitlemektedir. Bu esnada iletkenlik bandındaki elektronlar havadaki oksijen molekülüyle reaksiyona girerek anyon radikallerinin (O_2^-) olduğu redüksiyon prosesine dahil olmaktadır.

Şekil 3.2'de fotokatalitik özelliğe sahip yarı iletken metal oksit malzemelerin genel mekanizması görülmektedir. Şekil 3.3'te ise genel mekanizma TiO_2 yarı iletken fotokatalizörünün üzerinden açıklanmıştır. TiO_2 yarı iletkeninin fotokatalitik etkinlik mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir. Mekanizma prensipte TiO_2 yarı iletkeninin yüzeyine gelen UV ışını ile elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çiftinin ayrılarak katalizörün yüzeyinde maddeler ile çeşitli reaksiyonlar oluşturmaya dayanmaktadır. UV ışını yardımıyla uyarılan e^- değerlik bandından iletkenlik bandına geçmekte ve değerlik bandında ayrıldığı yerde h^+ meydana getirmektedir. Bu şekilde meydana gelen $e^- - h^+$ 'ler katalizör yüzeyindeki oksijen (O_2) ve su molekülü (H_2O) ile birleşerek indirgenme-yükseltgenme (redüksiyon-oksidasyon) reaksiyonlarını oluşturmaktadır [61-63].



Şekil 3.3 TiO₂ yarı iletken fotokatalizörünün UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması [64]

Nano yapılı TiO₂ küreleri TiO₂ söz konusu olduğunda üzerinde en çok çalışılan malzemedir. Bu TiO₂ nano küreler yüksek yüzey alanına, yüksek gözenek hacmi ve boyutlarına sahiptirler. Bütün bu özelliklerinden dolayı da ulaşılabilir yüzey alanı oldukça geniştir ve organik kirliliklerin adsorpsiyonu için kütle transfer oranı daha fazladır. Fotokatalitik reaksiyonlar da fotokatalizör malzemenin yüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı TiO₂ nano kürelerin fotokatalitik performansı iyidir.

TiO₂ nanotüp yapılar sergiledikleri olağan üstü özelliklerden ötürü fotokatalitik reaksiyonlar için kullanımları oldukça avantajlıdır. Tüp yapılarındaki yüksek yüzey/hacim oranı elektron-boşluk çifti oluşum hızını düşürmekle birlikte ara yüzeydeki yük transfer hızını arttırmaktadır ki her iki durum da fotokatalitik etkinlik bakımından olumlu etkiye sahiptir. Bu durum TiO₂ nanotüplerin fotokatalitik etkinlik sağlamak adına kullanımını ön plana çıkardığı gibi güneş pillerinde, özellikle de boya duyarlı güneş pillerinde, kullanımını da olanaklı kılmaktadır [61].

TiO₂'in fotokatalitik malzeme olarak kullanımında en büyük kısıtlayıcı durum ise, TiO₂'nin yalnızca UV ışınlarında yani 387nm ve altı dalga boylarına sahip ışınlarda aktive olup görünür ışık altında aktive olamamasıdır. Bunun sebebi anataz fazındaki TiO₂'in yasak bant genişliğinin oldukça geniş (3.2eV) olmasıdır, bu sebeple TiO₂ yalnızca UV ışınlarını absorplayabilir ve UV ışınları ile aktive olabilmektedir. Bu da güneş ışığının yalnızca çok küçük bir bölümünün uyarıcı ışık olarak TiO₂'nin fotokatalitik reaksiyonlarında kullanılabilmesi demektir, zira 387nm'den düşük dalga boyuna sahip UV ışığı tüm güneş ışınımının yalnızca %4-6'nı kapsamaktadır. Bunun

yanı sıra elektron-boşluk çiftinin oluşma hızının da artışı sağlanmaktadır ki bu durum da fotokatalitik verimin düşmesine yol açmaktadır. TiO_2 fotokatalizörünün sahip olduğu bu kısıtlayıcı durumu ortadan kaldırmak adına, elektron-boşluk ayırımını desteklemek ve TiO_2 'nin absorpsiyon alanını görünür alana genişletebilmek adına birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar şu şekilde özetlenebilmektedir [17,63,65]:

- TiO_2 kafes yapısının içerisine metal iyonları katkılandırmak,
- TiO_2 'nin yüzeyini fotoduyarlı hale getirmek adına boyamak,
- Soy metaller ile katkılandırmak
- TiO_2 'yi geçiş metal iyonları ile katkılandırmak,
- TiO_2 'yi metal olmayan iyonlar ile katkılandırmak,
- Yarı iletken kompozit yapmak,
- Metal biriktirmek,
- İyon implantasyonu,
- Polimer malzemeler ile modifiye etmek.

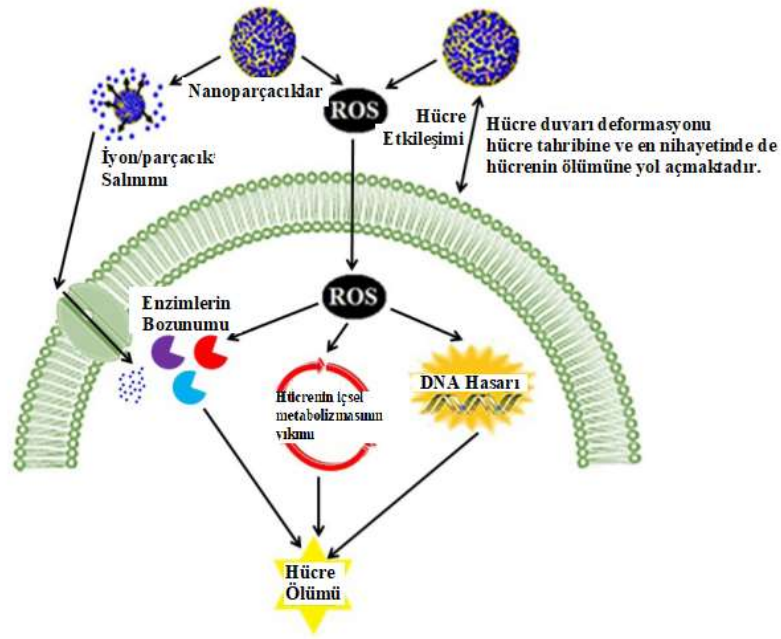
Bütün bu yöntemler içerisinde fotokatalitik etkinliği arttırmak adına üzerinde en çok çalışmalar yapıldığı konu, soy metallerle katkılandırmaktır. Bu yöntemde en çok kullanılan soy metaller ise genellikle Ag, Au, Pt, Ni ve Fe'dir.

Yapılan çalışmalarda metal ve metal olmayan iyonlarla katkılanmış TiO_2 , katkılanılmamış TiO_2 'ye nazaran daha yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olmasının yanı sıra daha etkili antiviral ve antibakteriyel etkinliğe de sahiptir. Dolayısıyla da metal ve/veya metal olmayan iyonlarla katkılanmış TiO_2 bakteri, virüs ve herhangi diğer toksik malzemelerin yok edilmesinde kendisine kullanım alanı bulmaktadır [69]. Metal iyonları ile katkılanılan TiO_2 mikrobiyal maddelerin uzaklaştırılmasında kullanımı tercih edilen antibakteriyel bir malzemedir. Özellikle Ag, Au, Cu ve Zn antibakteriyel etkinliği kuvvetlendirdiği en bilinen metal iyonlarıdır. Bunlar arasında ise Ag üzerinde en fazla çalışma yapılanıdır. Ag katkılı TiO_2 yüksek lisans tezinde ayrıntılı olarak incelenmiş olup bu konu hakkında yayınlar da mevcuttur [70-72]. Ag iyonunun kullanımındaki en büyük kısıtlayıcı etki özellikle son zamanlarda artan Ag'nin sahip olduğu potansiyel sitotoksitesidir. Diğer bir olumsuzluğu ise nano boyutlarda Ag'nin sahip olduğu karakteristik rengidir ki çoğu uygulamada yüzeylerin orijinal rengi

kaybolmaktadır [69]. Bunların yanı sıra TiO_2 'nin metal olmayan iyonlarla katkılandırılması da gün geçtikçe önem kazanan bir konu olmaktadır. Özellikle N, S, C ve B bu konuda ön plana çıkmaktadır. Bunlar arasında da B atomu ile katkılandırma yeni ve oldukça ilgi çeken bir olgudur. Bor atomunun tercih edilme sebebi ise, B atomu TiO_2 kafes yapısında O atomunun yerine geçebilmesi ve B atomunun p orbitalinin O_2 'nin p orbitali ile karışıp birleşebilmesi sonucu TiO_2 'in yasak bant genişliğini daraltabilmesidir [66,68-69]. Liang ve arkadaşları [67] yaptıkları çalışmada B katkılı TiO_2 eldesinin TiO_2 'nin yasak bant genişliğini daraltarak fotokatalitik etkinliği geliştirdiğini kanıtlanmışlardır. TiO_2 'in B ile katkılandırılmasında bor kaynağı olarak genellikle borik asit tercih edilmektedir. Borik asit mikropların yok edilmesinde kullanımı bilinen bir malzemedir [6,76]. Birçok bakteri ve mantara karşı antibakteriyel özelliği bulunmaktadır. Fakat borik asidin ergime sıcaklığı 185°C , kaynama sıcaklığı ise 300°C 'dir, dolayısıyla da yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılamamaktadır. Bu da bor katkılı antibakteriyel malzemelerin kullanımında en büyük kısıtlayıcı etmendir. Dolayısıyla da borik asit yerine bu doktora tez çalışmasında elementel bor (amorft & nano boyutta bor) başlangıç malzemesi bor kaynağı olarak kullanılmıştır [66-76].

3.2 Antimikrobiyel Etkinlik

Nano boyuttaki inorganik parçacıklar benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, birçok fiziksel, biyoloji, biyomedikal ve ilaç sanayii gibi alanlarda kullanılabilen malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Özellikle son zamanlarda mikrobiyal organizmaların çeşitli antibiyotiklere direnç kazanları sonucunda birçok araştırmacı mikropların direnç geliştirmede yeni ve fiyat açısından da uygun antimikrobiyal malzeme üzerinden çalışmalar gerçekleştirmektedir. Bu durum ise araştırmacılara nano yapılara yönlendirmektedir. Antimikrobiyal etkinliğe sahip nano yapılar, mikrobiyal hücrelerle çeşitli mekanizmalar yardımıyla etkileşime girebilmektedir. Şekil 3.4'te nanoparçacıkların mikrobiyal hücrelerle etkileşimi verilmektedir [77-80].



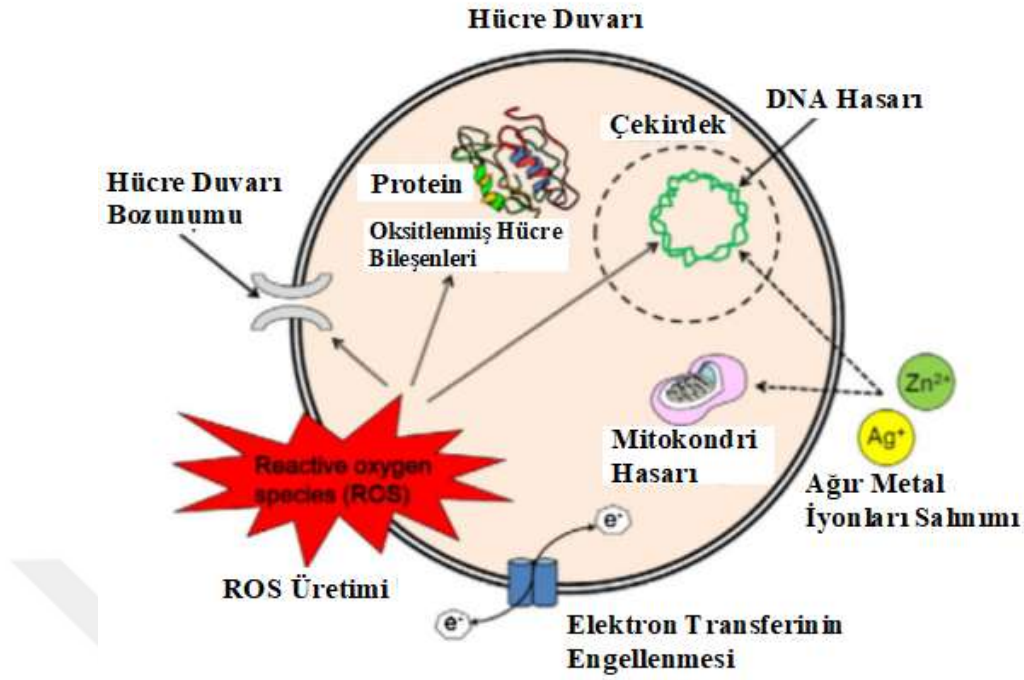
Şekil 3.4 Nanoparçacıkların mikrobiyal hücrelerle etkileşimleri [80]

Nanoparçacıklar [79];

* Doğrudan mikrobiyal hücre ile etkileşime girebilmektedirler ki buna örnek olarak; hücre duvarından elektron transferini engellemek, hücre zarını delmek ve/veya hücre zarı içerisine nüfuz etmek veya hücre bileşenlerini oksitlemek verilebilmektedir.

* İkincil ürünler oluşturarak zarar verebilmektedirler ki buna örnek olarak ise, reaktif oksijen türleri (reactive oxygen species – ROS) ve çözünmüş ağır metal iyonları verilebilmektedir.

Şekil 3.5'te ise nanomalzmelere farklı mikrobiyal hücre yapısına verebileceği farklı antimikrobiyal zarar mekanizmaları açıklanmaktadır [80].



Şekil 3.5 Nanomalzemelerin mikrobiyal hücre yapısına verebileceği antimikrobiyal zarar mekanizmaları [80]

3.2.1 Titanyum Dioksit (TiO₂) Nanoyapıların Antimikrobiyel Özellikleri

Titanyum dioksit endüstriyel uygulama anlamında kendisine oldukça fazla yer bulan bir fotokatalizör malzemedir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki özellikle “Reaktif Oksijen Türlerinin (ROS)” üretiminde TiO₂ bazlı nanomalzemeler diğer malzemelere oranla çok daha etkilidir. UV ışınları ile aktive olduğunda fotokatalitik etkinliği devreye girerek hava ve sudaki kirlilikleri temizleme gibi çeşitli çevresel uygulamalarda kendisine kullanım alanı bulabilmektedir. TiO₂ nanomalzemelerin bakteri ve virüsleri yok edebildiği yapılan çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır.

TiO₂ parçacıklar UV ışınları altında hidroksil, oksijen radikalleri (ROS) ve hidrojen peroksit oluşturarak mikroorganizmaları inaktif hale getirebilmektedirler. ROS’lar UV ışını altında TiO₂ kristal yüzeyindeki pozitif boşluklar ile oksijen ve suyun arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. TiO₂ üzerine gelen foton enerjisi TiO₂’nin sahip olduğu yasak bant aralığına eşit veya ondan büyük ise değerlik bandındaki elektronlar arkalarında boşluk oluşturarak yerlerini terk ederler ve uyarılmış hale geçerler. Aynı esnada, değerlik bandındaki boşluğun ve iletkenlik bandındaki elektronun yeniden birleşimini engelleyebilmek adına ortamda uygun bir elektron

tutucunun, ki genelde O_2 bu rolü üstlenmektedir, bulunması gerekmektedir. Değerlik bandındaki boşluklar güçlü birer oksitleyiciler iken iletkenlik bandındaki elektronlar güçlü birer redükleyicilerdir. Yeniden birleşimi engelleyerek matrikste redoks reaksiyonları başarılı bir şekilde ROS'ları oluşturabilmektedir. Oluşan bu ROS'lar organik ve biyolojik malzemeler ile reaksiyona girerek ölü bakteri hücrelerini CO_2 ve su buharına çevirebilmektedirler. ROS'lar genellikle hücre duvarını yok edebilmektedirler, DNA ve proteinlere zarar verebilmektedirler, hücre yapısına zarar verebilecek toksik iyonların salınımına olanak sağlayabilmektedirler ve elektron transferini engelleyebilmektedirler (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5)

TiO_2 nanomalzemesinin Ag, Ni, Pt, Fe gibi metal iyonları ile veya C, P, C, N, B gibi metal olmayan iyonlarla veya ZnO gibi inorganik oksitlerle katkılandırmak fotokatalitik aktivitesini arttırmaktadır. Ag, Fe gibi metal iyonları özellikle insan sağlığına toksik etkisi olduğundan metal olmayan iyonlarla katkılandırma TiO_2 'in fotokatalitik özelliğini arttırmakta daha fazla tercih edilmektedir [78-80].

3.2.2 Bor (B) Nanoyapıların Antimikrobiyel Özellikleri

Bor içerikli ilk doğal antimikrobiyel malzeme 'boromisin' adı verilen bir antibiyotiktir. Boromisinin; gram pozitif bakterileri ve belirli bazı mantarlara karşı antimikrobiyel etkisi olduğu gözlemlenirken gram negatif gibi kimi bakterilere karşı ise etkisiz olduğu gözlemlenmiştir. Borik asidin ise yapılan çalışmalarda %0,4-5 konsantrasyonunda kullanıldığında mantarlara ve bakterilere karşı etkin olduğu kanıtlanmıştır [82].

Borik asit tipik bir mikrop öldürücü malzemedir. Birçok çeşit bakteri ve mantarlara karşı toksik etkisi bulunmaktadır. Fakat borik asidin $185^{\circ}C$ gibi oldukça düşük ergime sıcaklığına ve $300^{\circ}C$ gibi bir kaynama sıcaklığına sahip olması yüksek sıcaklıklarda borik asidin kullanımını engellemektedir. Bu durum ise borik asit başlangıçlı elde edilen bor katkılı antibakteriyel malzemelerin kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [6,74]. Bütün bu sebeplerden ötürü bor kendi başına kullanılmak yerine antimikrobiyelliği artırıcı katkı malzemesi kullanılmaktadır.

3.3 Fotokatalitik Etki Gösteren Bor ile Katkılandırılmış TiO₂ Nanotüplerin Antimikrobiyel Etkinliği

Mikroorganizmalar tarafından meydana gelen kirlilik günümüzün en önemli konularındandır. Özellikle su arıtım sistemlerinde, hastanelerde, diş sağlığı ekipmanlarında, cerrahi ekipmanlarda, sağlık ürünlerinde, yemek paketlenme ve depolanmasında ve ev gereçlerinin temizliği gibi alanlarda mikroorganizmalar en büyük tehditlerin başında yer almaktadır. Bu konuda önlem almak ise zaruridir. Fotokataliz, ışık ve yarı iletken parçacıklar arasındaki ilişkiye dayanan, bakterileri ve çeşitli kimyasal kirlilikleri ortadan kaldıracabilecek kadar güçlü oksitleyici maddeler üretebilen umut vaat eden bir teknolojidir. Çeşitli yarı iletken fotokatalizörlerin arasında sahip olduğu yüksek kararlılık, düşük maliyet ve geniş kullanım alanına sahip olma gibi özelliklerinden dolayı TiO₂ ön plana çıkmaktadır. Matsunaga ve arkadaşları [81] ilk defa olmak üzere TiO₂ fotokatalizörünün antimikrobiyel etkisini keşfetmişlerdir. Bu çalışmadan sonra yapılan çalışmalarla birlikte TiO₂'in virüs, bakteri, mantar ve kanser hücreleri gibi mikrobiyal hücreleri sahip olduğu fotokatalitik etkinlik sayesinde öldürdüğü tespit edilmiştir. TiO₂'in sahip olduğu geniş yasak bant aralığı kullanımını oldukça fazla kısıtlamaktadır. Bu olumsuzluğu aşabilmek adına TiO₂'i B iyonu ile katkılandırmak hem TiO₂'in yasak bant aralığını daraltarak fotokatalitik etkinliğini geliştirecek hem de B'un kendisinin de sahip olduğu antimikrobiyel etkinlik ile TiO₂'inkini de ilave olarak güçlendirecektir [74].

B-TiO₂ nanoyapıların fotokatalitik antimikrobiyal malzeme olarak kullanıldığı çalışmalar son yıllarda özellikle artmıştır. Örneğin Xue ve arkadaşları [6] B ile katkılandırılmış TiO₂ nanoyapıların farklı bakteriyel yapılara karşı antibakteriyel özellik gösterdiğini kanıtlamışlardır. Xue ve arkadaşları yaptıkları çalışmada B-TiO₂'nin antibakteriyel mekanizmasını şu şekilde açıklamaktadırlar. En genel anlamda antibakteriyel malzemeler iki şekilde etkinlik göstermektedirler; (1) hücre duvarı ile etkileşime girerek duvarı tamamıyla yok ederler ve/veya (2) hücrenin salgıladığı yaşamsal asitleri ortadan kaldırır. B-TiO₂ nanoyapılar ise malzeme üzerinde OH⁻ ve O²⁻ gibi serbest radikallerin elde edinimini sağlayarak hücre zarını yok edebilirler ve hücre zarı morfolojisini değiştirerek zarın geçirgenliğini önemli oranda etkileyebilirler ki bu da hücre duvarındaki elektron transferini etkileyebilmek ve hücreye doğrudan zarar vermektedir. Diğer bir çalışmada ise Yang ve arkadaşları [69] B-TiO₂ nanoyapıların *E.Coli* bakterileri üzerindeki etkinliğini kanıtlamışlardır. Yang ve

arkadaşları B-TiO₂ eldesinde başlangıç malzemeleri arasında gliserol kullanmışlardır ve daha sonrasında da gliserolün yapıya antibakteriyel anlamda yardımcı olduğunu kanıtlamışlardır. Daha evvelinde de bahsedildiği üzere borik asit başlangıç malzemesi olarak tercih edildiğinde oldukça zayıf bir asittir. Sentez aşamasında borik asit kompleks polimerik bir yapı ile (gliserol) etkileşime girerek asidite değerini yükseltmekte ve daha kararlı bileşiklerin sentezine yardımcı olmaktadır. Bu şekilde B-TiO₂'in yüzeyinde elde edilen kararlı bileşikler hücre duvarını parçalayabilmektedir. Bunun sonucunda da elde edilen yapının antibakteriyel özelliği artmaktadır.

Wang ve arkadaşları [5] B katkılı TiO₂'nin *S.Aureus* ve *E.Coli* bakterilerine karşı olan antimikrobiyel aktivitelerini hem karanlık ortamda hem de görünür ışık altında test etmişlerdir. Görünür ışık altındaki antimikrobiyel aktivitenin karanlıktakine oranla çok daha iyi olduğu kanıtlanmıştır. Aynı grubun bir başka çalışmasında ise [68] B katkılı TiO₂'nin antimikrobiyel etkisi farklı bakteriler üzerinde test edilmiştir. Görünür ışık altında yapılan deneyler karanlıkta yapılanlara göre daha iyi antimikrobiyel sonuç vermişlerdir. Bu çalışmada aynı zamanda B-TiO₂'nin antimikrobiyel etki mekanizması da incelenmiştir. Görünür ışık altındaki güçlü antimikrobiyel etkisi şu şekilde açıklanabilmektedir. (1) XPS analiz sonuçlarına göre B atomlarının bir kısmı Ti-O-B şeklinde oluşum göstererek TiO₂ kafesine girmektedir, böylelikle B atomuna ait p, O atomuna ait 2p değerlik bandı ile birleşmekte ve yasak bant aralığı daralmaktadır bunun sonucunda da B-TiO₂ görünür ışık altında etki gösterebilmektedir. (2) B³⁺ elektron bakımından eksik bir yapıda olduğu için B-TiO₂ yüzeyindeki Lewis asidi güçlenir ve OH⁻ iyonu artar. OH⁻ iyonu elektron-boşluk çifti ile birleşerek serbest grup haline geçerler ki bu da hücre duvarını parçalayan mekanizmadır. (3) B atomunun TiO₂ kafesine girmesiyle birlikte kafesin içerisinde yük dengesizliği meydana gelir ve kafes çarpılır. Bu durum ise TiO₂ yüzeyinde oksijen boşlukları meydana getirir ki bu da antimikrobiyel etkinliği arttıran bir diğer mekanizmadır.

Malzemelerin antibakteriyel özellikleri yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Etkileşim alanının artması sonucu yıkıma uğrayan organik moleküllerin miktarları da artmaktadır. Nanotüpler yüksek yüzey alanına sahip oldukları için antibakteriyel uygulamalarda kullanımları tercih edilmektedir. Dolayısıyla da bu doktora çalışmasında Bor ile katkılanırılan TiO₂ nanotüplerin sentezi gerçekleştirilmiş olup fotokatalitik ve antimikrobiyel bakımdan incelenmiştir. Bu konu ileriki bölümlerde detaylandırılacaktır.

BÖLÜM 4

GÜNEŞ PİLLERİ

Günümüzde, temiz enerji kaynaklarına ihtiyacın artması güneş enerjisi ve buna bağlı olarak güneş pilleri konusundaki çalışmaların, gelişmelerin ve üretimin artmasını sağlamıştır. Güneş enerjisi; rüzgâr, biyokütle ve jeotermal enerjilerin yanı sıra alternatif enerji kaynağı olarak özellikle son zamanlarda ön plana çıkmaktadır. Özellikle yenilenebilir enerji konusunda güneş enerjisinden yararlanma çalışmaları gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Güneş bünyesinde oldukça fazla enerji barındıran tükenmez bir enerji kaynağıdır (3,8 milyon EJ/yıl [85]). Bu açıdan incelendiğinde enerji ve çevre korunumu, güvenliği açısından herhangi başka mekanik bir aksama ihtiyaç duymadan direkt olarak güneş ışığından elektrik üretebilen fotovoltaiik cihazların kullanımına güneş ışığından daha fazla yarar sağlayabilmek adına ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş enerjisinin direkt olarak herhangi bir kayıp yaşanmadan elektrik enerjisine dönüştürmede kullanılan yöntem “fotovoltaiik dönüşüm” ismi verilmektedir. Fotovoltaiik (photovoltaic) terimi ise Yunanca’da ışık manasına gelen “phos” ve “voltaic” kelimelerinin bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Güneş pilleri (Fotovoltaiik hücreler), yarı iletken malzemelerden elde edilen ve fotovoltaiik etki yardımıyla güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır [83-87].

İdeal bir güneş pili malzemesi için gerekli özellikler aşağıdaki gibidir [86];

- * 1.1 ila 1.7 eV aralığında yasak band genişliğine sahip olması
- * Bant yapısı
- * Bol miktarda bulunabilmesi ve zehirli herhangi bir etkisinin olmaması
- * Kolay ve geniş alanlarda üretiminin uygunluğu
- * İyi bir fotovoltaiik dönüşüm verimliliğine sahip olması
- * Uzun süre kararlılığını koruyabilmesi

Güneş ışığı oldukça bol ve gerçek bir enerji kaynağıdır. Fotovoltaik hücreler bundan etkilenirler ve bazı elektronları yüksek enerji kazanıp serbestçe hareket etmeye başlarlar. Bu sayede hücre içerisinde potansiyel bir bariyer oluşur ve bu durum elektronlara devre içinde akımı devam ettirebilmeleri adına voltaj üretmeleri için yardımcı olmaktadır. Elektriksel verimlilik sisteme gelen güneş ışığının yoğunluğuna ve süresinin uzunluğuna bağlıdır. Bunun yanı sıra fotovoltaik hücrenin kalitesine ve hücre oluşturulurken kullanılan malzemelere, bileşenlere de bağlı olmaktadır [87].

4.1 Yarı İletken Güneş Pillerinin Çalışma İlkesi

Güneş pillerinin çalışması fotovoltaik ilkeye dayanmaktadır. Güneş pilinin levhaları üzerine ışık geldiği zaman uçlar arasında gerilim oluşmaktadır ve bu gerilimin kaynağı da levhaların üzerine düşen güneş enerjisidir. Güneş enerjisi, güneş pilinin yapısına bağlı olmak koşuluyla %5 – 20 arasında bir verimle elektrik enerjisine dönüşebilmektedir. Fotovoltaik olayın gerçekleşebilmesi için güneş ışığına maruz kalarak onu absorplayacak olan malzemenin yasak bant genişliği güneş ışını spektrumu ile uyumlu olmalıdır. Aynı zamanda elektrik yüklerinin birbirinde ayrılmasına izin verecek özellikte de bir yarı iletken malzeme olmalıdır. Fotovoltaik olay iki aşamadan meydana gelmektedir. Birinci aşama elektron-boşluk çiftinin (yük taşıyıcı çift) oluşması, ikinci aşama ise bu çiftin birbirinden ayrılmasıdır. Güneş ışığı pilin üzerine düştüğü sürece pilde fotovoltaik olay devam etmektedir [92].

Güneş pillerinde kullanılan sistemler Şekil 4.1’de şematik olarak gösterildiği şekilde genellikle yarı iletken matrisli element katkılı olarak elde edilmiş sistemlerdir. Kullanılan yarı iletken malzemenin sahip olduğu yasak bant aralığından dolayı güneş enerjisini soğurması gerekmektedir. Yarı iletken malzeme tarafından soğurulan güneş enerjisi farklı katkılандırılmış yüzeyler arasında voltaj farkı yaratarak elektrik enerjisinin eldesini mümkün kılmaktadır. Kullanılan yarı iletken matris en temel anlamda yasak bant aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından, değerlik bandı ve iletkenlik bandı, meydana gelmektedir. Bu yasak bant aralığı değerine eşit ya da bu değerden daha yüksek enerjili bir foton yarı iletkene temas ettiğinde, enerjisini değerlik bandındaki elektrona vererek onun iletkenlik bandına çıkmasına sebep olur. İletkenlik bandına çıkan elektron yerinde de değerlik bandında boşluk oluşur. Böylelikle de elektron-boşluk çifti meydana gelmiş olur. Bu olay p-n tipi eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron-boşluk çiftleri burada meydana gelen elektrik

p-tipi yarı iletkenler alıcı (akseptör) atomlarla katkılanmaktadır. Periyodik tablodaki IV. grup elementleri III. grup atomlarından birinin uygun bir yöntem yardımıyla katkılandırılmasıyla elde edilebilmektedir. III. grup atomlarının bağlarını tamamlayabilmesi adına IV. grup atomlarından bir elektron alması ve bu elektronun geldiği yerde boşluk oluşturmaya gerekmektedir. Her katkı atomuna karşılık değerlik bandında bir boşluk oluşur. III. grup atomları IV. grup atomlarından elektron aldığı anda bunlar akseptör (alıcı) atom olarak nitelendirilebilmektedir. Akseptör atomlarının yarı iletken içerisinde bulundukları enerji seviyeleri akseptör enerji seviyesi olarak isimlendirilmektedir. Akseptör enerji seviyesi değerlik bandına yakın olduğundan bu seviyede yer alan akseptör atomları bağlarını tamamlayabilmek adına değerlik bandından elektron alırlar. Değerlik bandından akseptör enerji seviyesine geçen her elektron geldiği değerlik bandında boşluk oluşturur. Fakat değerlik bandında oluşan her boşluğa karşın iletkenlik bandındaki elektron sayısında artış gözlenmez. Bu şekilde elde edilen p-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar iken azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır. Boşlukların elektriksel iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazladır [92].]

4.2 Güneş Pillerinin Sınıflandırılması

Güneş pillerinin sınıflandırılması ise aşağıdaki şekildedir [92-95]:

➤ Tek kristal ve polikristal silisyum güneş pilleri:

İlk silisyum güneş pili 1950'lerin ortasında Bell Telefon Laboratuvarlarında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından geliştirilmiş olup yalnızca %6 verim ile çalıştığı gözlemlenmiştir. Günümüzde güneş pilleri fotovoltaik pazarının %82'sini domine etmektedir ve laboratuvar ortamında elde edilen güneş pillerindeki verimin %24,7'lere geldiği gözlemlenmektedir ki ticari olarak kullanılan silisyum güneş pillerinin verimlerinin en iyi senaryoya göre sadece %15 olduğu bilinmektedir. Anlaşılacağı üzere silisyum fotovoltaik hücre pazarını domine etmektedir ve yarı iletken endüstrisi tarafından da büyük ölçeklerde üretimi gerçekleştirilmektedir. Buna rağmen silisyum güneş pillerinin üretimleri oldukça kompleks olup birçok üretim basamağına sahiptir, bu da silisyum güneş pillerinin maliyetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda da geleneksel enerji yöntemleri ile kıyaslandığından kullanımları çok tercih edilmemektedir. Silisyum güneş pilleri teknolojisindeki diğer bir büyük sorun ise yüksek saflıkta silisyumun eldesidir. Ayrıca silisyum güneş pilleri oldukça katı durumda

olduklarından büyük oranlarda endüstriyel üretimleri silisyum tabaka işleme teknolojisine bağlı olarak oldukça kısıtlı durumdadır.

➤İnce film güneş pilleri:

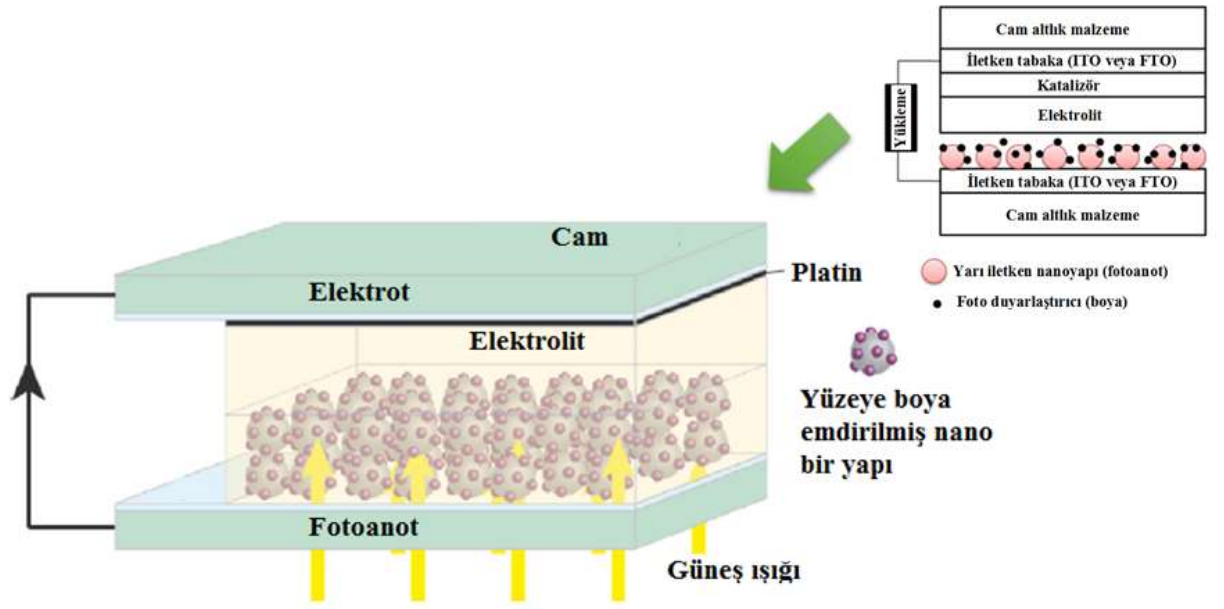
Kristalin silisyum güneş pilleri fotovoltaik teknolojinin birinci nesli sayılırken, ince film güneş pilleri ikinci nesil olarak sayılabilmektedir. İnce film güneş pilleri, bir veya birden fazla fotovoltaik özellik gösteren tabakanın bir alt katman üzerine biriktirilmesi sonucu elde edilmektedir. İnce film güneş pilleri kendi aralarında alt katman üzerine biriktirilen fotovoltaik tabaka malzemesine göre sınıflandırılmaktadırlar; amorf silisyum (α -Si) güneş pilleri, kadmiyum sülfür (CdS) / kadmiyum tellür (CdTe) güneş pilleri ve bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) güneş pilleri. İnce film güneş pillerinin geliştirilmesindeki itici güç üretim maliyetini düşürmektir. Silisyum güneş pilleri tek bir hücre için 100 cm^2 silisyum tabakasının üretimine ihtiyaç duyarken ince film yarı iletken malzemesi geniş yüzeylerin üzerine kaplanabilmektedir ki bu da geniş hacimli malzemelerin eldesinde oldukça büyük kolaylık sağlamaktadır. Bunun haricinde direkt bant aralığına sahip yarı iletken malzemelerden elde edilen ince film yarı iletkenlerinin absorpsiyon katsayısı silisyuma göre çok daha büyüktür. Dolayısıyla da $1 \mu\text{m}$ kalınlığındaki bir yarı iletken film yeterli olmaktadır. Diğer bir taraftan silisyum güneş pillerinde ise bunun 100 ila 1000 katı daha kalın bir filme ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sonucunda da daha az miktarda pahalı yarı iletken malzemeye ihtiyaç duyulacağından ince film güneş pillerinde nazaran daha pahalı yarı iletkenler kullanılabilmektedir.

4.3 Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Güneş pilleri çeşitlerine bakıldığı zaman ilk etapta fotovoltaik piyasasını domine eden silisyum güneş pilleri göze çarpmaktadır. Silisyum güneş pilleri sahip oldukları karmaşık üretim prosesi dolayısıyla yüksek maliyete sahiptirler. Dolayısıyla da ticari uygulamalarda kullanımları kısıtlıdır. Bununla birlikte günümüzde ince film organik güneş pilleri geliştirilmiştir. Silisyum güneş pillerine kıyasla daha hafif ve daha esnek olmaları da organik güneş pillerini daha ilgi çekici hale getirmiştir. Maliyet açısından daha uygun olması, ideal verime sahip olması ve üretiminin kolaylığı ince film güneş pillerinin bir alt grubu olan boya duyarlı güneş pillerini (DSSC), silisyum güneş pillerinin karşısında sağlam bir alternatif haline getirmektedir.

DSSC'ler birçok farklı bileşenden oluşmaktadır (bu şekilde elde edilmiş güneş pilinin şematik görünümü Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir);

- * Altlık bir malzeme (iletken bir altlık malzeme veya iletken film ile kaplı bir altlık malzeme)
- * Yarı iletken matris (fotoanot olarak – nanoyapılar tercih edilmektedir)
- * Duyarlastırıcı malzeme (boya)
- * Elektrolit
- * Katalizör malzeme ile kaplanmış elektrot



Şekil 4.2 Boya duyarlı güneş piline ait şematik bir görünüm [1,85]

Boya duyarlı güneş pilleri en temel anlamda iletken iki cam elektrot arasında yer alan organik bazlı solvent içerisinde yüksek konsantradaki iyodür-triiodür redoks çiftinden oluşmaktadır. İletken camlar güneş pili hücresinin anot ve katot kısımlarını oluşturmaktadırlar. Elektronların hareketi (ayrılması, yük üzerinden transferi ve tekrardan birleşmesi) bu camlar üzerinde meydana gelir. Camlar, iletkenliğin sağlanabilmesi ve aynı zamanda da ışık geçirgenliğinin kaybolmaması adına şeffaf iletken oksit tabakası ile kaplanmaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen kaplamalar indiyum kalay oksit (ITO) ve/veya flor kalay oksit (FTO) kaplamalardır. Geniş yasak bant aralığına sahip bir yarı iletken malzeme ile kaplanmış iletken cam güneş pili hücresinin anot kısmını oluşturmaktadır. Günümüzde en fazla kullanımı tercih edilen

yarı iletken malzemelerin başında titanyum dioksit (TiO_2) gelmektedir. Yarı iletken kaplamalar nano yapıda olup oldukça yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu yarı iletken yapıda yüzeye emdirilmiş tek tabaka halinde boya molekülleri bulunmaktadır. Boya molekülleri güneş piline gelen ışığın absorblanması ve elektronların uyarılması açısından oldukça önemlidir, çünkü bütün bu işlemler boya molekülleri üzerinde gerçekleşmektedir. Nano yapıdaki kaplamanın amacı ise, yüzeyinde olabildiğince fazla miktarda boya molekülünü taşıyabilmesi adına gerekli yüzey alanını sağlamak ve boya moleküllerinden gelen elektronları iletken cama aktarmaktır. Güneş pili hücresinin katot kısmını ise üzerin platin (veya grafit) kaplı iletken cam oluşturmaktadır. Katotun görevi ise anottan gelen elektronları katalizleyici bir ortamda elektrolite iletmektedir. Burada katalizleme işlemi birkaç atom kalınlığındaki platin yardımıyla gerçekleşmektedir. Hücresinin anot ve katot görevi gören cam iletkenlerinin arasında da redoks sıvısı (elektroliti) bulunmaktadır. Redoks elektroliti iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) redoks sistemini bünyesinde bulunduran bir çözelti olup temel görevi uyarılmış haldeki boya moleküllerini yeniden indirgemek ve karşı elektrotta elektronlar ile birleşmek üzere boşlukların transferini gerçekleştirmektir [84,85]

4.3.1 Boya Duyarlı Güneş Pillerini Oluşturan Bileşenler

* İletken Camlar: Güneş pili hücresinde kullanılan camlar, üzerleri şeffaf ince bir film tabakasıyla kaplanarak iletken hale getirilmektedir. Cam, katılan malzemenin ismine göre isimlendirilmektedir. Örneğin indiyum kalay oksitle kaplanan camlar ITO şeklinde, klor kalay oksit camlar FTO şeklinde isimlendirilmektedir. Boya duyarlı güneş pillerinde genellikle ITO kaplamalı camların kullanımı tercih edilmektedir. ITO kaplama camın yüzeyindeki iletkenliği arttırırken aynı zamanda optik saydamlığı da arttırdığından DSSC'lerde tercih sebebidir.

* Yarı İletken Matris (Fotoanot): DSSC'lerde yarı iletken matris olarak kullanımı en çok tercih edilen malzeme TiO_2 'dir. Bunun en önemli sebebi, geniş yasak bant aralığına sahip bir yarı iletken olmasıdır. Bunun yanı sıra ucuz bir malzemedir, elde edilmesi kolay ve sağlığa zararlı olmayan yarı iletken malzemedir. TiO_2 'in güneş pili hücresindeki ana görevi boya maddesinden gelen elektronu iletken cama taşımaktır. Sahip olduğu geniş yasak bant aralığı sayesinde TiO_2 boya maddesinin aktif olduğu görünür ışık spektrumunda uyarılmaz ve bünyesinden elektron çıkışı olmaz. Güneş pili hücrelerinde kullanılan TiO_2 genellikle anataz formundadır. Bunun sebebi ise, anataz

TiO₂'nin en yüksek fotokataliz verimine sahip olması ve böylelikle de foto reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesine olanak sağlamasıdır.

TiO₂ anot, DSSC'nin en önemli bileşenidir. DSSC bünyesindeki anot elektrodun geniş yüzey alanına sahip olması istenmedir ki bu sayede pil verimlerinin 10 kata kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple TiO₂ nano boyutta ITO camların üzerine kaplanmaktadır. Günümüzde yüzey alanının daha da arttırılması açısından TiO₂ nanoparçacık yapısından ziyade nanotüp yapısında cam üzerine kaplanmaktadır [85].

DSSC'lerde kullanılan TiO₂ nanotüplerin çoğunlukla anataz fazında olduğundan bahsedilmiştir. Anataz TiO₂ 3.2eV yasak bant aralığına sahiptir ve ancak ultraviyole ışınları (UV) altında aktifleşmektedir. Günümüzde ise TiO₂'yi anataz fazında görünür ışık altında aktif hale getirme yolları oldukça yoğun bir biçimde araştırılmaktadır. Bu konuda TiO₂'nin azot, karbon ve flor gibi metal olmayan iyonlarla katkılanması ön plandadır. TiO₂'in yapısına yabancı bir atomun girmesiyle birlikte, sahip olduğu yük transferi özelliği, optik özelliği ve kristallliği gibi konularda değişiklikler gözlemlenmektedir. Dolayısıyla da güneş pillerinde kullanılacak TiO₂ nanotüplerin katkılanması oldukça dikkat ve özen isteyen bir husustur [97].

TiO₂ nanotüplerin katkılanması birkaç farklı mekanizma yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir [3];

* Katkılanırmada en yaygın olarak kullanılan yöntem; katkılanırlacak atom/iyonun elde edilmesinde kullanılacak başlangıç malzemesini TiO₂ eldesindeki başlangıç malzemeleriyle birlikte karıştırmak ve sentezi bu şekilde gerçekleştirmektir. Bu yöntem genel olarak sol-jel, hidrotermal, solvotermal, sprey piroliz, atomik tabaka biriktirme, elektrokimyasal biriktirme, mikrodalga ve elektrospinning yöntemleriyle gerçekleştirilebilmektedir.

* Lazer biriktirmede katkılanırma için kullanılacak olan başlangıç malzemesi TiO₂ başlangıç malzemesi ile karıştırılarak disk şeklinde preslenir ve böylelikle lazer için kullanılacak şekilde bir hedef malzemesi elde edilmiş olur.

* Son halindeki TiO₂ yapısını katkı malzemesini içeren elektrolit solüsyonuna daldırmak ve voltaj uygulamak suretiyle TiO₂ elektrokimyasal olarak katkılanırlabilmektedir.

* Anodizasyon ve termal oksidasyon yöntemlerinde ise Ti-katkılı alaşımlar kullanılabilir.

Günümüze değin yapılan çalışmalar çoğunlukla metal iyonları ve/veya metal olmayan iyonlarla TiO_2 'in katkılandırılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Özellikle N ile katkılandırma en çok üzerinde çalışılan konuların başında gelmektedir. Diğer bir taraftan ise TiO_2 nanotüplerin B ile katkılandırılması ve boya duyarlı güneş pillerinde kullanımı üzerinde oldukça az çalışma bulunan bir konudur [3,97]. Bu doktora tez çalışmasında B- TiO_2 nanotüplerin ITO camlar üzerine kaplanmaları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

* Boya Maddesi: Boya duyarlı organik güneş pillerinin elektron kaynağı olan organik yarı iletken bileşenidir. Boya üzerine yasak bant aralığına uygun dalga boyunda ışık geldiğinde boya maddesinin değerlik bandındaki elektron hareket ederek iletkenlik bandına geçmektedir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan boya maddesi ise “rutenyum” bileşikleridir.

Boya maddesinden beklenen özellikler ise şu şekilde sıralanabilmektedir [84];

* 920nm dalga boyu ve altındaki ışığı absorblayabilmelidir.

* Üzerine kaplanmış olan yarı iletken filme bağlanıp, üzerine ışık geldiğinde elektronu TiO_2 'nin iletkenlik bandına aktarabilmesi adına karboksil, hidroksil veya fosfonit gruplarını bünyesinde barındırmalıdır.

* Elektron iletimi sırasında enerji kaybının minimum seviyede olmasını sağlayabilmelidir. Bunun için ise uyarılma enerji seviyesi oksidin iletkenlik bandının alt enerji seviyesine oldukça yakın olmalıdır.

* Üzerine ışık geldiğinde redüklenebilmelidir, dolayısıyla da redoks potansiyeli yeterli miktarda yüksek olmalıdır.

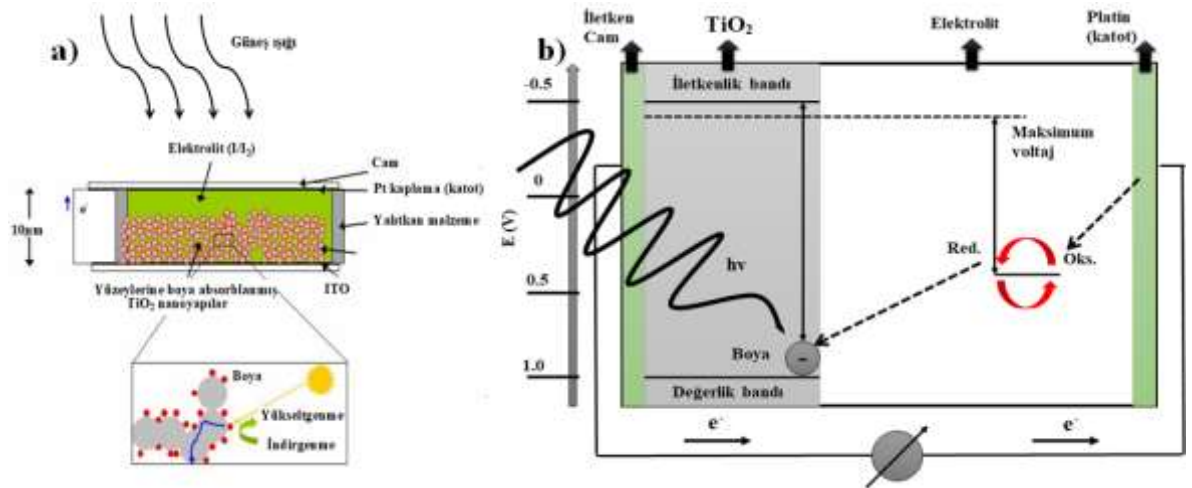
* Güneş altında yaklaşık 20 yıla kadar dayanabilecek kadar kararlı yapıda olmalıdır.

* Elektrolit: Boya duyarlı güneş pili hücrelerinde elektrolit olarak çoğunlukla I_3^- ve I^- içeren çözeltiler tercih edilmektedir. Elektrolitin güneş pili hücresindeki görevi ise oluşan boşluğu (h^+) katot elektrotuna iletmektir. Kullanılan elektrolitten istenilen en önemli özellik iyonların içerisinde yüksek hızda rahat bir şekilde hareketine izin vermesidir.

*Platin kaplı katot: Katot elektrot, iletken cam üzerine platin kaplanmasıyla elde edilmektedir. Platin kaplama birkaç atom kalınlığındadır. Platinin görevi ise elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonları katalizlemektir (bir nevi katalizör olarak hücre yapısında görev almaktadır).

4.3.2 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

Şekil 4.3 (a)'da boya duyarlı güneş pili (DSSC) bileşenlerinin, Şekil 4.3 (b)'de ise güneş pilinin çalışma prensibine ait şematik görünüm yer almaktadır [1,99]. Güneş pili üzerine gelen ışık boya molekülleri tarafından absorblanır. Pil hücresinde yarı iletken malzeme olarak kullanılan TiO_2 'in yasak bant aralığı çok geniş olduğundan (anataz TiO_2 için 3.2eV) ve pil üzerine gelen görünür ışığın dalga boyunun yarı iletkeni uyarmaya yetmediğinden ışığın absorblanması direkt olarak boya moleküllerinde gerçekleşir. Uygun dalga boyuna sahip fotonlar tarafından uyarılan boya molekülü (duyarlaştırtı) bir elektronunu TiO_2 'in iletkenlik bandına geçirmektedir. Bunun sonucunda da boya molekülleri yükseltgenip katyon haline gelmektedirler. Bu katyon halindeki moleküller redoks çifti içeren elektrolit içerisinde olduğundan, elektrolit yardımıyla indirgenip nötral hale gelmektedirler. Yükseltgenen elektrolit ise platin elektroda gelen elektronlar tarafından indirgenmektedir. Bu döngü sayesinde boya duyarlı güneş pilinin çalışması esnasında net yük her zaman için sıfırdır, dolayısıyla da pil hücresinde herhangi bir kimyasal değişim gözlenmemektedir [1,84,88,98].



Şekil 4.3 Boya duyarlı güneş pili bileşenleri (a) ve boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibine (b) ait şematik görüntü [1,98]

BÖLÜM 5

BOR ELEMENTİ

İnsanlık tarihi boyunca kullanıldığı bilinen bor elementi günümüz modern endüstrilerinin tercih ettiği en önemli malzemelerin başında gelmektedir. Bugün dünya çapında baktığımızda, bilimsel ve teknolojik anlamdaki çağdaş uygulamalarda bor ve bor ürünleri yaklaşık 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kendisine kullanım alanı bulmaktadır [99,100]. Türkiye sahip olduğu bor rezervleri açısından oldukça zengindir. Bunun yanı sıra işletme maliyeti ve tenör avantajları ile de Türkiye bor konusunda dünyada önemli bir potansiyele sahiptir [101]. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda borun oldukça önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerekliliği açıkça görülmektedir.

5.1 Bor Elementi ve Özellikleri

Kökeni Arapça Buraq/Baurach ve Farsça (Burah) kelimelerinden gelen bor 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Kristal bor ametal bir element olup oda sıcaklıklarında su, hava ve hidroklorik/lorik asitler ile soy davranış göstermektedir. Sadece yüksek konsantrasyondaki nitrik asitte ve sıcak ortamda borik aside dönüşebilmektedir. Diğer bir taraftan yüksek sıcaklıklarda oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit, azot ile reaksiyona girerek bor nitrür oluşturabilmektedir.

Bor doğada birisi amorf, altısı kristalin polimorf olmak üzere birçok allotropik formda bulunabilmektedir. Alfa ve beta rombohedral fazlar borun üzerinde en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarındandır. Alfa rombohedral yapısı 1200°C sıcaklıkta bozunmakta ve 1500°C sıcaklıkta beta rombohedral yapısına dönüşmektedir. Amorf

form ise yaklaşık 1000°C ve üzeri sıcaklıklarda beta rombohedral yapısına dönüşebilmektedir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlı olmaktadır. Örneğin mikron boyutlarındaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girerken kristalin bor kolay kolay reaksiyona girmemektedir [102].

Bor periyodik cetvelde “B” simgesiyle gösterilen ve III-A grubunda yer alan tek ametaldir. Atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10,81g’dır. Kütle numaraları 10 ve 11 olan kararlı iki izotoptan oluşmaktadır [99-103]. Bor elementine ait belli başlı özellikler aşağıda verildiği gibidir [103].

Çizelge 5.1 Borun atomik yapısı ve özellikleri

Atomik yapısı	
Atomik Çapı	1.17Å
Atomik Hacmi	4.6 cm ³ /mol
Kristal Yapısı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² 2p ¹
İyonik Çapı	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Değerlik Elektronları	2s ² 2p ¹

Çizelge 5.2 Borun kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler			
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr		
Elektronegativite	2.04		
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol		
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci:8.298	İkinci:25.154	Üçüncü:37.93
Değerlik Elektron Potansiyeli (-eV)	190		

Çizelge 5.3 Borun fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler		
Atomik Kütlesi	10.811	
Kaynama Noktası	4275K - 4002°C - 7236°F	
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)	
İletkenlik	Elektriksel: 1.0E-12.106/cm	Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk	2.34 g/cc @ 300K	
Görünüm	Sarı-Kahverengi Ametal Kristal	
Elastiklik Modülü	Bulk: 320/GPa	
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mol @ 25°C	
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mol	
Buharlaştırma Entalpisi	480 kJ/mol	

Çizelge5.3 Borun fiziksel özellikleri (devamı)

Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers: 49000 MN m ²
Buharlaştırma Isısı	489.7 kJ/mol	
Ergime Noktası	2573K - 2300°C - 4172°F	
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mol	
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm) Katı	
Spesifik Isısı	1.02 J/gK	
Buhar Basıncı	0.348 Pa@ 2300°C	

5.2 Türkiye’de Bor

Bor elementi yeryüzünde toprak, kayalar ve suda oldukça yaygın olarak bulunmaktadır. Sanayiinin temel taşlarından biri olması ve katma değerinin oldukça yüksek olması sebebiyle bor ve bor ürünleri dünya çapında büyük şirketlerin elinde bulunmaktadır. Dünyadaki bor rezervleri hakkında tam bir rakam vermek zor olmakla birlikte görünür bor rezervinin (B₂O₃) tüm dünyada yaklaşık olarak 440 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünyadaki en önemli bor yataklarının; Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir. Ülkemiz dünya bor rezervinin yaklaşık %72’sine sahiptir. Buna rağmen ülkemizde gerçekleştirilen bor üretimi dünyada gerçekleştirilen üretimin yalnızca %31’i kadardır. Dünya çapında en büyük ve en kaliteli bor rezervine sahip olan ülkemiz buna rağmen 1,2 milyar dolarlık dünya pazarında nominal bazda %20-25 paya sahipken, Türkiye’den daha düşük miktarda bor rezervine sahip ABD’nin dünya pazarındaki payı %70’lerdedir. Bu durumun en büyük sebebi, ülkemizde borun ham ürün olarak satılması, nihai ürüne dönüştürülmemesidir. Borun katma değerini arttıran durum, onun işlenerek nihai ürüne dönüştürülmesidir. Türkiye’de ise bor işleyecek düzeyde tesis bulunmamaktadır. Dolayısıyla da Türkiye satılabilir bor madeni üretiminin %80-85’ini, rafine bor ürünlerinin ise %60-80 kadarını ihraç etmektedir [99-104].

5.3 Bor İleri Teknoloji Ürünleri

Ham ve rafine bor ürünleri haricinde genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile rafine bor ürünleri kullanılarak dünyada ticari olarak üretilen ve farklı kullanım alanlarına sahip olan 175 civarı bor sektöründe nihai ürün olarak nitelendirilen “özel bor bileşikleri” mevcuttur. Bu bileşiklerin her birinin kendine özgü kullanım alanı mevcuttur. Bor, bor alaşımları, tuzları ve organometalik bor bileşikleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidir ya da başka malzemelere katılarak onları ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırmaktadırlar. Bu ileri teknoloji ürünlerinden en yaygın olarak kullanım alanına sahip olanlar; bor oksit (susuz borik asit), sodyum/potasyum bor hidrür, boranlar, metal borürler, çinko borat, metalik (elementel) bor, ferrobor, bor karbür, bor nitrür ve bor fiberler olarak sınıflandırılabilir [105].

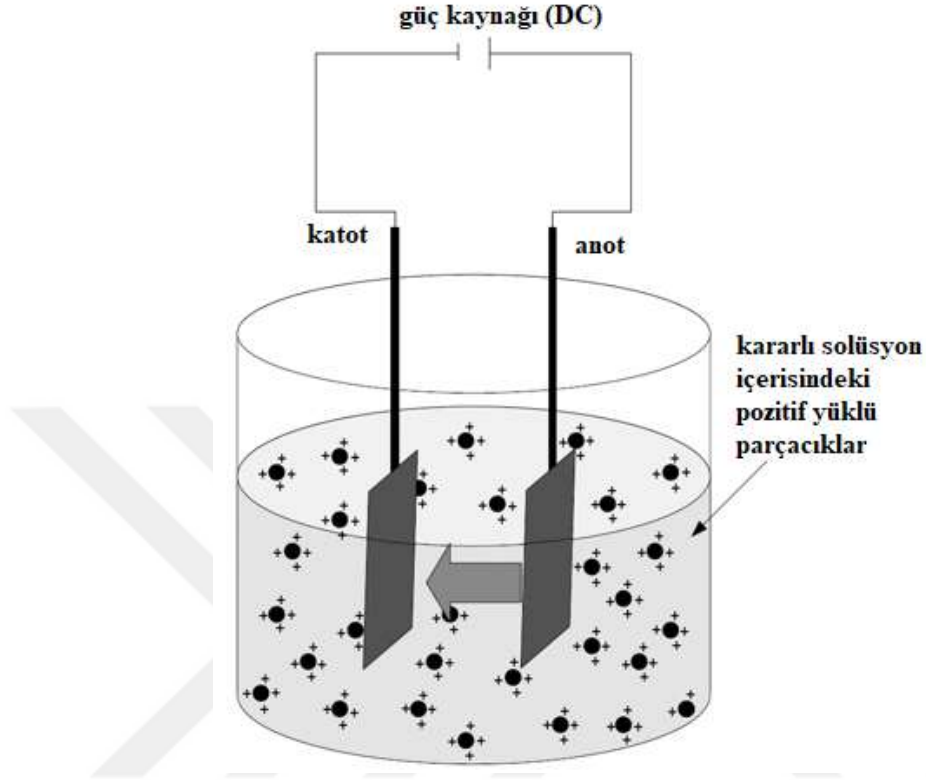
ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME

Elektrokinetik biriktirme (EKB) tekniği özellikle ileri teknoloji seramiklerin işlenmesinde ve seramik malzemelerin kaplanmasında kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bunun sebebi, elektrokinetik biriktirme yönteminin farklı malzemelere ve onların kombinasyonlarına uygulanabilirliğinin yanı sıra basit ekipmanlarla gerçekleştirilebilen ekonomik açıdan oldukça uygun bir yöntem olmasıdır. Ayrıca EKB yöntemi büyük hacimli ve farklı şekillerdeki malzemelere de kolaylıkla uygulanabilmektedir [106,107].

6.1 Tanım Olarak Elektrokinetik Biriktirme

Elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi seramik malzeme eldesinde kullanılan kolloidal bir üretim yöntemi olup sahip olduğu en büyük avantaj, oluşum süresinin oldukça kısa olmasıdır. Bunun yanı sıra EKB yöntemi karmaşık olmayan basit ekipmanlara ihtiyaç duymaktadır. Yöntem esnasında kullanılan altlık malzemelerindeki şekilsel anlamda kısıtlamaları oldukça az olup işlem sonucunda bağlayıcıların ortadan kaldırılmasına gerek duyulmamaktadır. Diğer ileri seviye şekillendirme yöntemleri ile kıyaslandığında EKB yöntemi arzu edilen özel uygulamalar için de kolaylıkla modifiye edilebildiğinden oldukça kullanışlı bir yöntem olarak geçmektedir. Örneğin biriktirme işlemi düz, silindirik ve/veya herhangi başka bir şekle sahip altlık malzeme üzerine elektrot dizaynı ve pozisyonunda yapılacak minimum değişiklik ve düzenlemelerle gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle her ne kadar ıslak bir işlem olmasına rağmen EKB yöntemi, biriktirme zamanı ve uygulanan voltaj değerlerinde yapılan küçük ayarlamalar sayesinde elde edilecek kaplamanın kalınlığı ve morfolojinin kontrolüne olanak sağlamaktadır. EKB yönteminde sıvı ortam içerisinde dağılmış veya askıda kalmış

yüklü toz parçacıkları sisteme uygulanan doğru akımın yarattığı elektriksel alan içerisinde karşıt elektriksel yüke sahip iletken altlık malzeme tarafından etkilenirler ve malzeme üzerine doğru çekilerek birikmenin gerçekleşmesini sağlarlar [107].



Şekil 6.1 İki hücreli EKB hücresinin şematik bir görünümü pozitif yüklü parçacıklar doğru akım kaynağının yarattığı elektrik alan içerisinde negatif yüklü plakaya doğru hareket etmektedirler [8]

EKB yöntemi şematik olarak Şekil 6.1’de de görüldüğü üzere iki elektrodu bünyesinde bulunduran bir sistemdir. Sıvı içerisinde dağılmış yüklü parçacıkların elektrodada doğru olan hareketi elektrophoresis, katı birikimi ve elektrot üzerinde büyümesi ise parçacıkların birbirini çekme ve topaklaşması ilkesine dayanmaktadır [8]. Meydana gelecek olan birikmenin hangi elektrotta gerçekleşeceğine bağlı olarak iki çeşit elektrokinetik biriktirme yöntemi mevcuttur. Eğer süspansiyon içerisinde bulunan parçacıklar pozitif yüklü ise birikme katotta gerçekleşmekte ve yöntem “Katodik Elektrokinetik Biriktirme” olarak isimlendirilmektedir. Eğer parçacıklar negatif yüklü ise birikme bu sefer anotta gerçekleşmekte ve yöntem “Anodik Elektrokinetik Biriktirme” olarak isimlendirilmektedir. Parçacıkların sahip oldukları yüzey yüklerinin modifikasyonu ile her iki biriktirme yöntemi de verim sağlamaktadır. EKB yöntemi oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Toz halindeki (tane boyutu yaklaşık olarak

30µm ve altı olacak şekilde seçilmelidir) malzemelere uygulanabileceği gibi kolloidal süspansiyonlara da uygulanabilmektedir. Metal, polimer, seramik, cam ve bunlardan elde edilen kompozit malzemeler gibi birçok malzeme çeşidi EKB yöntemi kullanılarak biriktirilebilmektedir [8,107,108]. Özellikle son 10-15 yılda EKB yöntemine olan ilgi hem akademik hem de endüstriyel anlamda katlanarak artmıştır. İlginin artışıyla birlikte yöntem üzerinde çalışmalar artmış bunun sonucunda da hem kompakt malzemeler hem de kaplamalar açısından farklı gelişmeler ve bakış açıları literatüre kazandırılmıştır. EKB'nin nano yapılar üzerinde kullanılmaya başlanması da bu ilginin sonucu olarak ortaya çıkmıştır [8,107].

Diğer kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında elektrokinetik biriktirmenin öne çıktığı noktalar ise aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir [8];

- * Homojen bir birikme (kaplama) elde edilmektedir.
- * Farklı şekillerdeki parçaların ve/veya üç boyutlu parçaların ince ve/veya kalın tabakalar halinde kaplanmaları kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.
- * Kalınlık kontrolüne olanak sağlamaktadır.
- * Gözenekli yapıların kaplanmasına olanak sağlamaktadır.
- * Diğer yöntemlere nazaran daha hızlı bir kaplama yöntemidir.
- * Diğer yöntemlere nazaran elde edilen saflık daha fazladır.
- * İşlem kontrolü kolaydır.
- * Ekonomik bir yöntemdir.

6.2 Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler

Elektrokinetik biriktirmenin ana mekanizması süspansiyon içerisindeki yüklü parçacıkların uygulanan elektrik alan içerisinde elektrot yüzeyinde birikmesi esasına dayanmaktadır. Bu prosesin niteliğini iki grup parametre belirlemektedir; bunlardan ilki süspansiyona bağlı olan parametreler iken ikincisi elektrotun elektriksel doğası, elektriksel özellikler (voltaj-şiddet ilişkisi, birikme zamanı vb.) gibi fiziksel parametreleri bünyesinde barındıran işleme (proses) bağlı olan parametrelerdir [107]:

•Süspansiyona bağlı parametreler;

- * Parçacık boyutu

- * Sıvının dielektrik sabiti
- * Süspansiyonun iletkenliği
- * Süspansiyonun viskozitesi
- * Zeta potansiyeli
- * Süspansiyonun kararlılığı
- İşleme bağlı parametreler (proses parametreleri)
 - * Birikim süresinin etkisi
 - * Uygulama voltajı
 - * Süspansiyondaki katı konsantrasyonu
 - * Altlık malzemenin iletkenliği

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sentez, karakterizasyon ve kaplama kısımlarından oluşmaktadır. İlk etapta farklı B oranlarına sahip B-TiO₂ nano parçacıkları sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. İkinci olarak ise elde edilen bu tozlar başlangıç malzemesi olarak kullanılmış ve hidrotermal yöntem yardımıyla B-TiO₂ nanotüpler sentezlenmiştir. B katkısının etkisini daha iyi anlamdırabilmek adına saf TiO₂ nano parçacıklar ve nanotüpler de aynı sentezleme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen nano parçacıklar ve nanotüpler çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. TiO₂ ve B-TiO₂ nano yapılar ayrıca antimikrobiyal testlere de tabii tutulup antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen nano parçacıklar ve nanotüplerden kararlı kolloidal süspansiyonlar hazırlanmış ve elektrokinetik biriktirme yardımıyla ITO kaplı camlar kaplanmıştır. Son aşama olarak ise kaplanan camlar SEM analizi yardımıyla incelenmiştir.

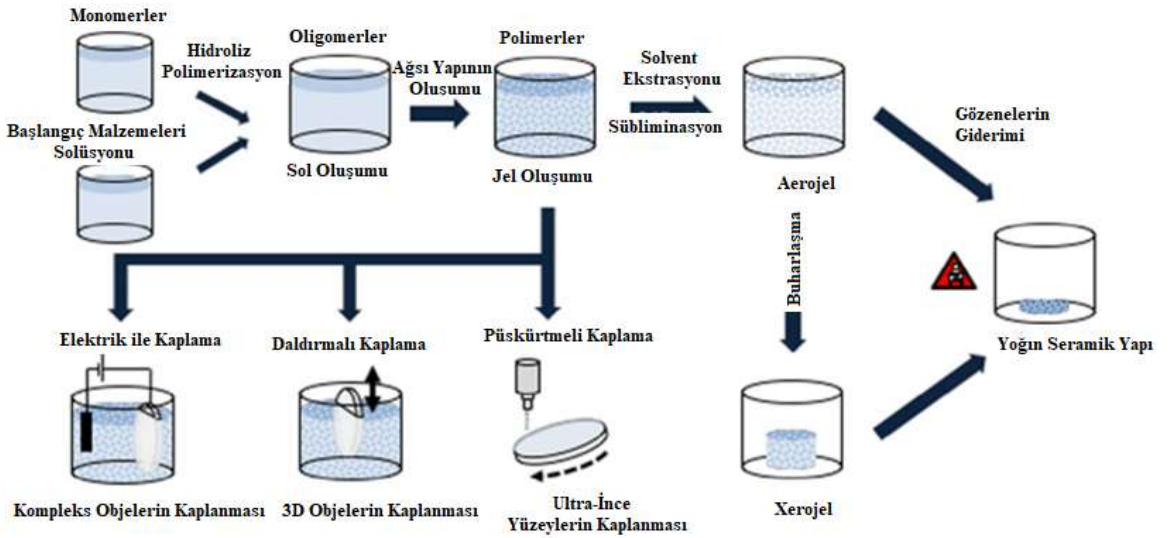
7.1 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi inorganik polimer ve/veya seramiklerin, sıvı başlangıç malzemelerinin öncelikle “sol” ardından da “jel” oluşturmaya olanak sağlayan solüsyonlardan elde edilmesi prensibine dayanmaktadır. En basit tanımlamayla sol-jel iki ayrı basamaktan oluşmaktadır; solüsyon (sol) ve jelleşme (jel). Genellikle “sol” metal alkoksitler başlangıç malzemelerinin hidroliz ve kondensasyonu sonucu oluşmaktadır, fakat “sol” daha ziyade daha geniş sistemleri de bünyesinde barındırabilen kolloidal süspansiyon olarak da tanımlanabilmektedir.

Sol-jel prosesinde birkaç farklı yöntemle “jel” oluşabilmektedir. Bazı durumlarda aynı başlangıç malzemeleri ile dahi başlansa, işlem koşullarında yapılabilecek ufak

değişikler sonucu farklı yapıda malzemeler elde edilebilmektedir. Genel anlamda “jel” fazı, sıvı fazdan meydana gelen akışkanlığı bulunmayan 3-D ağısı yapı olarak tanımlanabilmektedir [111-112].

Sol-jel teknolojisinde sol ve jel fazları jelin oluşumu anındaki kimyasal reaksiyonlar esnasında korunmaktadırlar. Bunun yanı sıra farklı şekillerde de değiştirilebilmektedirler. Örneğin, başlangıç malzemelerinin değişimi, jel oluşumu için izin verilen sürenin değişimi, reaksiyona ilave edilen katalizörler, çözünme derecesi, jelleşme şartları ve/veya jelin kendi fiziksel durumu gibi durumlar sol-jel teknolojisini etkilemektedir. Sol-jel sentez yöntemi jelleşen solüsyondan katı malzemelerin oluşumuna izin veren bir yöntemdir. Başlangıç solüsyonu birçok farklı morfolojide malzemenin oluşumuna için kullanılabilmektedir [112].



Şekil 7.1 Sol-jel işlem rotası. İşlem kolloidal süspansiyonun ağsı jel yapısına dönüşümü dolayısıyla “sol-jel” ismini almaktadır. Daha sonraki basamaklar ise arzu edilen kullanım alanının ihtiyacına göre seçilmektedir [112]

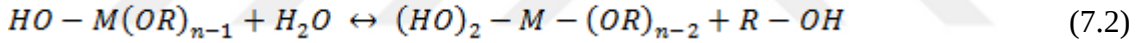
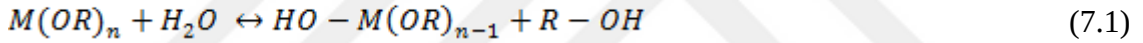
Sol-jel prosesi şematik olarak Şekil 7.1’de gösterildiği şekildedir. Elde edilen ürünün kullanım alanına göre işlem basamakları farklılık gösterebilmektedir [112].

Sol-jel işlemi aşağıdaki basamaklarla kısaca özetlenebilmektedir [111]:

* Hidroliz ve alkoksitlerin kısmi kondensasyonu sonucunda “sol”ün sentezlenmesi - Hidroliz

- * Metal-oxo-metal veya metal-hidroksil-metal bağlarının polikondensasyonu sonucu “jel”in sentezlenmesi – Peptidleşme (polimerizasyon)
- * Jel yapısı oluşurken kondensasyonun devamı sırasında büzülmenin meydana gelmesi ve bunun sonucunda da çözücünün ortamdan uzaklaşması – Jel yapısının eldesi
- * Elde edilen jelin yoğun “xerogel” halinde gözenekli yapıdan kurutulması veya “aerogel” halinde süperkritik kurutmaya tabii tutulması
- * 800°C’ye kadar yüksek sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon ile yüzeydeki M-OH gruplarının uzaklaştırılması – Isıl işlem (kalsinasyon/sinterleme)

Sol-jel yönteminde ilk olarak hidroliz reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar su ilavesi ile asidik, bazik veya nötr ortamlarda gerçekleşebilmektedir. Alkoksitlerin ($M(OR)_n$) hidrolizi metal alkoksitlerin solüsyona ilave edilmesi ve ardından karıştırma işlemi ile gerçekleşmektedir. Kararlı kolloidal bir yapı elde edilebilmesi açısından sıvı miktarı mutlak suretle alkoksit miktarından fazla olmalıdır. Hidroliz sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir [116];



M; Metal (Al, Zr, Si, Ti,..)

R; Alkil Grubu (CH_3 , C_2H_5 ...)

Hidroliz reaksiyonlarına etki eden faktörler; su miktarı, çözücünün derişimi, katalizör tipi, pH değeri ve sıcaklıktır. Hidroliz sonucunda monomerlerden polimerize yapılar oluşur. Bu şekilde polimerlerin oluşumuna “polimerizasyon” denilmektedir. Monomerlerin polimerizasyonu sonucu oluşan tanecikler zamanla büyürler ve sıvı içerisinde bir zincir gibi bağlanarak ağ yapısını oluşturup bütün sıvıyı kaplarlar. Bu aşama solden jele geçiş aşamasıdır. Polimerizasyon sonucunda jel yapı elde edilmektedir. Bütün bu adımları etkileyen faktörler ise; konsantrasyon, reaksiyon süresi, katalizör miktarı, sıcaklık ve pH’tır.

Polimerizasyon sonucu elde edilen jeller viskoelastik gözenekli yapıdadırlar. Bu jeller birbirleriyle mikron seviyesinde bağ kurmaktadır, bu bağlar ise zayıf veya kuvvetli olabilmektedir [115-116].

Sol-Jel Yönteminin Avantajları [93,113,114];

* Farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak farklı türde ve yeni seramik ve camlar elde edilebilmektedir.

* Nano boyutta tozlar kolaylıkla elde edilebilmektedir.

* Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmamaktadır.

* Basit ekipmanlar yeterlidir.

* Hazırlandığı ortamdan etkilenmez ve hava kirliliğine olanak vermez.

* Elde edilen ürünler yüksek saflıktadır. Ortamdan gelen safsızlıklar oldukça düşük miktardadır ve reaksiyon kabıyla etkileşimi oldukça düşüktür.

* Kaplama yapıldığı takdirde kaplanan ürünlerdeki kaplama kalitesi ve homojenitesi her yerde aynıdır.

* Üretim süreci oldukça kolaydır.

* Hemen hemen her geometrideki parçaya kolaylıkla uygulanabilmektedir.

* %90'a kadar gözenekli yapı elde edilebilmektedir.

* Fazla enerji gerektirmemektedir.

* Son işlem olan ısıtma işlemi için gerekli sıcaklıklar genellikle 1000°C'nin çok altında olduğundan enerjiden önemli ölçüde tasarruf edilebilmektedir.

Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları;

* Kullanılan başlangıç malzemelerine göre insan sağlığına zararlı olabilmektedir.

* Birkaç tabakalı filmlerin eldesi uzun zaman almaktadır.

* Üretimde kullanılan başlangıç malzemelerinin maliyeti yüksektir. Dolayısıyla da elde edilen tozların maliyeti yüksektir. Bu nedenle de uygulama alanları oldukça sınırlı ve özelleşmiştir.

* Oluşturulan çözeltinin ömrü oldukça kısadır.

* Jel yapının içinde kalan gözenekler, hidroksil iyonları ve karbon atomları özel yapılı seramik malzemelerin eldesinde hataya sebebiyet vermektedir.

Sol-jel yöntemi elde edilen son ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tüm işlem süresi boyunca kontrolüne izin vermesi açısından oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra büyük miktarlarda ve yüksek saflıkta ürünler elde edilmesine olanak sağlayan oldukça basit bir yöntemdir.

Bor katkılı TiO_2 nano parçacıklar sol-jel yöntemi yardımıyla sentezlenmiştir. Bor ilavesinin TiO_2 üzerinde yaptığı etkinin daha net anlaşılabilmesi adına aynı koşullar altında saf TiO_2 (bor ilavesiz) nano parçacıkları da sentezlenmiştir. B katkısı, bor en son ürün halinde yapıda %2, %5 ve %10 olacak şekilde seçilerek yapılmıştır.

7.2 Sol-Jel Yöntemi ile Saf TiO_2 Nano Parçacıkların Sentezlenmesi

Sol-jel yöntemi ile saf TiO_2 sentezi için gerekli başlangıç malzemeleri [117];

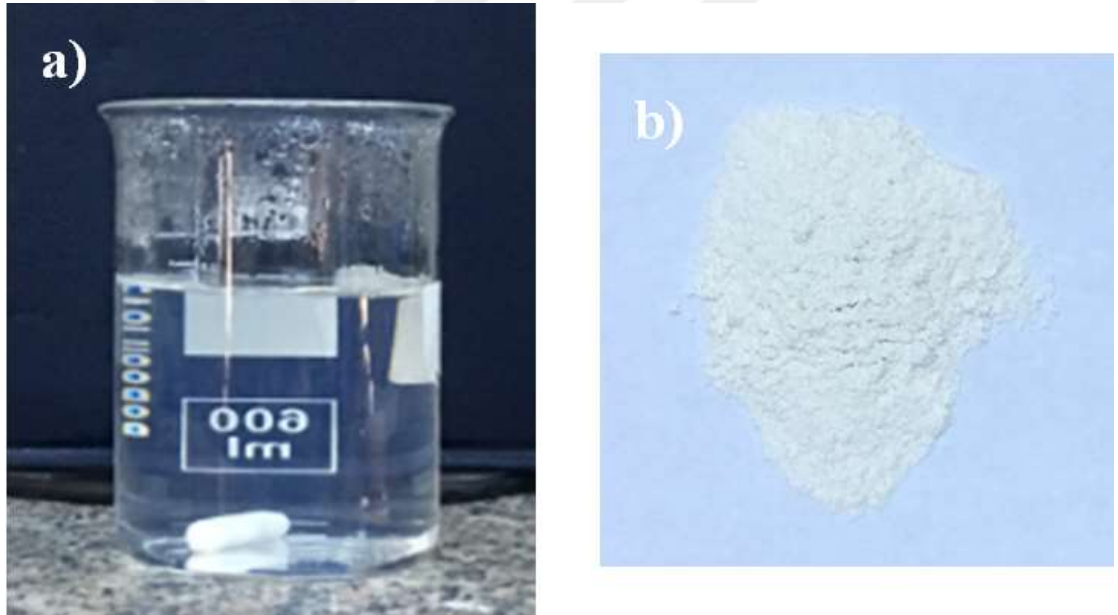
- Titanyum izopropoksit (TTIP)
- 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)
- Nitrik asit (HNO_3)

İlk olarak TTIP ile 2-propanol ile 1:2 oranını sağlayacak şekilde karıştırılmış. Elde edilen karışım ayrı bir tarafta hazırlanan saf su – nitrik asit karışımına manyetik karıştırma esnasında damla damla olacak şekilde ilave edilmiştir. Nitrik asidin saf suya ilavesinin sebebi titanyum başlangıç malzemesinin ilavesinden evvel solüsyonun pH'ını 1,5'e sabitlemektir. Bu şekilde hazırlanan solüsyon 24 saat süreyle manyetik olarak karıştırılmıştır. Böylelikle TiO_2 oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesine olanak sağlanmıştır. 24 saatin sonucunda şeffaf TiO_2 solüsyonu elde edilmiştir (Şekil 7.3 (a)). Sentez işlemi sonucunda elde edilen solüsyonun pH'ı 3 olarak ölçülmüştür. Solüsyon saf su yardımıyla yıkama – santrifüj işlemine tabii tutularak yapı içerisindeki istenmeyen safsızlıklar giderilmiştir. Bu işlemlerin ardından elde edilen yapı 80°C 'de 72 saat süreyle kurutma işlemine tabii tutulmuş ve ardından da kurutulan nano parçacıklar 500°C 'de 1 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Kalsinasyon işleminden çıkan tozların görüntüsü Şekil 7.3 (b)'de verildiği şekildedir. Şekil 7.2'de ise saf TiO_2 nano parçacıklarının sentezine ait akım şeması verilmektedir.



Şekil 7.2 Saf TiO₂ nano parçacıklarının sentezlenmesine ait akım şeması

Şekil 7.3'te saf TiO₂ nano parçacıkların 24 saat süreyle manyetik karıştırma sonrası görüntüsü (a) ve 500°C'de 1 saat süreyle kalsinasyon işleminden sonraki hali (b) verilmektedir.



Şekil 7.3 Saf TiO₂ nano parçacıklarının (a) 24 saatlik manyetik karıştırma sonrası ve (b) 500°C'de 1 saat süreyle tabii tutulduğu kalsinasyon işlemi sonrası görüntüsü

7.3 Sol-Jel Yöntemi ile Farklı Oranlarda B İçeren B-TiO₂ Nano Parçacıkların Sentezlenmesi

Bor içeren TiO₂ nano parçacıklarının sol-jel yöntemi ile sentezi için gerekli başlangıç malzemeleri [118];

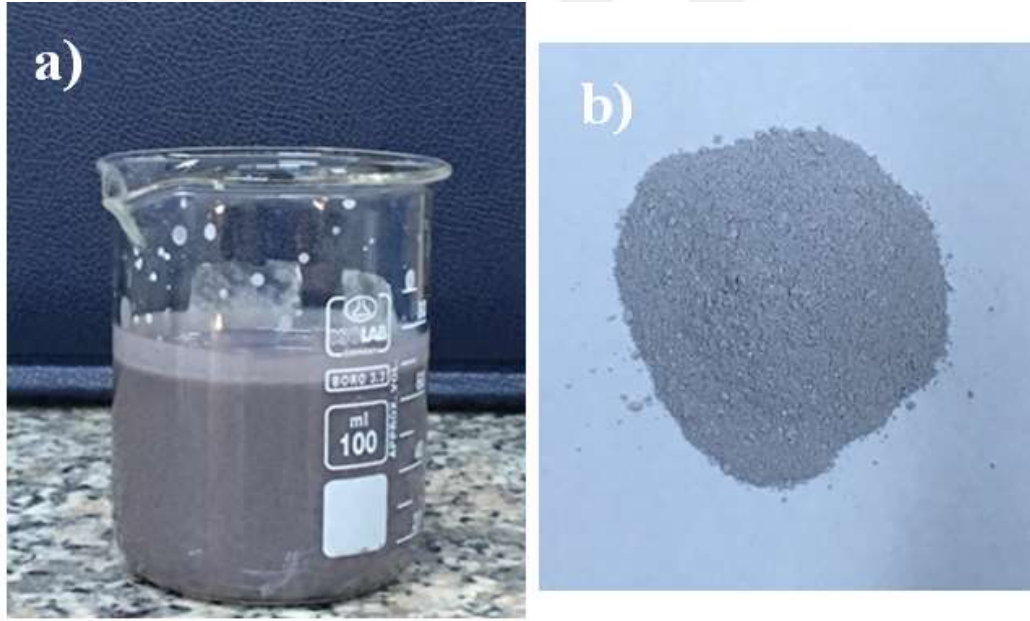
- Titanyum izopropoksit (TTIP)
- Borik asit (H_3BO_3)
- Amorf bor (elementel bor) (B)
- 2-propanol (C_3H_8O)

TTIP, 2-propanol içerisine ilave edilerek manyetik olarak karıştırılır. Aynı anda ayrı bir kaptaki 2-propanol içerisine eşit miktarlarda borik asit ve elementel amorf bor ilave edilerek manyetik olarak karıştırılır. Bor ilavesi için kullanılacak olan başlangıç malzemelerinin seçiminde borik asidin yanı sıra yapıya elementel (amorf) borun ilavesinin sebebi, yapıda borun oluşumunu başlatacak çekirdeklenmeleri kolaylaştırmaktır. Amorf bor (elementel bor) herhangi bir bileşik halinde olmadığından tek başına oldukça aktif davranmakta ve yapıya katılma eğilimi göstermektedir. Deneyde ülkemiz kaynakları ile desteklenmiş bir araştırma projesi ürünü olan amorf bor kullanılmaktadır. Ticari olarak elde edilen bor Pavezyum Kimya San. Dış. Ticaret Ltd. Şti. tarafından üretilmektedir. Pavezyum Kimya San. Dış. Ticaret Ltd. Şti. nano boyutta elementel bor üreten, ülkemizde ilk, dünyada ise ikinci firmadır. Bu şekilde hazırlanan iki solüsyon birbiri içerisine ilave edilir ve 10 dakika süreyle manyetik olarak karıştırılır. 10 dakika sonunda ise elde edilen solüsyona saf su ilave edilerek solüsyon 90 dakika süreyle ultrasonik karışıma bırakılır. 90 dakika sonrasında ultrasonik karıştırıcıdan alınan solüsyon saf su-etanol (1:1 oranında olacak şekilde) karışımıyla yıkama-santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Yıkama işlemi sonucu bünyesindeki safsızlıklardan arınan nano parçacıklar $80^{\circ}C$ 'de 12 saat kurumaya bırakılmışlardır. Kurutma işleminden sonra B-TiO₂ nano parçacıkları $450^{\circ}C$ 'de 5 saat süreyle kalsine işlemine tabii tutulmuştur. Şekil 7.4'te B-TiO₂ nano parçacıkların sentezinin akım şeması verilmektedir.

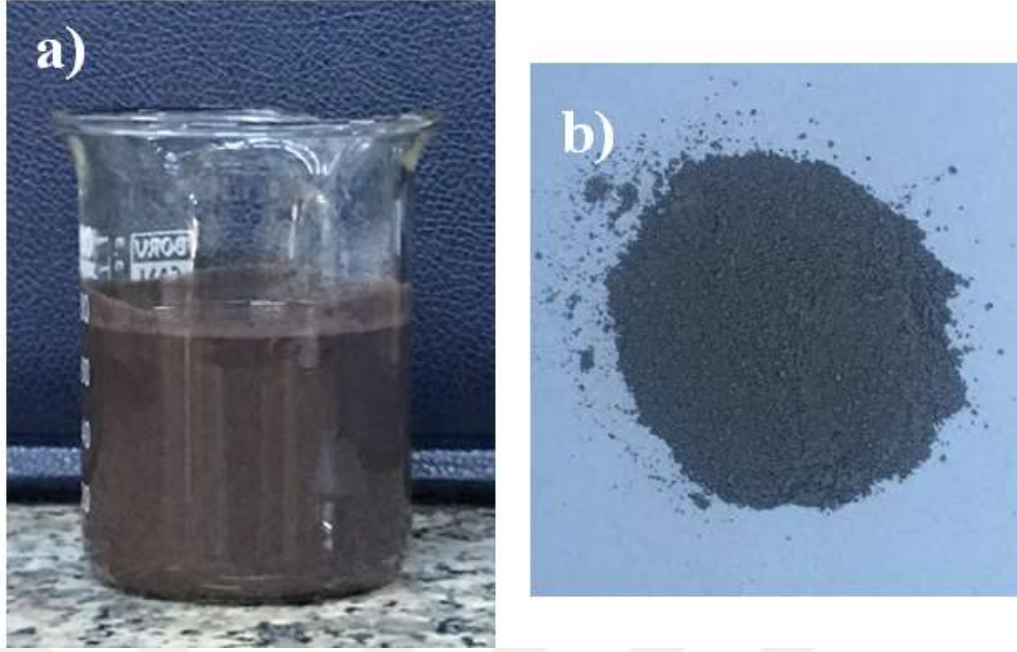


Şekil 7.4 B-TiO₂ nano parçacıkların sentezlenmesine ait akım şeması

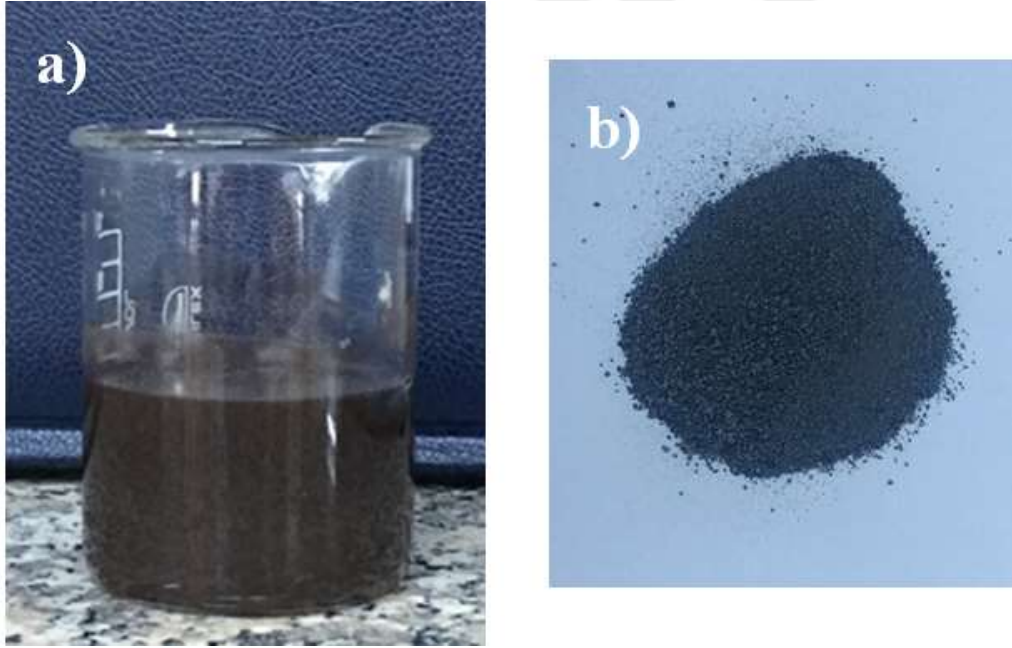
Deneyisel çalışmalar esnasında B katkısının yapıdaki etkisini anlayabilmek adına farklı oranlarda bor yapıya eklenmiştir. Nihai durumda yapıda ağırlıkça %2, %5 ve %10 B olacak şekilde bor ilaveleri gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki bor oranı oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde Zaleska ve arkadaşların bu konuda yaptığı çalışmalar [4,119] bor oranının seçiminde yol gösterici olmaktadır. Bor oranının ağırlıkça %10 civarında tutulması oldukça önemlidir. Yapıya daha fazla miktarda bor ilave edildiği takdirde yapıda arzu edilmeyen bir şekilde diboron trioksit (B_2O_3) oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir [4,119]. Bu durumun oluşumuna mahal vermemek adına yapılan bor ilavesi en nihayetinde yapıda ağırlıkça %10 B olacak şekilde sınırlandırılmıştır. Sırasıyla Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7’de sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 oranlarında B içeren B-TiO₂ süspansiyonunun ultrasonik işleminden sonraki görüntüsü (a) ve 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü (b) bulunmaktadır.



Şekil 7.5 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ süspansiyonunun (a) ultrasonik işleminden sonraki görüntüsü ve (b) 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü



Şekil 7.6 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ süspansiyonunun (a) ultrasonik işleminden sonraki görüntüsü ve (b) 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü



Şekil 7.7 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ süspansiyonunun (a) ultrasonik işleminden sonraki görüntüsü ve (b) 450°C’de 5 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulduktan sonraki görüntüsü

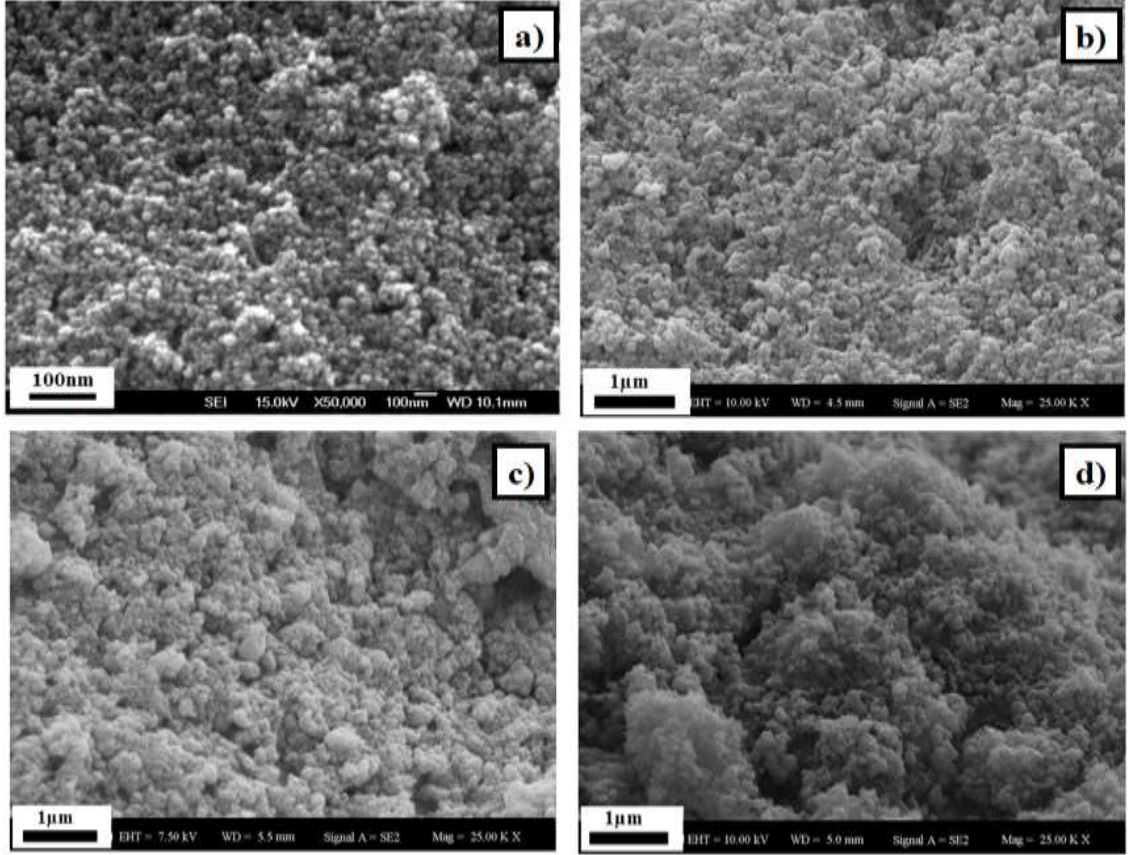
7.4 Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmiş Saf TiO₂ ve Sırasıyla Ağırlıkça %2, %5 ve %10 B İçeren B-TiO₂ Nano Parçacıklarının Karakterizasyonu

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO₂ nano parçacıkları ve farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarının karakterizasyon analizleri birçok farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. TiO₂ ve B-TiO₂ nano parçacıkların boyutlarını ve yapıdaki dağılımlarını incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Boyut ve morfolojileri daha net görebilmek adına ise TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki fazların saptanmasında ise XRD (Cu K α radiation) analizinden faydalanılmıştır. Borun yapıya katkısının TiO₂'nin sahip olduğu özelliklere etkisini daha iyi anlayabilmek adına UV-VIS analizleri gerçekleştirilmiş ve yasak bant değerleri belirlenmiştir.

7.4.1 SEM – EDS Analizleri

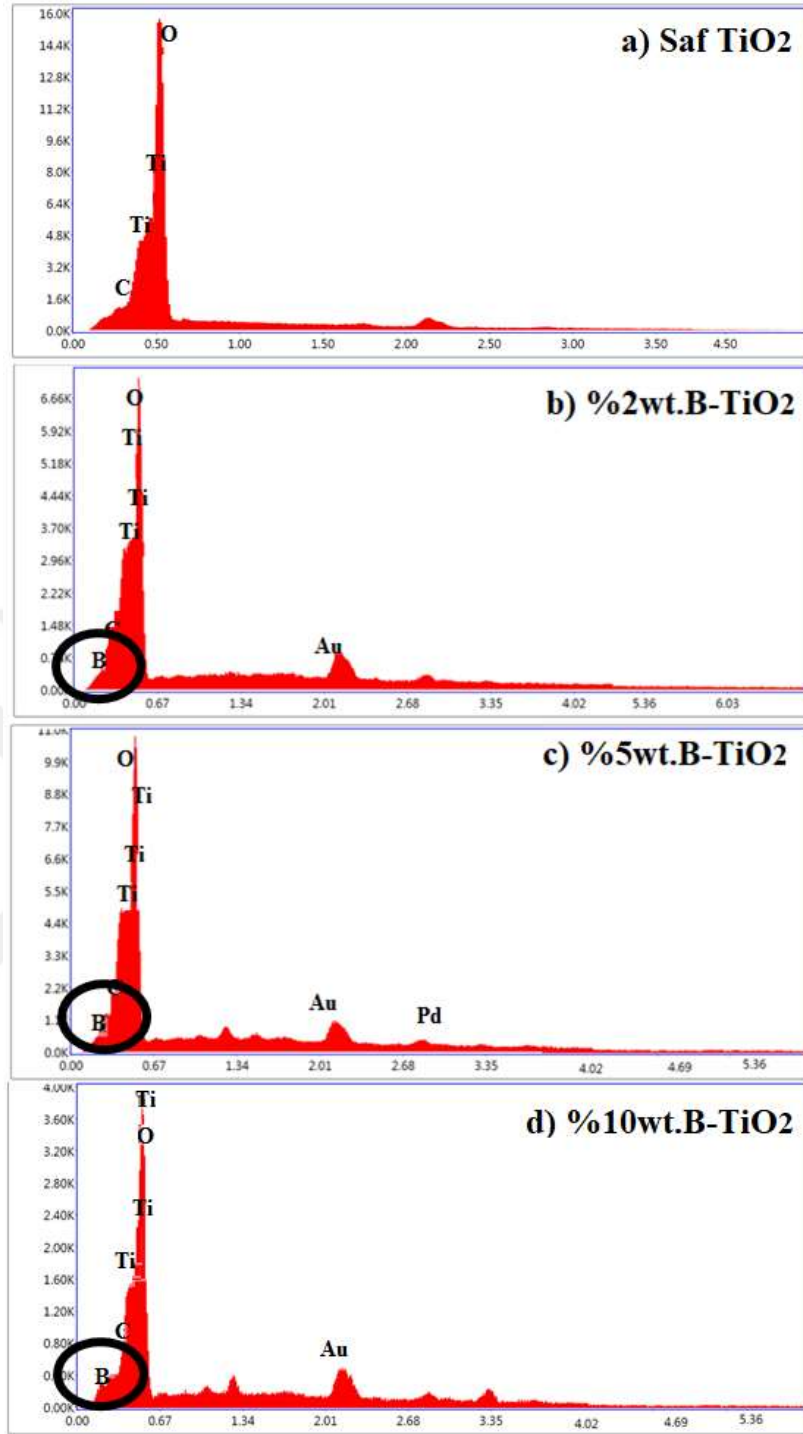
SEM ve EDS analizlerinde JEOL JSM 7000F alan emisyon tarama elektron mikroskopundan (field emission scanning electron microscope) yararlanılmıştır. SEM analizi özellikle elde edilen nano parçacıkların boyut ve morfolojilerinin anlaşılabilmesinde oldukça yardımcıdır. Şekil 7.8'de sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO₂ (a), %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nano parçacıklarına ait SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinin eldesinde ikincil elektronlardan yararlanılmıştır. Bor ve titanyum arasındaki atom numarası farkı geri saçılan elektronlarla görüntü almaya elverişli değildir. Şekil 7.8 (a)'da saf TiO₂ nano parçacıklarına ait SEM görüntüsü verilmektedir. Elde edilen TiO₂ nano parçacıklarının boyutu 20nm civarındadır ve boyut dağılımı genele bakıldığında oldukça homojen olarak kendisini göstermektedir. TiO₂ nano parçacıklarının şekilleri küresel olarak görülmektedir. Şekil 7.8 (b)'de %2 oranında B içeren, (c) %5 oranında B içeren ve (d) %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarının SEM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 7.8 (a)'daki saf TiO₂'ye ait görüntüden çok da farklı değildir. Bunun sebebi yapıdaki bor elementinin SEM analizlerinde görülememesidir. Bor elementi oldukça küçük olduğundan (yarıçapı: 0.023nm) TiO₂ parçacıklarının yüzeylerine tutunmak ve/veya yüzeylerine birikmekten ziyade kafes yapısına girme eğilimi göstermektedir [118]. Bunun sonucunda da B elementi SEM fotoğraflarında TiO₂'den ayrı bir şekilde görülememektedir. Fakat EDS analizleri (Şekil 7.9) yapıda borun varlığına işaret etmektedir. Tane boyutu ve dağılımına bakıldığında ise saf TiO₂ gibi B-TiO₂ nano

parçacıklarının da boyut dağılımı homojen olup boyutlarının 20nm civarında olduğu açıkça görülebilmektedir. Nano parçacıklar küresel yapıdadır.



Şekil 7.8 Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 (a), %2 oranında B içeren B-TiO_2 (b), %5 oranında B içeren B-TiO_2 (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO_2 (d) nano parçacıklarına ait SEM görüntüleri.

Şekil 7.9’da sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 (a), %2 oranında B içeren B-TiO_2 (b), %5 oranında B içeren B-TiO_2 (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO_2 (d) nano parçacıklarına ait EDS analiz grafikleri görülmektedir. EDS analizi SEM analiz cihazı üzerinde bulunan Oxford\Inca cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.9 Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO₂ (a), %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nano parçacıklarına ait EDS analiz grafikleri

Borun yapısı oldukça küçük olduğundan SEM analizinde görülememektedir fakat aynı numuneler ve aynı cihaz yardımıyla yapılan EDS analizleri B katkılı TiO₂ numunelerinde borun varlığına işaret etmektedir. Şekil 7.9 (a) saf TiO₂ nano

parçacıklarına ait EDS analiz grafiğidir. Grafik incelendiğinde Ti ve O harici başka herhangi yabancı bir elemente rastlanılmamıştır. Grafikte görülen C piki ise, numunenin tutturulduğu karbon banta ait olmaktadır. Diğer grafiklerde ise (Şekil 7.9 b, c, ve d) olmaları beklenenler harici başka yabancı bir pik bulunmamaktadır. Her üç grafikte de B, Ti ve O pikleri açıkça görülmektedir. C piki aynı saf TiO₂ nano parçacıklarında olduğu gibi karbon banttan gelmektedir. Au ve Pd ise numune yüzeyine yapılan kaplamadan kaynaklanmaktadır, herhangi bir şekilde kirlilik ya da yabancı madde değildir. Bütün bunlara rağmen yine de faz analizi konusunda daha net ve doğru bilgiler alabilmek adına daha ayrıntılı inceleme XRD analiz grafikleri üzerinden gerçekleştirilecektir.

Çizelge 7.1’de SEM analiz görüntüleri üzerinden alınan EDS yardımıyla saf TiO₂ ve farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarının bünyelerinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları görülmektedir.

Çizelge 7.1 Saf TiO₂ ve farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarının bünyelerinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

Ağırlıkça (%) Element	Saf TiO ₂ nano tozu	%2 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıkları	%5 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıkları	%10 oranında B içeren B-TiO ₂ nano parçacıkları
Ti	37.4	42.8	36.0	35.8
O	59.3	52.0	53.0	54.8
B	--	2.8	3.1	8.6

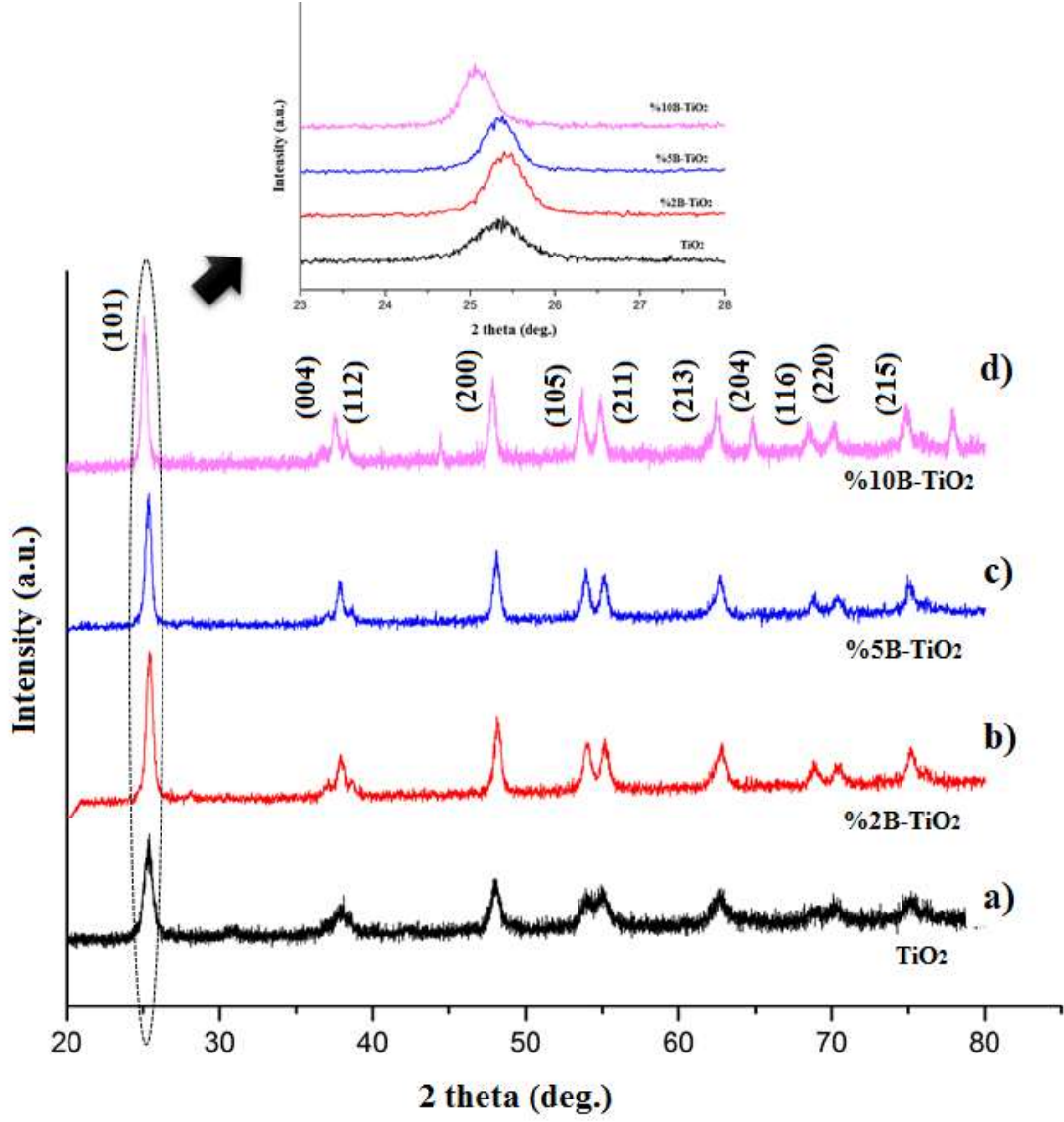
7.4.2 XRD Analizleri

Şekil 7.10’da sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait XRD analiz grafikleri verilmiştir. Şekil 7.10 (a)’da saf TiO₂ nano parçacıklarına ait XRD eğrisi görülmektedir. Anataz fazındaki nano parçacıklar standart ile kıyaslandığında (JCPDS kart no: 21-1272) yapıda herhangi yabancı elemente ait bir pik görülmemektedir. 20~25.3 civarında görülen pik anataz TiO₂’in ana piki, (101) düzlemine karşılık gelmektedir. Bu piki takip

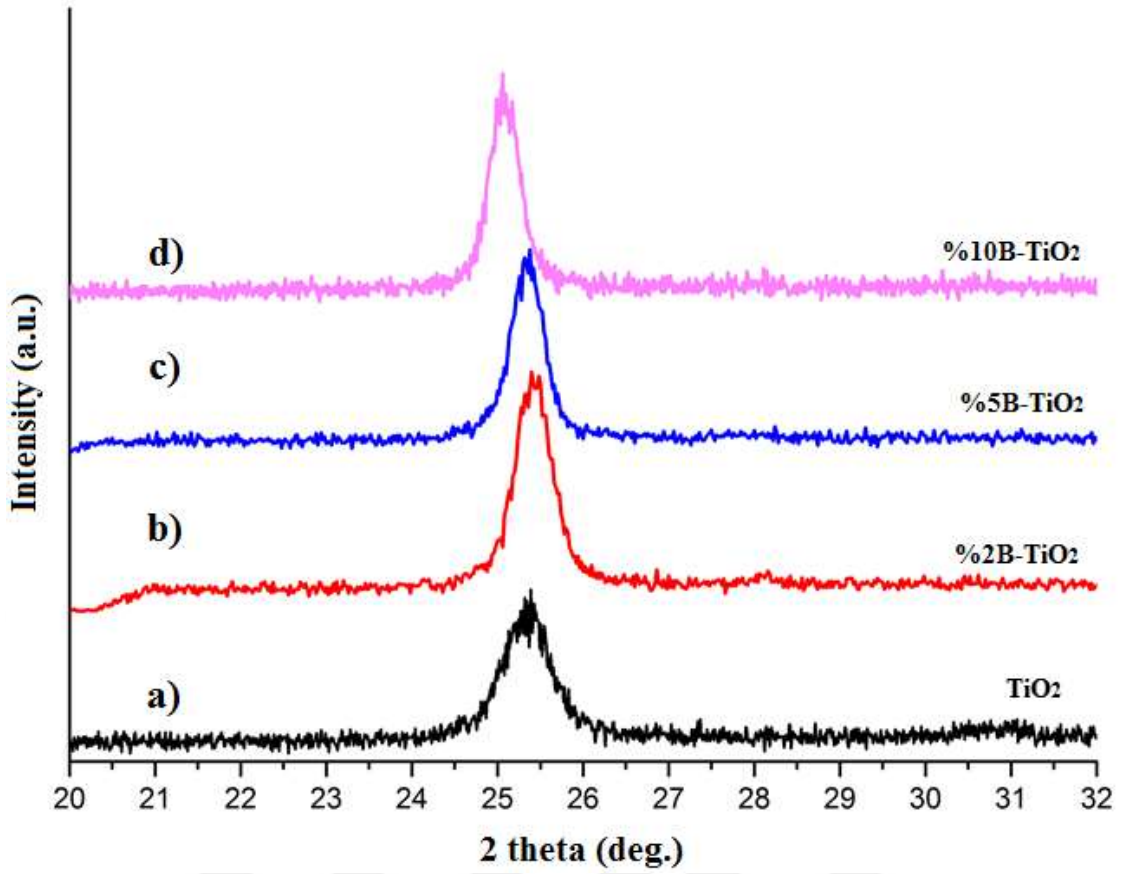
eden diğer pikler de standart ile birebir uyum göstermektedir. Şekil 7.10 (b) %2 oranında B içeren B-TiO₂, (c) %5 oranında B içeren B-TiO₂ ve (d) %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarına ait XRD eğrilerini göstermektedir. Her üç eğride de anataz TiO₂' ait pikler, (101), (200), (105), (211), (116) ve (220) pikleri açıkça görülmektedir. Her üç eğri incelendiğinde ise TiO₂'in yanı sıra borun yapıdaki varlığı da kanıtlanabilmektedir. Yapılan çalışmalar ışığında [97,118,119] bor elementinin yapıya girmesiyle TiO₂'ye ait (101) pikinin daha düşük 2θ değerlerine öteleneceği açıkça görülmektedir. Şekil 7.10 (b), (c) ve (d)'ye bakıldığında ise (101) pikinde hafif bir şekilde dahi olsa meydana gelen kayma açıkça görülmektedir. Bu kayma Şekil 7.11'de çok daha net bir şekilde görülebilmektedir. En çok kaymanın ise %10 B içeren B-TiO₂ yapısında gözlemlendiği görülmektedir ki bu da literatür ile [118] uyum sağlamaktadır. Yapıdaki borun miktarının artmasıyla birlikte (101) pikinde meydana gelen kayma da artmaktadır. Bunun sebebi ise borun oldukça küçük bir element olmasından ileri gelmektedir. Bor yapıya ilave edildiğinde yapıya 'yer alan' atomundan ziyade 'arayer' atomu şeklinde katılmaktadır. Borun yarıçapı (0.023nm) Ti ile kıyaslandığında (0.068nm) [97,118] oldukça küçük olduğundan dolayı bor yapıdaki herhangi bir atomun yerini almaktansa ara yere girme eğiliminde olmaktadır. Bunun sonucunda da TiO₂ kristal düzlemi genişlemekte ve düzlemde kayma gözlemlenmektedir.

Borun yapıya girmesinin bir diğer kanıtı ise TiO₂'in kristallliğini arttırmasıdır [97, 118,119]. (101) pikinden de bu artış oldukça net bir şekilde belli olmaktadır. Yapı içerisinde borun miktarı arttıkça pik şiddeti de artmaktadır ki bu da kristallığın artması demektir. Yapısında borun varlığını en net belli eden nano parçacık yapısı ise %10 oranında B içeren B-TiO₂'dir. (101) pikindeki en belirgin artış %10 B içeren yapıda görülmektedir. Bunun yanı sıra %10 B içeren B-TiO₂ nano parçacıklara ait XRD grafiği incelendiğinde 20~45° civarında küçük de olsa bir pik göze çarpmaktadır ki bu pik elementel borun varlığına işaret etmektedir [124]. Yine aynı şekilde %5 ve %10B içeren yapıda 20~75-80° civarında pik görülmektedir ki bu da yapıda elementel borun varlığına işaret etmektedir [125]. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan amorf bor yapıda dağılıp yapının içine difüz olmaktadır fakat %10 oranına geldiğinde artık yapıya daha fazla difüze olamadığından kristalize hale gelip yapıda serbest halde bulunmaktadır ve bu da XRD grafiğinde kendisini belli etmektedir. Şekil 7.10 (b), (c) ve (d) teker teker incelendiğinde yapıda yalnızca anataz TiO₂ ve B elementine ait pikler

görülmektedir. Bunların haricinde herhangi başka yabancı bir elemente ait pik gözlenmemektedir. Dolayısıyla da yapıda herhangi bir kirlilik bulunmamaktadır.



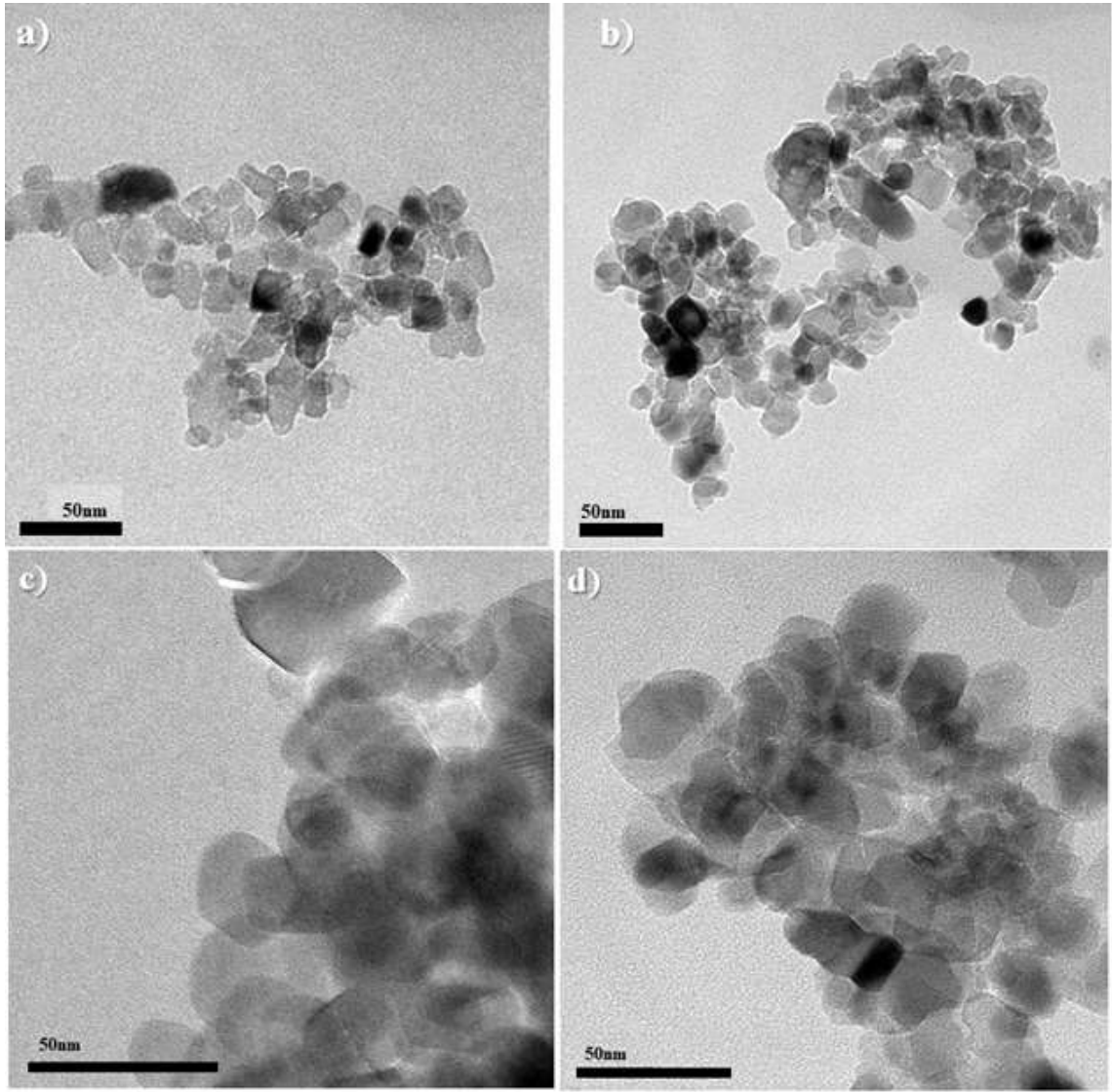
Şekil 7.10 Sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait XRD analiz eğrileri.



Şekil 7.11 (101) düzlem kaymasının XRD analiz eğrisinde gösterimi

7.4.3 TEM Analizleri

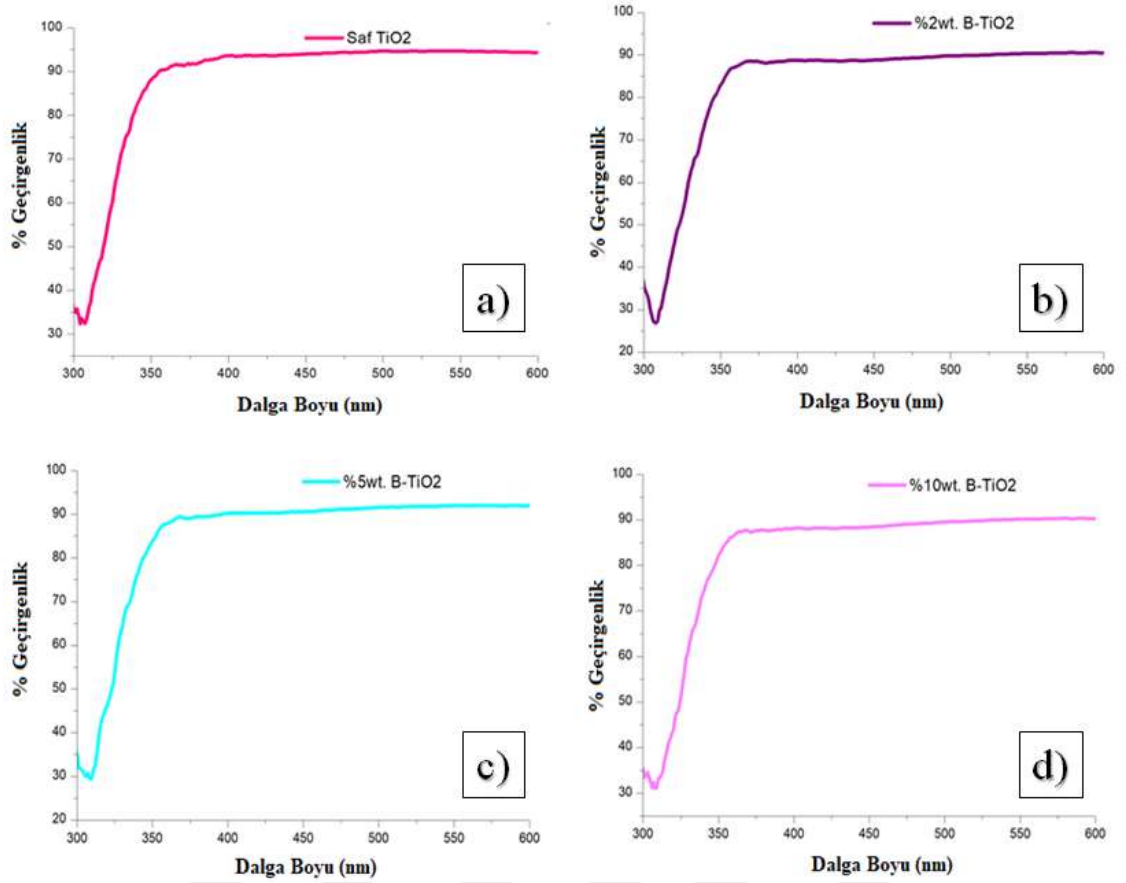
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait TEM görüntüleri Şekil 7.12’de verildiği şekildedir. Özellikle boyut dağılımının ve morfolojinin belirlenmesinde TEM analizi oldukça yararlı olmaktadır. Şekil 7.12’de saf TiO_2 (a), %2 oranında B içeren B- TiO_2 (b), %5 oranında B içeren B- TiO_2 (c) ve %10 oranında B içeren B- TiO_2 (d) nano parçacıklarına ait TEM görüntüleri verilmektedir. Saf TiO_2 nano parçacıklarına ait TEM görüntüsü incelendiğinde parçacıkların küresel ve dikdörtgen şeklinde dağılım gösterdiği görülmektedir (Şekil 7.12 (a)). Parçacıkların boyutları ise 20-25 nm civarındadır. B içeren TiO_2 yapılarına bakıldığında ise yapıda yalnızca 20-25 nm boyutlarındaki TiO_2 görülmektedir. Bor TEM analizlerinde görülememektedir. Bunun sebebi borun boyutlarının oldukça küçük olması ve TiO_2 yapısı içerisine girmiş olması olarak verilebilmektedir [118].



Şekil 7.12 Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 (a), %2 oranında B içeren B-TiO_2 (b), %5 oranında B içeren B-TiO_2 (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO_2 (d) nano parçacıklarına ait TEM görüntüleri

7.4.4 UV-VIS Analizleri

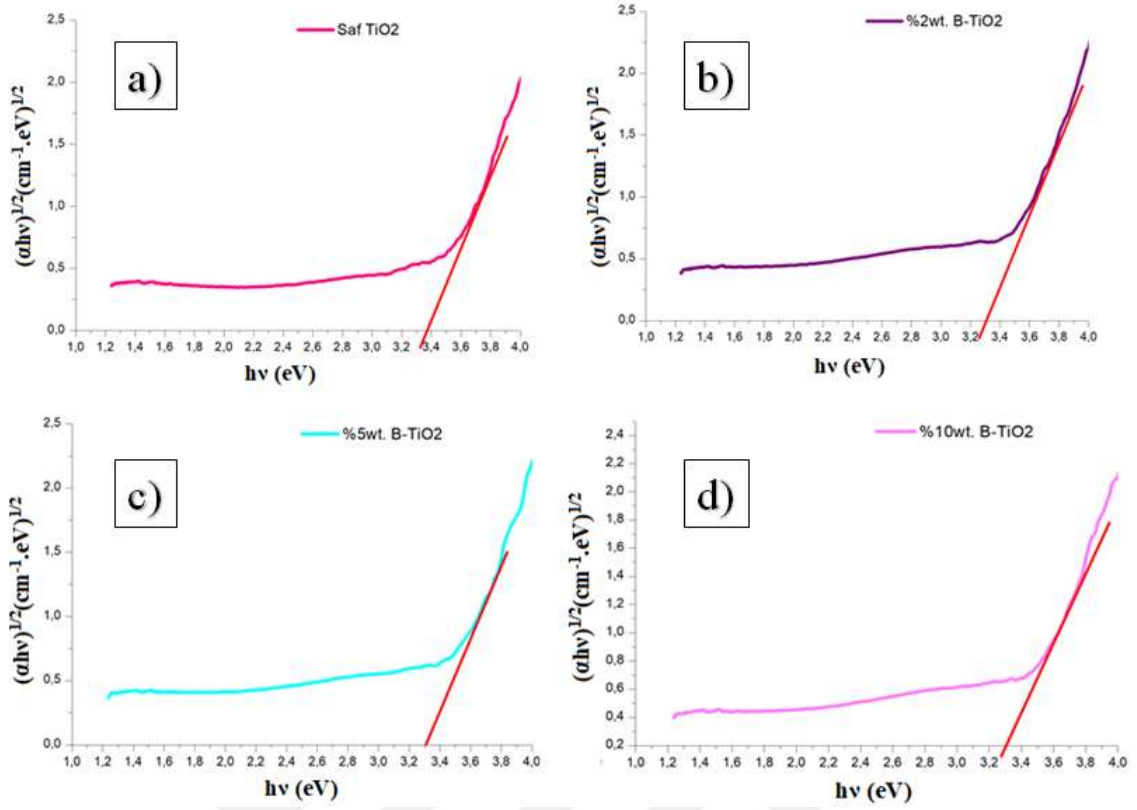
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait UV-VIS analiz grafikleri Şekil 7.13'te gösterildiği gibidir. Şekil 7.13 (a)'da saf TiO_2 nano parçacıklara ait %Geçirgenlik-Dalga Boyu (nm) grafiği verilmektedir; Şekil 7.13 (b)'de ağırlıkça %2 oranında B içeren, Şekil 7.13 (c)'de ağırlıkça %5 oranında B içeren ve Şekil 7.13 (d)'de ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO_2 nano parçacıklara ait %Geçirgenlik-Dalga Boyu (nm) grafiği verilmektedir.



Şekil 7.13 Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO_2 (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO_2 (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO_2 (d) nano parçacıklara ait UV-VIS analiz grafikleri

Geçirgenliğin dalga boyunun artmasıyla (görünür bölgeye kaymasıyla birlikte) arttığı %Geçirgenlik-Dalga Boyu (nm) grafikleri ile görülmektedir. Bor ilavesiyle birlikte geçirgenlik daha büyük dalga boylarına kaymıştır bu da demektir ki bor katkılı nano parçacıklar bünyelerinde ihtiva ettikleri bor oranının artmasıyla birlikte görünür bölgede ışık geçirgenliğine sahip olmaktadır. Genel bir artışın söz konusu olmasının yanı sıra yapıdaki bor oranının artmasıyla birlikte (%10 ağırlıkça bor içermesiyle birlikte (Şekil 7.13 (d))) geçirgenlikte küçük bir düşüş gözlenmektedir. Özellikle ağırlıkça %10 oranında B içeren yapı XRD grafiğinden de kanıtlandığı üzere (Şekil 7.10) bünyesinde serbest halde elementel bor bulundurmaktadır ki bu da yapının ışık geçirgenliğini negatif anlamda etkilemektedir. Yapı opaklaşma eğilimi göstermektedir.

Şekil 7.14'te ise saf TiO_2 (a), sırasıyla ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO_2 (b), %5 oranında B içeren B-TiO_2 (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO_2 nano parçacıklarının yasak bant aralık değerlerini (E_g değerleri) gösteren grafikler yer almaktadır.



Şekil 7.14 Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO_2 (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO_2 (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO_2 (d) nano parçacıklara ait yasak bant aralık değerleri analiz grafikleri

Şekil 7.14'teki grafiklerden elde edilen E_g değerleri Çizelge 7.2'de verildiği şekildedir. Saf TiO_2 nano parçacıklarına ait E_g değeri yaklaşık olarak 3.4 eV olarak hesaplanırken; ağırlıkça %2, %5 ve %10 oranında B içeren nano parçacıkların E_g değerleri 3.3 eV olarak hesaplanmıştır. Bu da yapıya borun girmesiyle birlikte E_g değerlerinde düşme yani nano parçacıkların yasak bant aralık değerlerinde daralma meydana gelmiş demektir. Bunun sonucunda da bor katkılı TiO_2 nano parçacıklar görünür ışık altında da aktive olabilmektedirler.

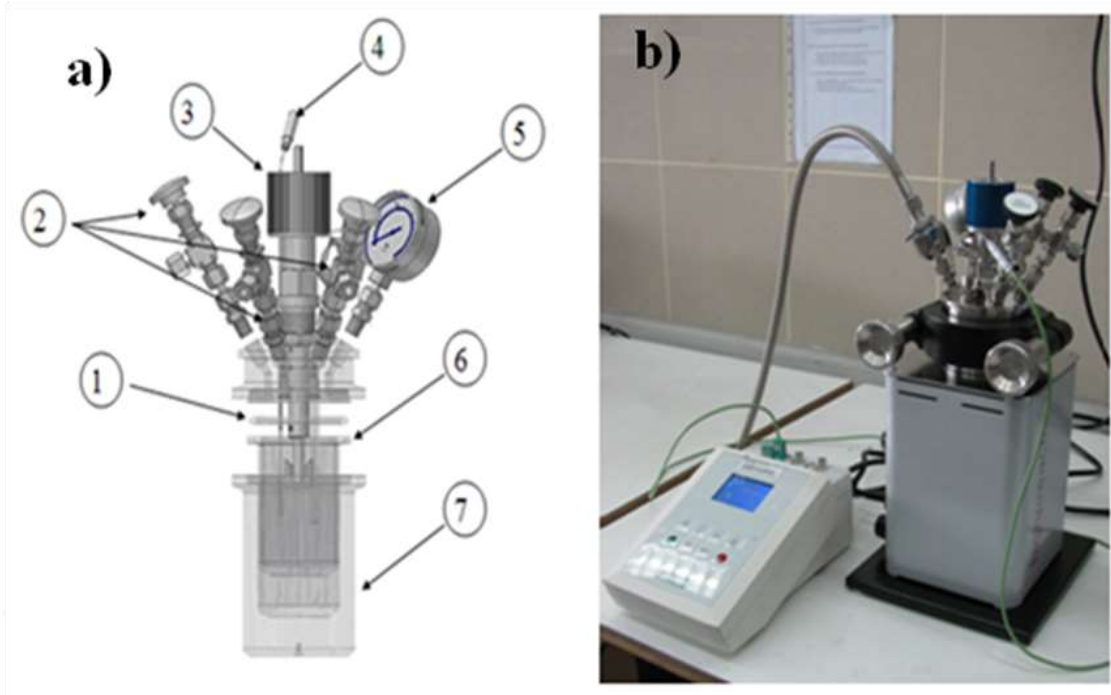
Çizelge 7. 2 Sol- jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklara ait E_g değerleri

Nano Parçacık	E_g Değerleri (eV)
Saf TiO_2	<3.4
%2wt. B- Saf TiO_2	3.3
%5wt. B- Saf TiO_2	3.3
%10wt. B- Saf TiO_2	3.3

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıkların çeşitli yöntemlerle karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Doktora tezinin ikinci aşaması olan saf TiO_2 ve sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 B içeren B- TiO_2 nanotüplerin sentezlenmesi işleminde bu nano parçacıklar başlangıç malzemesi olarak kullanılmış ve hidrotermal sentezleme yöntemi yardımıyla nanotüplerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nanotüplerin de karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak ise saf TiO_2 ve sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10B içeren B- TiO_2 nano parçacıkları ve nanotüplerin antimikrobiyal analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.5 Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Cihazlar

Berghof firmasında üretilmiş BR-300 cinsi yüksek basınçlı otoklav ile hidrotermal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.15).



Şekil 7.15 Nano tozların sentezlenmesinde kullanılan yüksek basınçlı otoklavın **a)** şematik ve **b)** gerçek gösterimleri. Şematik gösterimde numaralar sırası ile (1)PTFE bilezik, (2)örnek alımı ve gaz besleme vanaları, (3)karıştırıcı, (4)termokupol, (5)basınç göstergesi, (6)PTFE reaksiyon haznesi ve (7)koruyucu paslanmaz çelik kabı işaret etmektedir.

Nanotüplerin sentezinde kullanılan hidrotermal sentezleme cihazının eminiyet açısından %80'i doldurularak işlem gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal işleme uygun solüsyonlar hazırlanarak otoklava konulmuş ve tüp dönüşümlerinin sağlanabilmesi adına 135°C'de 24 saat süreyle işleme tabii tutulmuştur.

7.6Hidrotermal Yöntem ile Saf TiO₂ Nanotüplerinin Sentezlenmesi

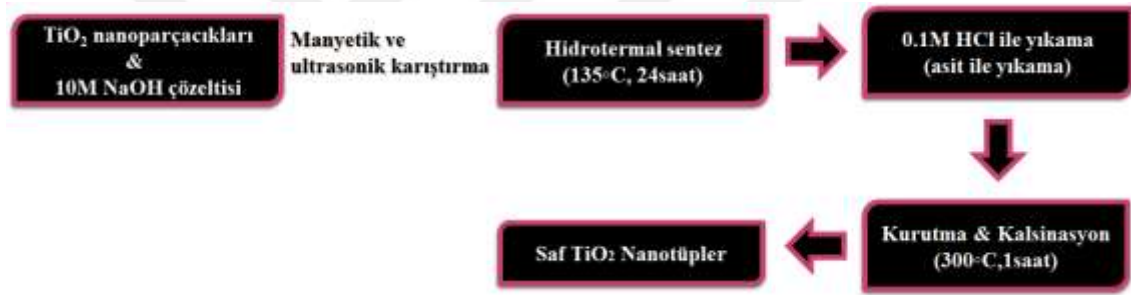
Hidrotermal yöntem yardımıyla saf TiO₂ nanotüplerinin sentezlenmesi için gerekli başlangıç malzemeleri [93];

*Saf TiO₂ nano parçacıkları

*NaOH çözeltisi

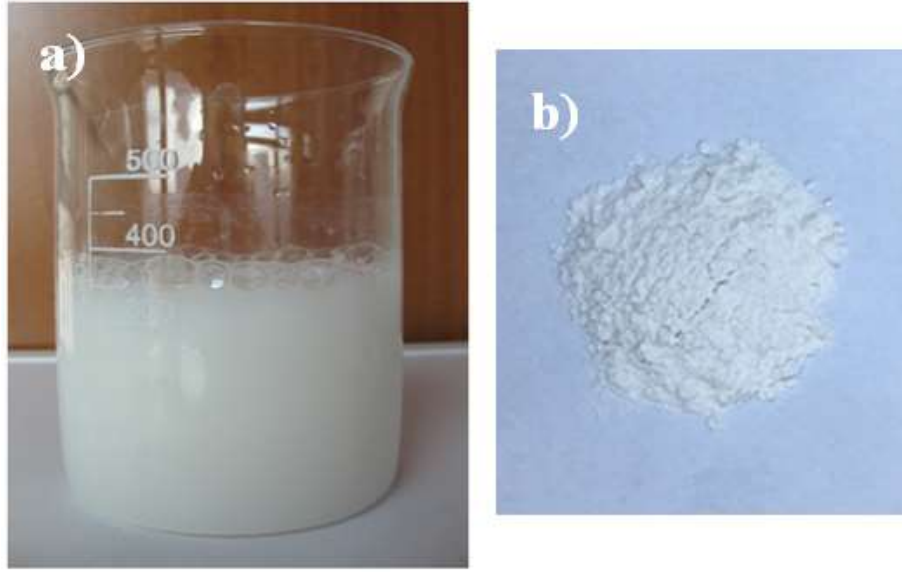
Bölüm 7.2'de sentezlenme prosedürü anlatılmış olan saf TiO₂ nano parçacıkları nanotüplerin sentezinde başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar incelenerek [93] hidrotermal sentez yöntemi ile nanotüp oluşumu için uygun ortam hazırlamıştır. İlk aşamada sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano parçacıklar 10M NaOH

çözeltisi ile karıştırılmışlardır. 3 saat süreyle manyetik, 1 saat süreyle de ultrasonik karıştırılma ile elde edilen solüsyon otoklava alınarak 135°'de 24 saat boyunca hidrotermal işleme tabii tutulmuştur. Solüsyonun molaritesi ve sentez sıcaklığı yapılan çalışmalardan [93] baz alınmıştır. Hidrotermal sentez işleminin sonucunda otoklavdan alınan solüsyon saf su ile yıkama işlemine tabii tutulmuştur. Bu şekilde pH dengesi sağlandıktan sonra solüsyon, 0.1M HCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. pH dengesi tekrar sağlandıktan sonra ise elde edilen yapı 80°C'de 72 saat süreyle kurutulmuştur. Son aşama olarak ise elde edilen nanotüp tozları 300°C'de 1 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. 300°C'nin kalsinasyon için seçiminde yine literatüre, yapılan çalışmalara bakılmıştır [93]. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında tüplerin yapısında bozulma gözlemlenmiştir. Dolayısıyla da işlem sıcaklığı 300°C ile sınırlandırılmıştır. Saf TiO₂ nanotüplerinin hidrotermal sentezleme yöntemi ile eldesini gösteren akım şeması Şekil 7.16'da verildiği şekildedir.



Şekil 7.16 Saf TiO₂ nanotüplerin hidroteramal sentezlenmesine ait akım şeması

Şekil 7.17'de saf TiO₂ nano parçacıklarının nanotüp dönüşüm işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi adına 10M NaOH çözeltisi ile karıştırıldıktan sonraki hali (a) ve 135°C'de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü (b) verilmektedir.



Şekil 7.17 Saf TiO_2 nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C 'de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü.

7.7 Hidrotermal Yöntem ile Farklı Oranlarda B İçeren B- TiO_2 Nanotüplerin Sentezlenmesi

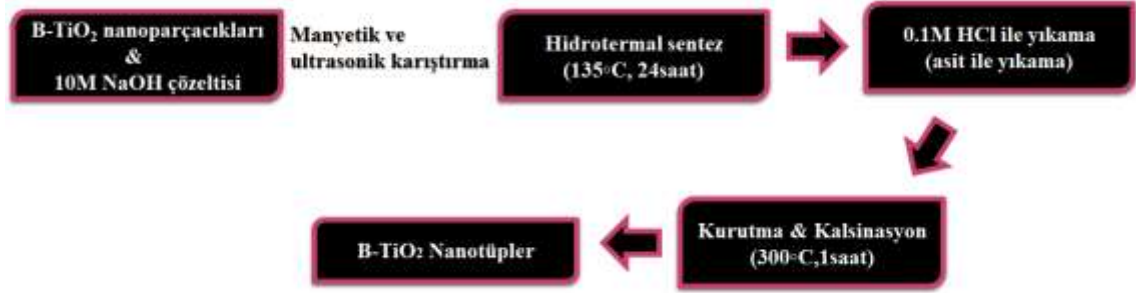
Hidrotermal yöntem yardımıyla farklı oranlarda B içeren B- TiO_2 nanotüplerinin sentezlenmesi için gerekli başlangıç malzemeleri [93];

*%2, %5 ve %10B içeren B- TiO_2 nano parçacıkları

*NaOH çözeltisi

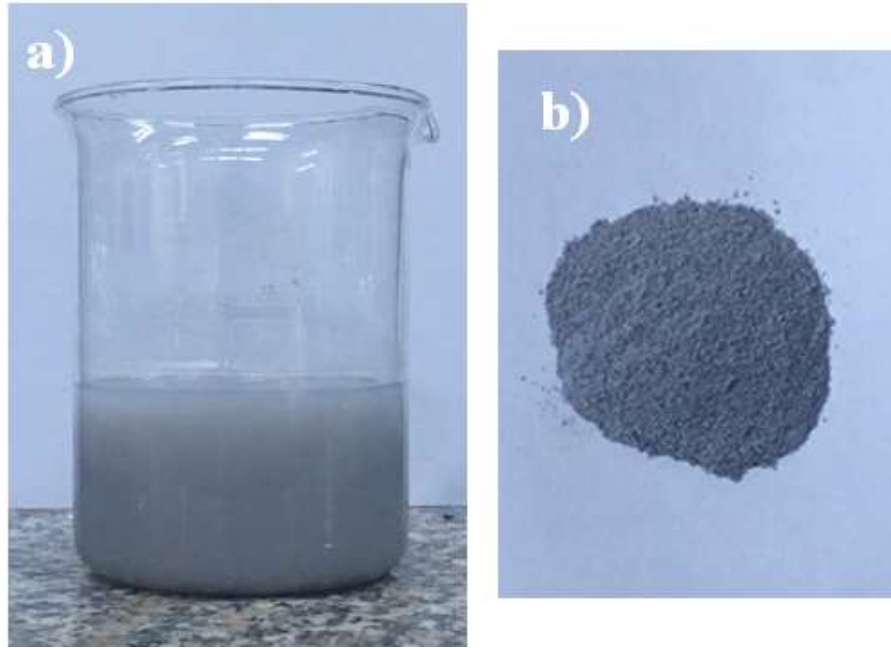
Ağırlıkça %2, %5 ve %10B içeren B- TiO_2 nanotüplerin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesinde saf TiO_2 'nin sentezinde izlenen yol aynen tekrar edilmiştir. Tüplerin sentezinde kullanılan başlangıç malzemeleri sol-jel yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça %2, %5 ve %10B içeren B- TiO_2 nano parçacıklardır. Bu nano parçacıklar ilk olarak 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılmışlardır. 3 saat manyetik ve 1 saat süren ultrasonik karıştırma sonucunda elde edilen solüyon otoklava alınarak 135°C 'de 24 saat süreyle hidrotermal işleme tabii tutulmuştur. Hidrotermal sentez işleminin sonucunda otoklavdan alınan solüyon saf su ile yıkama işlemine tabii tutulmuştur. Bu şekilde pH dengesi sağlandıktan sonra solüsyon 0.1M HCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. pH dengesi tekrar sağlandıktan sonra ise elde edilen yapı 80°C 'de 72 saat süreyle kurutulmuştur. Son aşama olarak ise elde edilen nanotüp tozları 300°C 'de 1 saat süreyle

kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nanotüplerin hidroteramal sentezlenmesine ait akım şeması Şekil 7.18’de verildiği şekildedir.

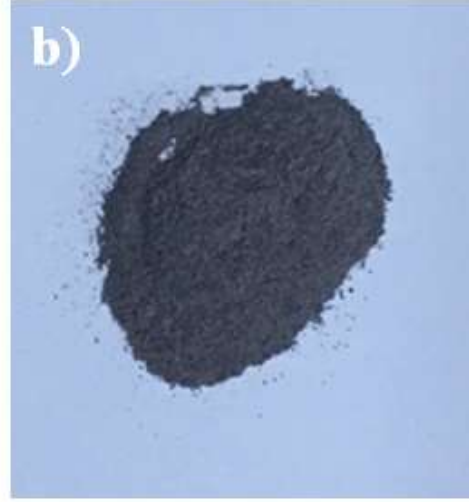


Şekil 7.18 Farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nanotüplerin hidroteramal sentezlenmesine ait akım şeması

Sırasıyla Şekil 7.19, Şekil 7.20 ve Şekil 7.21’de sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarının nanotüp dönüşüm işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi adına 10M NaOH çözeltisi ile karıştırıldıktan sonraki hali (a) ve 135°C’de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü (b) verilmektedir.



Şekil 7.19 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C’de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası nanotüplerin görüntüsü



Şekil 7.20 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C'de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü.



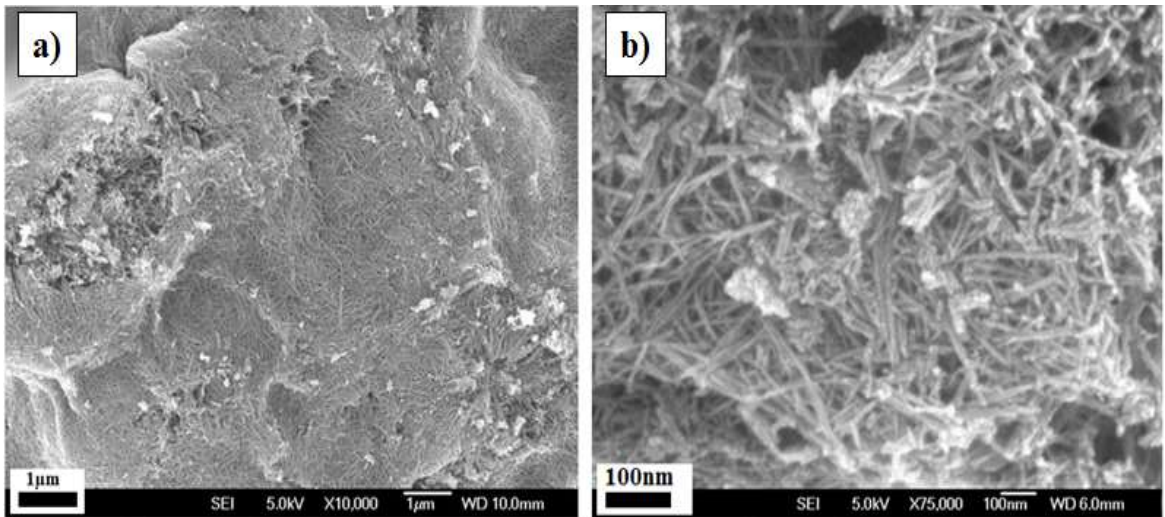
Şekil 7.21 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıkların (a) 10M NaOH çözeltisi ile karıştırılma sonrası ve (b) 135°C'de 24 saat süreyle tabii tutulduğu hidrotermal işlem sonrası elde edilen nanotüplerin görüntüsü

7.8 Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmiş Saf TiO₂ ve Sırasıyla Ağırlıkça %2, %5 ve %10 B İçeren B-TiO₂ Nanotüplerin Karakterizasyonu

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen saf TiO₂ nanotüpleri ve farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nanotüplerinin karakterizasyon analizleri birçok farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. TiO₂ ve B-TiO₂ nanotüplerin boyutlarını ve yapıdaki dağılımlarını incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Boyut ve morfolojileri daha net görebilmek adına ise TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki fazların saptanmasında ise XRD (Cu K α radiation) analizinden faydalanılmıştır. Borun yapıya ilavesiyle birlikte TiO₂'nin sahip olduğu özelliklere etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi adına ise UV-VIS analizleri gerçekleştirilmiş ve bu analiz değerleri üzerinden nanotüp yapılara ait yasak bant aralık değerleri belirlenmiştir.

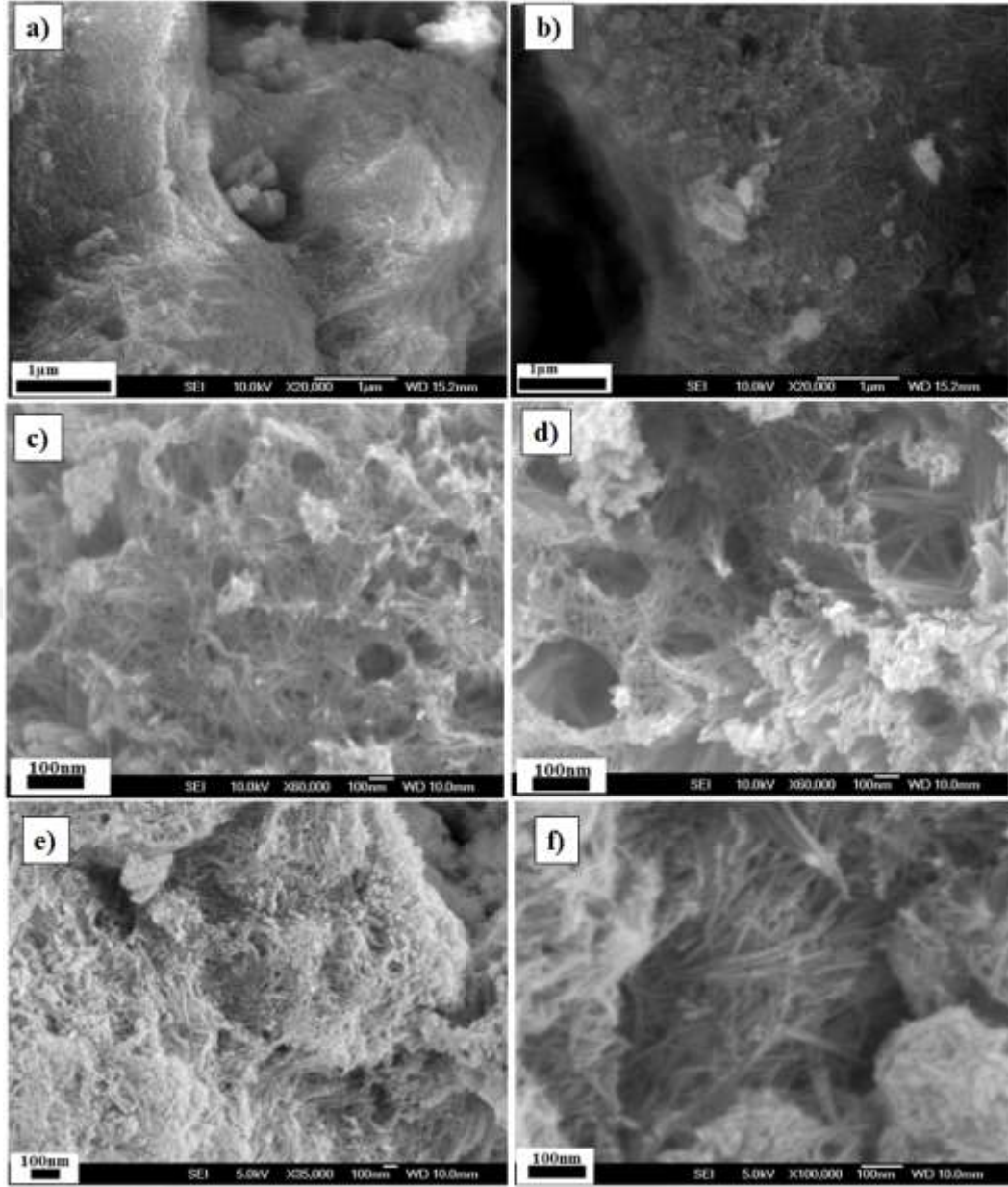
7.8.1 SEM – EDS Analizleri

Saf TiO₂ nanotüplerine ait SEM analiz görüntüleri Şekil 7.22'de verildiği şekildedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde tüp dönüşümünün gerçekleştiği ve hasarsız nanotüplerin elde edildiği görülmektedir. Nanotüplerin boyutları 10 μ m civarındayken çapları sadece 10-12nm civarındadır. Şekil 7.22 (a)'da düşük büyütmede nanotüpler görülürken Şekil 7.22 (b)'de daha yüksek büyütmede tüp yapıları görülmektedir. SEM analiz görüntülerine istinaden tüp dönüşümünün başarıyla gerçekleştiği söylenebilmektedir.



Şekil 7.22 Saf TiO₂ nanotüplerine ait (a) düşük büyütmedeki ve (b) yüksek büyütmedeki SEM analiz görüntüleri

Sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10B içeren B-TiO₂ nanotüplerine ait SEM analiz görüntüleri Şekil 7.23'te verilmektedir. Her üç nanotüp yapısına ait SEM fotoğrafları tüp dönüşümünün başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Yapıda yalnızca TiO₂ nanotüpler görülemekte, bor yapısı ise görünmemektedir. Bunun sebebi belirli oranlarda B içeren B-TiO₂ nano parçacıklar kısmında açıklanan durum ile aynıdır. Bor elementinin boyutu Ti'a nazaran çok küçük olduğundan (bor yarıçapı 0.023nm iken titanyumun yarıçapı 0.068nm'dir) yapıda “yeralan” atomundan ziyade “arayer” atomu şeklinde davranmaktadır dolayısıyla da TiO₂ nanotüplerin yüzeylerine tutunmak yerine içlerine girme eğilimleri göstermektedirler. Bu durumun sonucunda ise SEM analiz fotoğraflarında tüp yapıları oldukça net bir şekilde görülürken bor görülememektedir. Hidrotermal işlem ile elde edilen nanotüplerin boyutları 10-20µm aralığında değişim göstermektedir. Çapları ise ihtiva ettikleri bor miktarına göre farklılık göstermekle birlikte 10-12nm ile 4-5nm aralıklarında değişiklik göstermektedir. Elde edilen nanotüplerin çapları TEM analiz fotoğrafları ile daha net belirlenmiştir.

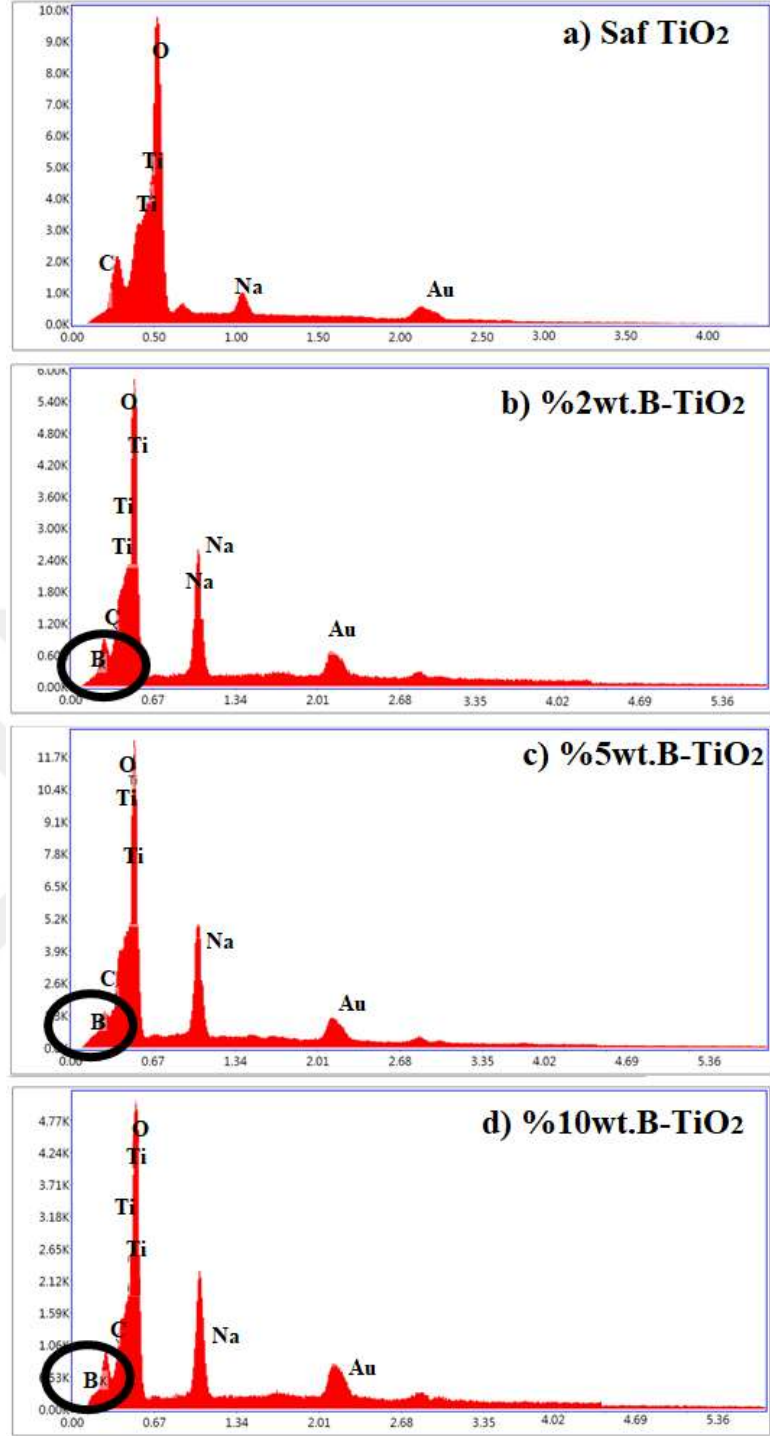


Şekil 7.23 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ağırlıkça (a,b) %2 oranında B içeren B-TiO₂, (c,d) %5 oranında B içeren B-TiO₂ ve (e,f) %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerine ait SEM görüntüleri

Şekil 7.24'te ise hidrotermal yöntem ile sentezlenen saf TiO₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nanotüp yapılarına ait EDS analiz grafikleri görülmektedir. Saf TiO₂ nanotüplerine ait EDS analiz grafiği (Şekil 7.24(a)) incelendiğinde yapıda yalnızca Ti ve O'ye ait pikler görülmektedir. Onun haricindeki C piki numunenin numune tutucuya yerleştirilmesinde kullanılan karbon banttandır, Au piki ise numune yüzeyine yapılan kaplamadan gelmektedir. Na piki ise başlangıç solüsyonu olan NaOH çözeltisinden

kalmaktadır. Bunlar haricinde yapıda kirlilik sayılabilecek herhangi bir pik bulunmamaktadır. Yapısında bor içeren numunelerde ise B piki oldukça net bir şekilde her üç EDS analiz grafiğinde de görülmektedir. Yine saf TiO_2 'nin analiz grafiğinde olduğu gibi Au ve Pd pikleri kaplamadan, C piki karbon banttandır ve Na piki de NaOH başlangıç çözeltisinden gelmektedir. Bunlar harici nanotüplerin yapısında yabancı herhangi başka bir pik gözlenmemektedir.





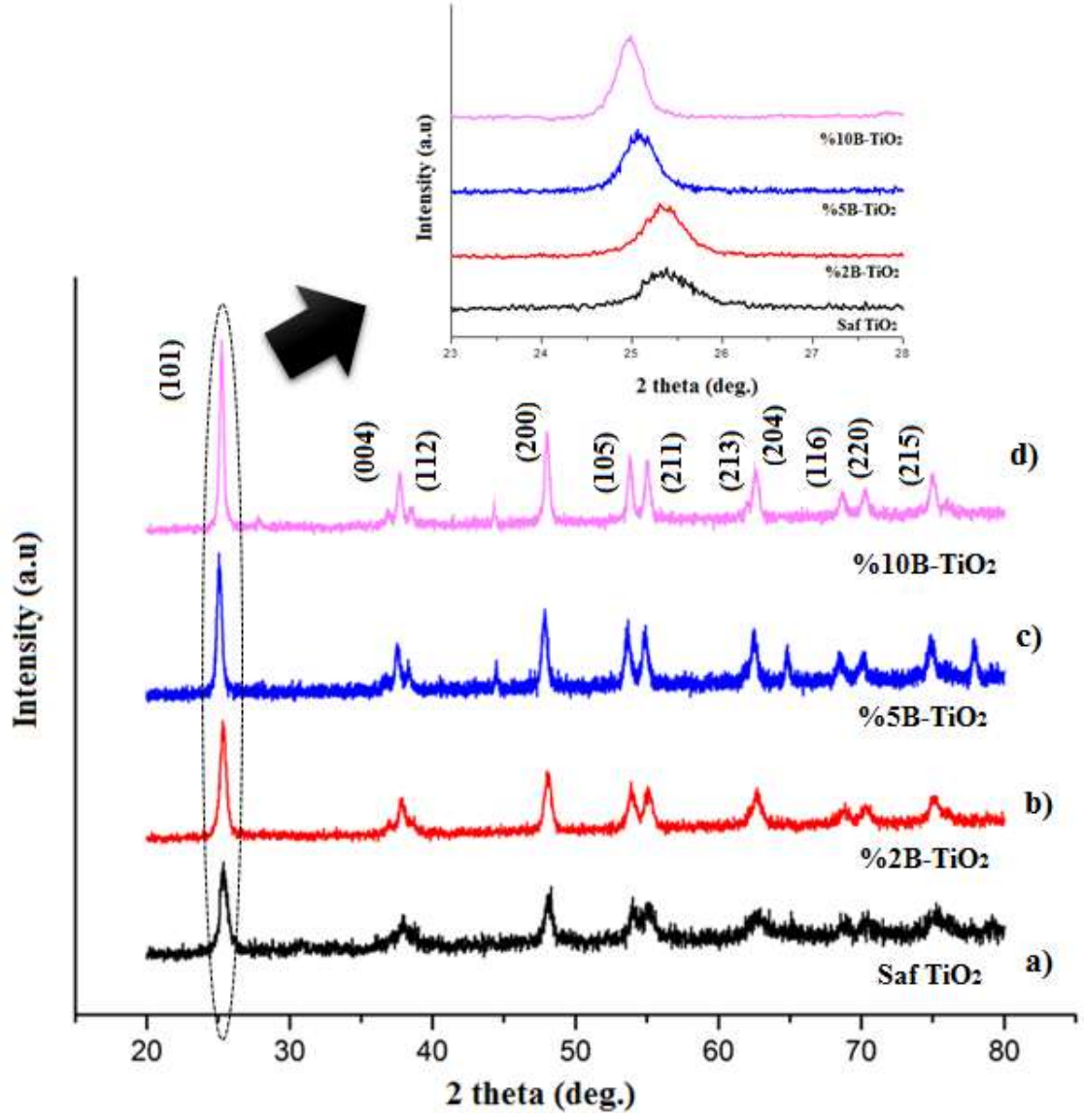
Şekil 7.24 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen saf TiO_2 (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nanotüp yapılarına ait EDS analiz grafikleri

7.8.2 XRD Analizleri

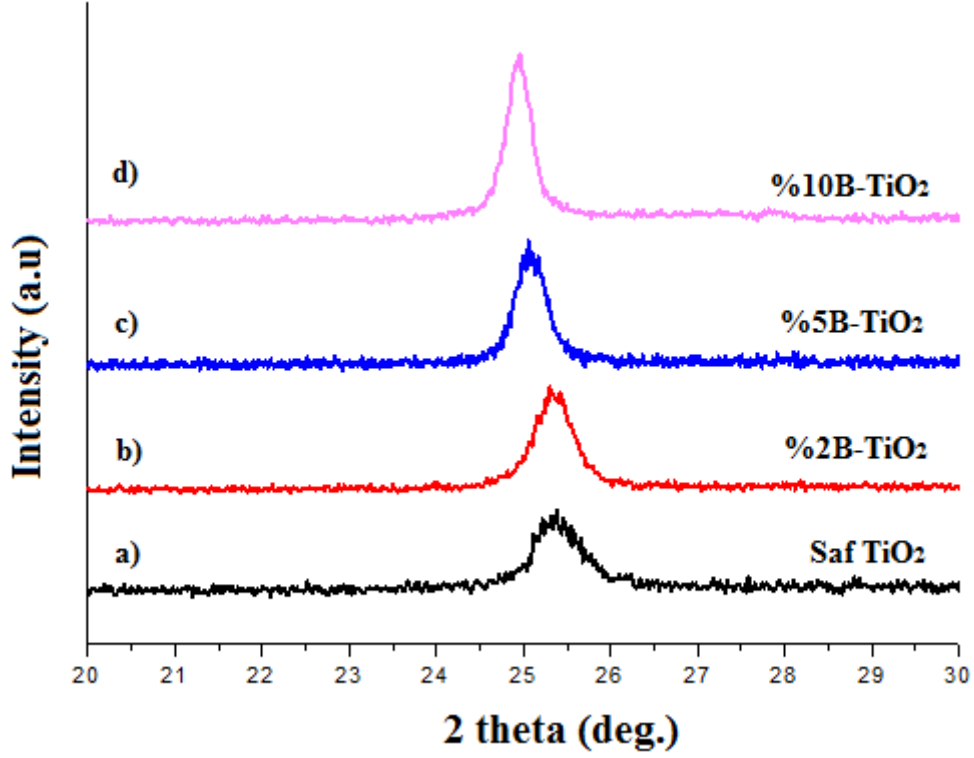
Şekil 7.25'te hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş nanotüplere ait XRD analiz eğrileri verilmektedir. Şekil 7.25 (a)'da saf TiO_2 nanotüplerine ait XRD analiz eğrisi

verilmektedir. Elde edilen XRD eğrisi tamamıyla anataz TiO_2 yapısına ait olup (JCPDS card no: 21-1272) standart ile uyum sergilemektedir. Bor ilavesi ile birlikte yapı anataz fazını korumakla birlikte (101) düzlemi ifade eden pikin şiddetinde bir artım gözlenmektedir. Bu durum literatür ile uyumludur [118,120]. Borun yapıya girmesiyle birlikte yapının kristalliği artmaktadır. Bunun yanı sıra (101) düzleminde daha düşük 2θ değerlerine doğru bir kayma gözlemlenmektedir [118]. Ana XRD grafiğinin üzerinde yer alan $2\theta=23-28^\circ$ aralığında çizilen grafikte (101) pikinin açılmış halinde ötelenme daha net olarak görülmektedir. Yine aynı şekilde Şekil 7.25'de $2\theta=20-30^\circ$ aralığı için çizilen XRD eğrilerinde borun yapıdaki miktarının artışı ile birlikte (101) pikinde meydana gelen ötelenme oldukça rahat bir şekilde görülebilmektedir. Yine aynı şekilde (101) pikinin şiddetinde meydana gelen artış da Şekil 7.26'da kendisini belli etmektedir. Bu durum bor elementinin TiO_2 nanotüp yapısına girerek kristal yapısını bozunuma uğratması sonucu d-değerinin artması olarak yorumlanabilmektedir [118]. Nano parçacıklara ait XRD analizi kısmında açıklanan durum burada da söz konusudur. Bor elementinin yarıçapı (0.023nm) Ti'a (0.068nm) [97,118] göre çok küçük olduğundan bor yapıda titanyumun yerini almaktan ziyade kristal kafes yapısına girmekte ve kafes yapısını bozunuma uğratmaktadır. Özellikle (101) pikinde meydana gelen değişimin ana sebebi bu olaydır.

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan amorf borun özellikle %10 B içeren B- TiO_2 nano parçacıklarının yapısında kendisini gösterdiğinden daha evvel bahsedilmişti (Şekil 7.10). Hidrotermal ile sentezlenen bor içeren nanotüplerin XRD grafikleri incelendiğinde Şekil 7.25 (c) ve (d)'de özellikle $2\sim 45^\circ$ değerinde küçük bir pik görülmektedir ki bu da aynen nano parçacıklara ait XRD grafiğindeki gibi yapıdaki fazla borun kristalize olmuş bir şekilde varlığına işaret etmektedir [124]. Bu pik elementel bora ait bir piktir. Bunun haricinde ağırlıkça %5 oranında B içeren nanotüp yapısına ait XRD grafiği incelendiğinde $2\sim 80^\circ$ civarında da bir pik göze çarpmaktadır ki bu pik de yapıda elementel borun varlığına işarettir [125]. Bunların haricinde (004), (112), (116), (220) ve (215) gibi anataz TiO_2 'ye ait pikler bor ihtiva eden her üç yapıda da belirgin bir biçimde kendisini göstermektedir. Bor içeren nanotüplerin yapısında herhangi bir şekilde kirlilik olarak adlandırılabilen herhangi bir pikin varlığına ise rastlanılmamıştır.



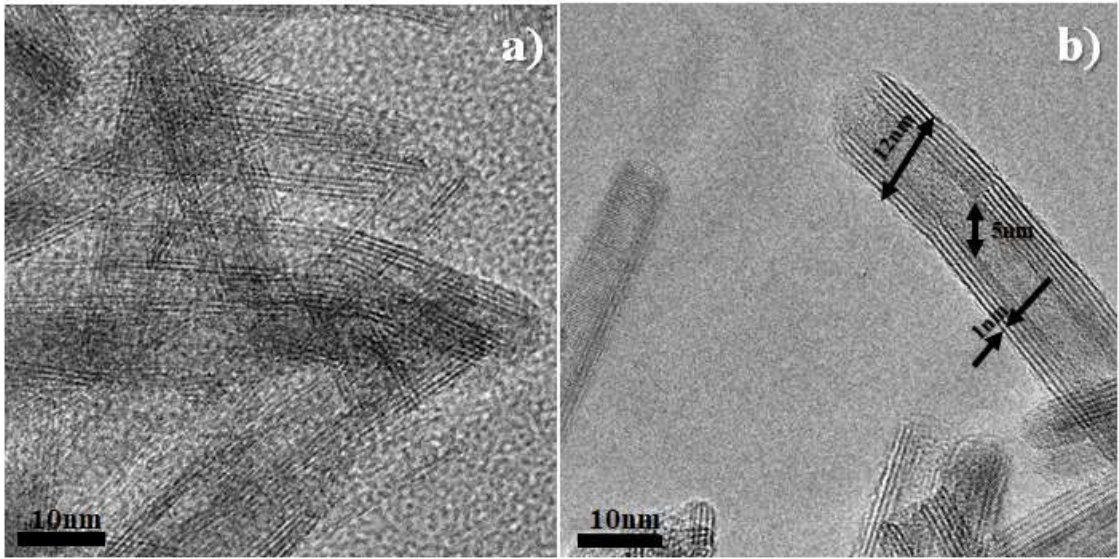
Şekil 7.25 Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanotüplere ait XRD analiz eğrileri.



Şekil 7.26 (101) düzlem kaymasının XRD analiz eğrisinde gösterimi

7.8.3 TEM Analizleri

Nanotüplerin yapısı ve boyutları konusunda en doğru analiz yöntemi TEM analizi olmaktadır. Şekil 7.27’de hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş saf TiO₂ nanotüplerine ait TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.27 (a) ve (b)’den açıkça anlaşılabileceği şekilde TiO₂ nanotüpler açık uçlu ve çok duvarlı yapıdadırlar. Nanotüplerin dış çapı yaklaşık olarak 12-15nm civarındayken iç çapı 4-5nm civarındadır. Nanotüpün cidar kalınlığı ise yaklaşık olarak 1nm’dir.

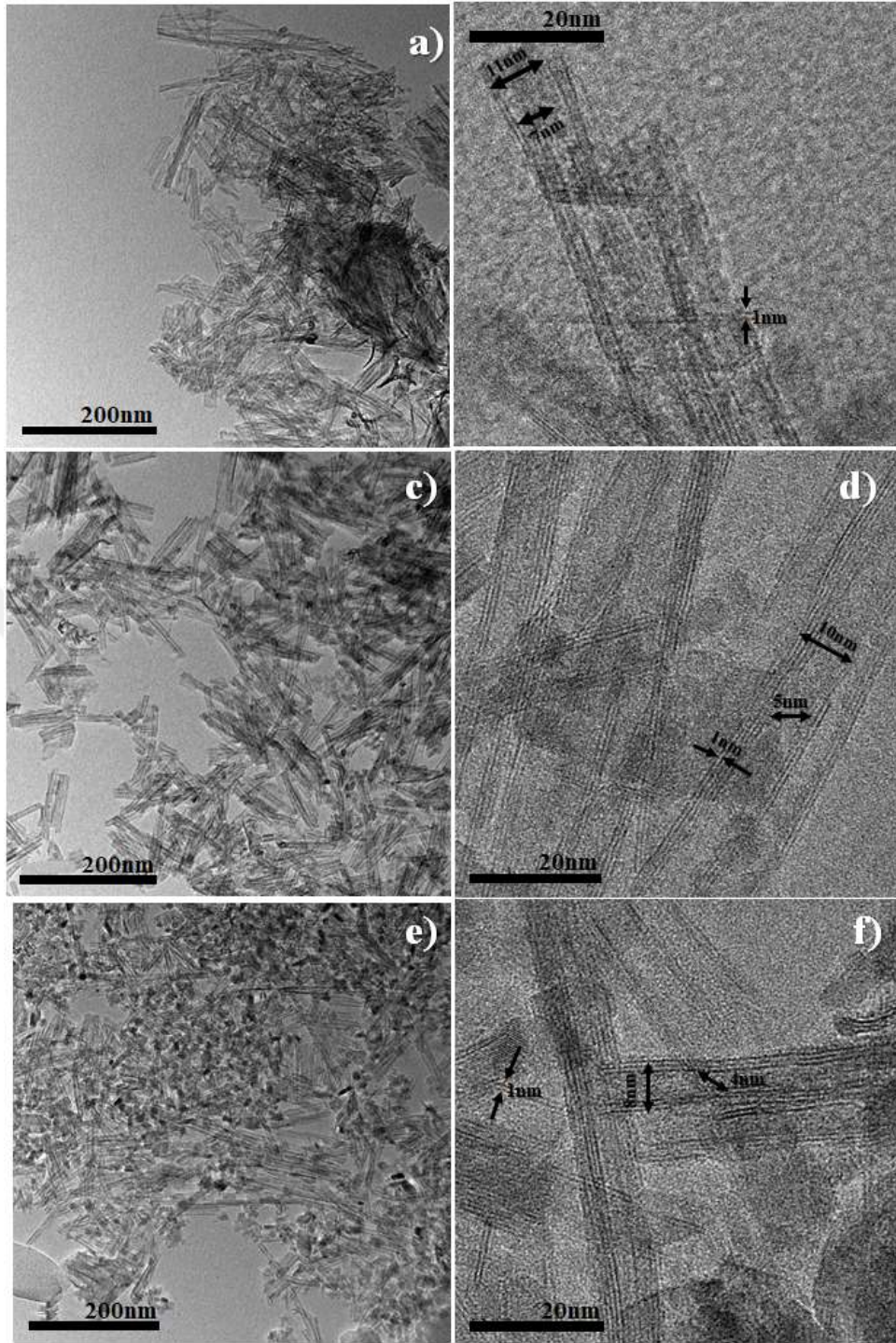


Şekil 7.27 Hidrotermal yöntem ile elde edilen saf TiO_2 nanotüplerine ait TEM görüntüleri

Şekil 7.28'te ise sırasıyla bünyesinde ağırlıkça %2 oranında B bulunduran (a,b), ağırlıkça %5 oranında B bulunduran (c,d) ve ağırlıkça %10 oranında B bulunduran (e,f) B- TiO_2 nanotüplerine ait TEM analiz görüntüleri verilmektedir. Yapılara bakıldığında elde edilen nanotüplerin oldukça düzgün, hasarsız ve uzun boyutlara sahip oldukları görülebilmektedir. Şekil 7.28 (b,d,f) görüntüleri incelendiğinde B- TiO_2 nanotüplerinde saf TiO_2 nanotüpler gibi açık uçlu ve çok duvarlı oldukları görülebilmektedir. Şekil 7.28 (a) ve (b)'de %2 oranında B içeren B- TiO_2 nanotüplerine ait TEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil 7.28 (b) incelendiğinde nanotüplerin dış çap uzunluğu 11nm, iç çap uzunlukları ise 7nm'dir. TEM fotoğraflarından oldukça net bir şekilde belli olduğu şekilde çok duvarlı olan nanotüplerin duvarlar arası mesafesi ise 1nm'dir. Şekil 7.28 (c) ve (d)'de %5 oranında B içeren B- TiO_2 nanotüplere ait TEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 7.28 (d)'de nanotüplere ait dış çap uzunluğunun 10nm ve iç çap uzunluğunun ise 4-5 nm civarında olduğu görülmektedir. Şekil 7.28 (e) ve (f)'de ise %10 oranında B içeren B- TiO_2 nanotüplere ait TEM görüntüleri bulunmaktadır. Çok duvarlı yapıya sahip olan nanotüplerin duvarları arasındaki mesafe ise 1nm civarındadır. Şekil 7.28 (f)'de nanotüplerin dış çap uzunluğunun 8nm ve iç çap uzunluğunun ise 4nm olduğu görülmektedir. TEM fotoğraflarından da belli olduğu şekilde çok duvarlı yapıya sahip olan nanotüplerin duvarları arasındaki mesafe 1nm civarındadır. Saf TiO_2 nanotüplerle kıyaslandığından bor ilavesi ile birlikte elde edilen nanotüplerin çap uzunluklarında değişme, kıyasla küçülme görülmektedir. Bu durum ise nanotüplerin sahip olduğu

spesifik yüzey alanını büyüttüğünden dolayı bor katkılı TiO₂ nanotüplerin fotokatalitik özellikleri ve buna bağlı olarak da fotovoltaiik özellikleri bor katkısız nanotüplere göre çok daha iyi olması beklenmektedir [68].

Şekil 7.28 (d) ve (f)'deki görüntülerde nanotüp yapılarının haricinde küresel formda yapıla da göze çarpmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak 50-200nm aralığında değişen boyutlara sahip amorf bor nano parçacıklar kullanılmıştır. Nanotüplere ait XRD grafiğı de incelendiğinde (Şekil 7.25) %5 ve %10 oranlarında bor içeren nanotüp yapılarında amorf bora ait pikin varlığı kendisini belli etmekteydi. Aynı durum TEM fotoğraflarında da kendisini belli etmekte ve nanotüp yapıların yanı sıra amorf yapıdaki bora ait olan küresel şekilli nano yapılar kendisini belli etmektedir. Şekil 7.28 (c) ve (e)'de de aynı durum görölmektedir. Nanotüp yapılarının yanı sıra yapıda borun varlığı da görölebilmektedir. Çizelge 7.3'te ise hidrotermal yöntem ile elde edilen nanotüplerin iç çap-dış çap ve sahip oldukları duvar kalınlıkları değerleri yer almaktadır.



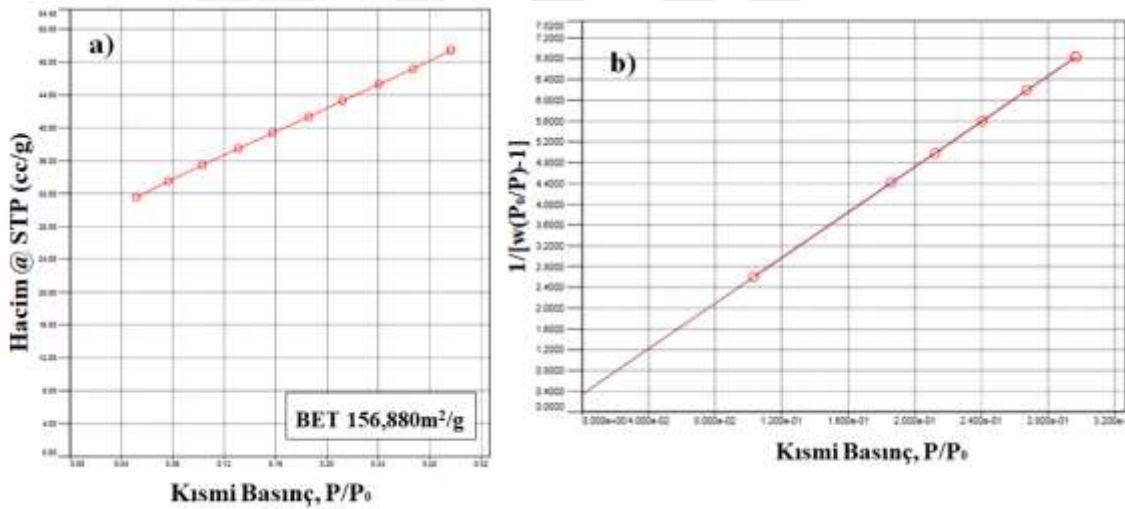
Şekil 7.28 Bünyesinde ağırlıkça %2 oranında B bulunduran (a,b), %5 oranında B bulunduran (c,d) ve %10 oranında B bulunduran (e,f) B-TiO₂ nanotüplerine ait TEM görüntüleri

Çizelge 7.3 Hidrotermal yöntem ile elde edilmiş nanotüplerin sırasıyla dış çap, iç çap ve duvarlar arası mesafeleri

	Dış Çap (nm)	İç Çap (nm)	Duvarlar Arası Mesafe (nm)
Saf TiO ₂ NT	12	5	1
%2wt. B-TiO ₂ NT	11	5	1
%5wt. B-TiO ₂ NT	10	5	1
%10wt. B-TiO ₂ NT	8	4	1

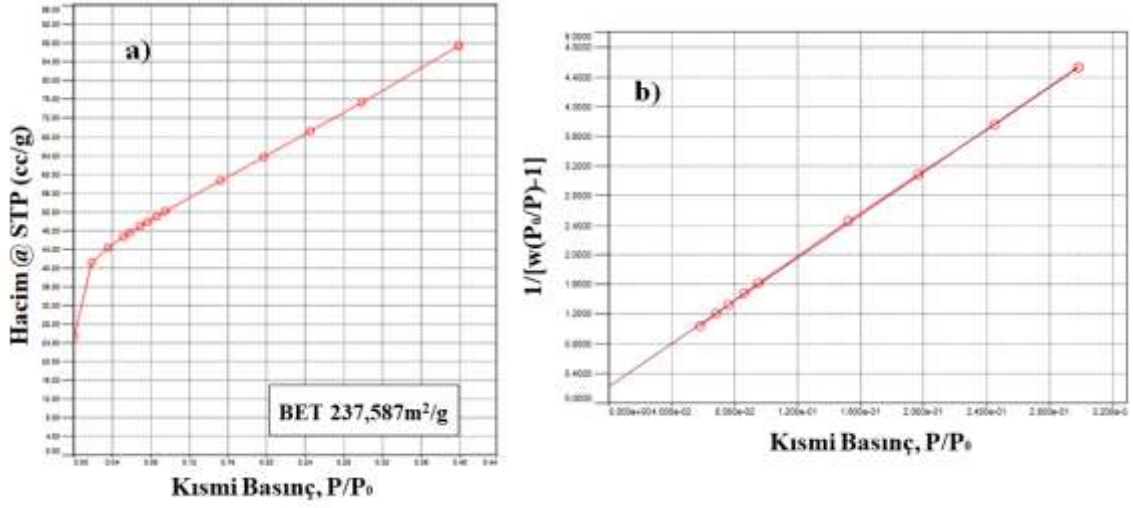
7.8.4 BET Analizleri

Şekil 7.29 (a)'da saf TiO₂ nanotüplere ait N₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, Şekil 7.29 (b)'de ise BET yüzey analiz grafiği verilmektedir. Nanotüplerin yüzey alanı 156,880 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu değer literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında [126] benzerlik göstermektedir.

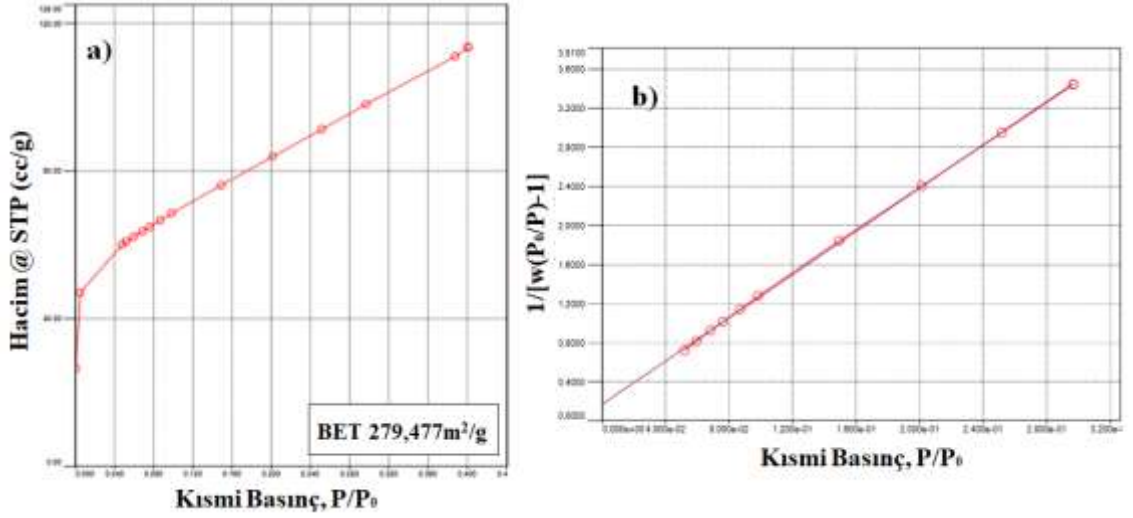


Şekil 7.29 Saf TiO₂ nanotüplere ait; (a) N₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği

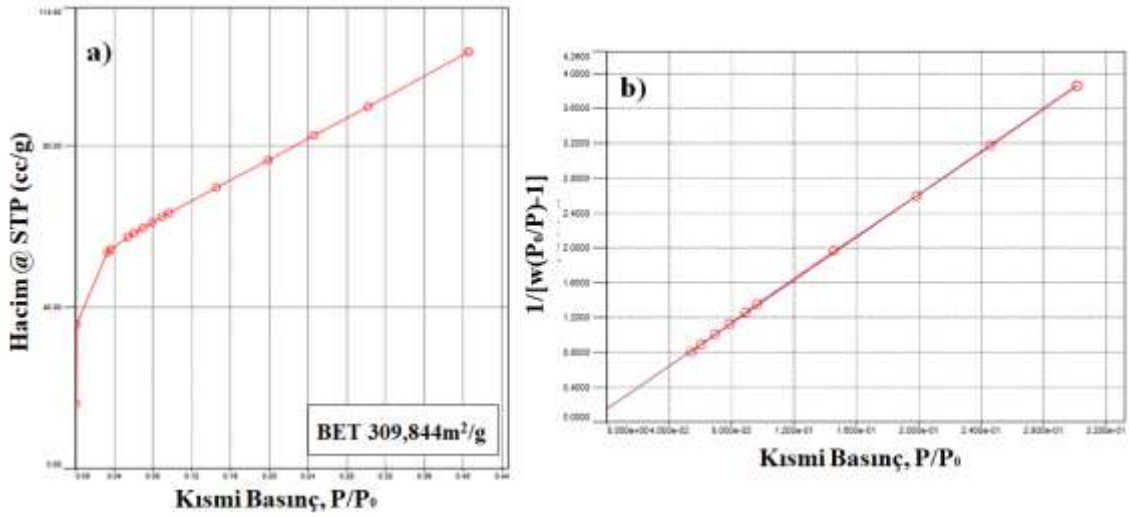
Şekil 7.30, Şekil 7.31 ve Şekil 7.32'de sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait yüzey alanı analiz grafikleri verilmektedir. Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerin yüzey alanı 237,587 m²/g, ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerin yüzey alanı 279,477m²/g ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerin yüzey alanı 309,844m²/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.30 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait; (a) N₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği



Şekil 7.31 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait; (a) N₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği

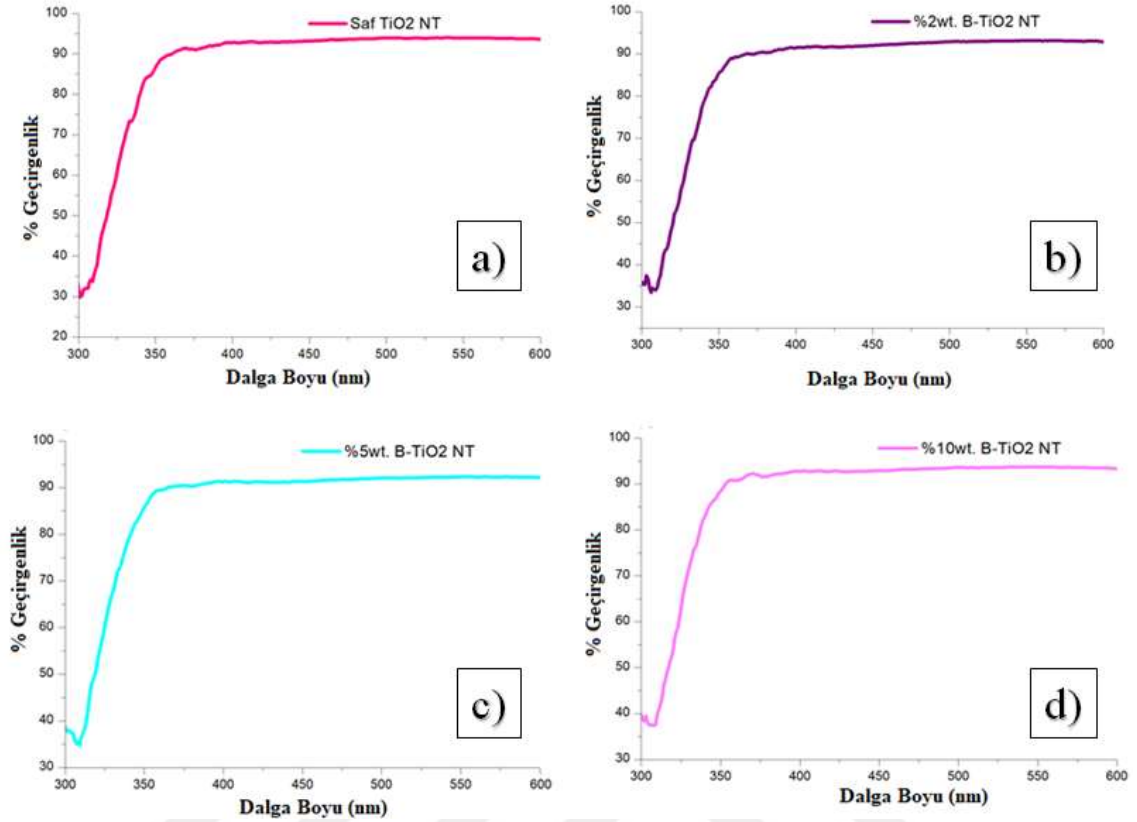


Şekil 7.32 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait; (a) N₂ absorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği, (b) BET yüzey alanı analiz grafiği

Yapıda borun varlığının artması B-TiO₂ nanotüplerin yüzey alanlarında artışa sebep olmuştur ki bu da nanotüplerin çaplarının küçüldüğü anlamına gelmektedir. Bunun sonucunda da nanotüplerin elektriksel özelliklerinde artış beklenebilmektedir.

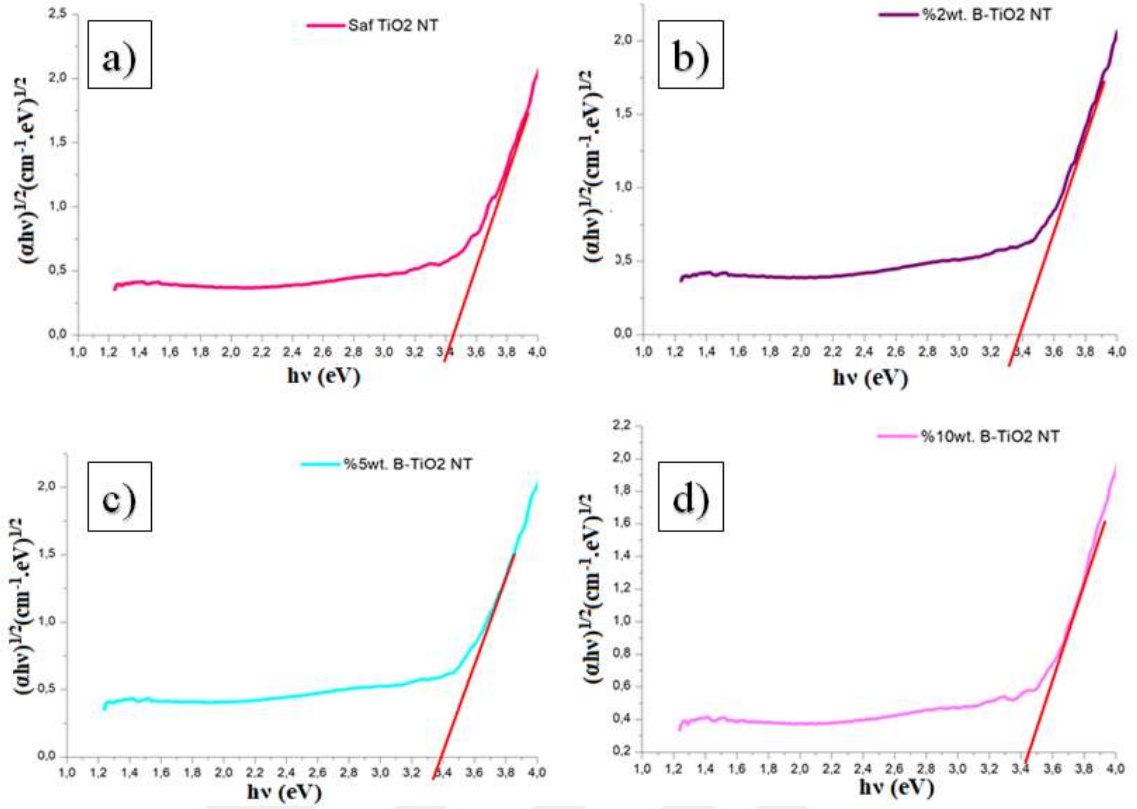
7.8.5 UV-VIS Analizleri

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen nano parçacıkların başlangıç malzemesi olarak kullanılarak hidrotermal yöntem ile elde edilen nanotüplere ait UV-VIS analiz grafikleri Şekil 7.33'de gösterildiği gibidir. Şekil 7.33 (a)'da saf TiO₂ nanotüplere ait %Geçirgenlik-Dalga Boyu (nm) grafiği verilmektedir; Şekil 7.33 (b)'de ağırlıkça %2 oranında B içeren, Şekil 7.33 (c)'de ağırlıkça %5 oranında B içeren ve Şekil 7.33 (d)'de ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait %Geçirgenlik-Dalga Boyu (nm) grafiği verilmektedir. Grafikler incelendiğinde elde edilen nanotüp yapıların görünür ışık dalga boyunda ışığı geçirdikleri söylenebilmektedir. Yapıdaki borun varlığının artmasıyla birlikte geçirgenlik de dalga boyuyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Fakat nano parçacıklarda karşılaşılan durum nanotüplerde de kendisini göstermektedir. Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüp yapısında geçirgenlik diğer nanotüp yapılara nazaran göreceli olarak düşüş göstermektedir ki bunun sebebi de yapıdaki serbest halde bulunan elementel borlardır. Nanotüplerin XRD analiz grafiği de (Şekil 7.25) yapıdaki serbest elementel borun varlığını kanıtlamaktadır. Bu şekilde yapıda bulunan borlar yapıyı opaklaştırmaktadır, dolayısıyla da geçirgenlik göreceli olarak düşmektedir.



Şekil 7.33 Hidrotermal yöntemle sentezlenen saf TiO_2 (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B- TiO_2 (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B- TiO_2 (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B- TiO_2 (d) nanotüplere ait UV-VIS analiz grafikleri

Şekil 7.34'te ise saf TiO_2 (a), sırasıyla ağırlıkça %2 oranında B içeren B- TiO_2 (b), %5 oranında B içeren B- TiO_2 (c) ve %10 oranında B içeren B- TiO_2 nanotüp yapıların yasak bant aralık değerlerini (E_g değerleri) gösteren grafikler yer almaktadır. Şekil 7.34'teki grafiklerden elde edilen E_g değerleri Çizelge 7.4'te verildiği şekildedir. Saf TiO_2 nanotüplerin yasak bant aralık değerinin 3.4 eV'tan büyük olduğu grafikten hesaplanmıştır. Sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 B içeren B- TiO_2 nanotüp yapıların yasak bant aralık değerleri ise 3.4 eV hesaplanmıştır. Saf TiO_2 nanotüp yapısının E_g değeri ile kıyaslandığında borun yapıya girmesiyle birlikte E_g değerlerinde düşüş gözlenmiştir ki, bu da yasak bant aralığının yapılarda daralması ve çalışma aralığının görünür bölgeye çekilmesi demektir. Dolayısıyla da bor ilavesiyle birlikte TiO_2 nanotüpler görünür ışık altında da aktive olarak fotokatalitik etki gösterebilmektedir denilebilmektedir.



Şekil 7.34 Hidrotermal yöntemle sentezlenen saf TiO_2 (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B- TiO_2 (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B- TiO_2 (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B- TiO_2 (d) nanotüplere ait yasak bant aralık değerleri analiz grafikleri

Çizelge 7.4 Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanotüp yapılara ait E_g değerleri

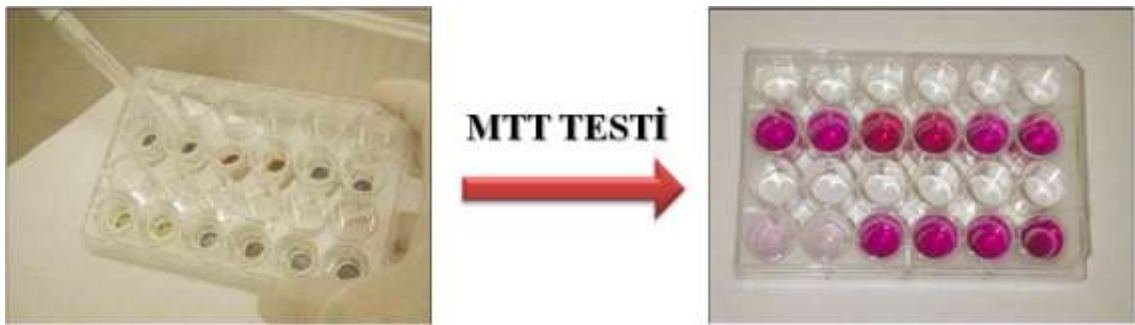
Nanotüpler	E_g Değerleri (eV)
Saf TiO_2	>3.4
%2wt. B- Saf TiO_2	3.4
%5wt. B- Saf TiO_2	3.4
%10wt. B- Saf TiO_2	3.4

Nanotüp ve nano parçacıklar kıyaslandığında ise (Şekil 7.14 ve Şekil 7.34) nanotüplerin nano parçacıklara oranla E_g değerlerinde küçük de olsa bir artış meydana geldiği gözlenmektedir. Bu durum ise nano parçacık yapıdan nanotüp yapıya geçişte beklenen bir durumdur. Nano yapı ne kadar küçülüp nano seviyeye yaklaşık sabit alanda daha az

yapı ihtiva ettikçe yasak bant aralığını oluşturan bant çizgileri de o kadar birbirine yaklaşıp yasak bant aralığı değerini az da olsa değiştirebilmektedir.

7.9 Sentezlenen Nano Yapılara Ait Antimikrobiyal Testler

Sentezlenen nano yapılar antimikrobiyal testlere tabii tutulmuştur. Test yöntemi olarak MTT testinden yararlanılmıştır. MTT (3-(4,5-dietiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromid) test yöntemi ile olarak Mossmann [120] tarafından tanımlanan hücre canlılığının belirlenmesinde oldukça sık bir şekilde kullanımı tercih edilen kolorometrik bir yöntemdir. MTT yöntemi aynı zamanda sitotoksite testi olarak da tanımlanabilmektedir. MTT test yöntemi kısaca, indirekt olarak hücre büyümesi ve/veya hücre ölümünü değerlendirmeyi amaçlayan, hücre kültürü esasına dayanan bir ilaç duyarlılığı testidir [120-121]. Şekil 7.35'te Doğan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [121] MTT testinin sonucunda meydana gelen renk değişimi örnek olarak gösterilmektedir. MTT testinin temeli formazan oluşumuna bağlı olarak hücrelerin canlılıklarını sürdürebilirliğinin bir ölçüsüdür. MTT, sarı renkte olup hücrelere aktif olarak absorbe olur ve mitokondriyal redüktaz enzimi ile birlikte su içerisinde çözünmeyen mor renkli formazana indirgenmektedir. Oluşan bu renkli çözeltinin miktarı 500 – 600nm dalga boylarında ölçüm yapılarak hesaplanmaktadır. Bu olay yalnızca canlı, yaşayan hücrelerde gerçekleşebileceği için bu test hücre canlılığının ölçütü olarak tanımlanabilmektedir.

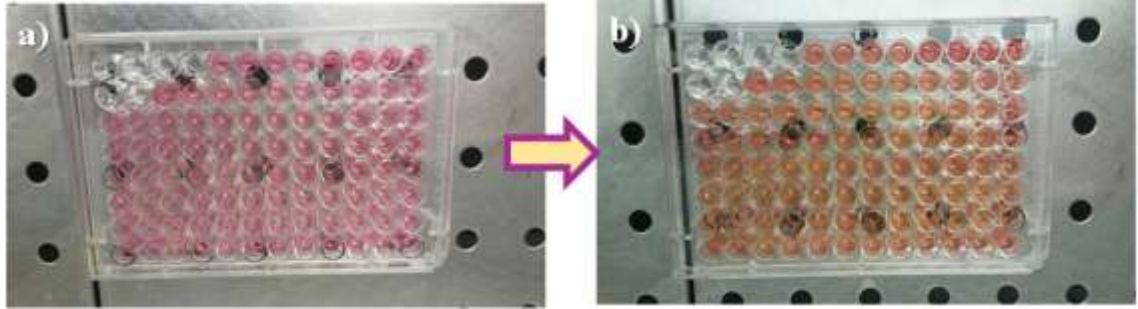


Şekil 7.35 MTT testinin sonucunda hücrelerde meydana gelen renk değişimi [122]

7.9.1 MCF-7 Meme Kanseri Hücre Hattı Üzerinden Nano Yapıların “İn Vitro Antikanserojen” Testleri

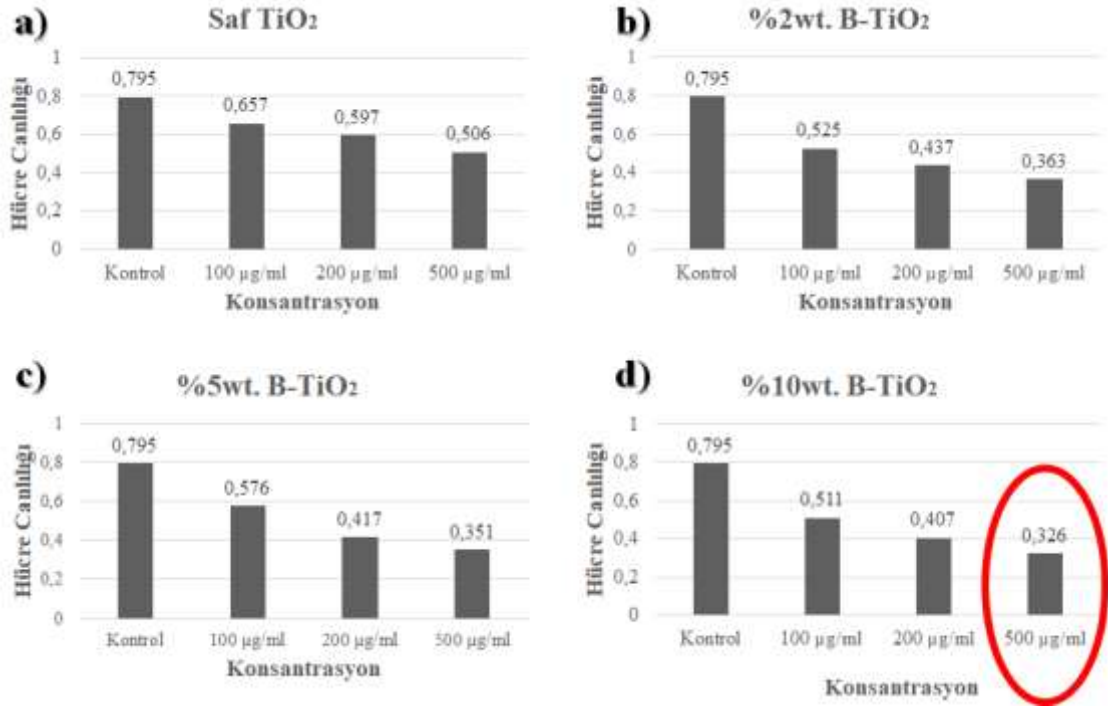
MCF-7 kanser hücre hattı üzerinden yapılan antikanserojen testlerde MTT test yönteminden yararlanılmıştır. MTT testi görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Şekil

7.36’da deneyde kullanılan MTT testinin uygulandığı hücreler ve meydana gelen renk değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 7.36 In vitro antikanserojen testlerinin gerçekleştiği MTT hücre fotoğrafları; (a) nano yapıların ilavesinden önceki hücre fotoğrafı ve (b) nano yapıların ilavesinden sonraki hücre fotoğrafı

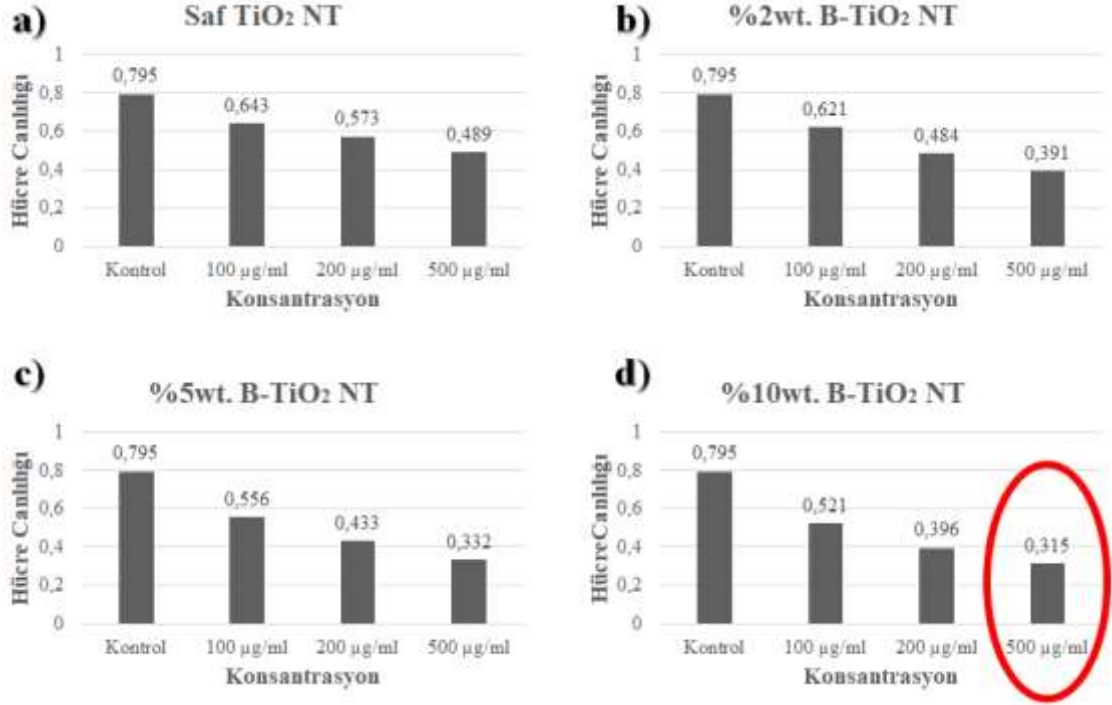
Şekil 7.36 (a)’da MTT test maddesinin eklenmiş fakat nano yapıların ilavesi gerçekleştirilmemiş halde hücrelerin fotoğrafı verilmektedir. Nano yapıların ilavesi gerçekleştirilmediğinden henüz hücreler canlılıklarını sürdürmektedirler ve dolayısıyla da her hücre pembe olarak görülmektedir. Şekil 7.36 (b)’de ise nano yapıların ilavesi sonrası elde edilen hücrelerin fotoğrafı verilmektedir. Nano yapıların ilavesinin etkisinin anlaşılabilmesi adına ilk sıraya ilave yapılmamış ve kontrol grubu olacak şekilde bırakılmıştır. Kontrol grubu aynı Şekil 7.36 (a)’daki gibi pembe renkli görülürken nano yapıların ilavesi ile birlikte hücre ölümleri gerçekleştiğinden ilave yapılan hücreler sarı renkli görülmektedir. Bu da nano yapıların ilavesi ile hücre ölümlerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 7.37’de sırasıyla saf TiO_2 (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B- TiO_2 (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B- TiO_2 (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B- TiO_2 (d) nano parçacıklara ait MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen test sonuçlarını gösteren grafikleri verilmiştir. Testler nano parçacıkların sırasıyla 100, 200 ve 500 $\mu\text{g/ml}$ ’lik konsantrasyonlarında görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.37 Saf TiO₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nano parçacıklara ait MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen test sonuçlarını gösteren grafikleri

Şekil 7.37 incelendiğinde bütün nano parçacıkların görünür ışık altında antikanserojen etki gösterdiği görülmektedir. Saf TiO₂ nano parçacıklara ait grafik incelendiğinde (Şekil 7.37 (a)) 500µg/ml’lik konsantrasyonda %36 oranında kanser hücrelerini öldürdüğü görülmektedir. %50 oranında bir hücre ölümü gerçekleştiremediği için tam olarak antikanserojen olarak adlandırılmasa da saf TiO₂ nano parçacıkların da görünür ışık altında meme kanser hücre hattı üzerinde etki gösterdiği söylenebilmektedir. Sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 oranlarında B içeren nano parçacıklara bakıldığında ise (Şekil 7.37 (b), (c) ve (d)) 500µg/ml’lik konsantrasyonlarında sırasıyla %54, 55 ve 59 oranında hücre ölümünü gerçekleştirdikleri görülmektedir. %50’nin üzerinde hücre ölümlerini gerçekleştirebildikleri için de bor içeren nano parçacıkların MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinde antikanserojen etkiye sahip olduğu rahatlıkla söyleyebilmektedir. En fazla oranda antikanserojen etkinin ise ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarda görüldüğü gözlenmiştir. Şekil 7.38’de ise sırasıyla saf TiO₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nanotüplere ait MCF-7 Meme

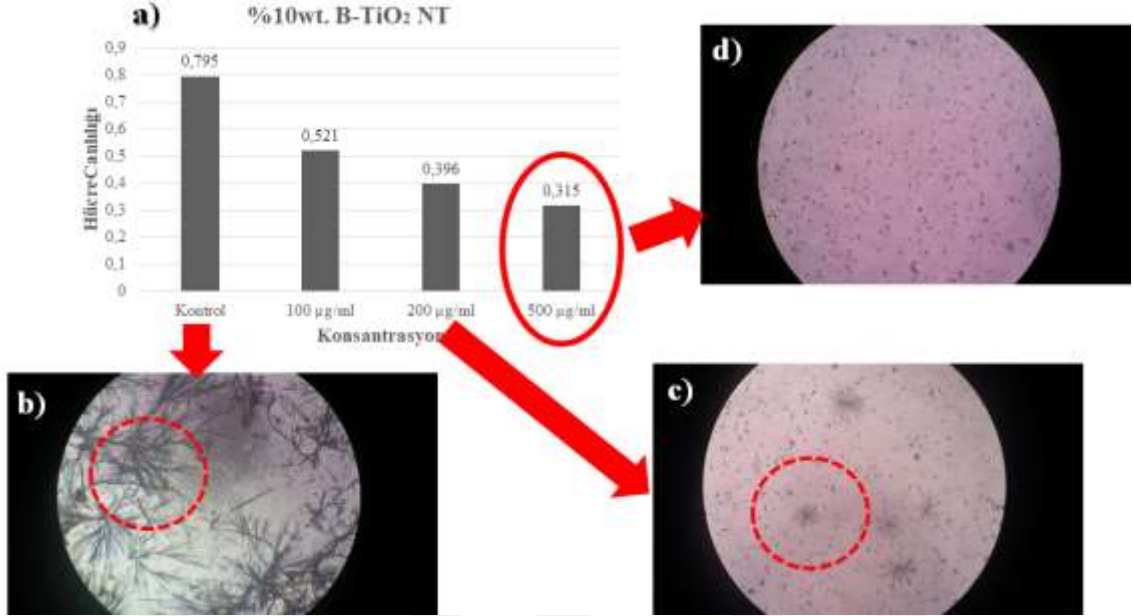
kanser hücre hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen test sonuçlarını gösteren grafikleri verilmiştir. Antikanserojen testleri nanotüplerin sırasıyla 100, 200 ve 500 µg/ml’lik konsantrasyonlarında görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.38 Saf TiO₂ (a), ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ (b), ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ (c) ve ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ (d) nanotüplere ait MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen test sonuçlarını gösteren grafikleri

Şekil 7.38 incelendiğinde bütün nanotüplerin görünür ışık altında belli bir miktar dahi olsa antikanserojen etki gösterdiği görülmektedir. Şekil 7.38 (a)’da görüldüğü gibi saf TiO₂ nanotüpler de görünür ışık altında %38 oranında hücre ölümünü gerçekleştirmiştir. Saf TiO₂ nano parçacıklarla kıyaslandığında kanser hücrelerinin ölümünde nanotüplerin nano parçacıklara oranla daha etkin olduğu ama yine de bor içeren yapılarla kıyas dahi edilemeyeceği gözlenmektedir. Ağırlıkça %2 bor içeren B-TiO₂ nanotüplerin %50 oranında, ağırlıkça %5 bor içeren B-TiO₂ nanotüplerin %58 ve ağırlıkça %10 bor içeren B-TiO₂ nanotüplerin ise %60 oranında kanser hücrelerinin ölümünü gerçekleştirdiği Şekil 7.38’den görülmektedir. Şekil 7.37 ve Şekil 7.38 birlikte incelendiğinde ise nanotüplerin nano parçacıklara göre daha fazla antikanserojen etki gösterdiği rahatlıkla söylenebilmektedir. Her iki grupta da ağırlıkça %10 oranında bor içeren nano parçacıkların ve nanotüplerin en çok antikanserojen etkiyi gösterdiği söylenebilmektedir

(Şekil 7.37 (d) ve Şekil 7.38 (d)). Kendi aralarında kıyaslandığında ise ağırlıkça %10 oranında B içeren nanotüplerin nano parçacıklara göre daha fazla etki gösterdiği görülmektedir. Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerin MCF-7 Meme kanser hattı üzerinden gerçekleştirilen in vitro antikanserojen deneyine ait fotoğraflar Şekil 7.39’da verildiği gibidir.



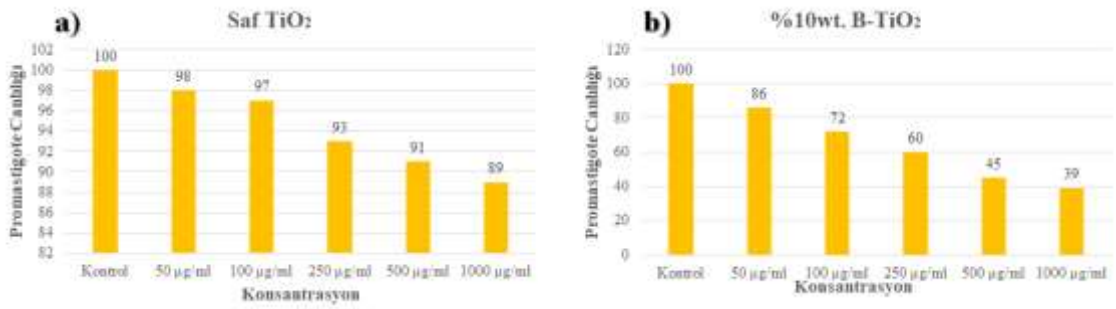
Şekil 7.39 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait MCF-7 Meme kanser hattı üzerinden gerçekleştirilen antikanserojen teste ait sonuç grafiği(a), kontrol grubuna ait kanser hücresi mikroskop görüntüsü(b), nanotüplerin ilavesiyle birlikte kanser hücresinin görüntüsü(c) ve tam anlamıyla hücre ölümü gerçekleştikten sonraki hücre görüntüsü(d)

Şekil 7.39 (a)’da ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplere ait MCF-7 Meme kanser hattı üzerinden gerçekleştirilen antikanserojen teste ait sonuç grafiği verilmiştir. Şekil 7.39 (b)’de kontrol grubuna ait hücrenin mikroskop görüntüsü verilmiştir. Hücre görüntüsünde kırmızı daire içine alınarak gösterilen “formazan kristali”nin görüntüsüdür. Bu kristallerin büyüklüğü ve yoğunluğu hücre canlılığının işaretidir. Kontrol grubuna ait hücre görüntüsünde oldukça büyük ve yoğun olarak formazan kristalleri kendisini göstermektedir. Şekil 7.39 (c) incelediğinde ise, nanotüplerin belli konsantrasyonlarda yapıya ilavesi ile hücrenin sahip olduğu formazan kristallerinin küçüldüğü, yoğunluğunun azaldığı ve dolayısıyla da hücre ölümünün gerçekleşmeye başladığı görülmektedir. Şekil 7.39 (d)’de ise en fazla konsantrasyonda nanotüpün

ilavesinden sonraki hücre görüntüsü verilmektedir. Ağırlıkça %10 B içeren B-TiO₂ nanotüplerin ilavesinden sonra meme kanser hücresinin tamamen öldüğü formazan kristallerinin tamamen yok olmasından belli olmaktadır.

7.9.2 %10B İçeren Nano Yapıların L.infantum Promastigotes Üzerinden Gerçekleştirilen Antileishmanial Etkinlik Testi

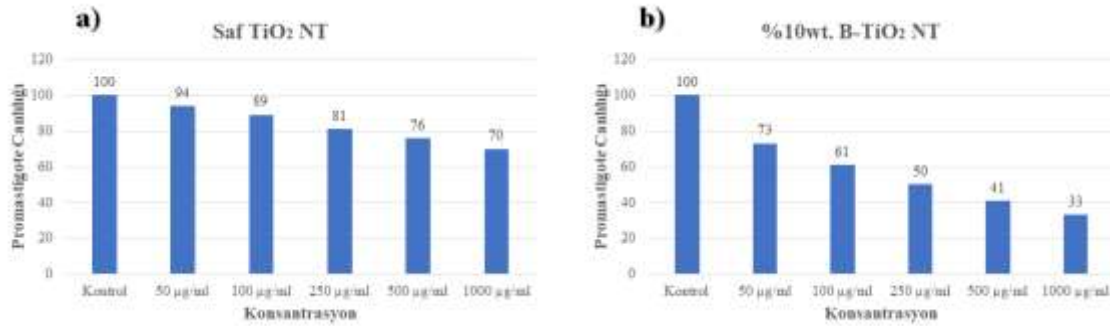
MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden yapılan deneyler incelendiğinde en iyi anti kanserojen sonuçların ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano yapılarda gözlemlendiği kanıtlanmıştır. Bunun sonucunda da L.infantum Promastigotes üzerinden antileishmanial etkinlik testleri ağırlıkça %10B içeren B-TiO₂ nano yapılara uygulanmıştır. Bor ilavesinin etkisini araştırabilmek adına saf TiO₂ nano yapıları da aynı teste tabii tutulmuştur. MTT testleri görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.40'da saf TiO₂ (a) ve ağırlıkça %10 B içeren B-TiO₂ (b) nano parçacıkların L.İnfantum Promastigotes üzerindeki antileishmanial testi sonuç grafiği verilmiştir. Nano parçacıkların L.infantum Promastigote kültürleri üzerinden 50 – 1000 µg/ml oranları aralığında değişen konsantrasyonlarında test uygulanmıştır. TiO₂ nano parçacıklara bakıldığında artan konsantrasyon ile birlikte Promastigote canlılığında %10 oranında azalma ancak gözlenebilirken bor ihtiva eden yapıda artan konsantrasyonla birlikte %60 oranında Promastigote canlılığında azalma gözlenmiştir.



Şekil 7.40 Saf TiO₂ (a) ve ağırlıkça %10 B içeren B-TiO₂ (b) nano parçacıkların L.İnfantum Promastigotes üzerindeki antileishmanial etkisi

Şekil 7.41'de saf TiO₂ (a) ve ağırlıkça %10 B içeren B-TiO₂ (b) nanotüplerin L.İnfantum Promastigotes üzerindeki antileishmanial testi sonuç grafiği verilmiştir. TiO₂ nanotüplere bakıldığında artan konsantrasyon ile birlikte Promastigote canlılığında %30

oranında azalma ancak gözlemlenirken bor ihtiva eden yapıda artan konsantrasyonla birlikte %70 oranında Promastigote canlılığında azalma gözlenmiştir.



Şekil 7.41 Saf TiO₂ (a) ve ağırlıkça %10 B içeren B-TiO₂ (b) nanotüplerin L.İnfantum Promastigotes üzerindeki antileshmainal etkisi

Hücre kültürünün %50'sini yok edebilen konsantrasyon miktarı B-TiO₂ nano parçacıklarda 382µg/ml iken nanotüplerde yalnızca 250µg/ml'dir. Bu da nanotüplerin yaklaşık olarak 1,5 kat daha fazla etken olduğunu kanıtlamaktadır.

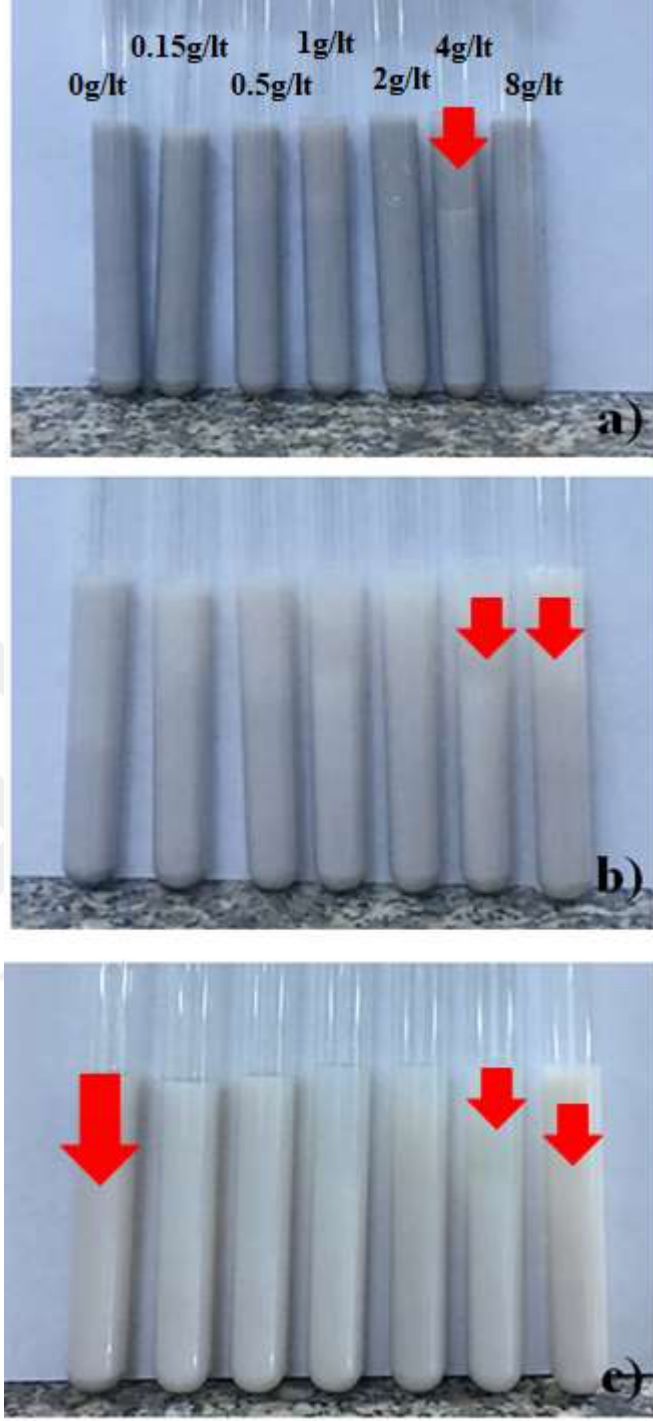
TiO₂ ve B-TiO₂ nano yapılarının genel olarak gösterdiği sonuçlara bakıldığında görünür ışık altında B-TiO₂ nano yapıların TiO₂ nano yapılara oranla daha iyi sonuç verdiği yani daha yüksek antimikrobiyal özellik gösterdiği gözlemlenebilmektedir. Bu da borun gerçekten yapıya girdiğinin ve TiO₂'in yasak bant genişliğini daralttığını ve TiO₂'nin görünür ışık altında da antimikrobiyal etkinlik gösterebildiğinin kanıtıdır.

7.10 Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi (EKB) ile ITO (Indium-Tin-Oxide) Camların Kaplanması

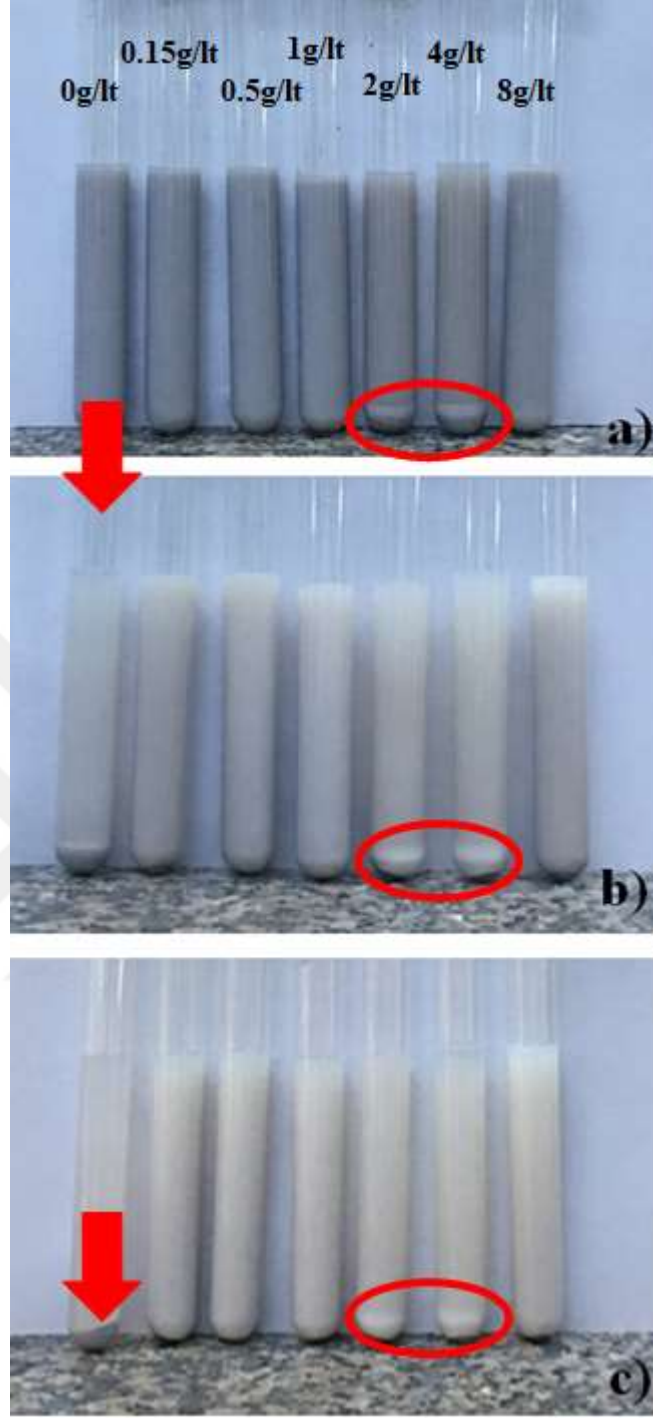
Saf TiO₂ ve sırasıyla ağırlıkça %2, %5 ve %10 oranlarında B içeren B-TiO₂ nano yapıların elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi kullanılarak kaplamaların yapılabilmesi adına öncelikle kararlı koloidal süspansiyonların eldesi çalışılmıştır. Optimum kaplama süspansiyonlarının ve parametrelerinin belirlenebilmesi için ön deneyler yapılmıştır. Ön deneylerde ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nano yapılar kullanılarak EKB yönteminde kullanılabilecek uygun süspansiyonlar belirlenmiş ve bu süspansiyonlar kullanılarak paslanmaz çelik düz yüzeyler kaplanarak EKB yöntemi için uygun parametreler belirlenmiştir. Daha sonrasında ise diğer nano yapılar kullanılarak belirlenen süspansiyon ve parametrelerle ITO (indium-tin-oxide) camların kaplanması gerçekleştirilmiştir.

7.10.1 Ağırlıkça %2 Oranında B İçeren B-TiO₂ Nanotüplerin Sedimentasyon Testleri, Paslanmaz Çelik Düz Yüzeyler Üzerine Kaplanması ve Optimizasyonu

Kararlı kolloidal süspansiyonlar elde etmek için yapılan ön deneylerde süspansiyonun katı yüzdesi ve kullanılan çözücü seçiminde daha önce yapılan çalışmalar baz alınmıştır [71,93,113,122,123]. Bu çalışmalardan yola çıkılarak uygun katı oranının %1'lik olduğu ve uygun çözücü adaylarının etanol ve bütanol olduğu belirlenmiştir. Dispersant malzeme olarak ise TEA (Trietanolamin) seçilmiştir. Uygun çözücü ve uygun TEA miktarının belirlenebilmesi adına katı oranı sabit tutularak ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerle sedimentasyon testi gerçekleştirilmiştir. Sedimentasyon testi için hazırlanan süspansiyonlar iki saat manyetik, ardından iki saat ultrasonik olarak karıştırıldıktan sonra beklemeye bırakılmıştır. Her bir çözücü için sırasıyla 0g/lt, 0.15g/lt, 0.5g/lt, 1g/lt, 2g/lt, 4g/lt ve 8g/lt [123] TEA eklenerek test gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.42'de etanolün çözücü olarak kullanıldığı, Şekil 7.43'da ise bütanolün çözücü olarak kullanıldığı sedimentasyon deneylerinin fotoğrafları bulunmaktadır.



Şekil 7.42 Etanolün çözücü olarak kullanıldığı sedimentasyon deney fotoğrafları (a) karışımlar sonucu görüntüsü, (b) 24 saat sonrasındaki görüntü ve (c) 72 saat sonrasındaki görüntü.



Şekil 7.43 Bütanolün çözücü olarak kullanıldığı sedimentasyon deney fotoğrafları (a) karışırtmalar sonucu görüntüsü, (b) 24 saat sonrasındaki görüntü ve (c) 72 saat sonrasındaki görüntü.

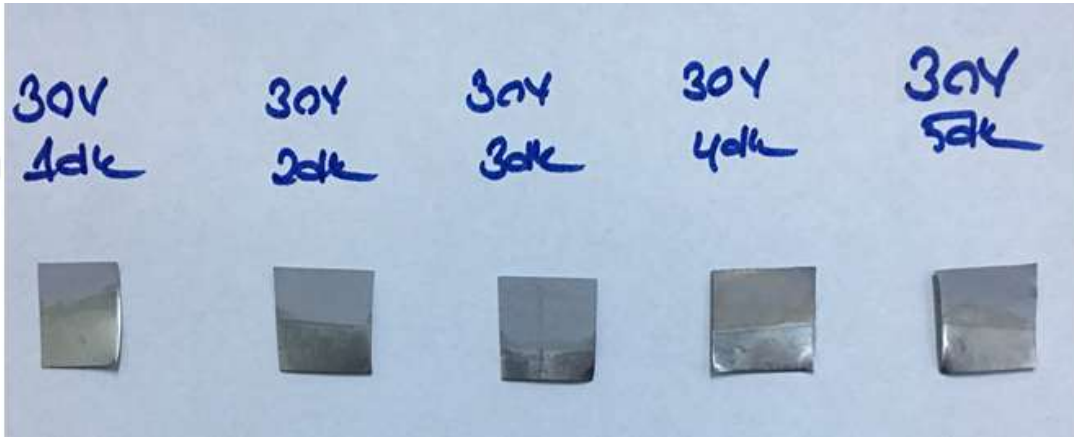
Şekil 7.42’de görüldüğü üzere etanol ile hazırlanan süspansiyonlar Şekil 7.43’deki bütanolün çözücü olarak kullanıldığı süspansiyonlara göre daha kararlı yapıdadır. Şekil 7.42 (a) ve Şekil 7.43 (a)’da süspansiyonların iki saat manyetik ve iki saat ultrasonik

olarak karıştırıldıktan sonraki görüntüleri verilmektedir. Şekil 7.42 (b) ve Şekil 7.43 (b)'de 24 saat bekletilen süspansiyonların görüntüleri verilirken, Şekil 7.42 (c) ve Şekil 7.43 (c)'de 72 saat süreyle bekletilen süspansiyonların görüntüleri verilmektedir. İlk olarak etanolün kullanıldığı süspansiyonlar incelendiğinde (Şekil 7.42 (a)) başlangıç aşamasında olmasına rağmen 0g/lt ve 4g/lt TEA içeren süspansiyonlar çökme gözlenmektedir. 24 saatin sonrasında ise (Şekil 7.42 (b)) bu iki süspansiyonda çökme olayı artarak devam ederken 8g/lt TEA içeren süspansiyonda da çökme gözlenmeye başlanmıştır. Geçen 72 saatin sonucunda da 0g/lt, 4g/lt ve 8g/lt TEA içeren süspansiyonlarda tamamen çökme gözlenmiştir. Şekil 7.43'deki bütanol yardımıyla hazırlanan süspansiyonlar incelendiğinde ise başlangıç aşamasında olmasına rağmen (Şekil 7.43 (a)) 2g/lt ve 4g/lt TEA içeren süspansiyonlarda çökme gözlenmektedir ve bu iki süspansiyondaki çökme durumu 24 saat (Şekil 7.43 (b)) ve 72 saatin (Şekil 7.43 (c)) sonunda da artmaktadır. Bu nedenle de bu iki süspansiyon elenmektedir. 0g/lt TEA içeren yapının da 24 saatin geçmesiyle birlikte (Şekil 7.43 (b)) çökmeye başladığı ve 72 saatin sonunda da (Şekil 7.43 (c)) iyice çöktüğü gözlenmektedir.

Etanol ve bütanol ile hazırlanan süspansiyonlar incelendiğinde en kararlı yapının etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve TEA'nın 0.5g/lt olarak ilave edildiği süspansiyon olduğu gözlenmiştir. Geçen 72 saatin sonucunda dahi süspansiyonda çökmeye rastlanılmamıştır. Dolayısıyla da ITO camların kaplanması deneylerinde kullanılmak üzere bu süspansiyon seçilmiştir.

Gerçekleştirilen sedimentasyon deneylerinin sonuçları ışığında kararlı kolloidal süspansiyonların elde edilmesi için uygun katı miktarı, çözücü cinsi ve uygun dispersant miktarı belirlenmiştir. Bir sonraki adımda ise bu şekilde hazırlanan süspansiyonlardan EKB yöntemi ile kaplama yapabilmek adına optimum parametreleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon deneylerinde kullanılan süspansiyon %1 oranında katı içermektedir. Kullanılan dispersant miktarı ise %0,05'dir. Bu şekilde hazırlanan kolloidal süspansiyon EKB işleminden evvel 2 saat süreyle manyetik olarak ve ardından 2 saat süreyle de ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Bunun sonucunda süspansiyon kararlı hale getirilmiştir. Elde edilen kararlı kolloidal süspansiyonun pH değeri 5 olarak ölçülmüştür. EKB yönteminde süspansiyonun çalışabilmesi adına süspansiyona asit (HNO_3) ilave edilerek pH değeri 3'e çekilmiş ve parçacıklar yüklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan süspansiyonlar yardımıyla paslanmaz çelik düz yüzeyler EKB yöntemiyle kaplanmıştır. Proses parametreleri değiştirilerek optimum voltaj ve süre değerleri

saptanmıştır. Yapılan çalışmaların ışığında [71,122] optimum voltaj değeri 30V olarak belirlenmiş ve çalışmalar bu sabit voltajda yapılmıştır. Sırasıyla 1dk., 2dk., 3dk., 4dk., 5dk. ve 10dk. Sürelerinin denenmesi amaçlanmıştır. 1 dk kaplama kalitesi açısından oldukça kısa gelirken 5. dakikadan sonra süspansiyonun bozulduğu gözlenmiştir dolayısıyla da 10dk. denenmemiştir. Şekil 7.44'te sırasıyla 1dk., 2dk., 3dk., 4dk. ve 5dk. süreyle kaplanan paslanmaz çelik düz yüzeylerin görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerden belli olduğu şekilde de en homojen kaplamanın 2dk. süre ile gerçekleştirilen kaplama olduğu görülmektedir.



Şekil 7.44 Elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi için hazırlanan %2 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyon ile 30V'ta farklı sürelerde kaplanan paslanmaz çelik düz yüzeylerin makro görüntüleri

Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda elektrokinetik biriktirme deneylerinin hangi koşullarda gerçekleştirileceğine karar verilmiştir. Kararlı kolloidal süspansiyonların oluşturulmasında çözücü sıvı olarak etanol kullanılmaktadır. Dispersant malzeme olarak ise TEA tercih edilmektedir. %1'lik katı konsantrasyonunda hazırlanan süspansiyonlara %0.05 oranında TEA ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde kararlı kolloidal süspansiyonlar elde edilmiştir. Optimum voltaj değeri 30V seçilirken optimum kaplamayı veren süre ise 2 dk olarak belirlenmiştir. Altlık malzeme olarak ITO camlar kullanılmış ve kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

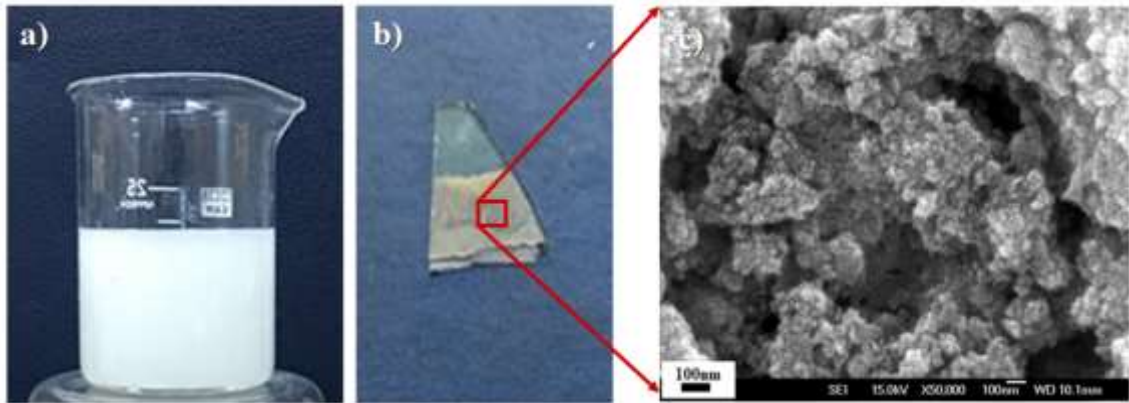
7.10.2 Sentezlenen Nano Yapıların EKB Yöntemi Kullanılarak ITO Camlar Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle hazırlanan kararlı kolloidal süspansiyonlar yardımıyla ITO camlar EKB yöntemi kullanılarak 30V'ta 2 dakika süre ile kaplanmıştır. Her bir nano yapıdan elde edilen süspansiyonların

hazırlanmasında aynı yol izlenmiştir. Etanolün çözücü, TEA'nın ise dispersant olarak kullanıldığı %1'lik katı konsantrasyonuna sahip süspansiyonlar hazırlanmıştır. 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 2 saat süreyle de ultrasonik olarak karıştırılarak elde edilen kolloidal süspansiyonlar uygun bir asit yardımıyla (HNO_3 kullanılmıştır) pH'ları ayarlanarak EKB yönteminde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan süspansiyonlar ile ITO camların kaplanması gerçekleştirilmiştir. 30V'ta 2 dakika süreyle kaplamalar yapılmıştır. Kaplanan ITO camların kaplama kaliteleri SEM analizi yardımıyla incelenmiştir.

7.10.2.1 Saf TiO_2 Nano Yapıların EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu

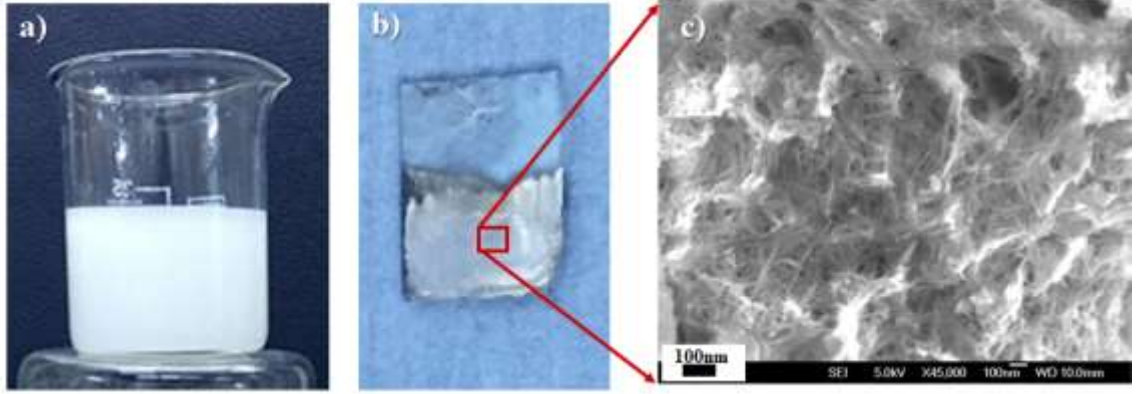
Şekil 7.45'de saf TiO_2 nano parçacıklarından elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınmış SEM fotoğrafı (c) görülmektedir. Şekil 7.45 (a)'dan görülebileceği şekilde hazırlanan kolloidal süspansiyon kararlı bir yapıdadır. Şekil 7.45 (b)'de ise ITO camın kaplandığı net bir şekilde belli olmaktadır. Şekil 7.45 (c)'de verilen SEM fotoğrafına istinaden TiO_2 nano parçacıkların EKB yöntemiyle ITO camın üzerine başarılı bir şekilde kaplandığı söylenebilmektedir.



Şekil 7.45 Saf TiO_2 nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

Şekil 7.46'da saf TiO_2 nanotüplerden elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınmış SEM fotoğrafı (c) görülmektedir. Kaplama için hazırlanan süspansiyonun kararlı halde olduğu görülmektedir ve bu süspansiyondan elde edilen kaplamanın

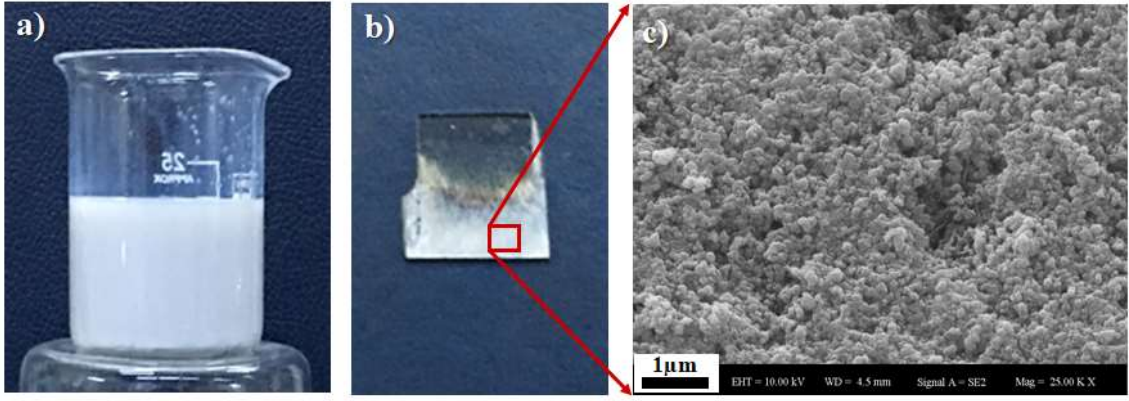
başarılı bir şekilde gerçekleştiği ITO cam üzerinden de görülebilmektedir. Şekil 7.46 (c)'de verilen SEM fotoğrafı nanotüp yapının ITO cam üzerinde başarılı bir şekilde kaplandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 7.46 Saf TiO_2 nanotüplerinden elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

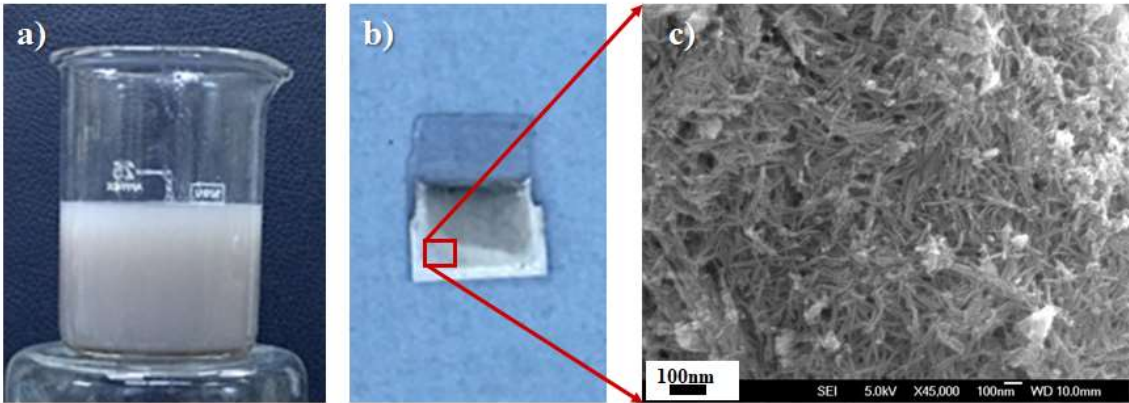
7.10.2.2 Ağırlıkça %2 Oranında B İçeren B- TiO_2 Nano Yapıların EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu

Şekil 7.47'de ağırlıkça %2 oranında B içeren B- TiO_2 nano parçacıklarından elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla EKB yöntemi ile 30V'ta 2 dk süreyle kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınan SEM fotoğrafı görülmektedir. EKB yönteminde kullanılmak üzere hazırlanan süspansiyonun kararlı olduğu Şekil 7.43 (a)'dan açık bir şekilde görülebilmektedir. Bu süspansiyon yardımıyla ITO cam üzerine yapılan kaplamanın gerçekleştiği de Şekil 7.47 (b)'den makro olarak görülebilirken kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (Şekil 7.47 (c)) de bu savı destekler şekildedir.



Şekil 7.47 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

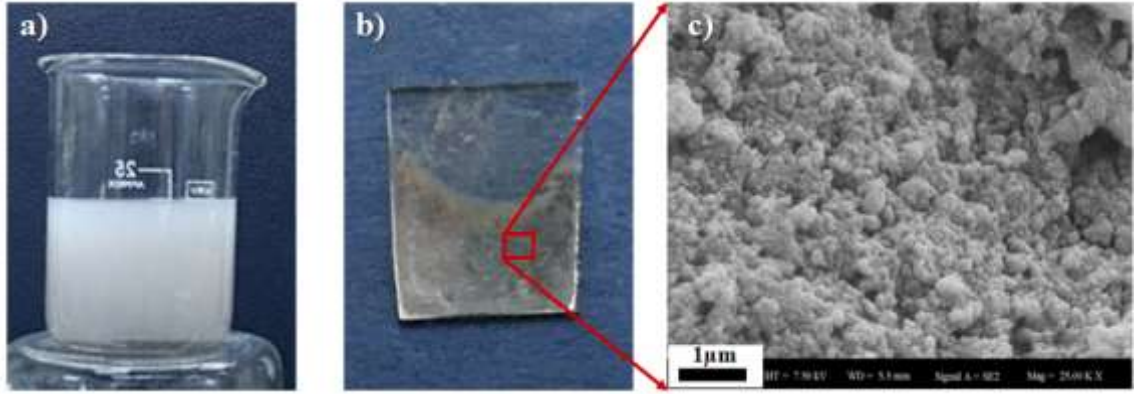
Şekil 7.48'de ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilen kararlı koloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınmış SEM fotoğrafı (c) görülmektedir. Hazırlanan süspansiyonun kararlı olduğu Şekil 7.48 (a)'dan görülmektedir. Elde edilen süspansiyon ile yapılan kaplama ve kaplanan ITO cam üzerinden kalınan SEM fotoğrafı elde edilen kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir (Şekil 7.48 (b),(c)). Nanotüp yapısının başarılı bir şekilde kaplandığı SEM fotoğrafı yardımıyla görülebilmektedir.



Şekil 7.48 Ağırlıkça %2 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı koloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

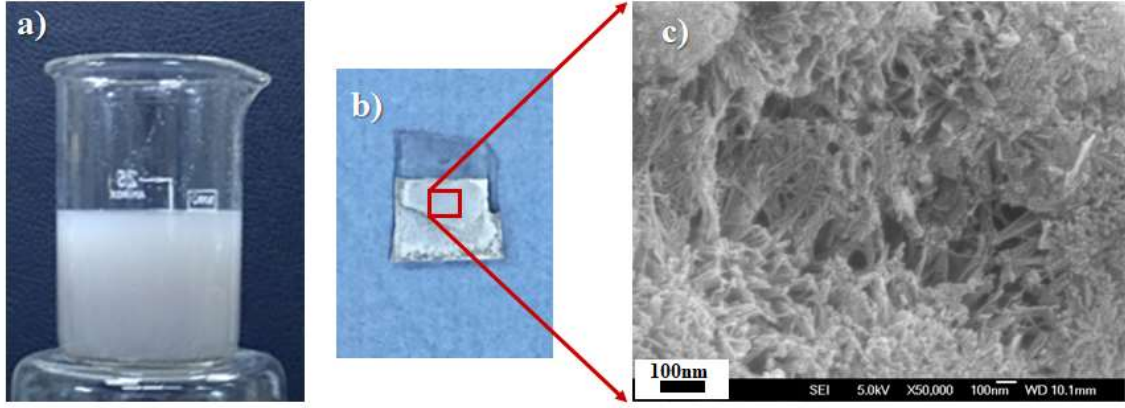
7.10.2.3 Ağırlıkça %5 Oranında B İçeren B-TiO₂ Nano Yapıların EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu

Şekil 7.49’da %5 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarından elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla EKB yöntemi ile 30V’ta 2 dk süreyle kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınan SEM fotoğrafı görülmektedir. EKB yönteminde kullanılmak üzere hazırlanan süspansiyonun kararlı olduğu Şekil 7.49 (a)’dan açık bir şekilde görülebilmektedir. Bu süspansiyon yardımıyla ITO cam üzerine yapılan kaplamanın gerçekleştiği de Şekil 7.49 (b)’den makro olarak görülebilmektedir kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (Şekil 7.49 (c)) de bu savı destekler şekildedir.



Şekil 7.49 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V’ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

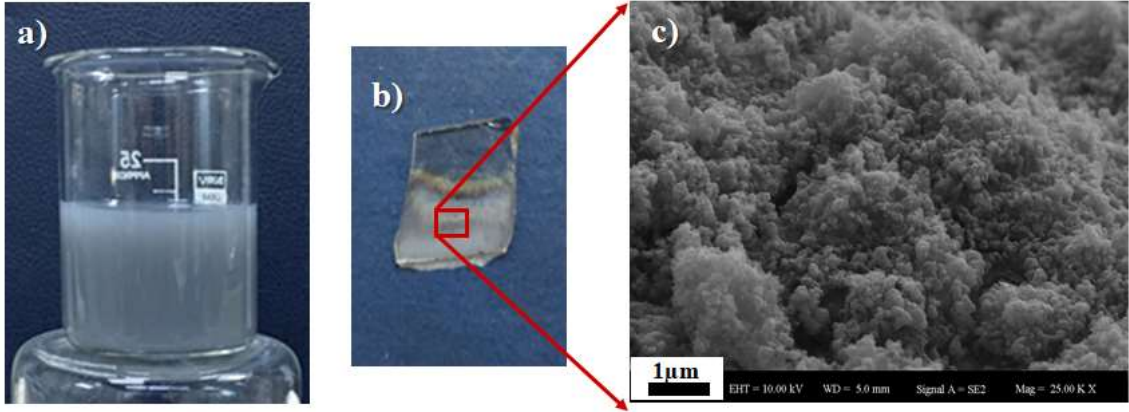
Şekil 7.50’de %5 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınmış SEM fotoğrafı (c) görülmektedir. Hazırlanan süspansiyonun kararlı olduğu Şekil 7.50 (a)’dan görülmektedir. Elde edilen süspansiyon ile yapılan kaplama ve kaplanan ITO cam üzerinden alınan SEM fotoğrafı elde edilen kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir (Şekil 7.50 (b), (c)). Nanotüp yapısının başarılı bir şekilde kaplandığı SEM fotoğrafı yardımıyla görülebilmektedir.



Şekil 7.50 Ağırlıkça %5 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

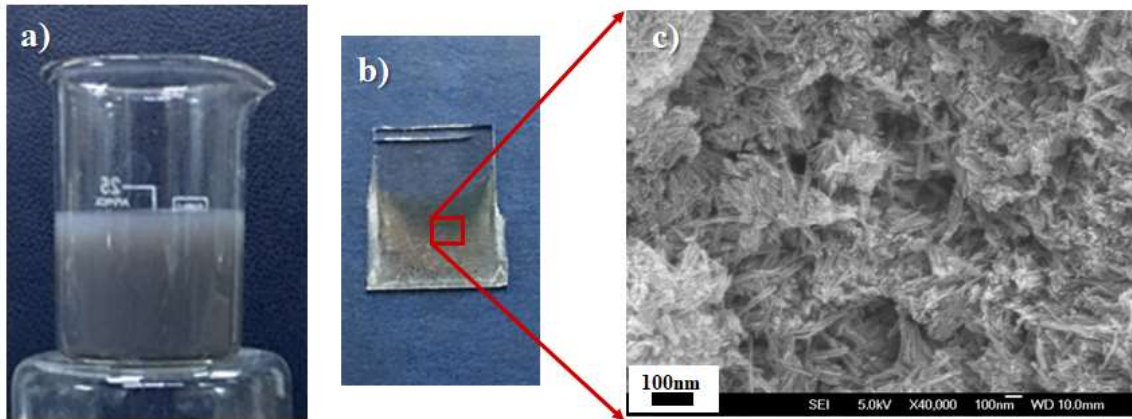
7.10.2.4 Ağırlıkça %10 Oranında B İçeren B-TiO₂ Nano Yapıların EKB Yöntemi ile ITO Camların Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu

Şekil 7.51'de %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarından elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla EKB yöntemi ile 30V'ta 2 dk süreyle kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınan SEM fotoğrafı görülmektedir. Kaplama için hazırlanan süspansiyonun kararlı halde olduğu görülmektedir ve bu süspansiyondan elde edilen kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği ITO cam üzerinden de görülebilmektedir. Şekil 7.51 (c)'de verilen SEM fotoğrafı nano parçacıkların ITO cam üzerinde başarılı bir şekilde kaplandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 7.51 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nano parçacıklarından elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

Şekil 7.52'de %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilen kararlı kolloidal süspansiyon (a), bu süspansiyon yardımıyla kaplanmış ITO cam (b) ve ITO cam üzerindeki kaplamadan alınmış SEM fotoğrafı (c) görülmektedir. Hazırlanan süspansiyonun kararlı olduğu Şekil 7.52 (a)'dan görülmektedir. Elde edilen süspansiyon ile yapılan kaplama ve kaplanan ITO cam üzerinden kalınan SEM fotoğrafı elde edilen kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir (Şekil 7.52 (b), (c)). SEM fotoğrafı nanotüp yapının ITO cam üzerinde başarılı bir şekilde kaplandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 7.52 Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüplerden elde edilmiş kararlı kolloidal süspansiyonun görüntüsü (a), 30V'ta 2 dakika süreyle EKB yöntemi ile kaplanmış ITO camın görüntüsü (b) ve ITO cam kaplama üzerinden alınan SEM görüntüsü (c)

SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Genel Sonuçlar

Doktora tez çalışmasında yapılan deneyler iki ana başlık altında toplanabilmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerin ilk aşamasını B içeren nano parçacıkların sol-jel yöntemi ile sentezi oluştururken, ikinci kısmını ise bu nano parçacıklardan hidrotermal işlem yardımı ile elde edilen nanotüpler oluşturmaktadır. Bor katkısının etkisini daha iyi anlayabilmek adına saf TiO_2 nano parçacıklar ve nanotüpler de aynı yöntemlerle sentezlenmiştir. Elde edilen nano yapılar çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Son olarak ise sentezlenen nano yapıların antimikrobiyal testleri gerçekleştirilmiştir.

Saf TiO_2 'in çalışma aralığının yalnızca UV bölgesinde olması TiO_2 'nin kullanım alanlarında oldukça büyük kısıtlayıcı bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumun üstesinden gelebilmek adına günümüze değin farklı metallerle TiO_2 katkılandırılmış ve geniş olan yasak bant aralığı daraltılarak çalışma aralığı görünür bölgeye çekilmeye çalışılmıştır. Metal katkılandırılmasında en fazla tercih edilen metal ise «Ag» idi. Fakat Ag metalinin kullanımı sahip olduğu toksik özellik sebebi ile kısıtlanmakta ve yasaklanmaktadır. Bu sebeple metaller yerine metal olmayan malzemelerle TiO_2 'yi katkılandırarak bant aralığını daraltmak ön plana çıkmaktadır. Metal olmayan malzemeler arasında ise bor oldukça yeni ve dikkat çekici bir konudur. Üstelik ülkemiz bor kaynakları açısından oldukça zengindir fakat ne yazık ki ileri teknoloji alanında borun kullanımı ülkemizde yok denecek kadar azdır. Bu şekilde

borun kullanımı ülkemiz açısından da ilgi çekici bir konudur. Sentez aşamasında kullanılan amorf bor da ülkemiz kaynakları ile üretilmiştir.

Deneyisel çalışmaların ilk aşamasında farklı oranlarda B içeren B-TiO₂ nano parçacıklar sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde [4-6,73,74,97,118,119] farklı başlangıç malzemeleri ve farklı yöntemlerle bor katkılı TiO₂ nano parçacıkların sentezlendiği görülmektedir. Bütün bu çalışmaların ortak noktası başlangıç malzemesi olarak borik asidin kullanılmış olmasıdır. Yapılan doktora tez çalışmasında ise borik asidin yanı sıra yapıdaki çekirdeklenmeleri kolaylaştırmak adına elementel bor (amorf bor) başlangıç malzemesi olarak yapıya eklenmiş ve deneyler bu şekilde optimize edilmiştir. Farklı oranlarda boron ihtivası incelendiğinden sırasıyla ağırlıkça %2-5-10 bor içeren yapılar hazırlanmıştır. Ağırlıkça %10 oranı üst sınır olarak tutulmuştur çünkü literatür bu konuda incelendiğinde %10'dan fazla oranlarda bor ilavesinin sonucunda yapıda B₂O₃ yapısının oluştuğu belirtilmiştir [97]. Bu şekilde istenmeyen bir yapının oluşumunun önüne geçebilmek adına yapılan bor ilavesi %10 üst sınır olacak şekilde sınırlandırılmıştır ve elde edilen XRD analiz grafiklerinde de (Şekil 7.10-nano parçacıklar-; Şekil 7.25-nanotüpler-) B₂O₃ fazlarına ait bir pik ile karşılaşılmamış, elde edilen nano yapıların yalnızca B ve TiO₂ içerdiği kanıtlanmıştır. Borun yapıdaki katkısını daha iyi anlayabilmek adına saf halde TiO₂ nano parçacıklar da sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen dört farklı nano parçacık yapıları farklı analiz yöntemleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen yapıların boyut ve şekil analizleri adına elektron mikroskoplarından yararlanılmıştır. SEM ve TEM analizleri sonucunda sentezlenen nano yapıların yaklaşık olarak 20nm boyutunda olduğu gözlenmiştir. Bor mikroskoplarda görülememiştir bunun sebebi ise borun yapısının TiO₂'ye oranla çok küçük olmasıdır [97,118]. Borun yarıçapının (0.023nm) Ti yarıçapına oranla (0.068nm) çok küçük olması borun yapıya “yer alan” atomundan ziyade “arayer” atomu olarak katıldığını göstermektedir. Bu şekilde yapıya katılması TiO₂'nin kristal kafes yapısını bozmakta ve kristallliğini etkilemektedir. Bu durum XRD analiz eğrilerinden de görülmektedir (Şekil 7.10). TiO₂'ye ait (101) piki borun yapıdaki varlığının artmasıyla birlikte şiddetini arttırmakta ve daha düşük 2θ değerlerine doğru ötelenmektedir. Bu da borun yapıya girdiğinin kanıtıdır. Şekil 7.10'daki XRD grafikleri incelendiğinde %10 oranında B içeren nano yapıda 2θ≈45° civarında küçük bir pikin varlığına rastlanmaktadır ki bu yapıda başlangıç malzemesi olarak kullanılan borun daha fazla TiO₂ yapısına difüz olamayıp yapıda serbest halde kaldığının göstergesidir. Elementel

borun yapıda kaldığının bir diğer kanıtı ise ağırlıkça %10 oranında B içeren yapıya ait XRD grafiği incelendiğinde (Şekil 7.10) $2\theta \approx 80^\circ$ civarında pik göze çarpmaktadır ki bu da yapıdaki elementel borun varlığına işarettir [124-125]. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve doktora çalışmasının birinci aşamasını oluşturan saf TiO_2 ve sırasıyla ağırlıkça %2, 5 ve 10 oranında B içeren B- TiO_2 nano parçacıklar doktora tez çalışmasının ikinci aşamasında başlangıç malzemesi olarak kullanılmış ve hidrotermal yöntem yardımıyla nanotüpler sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntemin sentez yöntemi olarak bu doktora tez çalışmasında seçilip anodik oksidasyon gibi günümüzde oldukça sık tercih edilen sentez yönteminin tercih edilmemesinin ana sebebi katkıladınırma işleminin en uygun hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilebilmesidir. Bir diğer sebebi ise, hidrotermal sentez yöntemi ile daha küçük çaplarda ve daha uzun boylarda nanotüplerin elde edilme kolaylığıdır. Bütün bu sebeplerden dolayı bu doktora tez çalışmasında nanotüplerin eldesinde hidrotermal sentez yönteminden yararlanılmıştır. Hidrotermal işlem parametrelerinin seçiminde literatür incelenmiş ve daha evvel yapılan optimizasyon çalışmaları baz alınmıştır [93,113]. İşlem sıcaklığı 135° , işlem süresi ise 24 saat seçilmiştir. Bu şekilde sentezlenen nanotüpler aynı nano parçacıklar gibi karakterizasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 7.22 ve Şekil 7.23) tüp dönüşümünün başarıyla gerçekleştiği ve mikron boyutlarında tüplerin elde edildiği görülmektedir. Aynı durum TEM analizleri ile de kanıtlanmıştır (Şekil 7.27 ve Şekil 7.28). TEM fotoğrafları elde edilen nanotüplerin açık uçlu ve çok duvarlı olduğunu net bir şekilde göstermektedir. Elde edilen nanotüplerin duvar arası mesafeleri 1nm olarak ölçülmüştür. Saf TiO_2 ve farklı oranlarda B ihtiva eden nanotüplerin yarı çap oranları karşılaştırıldığında borun yapıdaki yüzde ağırlığının artmasıyla birlikte elde edilen tüp çapının küçüldüğü gözlenmektedir (Şekil 7.28 (b),(d),(e)). Bu da yapıda bor oranının artmasıyla birlikte TiO_2 nanotüplerin spesifik yüzey alanının arttığı bunun sonucunda da sahip olduğu fotokatalitik ve fotovoltaiik özelliğin geliştiği anlamına gelmektedir. Bor ilavesiyle birlikte nanotüplerin çapların küçülerek yüzey alanlarının arttığı yüzey alanı analizleri ile de desteklenmektedir (Şekil 7.29-30-31-32)

Geçirgenlik grafikleri (Şekil 7.13-14 ve Şekil 7.33-34) incelendiğinden hem nano parçacık hem de naotüplerde borun yapıda girip artmasıyla birlikte geçirgenlikte artış gözlemlenirken ağırlıkça %10 oranında B içeren nanotüp yapısında geçirgenlik diğerlerine göre düşmüştür. Bunun sebebi ise yapıda serbest halde gezinen elementel

bor yapılarıdır. Borun yapıdaki varlığının artmasıyla birlikte geçirgenlik artsa dahi saf TiO_2 'ye oranla geçirgenlik değerleri düşüktür ki bunun sebebi borun yapıda renk değişimi meydana getirmesi ve yapıyı opaklaştırmasıdır.

Geçirgenlik değerleri üzerinden yapılan hesaplamalarla çizilen $(\alpha h\nu)^{1/2}(\text{cm}^{-1}\cdot\text{eV})^{1/2} - (h\nu)$ (eV) grafiklerinden nano yapıların E_g değerleri hesaplanmıştır. Saf TiO_2 'ye göre nano parçacıklarda E_g değerleri artan bor oranı ile birlikte düşmektedir. Yani bor yapıya girerek TiO_2 'nin bant aralığını daraltmıştır. Borun yapıya girip bant aralığını daraltması ile ilgili kabul gören iki ana teori bulunmaktadır;

* Borun sahip olduğu 2p enerji seviyesi ile O_2 'nin sahip olduğu 2p enerji seviyeleri birleşmekte ve meydana gelen enerji seviyesi normal şartlardakine göre daha üstte yer almaktadır, yani yasak bant aralığını daraltmaktadır.

* Bor 2p orbitalinde sahip olduğu 1 elektronu bağışlayarak (donor) enerji seviyesini olduğundan yukarı çekmektedir ki bu durum da yasak bant aralığını daraltmaktadır.

Nanotüplere gelindiğinde de durum göreceli olarak aynıdır. Saf TiO_2 'ye göre kıyaslandığında artan bor oranıyla birlikte E_g değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Nano parçacıklara göre kıyaslandığında ise, E_g değerlerinde artış gözlenmiştir. Özellikle ağırlıkça %10 oranında B içeren yapıda E_g değerinin kendi içindeki yapılara göre de arttığı gözlenmiştir ki bu da aslında beklenen bir durumdur. Nano parçacıktan nanotüpe dönüştüğünde atom sayısı azaldığı için yasak bant aralığı büyümektedir. Nanotüplerde nano seviyeye gidildikçe elektriksel özellikler de ters orantılı olarak kötüleşmektedir.

Her bir nano yapı için MCF-7 Meme kanser hücre hattı üzerinden görünür ışık altında antikanserojen testler yapılmıştır. Nano parçacıklar ve nanotüpler kendi aralarında kıyaslandığında en etkin sonucun ağırlıkça %10B içeren B- TiO_2 nano yapılarda çıktığı görülmüştür. Antikanserojen testi MTT test yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. MTT testi hücre canlılığına dayanan bir testtir. Ağırlıkça %10 oranında B içeren B- TiO_2 yapılarda özellikle 500µg/ml nano yapı içeren konsantrasyon kanser hücreleri için en toksik özelliği göstermiştir. B- TiO_2 nano yapılar kendi aralarında kıyaslandığında ise nanotüplerin nano parçacıklara oranla daha etkin sonuç verdiği görülmüştür. Bu durum, yüzey alanının artmış olmasıyla doğrudan bağlantılı bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. En iyi sonucun en fazla oranda B içeren yapıda çıkmış olmasının sebebi olarak borun kendisinin de başlı başına bir mikrobisid olması gösterilebilmektedir. TiO_2 nano yapıların da mikrobisid özelliği vardır ve her ikisinin birleşimi sonucunda kanser

hücrelerine karşı en çok toksik etki gösteren yapılar olarak ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ karşımıza çıkmaktadır. Diğer bir etki mekanizması ise bor oranının yapıda artmasıyla birlikte TiO₂ yüzeyinde OH⁻ radikalleri oluşturarak hücre duvarını ve hücre organellerini parçalamasıdır. Bor içeren bütün yapıların görünür ışık altında oldukça iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu da borun yapıya katılarak TiO₂'nin bant aralığını daralttığını ve görünür bölgede de çalıştığını kanıtlamaktadır.

Kanser hücrelerine karşı görünür ışık altında en iyi sonuç veren nano yapıların ağırlıkça %10 oranında B içeren yapılar olduğu görülmüştür ve bu sebeple parazitler üzerinden antileishmanial etki testleri de bu nano yapılar üzerinden yine görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Borun etkisinin daha net görülebilmesi adına saf TiO₂ nano yapılar da aynı teste tabii tutularak karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Antikanserojen testlerine benzer bir durum burada da görülmektedir. Ağırlıkça %10 oranında B içeren B-TiO₂ nanotüpler en fazla antileishmanial etki gösteren nano yapılar olmuştur. Bunun sebebi yüzey alanının artışı olarak söylenebilmektedir.

Kanser hücreleri ve parazitler birbirinden oldukça farklı iki olgudur. Her biri birbirinden farklı hücre yapısına sahiptir. Bor katkılı TiO₂ nano yapıları her ikisinde de farklı mekanizma ile hücreleri yok etmektedir. Etki mekanizmaları tam anlamıyla çözülebilmiş olmasa da ana fikir olarak hücrenin sahip olduğu organellere saldırarak onları parçalamaktadır ve en son çekirdeğe saldırıp DNA hasarı yaratarak hücreyi yok ettiği savunulmaktadır. Kanser hücresi ve parazitler gibi birbirinden oldukça farklı yapılarda görünür ışık altında toksik etki göstermesi sonucunda bor katkılı TiO₂ nano yapıların antimikrobiyal özelliği katkılandırma ile artmış denilebilmektedir. Ayrıca görünür ışık altında çalışıyor olması da borun yapıda TiO₂'nin bant aralığını daralttığının kanıtıdır.

Doktora tez çalışmasının birinci aşamasında sol-jel yöntemiyle elde edilen nano parçacıklar ve ikinci aşamasında hidrotermal yöntem ile elde edilen nanotüp yapılar tez çalışmasının son aşamasında elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemi yardımıyla ITO (Indium-Tin-Oxide) camlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama işlemleri gerçekleştirilmeden evvel kararlı kolloidal süspansiyonların eldesi üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu süspansiyon oluşturmada en uygun sıvı ortamın etanol ve en uygun dispersant malzemenin ise TEA olduğu kanıtlanmıştır. %1'lik katı oranında ve %0.05'lik dispersant ilavesi ile kararlı kolloidal

süspansiyonlar oluşturulmuştur. Bir sonraki adımda ise EKB yönteminin gerçekleştirilebilmesi adına optimum parametreler belirlenmiştir. 30V'ta iki dakika süreyle yapılan kaplamaların en homojen kaplamalar olduğu görülmüştür. Dolayısıyla sentezlenen nano yapılardan uygun koşullarda elde edilen kararlı kolloidal süspansiyonlar 30V'ta 2 dakika süreyle ITO camlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama sonrasında kaplamanın kalitesi SEM analizi yardımıyla incelenmiştir. Her bir numunenin uygun bir şekilde kaplama verdiği SEM fotoğrafları yardımıyla kanıtlanmıştır.

8.2 Öneriler

1. Bor katkılı TiO_2 nanotüplerde bor ilavesiyle birlikte çapın küçüldüğü kanıtlanmıştır. Tüp dönüşüm mekanizmasıyla birlikte çapta meydana gelen küçülme durumu adım adım TEM analizleri ile desteklenerek detaylı bir şekilde incelenebilir.
2. Sentezlenen nano yapıların E_g değerlerinin değişimi ile ilgili optimizasyon çalışmaları yapılabilir.
3. Güneş pillerinde kullanım alanı bulan B- TiO_2 nanotüplerin karmaşık dizilimde eldesi yerine yönlendirilmiş olarak eldesi konusunda çalışmalar yapılabilir. Böylelikle elektron transferi konusunda etkisi daha büyük olacaktır ve verimi arttırabilecektir.
4. Nano yapılarda ağırlıkça optimum bor ilavesinin oranını belirleyebilmek adına çalışmalar genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Nazeeruddin, Md.K., Baranoff, E. ve Gratzel, M., (2011). “Dye-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview”, *Solar Energy* 85, 1172-1178.
- [2] Gratzel, M., (2003). “Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4: 145-153.
- [3] Roose, B., Pathak, S. ve Steiner, T., (2015). “Doping of TiO₂ for Sensitized Solar Cells”, *Chemical Society Reviews* 44, 8326-8349.
- [4] Zaleska, A., Grabowska, E., Sobczak, J.W., Gazda, M. ve Hupka, J., (2009). “Photocatalytic Activity of Boron Modified TiO₂ Under Visible Light: The Effect of Boron Content, Calcination Temperature and TiO₂ Matrix”, *Applied Catalysis B: Environmental* 89, 269-475.
- [5] Wang, Y., Xue, X. ve Yang, H., (2014). “Preparation and Characterization of Carbon or/and Boron-Doped Titania Nano-Materials with Antibacterial Activity”, *Ceramics International* 40: 12533 – 12537.
- [6] Xue, X., Wang, Y. ve Yang, H., (2013). “Preparation and Characterization of Boron-Doped Titania Nano-Materials with Antibacterial Activity”, *Applied Surface Science* 264: 94 – 99.
- [7] Kometani, N., Seki, M. ve Yonezawa, Y. (2005). “Hydrothermal Synthesis of Silver Nanoparticles”, *Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology*, 27 June – 1 July 2005, Karlsruhe.
- [8] Boccaccini, A.R., Keim, S., MA, R., Li, Y. ve Zhitomirsky, I., (2010). “Electrophoretic Deposition of Biomaterials”, *Journal of The Royal Society Interface* 7: 581-613.
- [9] Chen, X. ve Mao, S.S., (2007). “Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications”, *Chemical Reviews*, 107: 2891-2959.
- [10] Fujishima, A. ve Honda, K., (1972). “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238: 37-38.
- [11] Ou, H.H. ve Lo, S.L., (2007). “Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, modification, and Application”, *Separation and Purification Technology* 58: 179-191.

- [12] Khan, M.A., Jung, H.T. ve Yang, O.B., (2006). "Synthesis and Characterization of Ultrahigh Crystalline TiO₂ Nanotubes", The Journal of Physical Chemistry B 110: 6626-6630.
- [13] Li, H.L., Duan, X., Liu, G. ve Liu, X., (2008). "Photochemical Synthesis and Characterization of Ag/TiO₂ Nanotube Composites" Journal of Materials Science 43: 1669-1676.
- [14] Paramasivam, I., Macak, J.M. ve Schmuki, P., (2008). "Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Layers Loaded with Ag and Au Nanoparticles", Electrochemistry Communications 10: 71-75.
- [15] Paramasivam, I., Macak, J.M., Ghicov, A. ve Schmuki, P., (2007). "Enhanced Photochromism of Ag Loaded Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers", Chemical Physical Letters 445: 233-237.
- [16] Kasuga, T., (2006). "Formation of Titanium Oxide Nanotubes Using Chemical Treatments and Their Characteristic Properties", Thin Solid Films 496: 141-145.
- [17] Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H. ve Dionysiou, D.D., (2012), "A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications", Applied Catalysis B:Environmental 125: 331-349.
- [18] Reddy, K.M., Manorama, S.V. ve Reddy, A.R., (2002). "Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles", Materials Chemistry and Physics 78:239-245.
- [19] Diebold, U., (2003). "The Surface Science of Titanium Dioxide", Surface Science Reports 48: 53-229.
- [20] Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., (2004). "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", Progress in Solid State Chemistry 32: 33-177.
- [21] Gupta, S.M., (2011). "A Review of TiO₂ Nanoparticles", Chinese Science Bulletin, 56(16): 1639-1657.
- [22] Miao, L., Ina, Y., Tanemura, S., Jiang, T., Tanemura, M., Kaneko, K., Toh, S. ve Mori, Y., (2007). "Fabrication and Photochromic Study of Titanate Nanotubes Loaded with Silver Nanoparticles", Surface Science 601: 2792-2799.
- [23] Roy, P., Berger, S. ve Schmuki, P., (2011). "TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications", Angewandte Chemie International Edition 50: 2904-2939.
- [24] Iijima, S., (1991). "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature, 354:56-58.
- [25] Kasuga, T., Hiramatsu M., Hoson, A., Sekino, T. Ve Niihara, K., (1998). "Formation of Titanium Oxide Nanotube", Langmuir, 14: 3160-3163.
- [26] Wu, D., Liu, J., Zhao, X., Li, A., Chen, Y. Ve Ming, N., (2006). "Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts", Chemistry of Materials 18: 547-533.

- [27] Li, H., Duan, X., Liu, G. ve Liu, X., (2008). "Photochemical Synthesis and Characterization of Ag/TiO₂ Nanotube Composites", *Journal of Materials Science*, 43:1669-1676.
- [28] Matsuda, A., Sreekantan, S. ve Krengrvirat, W., (2013). "Well-aligned TiO₂ Nanotube Arrays for Energy-Related Applications Under Solar Irradiation", *Journal of Asian Ceramic Societies*, 203-219.
- [29] Sea, D.S., Lee, J.K. ve Kim, H., (2001). "Preparation of Nanotube-Shaped TiO₂ Powder", *Journal of Crystal Growth*, 229: 428-432.
- [30] Tsai, C.C. ve Teng, H., (2004). "Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment", *Chemistry of Materials*, 16: 4352 – 4358.
- [31] Poudel, B., Wang, W.Z., Dames, C., Huang, J.Y., Kunwar, S., Wang, D.Z., Banerjee, D., Chen, G. ve Ren, Z.F., (2005). "Formation of Crystallized Titania Nanotubes and Their Transformation into Nanowires", *Nanotechnology*, 16:1935 – 1940.
- [32] Yuan, Z.Y., ve Su, B.L., (2004). "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241: 173 – 183.
- [33] Kasuga, T., Hiramatsu M., Hoson, A., Sekino, T. ve Niihara, K., (1999). "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing", *Advanced Materials* 11: 1307 – 1311.
- [34] Liu, N., Chen, X., Zhang, J. ve Schwank, J.W., (2014). "A review on TiO₂-Based Nanotubes Synthesized via Hydrothermal Method: Formation Mechanism, Structure Modification, and Photocatalytic Applications", *Catalysis Today* 225: 34 – 51.
- [35] Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K. ve Grimes, C.A., (2006). "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90: 2011 – 2075.
- [36] Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W., Singh, R.S., Chen, Z. ve Dickey, E.C., (2001). "Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation", *Journal of Materials Research*, 16: 3331 – 3334.
- [37] Zwillig, V., Darque-Ceretti, E., Bouty-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y. ve Anounturier, M., (1999). "Structure and Photochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy", *Surface and Interface Analysis*, 27; 629 – 637.
- [38] Ghicov, A. ve Schmuki, P., (2009). "Self-Ordering Electrochemistry: A Review on Growth and Functionality of TiO₂ Nanotubes and Other Self-Aligned MO_x Structures", *Chemical Communications* 20; 2791 – 2808.
- [39] Abdullah, M. ve Kamarudin, S.K., (2017). "Titanium Dioxide Nanotubes (TNT) in Energy and Environmental Applications: An Overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76: 212 – 225.

- [40] Byrappa, K. ve Adschiri, T., (2007). “Hydrothermal Technology for Nanotechnology”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53: 117 – 166.
- [41] Dong, B., He, B., Chai, Y. ve Liu, C., (2010). “Novel Pt Nanoclusters/Titanium Dioxide Nanotubes Composites for Hydrazine Oxidation”, *Materials Chemistry and Physics* 120: 404 – 408.
- [42] Athar, T., (2010). “Metal Oxide Nanopowder”, *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing*, 325 – 385.
- [43] Du, G.H., Cehn, Q., Che, R.C., Yuan, Z.Y. ve Peng, L.M., (2001). “Preparation and Structure Analysis of Titanium Oxide Nanotubes”, *Applied Physics Letters* 79: 3702.
- [44] Shen, L., Bao, N., Yanagisawa, K., Domen, K., Grimes, C.A. ve Gupta, A., (2007). “Organic Molecule-Assisted Hydrothermal Self- Assembly of Size-Controlled Tubular ZnO Nanostructures”, *The Journal of Physical Chemistry C* 111: 7280 – 7287.
- [45] Chen, Y.F., Lee, C.Y., Yeng, M.Y. ve Chiu, H.T., (2003). “Preparing Titanium Oxide With Various Morphology”, *Materials Chemistry and Physics* 81: 39 – 44.
- [46] Wang, Y.Q., Hu, G. Q, Duan, X.F., Sun, H.L. ve Xue, Q.K., (2002). “Microstructure and Formation Mechanism of Titanium Dioxide Nanotubes”, *Chemical Physics Letters* 365:427 – 431.
- [47] Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Yang, Z.Y. ve Wang, N., (2003). “Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes”, *Applied Physics Letters* 82(2): 281 – 283.
- [48] Bavykin, D.V., Parmon, V.N., Lapkin, A.A. ve Walsh, F.C., (2004). “The Effect of Hydrothermal Conditions on the Mesoporous Structure of TiO₂ Nanotubes”, *Journal of Materials Chemistry* 14: 3370 – 3377.
- [49] Arruda, L.B., Santos, C.M., Orlandi, M.O, Schreiner, W.H. ve Lisboa-Filho, P.N., (2015). “Formation and Evolution of TiO₂ Nanotubes in Alkaline Synthesis”, *Ceramics International* 41: 2884 – 2891.
- [50] Martin, C.R., (1994). “Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach”, *Science* 266: 1961 – 1966.
- [51] Bae, C., Yoo, H., Kim, S., Lee, K., Kim, J., Sung, M.M. ve Shin, H., (2008). “Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization and Applications”, *Chemistry of Materials* 20: 756 – 767.
- [52] Sander, M.S., Cote, M.J., Gu, W., Kile, B.M. ve Tripp C.P, (2004). “Template-Assisted Fabrication of Dense, Aligned Arrays of Titania Nanotubes with Well-Controlled Dimensions on Substrates”, *Advanced Materials* 16: 2052 – 2057.
- [53] Lee, J., Kim, D.H., Hong, S.H. ve Jho, J.Y., (2011). “A Hydrogen Gas Sensor Employing Vertically Aligned TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Template-Assisted Method”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 160: 1404 – 1408.

- [54] Lakshmi B.B., Dorhout, P.K. ve Martin, C.R., (1997). “Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures”, *Chemistry of Materials* 9: 857 – 862.
- [55] Lakshmi B.B., Patrisi, C.J. ve Martin, C.R., (1997). “Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures”, *Chemistry of Materials* 9: 2544 – 2550.
- [56] Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S. ve Schmuki, P., (2007). “TiO₂ Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11: 3 – 18.
- [57] Khan, M.M. ve Al-Mayouf, S.F.A.A., (2015). “Metal Oxides as Photocatalysts”, *Journal of Saudi Chemical Society* 19; 462 – 464.
- [58] Sayinsöz, E., (2006). Characterization and Photocatalytic Activity of Sepiolite-TiO₂ and Na-Montmorillonite-TiO₂ Catalysts, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [59] Herrmann, J.M., (1999). “Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants”, *Catalysis Today* 53: 115 – 129.
- [60] Küpeli, A.Ö., (2005). Güneş Pilleri ve Verimleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [61] Nakata, K. Ve Fujishima, A. (2012). “TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13: 169 – 189.
- [62] Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J.T., (1995). “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results”, *Chemical Reviews*, 95:735 – 758.
- [63] Lee, M.S., Hong, S.S. ve Mohseni, M., (2005). “Synthesis of Photocatalytic Nanosized TiO₂ – Ag Particles wit Sol-Gel Method Using Reduciton Agent”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242: 135 – 140.
- [64] Tsukada, M., Wakamura, M., Yoshida, N. ve Watanabe, T., (2011). “Band Gap and Photocatalytic Properties of Ti-Substituted Hydroxapatite Comparison With Anatase-TiO₂”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 338: 18 – 23.
- [65] Wang, D., Xiao, L., Li, X., An, J. Ve Duan, Y., (2011). “Highly Efficient Visible Light TiO₂ Photocatalyst Prepared by Sol-Gel Method at Temperatures Lower Than 300°C”, *Journal of Hazardous Materials*, 192: 150 – 159.
- [66] Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J. Ve Shuai, Z., (2004). “Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x Under Visible Irridation”, *Journal of American Chemical Society*, 126: 4782 – 4783.
- [67] Liang, L., Yulin, Y., Xinrong, L. Ruiqing, F., Yan, S., Shuo, L., Lingyun, Z., Xiao, F., Pengxiao, T., Rui, X., Wenzhi, Z, Yazhen, W. ve Liqun, M., (2013). “A Direct Synthesis of B-Doped TiO₂ and Its Photocatalytic Performance on Degradation of RhB”, *Applied Surface Science*, 265: 36 – 40.

- [68] Wei, F.Y., Sang, L., Zeng, H.L. ve Cui, P., (2008). “B-Doped TiO₂ Nanotubes and Its Photocatalytic Activity”, 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC 2008), 24-27 March 2008, Shanghai, 320 – 324.
- [69] Yang, H., Wang, Y. ve Xue, X., (2014). “Influences of Glycerol as an Efficient Doping Agent on Crystal Structure and Antibacterial Activity of B-TiO₂ Nano-Materials”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 122: 701 – 708.
- [70] Noberi, C., (2012). Gümüş-Titanyum Dioksit (Ag-TiO₂) Antimikrobiyel Nano Kompozit Tozlarının Üç Boyutlu Metalik Filtreler Üzerine Elektrokinetik Biriktirme (EKB) Yöntemi Kullanılarak Kaplanması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] Noberi, C., Zaman, A.C., Üstündağ, C.B., Kaya, F. ve Kaya C., (2012). “Electrophoretic Deposition of Hydrothermally Synthesised Ag-TiO₂ Hybrid Nanoparticles onto 3-D Ni Filters”, Materials Letters, 67: 113 – 116.
- [72] Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya C., (2016). “Synthesis, Structure and Characterization of Hydrothermally Synthesised Ag-TiO₂ Nano-Structures onto Ni Filters Using Electrophoretic Deposition”, Ceramics International, 42: 17202 – 17209.
- [73] Xu, J., Ao, Y., Chen, M. ve Fu, D., (2009). “Low-Temperature Preparation of Boron-Doped Titania by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity”, Journal of Alloys and Compounds, 484: 73 – 79.
- [74] Wang, Y., Xue, X. ve Yang, H., (2014). “Synthesis and Antimicrobial Activity of Boron-Doped Titania Nano-Materials”, Chinese Journal of Chemical Engineering, 22: 474 – 479.
- [75] Sonidi, I. Ve Salopek-Sonidi, B., (2004). “Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on *E.Coli* as a Model for Gram-Negative Bacteria”, Journal of Colloid and Interface Science, 275: 177 – 182.
- [76] Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J.H., Park, S.J., Lee, H.J., Kim, S.H., Park, Y.K., Park, Y.H., Hwang, C.Y., Kim, Y.K., Lee, Y.S., Jeong, D.H. ve Cho, M.H., (2007). “Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles”, Nanomedicine; Nanotechnology, Biology, and Medicine, 3: 95 – 101.
- [77] Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., Li, D. ve Alvarez P.J.J. (2008). “Antimicrobial Nanomaterials for Water Disinfection and Microbial Control: Potential Applications and Implications”, Water Research, 47: 4591 – 4602.
- [78] Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M.N., Hu, H., Wang, W. ve Zhang, X., (2017). “Macromolecular Agents with Antimicrobial Potentialities: A Drive to Combat Antimicrobial Resistance”, International Journal of Biological Macromolecules, 103: 554 – 574.
- [79] Hossain, F., Perales-Perez, O.J., Hwang, S. ve Roman, F., (2014). “Antimicrobial Nanomaterials as Water Disinfection: Applications, Limitations and Future Perspectives”, Science of the Total Environment, 466 – 467: 1047 – 1059.

- [80] Reddy, P.V.L., Kavitha, B., Reddy, P.A.K. ve Kim, K.H., (2017). “TiO₂-Based Photocatalytic Disinfection of Microbes in Aqueous Media: A review”, *Environmental Research*, 154: 296 – 303.
- [81] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. ve Wake, H., (1985). “Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders”, *FEMS Microbiology Letters*, 29: 211 – 214.
- [82] Sağlam, M., Köseoğlu, S. ve Enhoş, Ş., (2013). “Pediodontolojide Bor”, *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 22: 70 – 75.
- [83] Assadi, M.K., Bakhoda, S., Saidur, R. ve Hanaei, H., (2017). “Recent Progress in Perovskite Solar Cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.088>.
- [84] Seçkin, E., (2010). Titanyum Anodizasyonu Yöntemi İle Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretilmesi ve Verim Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [85] Ahmad, M.S., Pandey, A.K. ve Rahim, N.A., (2017). “Advancement in the development of TiO₂ Photoanodes and Its Fabrication Methods for Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Applications. A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77: 89 – 108.
- [86] Goetzberger, A. ve Hebling, C., (2000). “Photovoltaic Materials, Past, Present, Future”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62: 1-19.
- [87] Hosenuzzaman, M., Rahim, N.A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A.B.M.A. ve Nahar, A., (2015). “Global Prospects, Progress, Policies, and Environmental Impact of Solar Photovoltaic Power Generation”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41: 284 – 297.
- [88] Halme, J., (2012). Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests, Master’ Thesis, Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics, İsveç.
- [89] Ballıpınar, F., (2012). Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Organik Güneş Pillerinde Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [90] Demir, O., (2011). Çok Cidarlı Karbon Nanotüp ve TiO₂ Tabaka İlavesinin P3HT: PCBM Organik Güneş Pillerinin Performansına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [91] Abdulrazzaq, O.A., Saini, V., Bourdo, S., Dervishi, E. ve Biris, A.S., (2013). “Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement”, *Particulate Science and Technology*, 31: 427-442.
- [92] Küpeli, A.Ö., (2005). Güneş Pilleri ve Verimleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [93] Bakkaloğlu, Ç., (2015). Transparan Altlıklar Üzerine Nanoyapıların Yönlenmiş Olarak Kaplanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [94] Goetzberger, A., Luther, J. ve Willeke, G., (2002). “Solar Cells: Past, Present, Future”, Solar Energy Materials&Solar Cells, 74: 1-11.
- [95] Green, M.A., (2007). “Thin-Film Solar Cells: Review of Materials, Technologies and Commercial Status”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 18: 815-819.
- [96] O'Regan, B. ve Gratzel, M., (1991). “A Low-Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Synsitized Colloidal TiO_2 Films”, Nature, 353, 737-740.
- [97] Subramanian, A. ve Wang, H.W., (2012). “Effects of Boron Doping in TiO_2 Nanotubes and The Performance of Dye-Sensitized Solar Cells”, Applied Surface Science, 258, 6479-6484.
- [98] Zafer, C., (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [99] Karaçay, E., (2008). Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [100] Ergüven, H., (2011). Sodyum Metaborat ($NaBO_2$)'ın Katı Hal Yöntemi İle Sentez ve Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [101] Üncü, Ü.R. ve Yerlikayalar, C., (2004). “Küreselleşme Sürecinde, Küresel Baronların Göz Diktiği Ulusal Maden Varlığımız “Bor Pazarının Yapısı””, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.
- [102] Alp, E., (2011). Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [103] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Bor Hakkında, <http://www.boren.gov.tr>, 29 Ekim 2017.
- [104] Öztaş, E., (2012). Hegzagonal Bor Nitrürün Karakterizasyonu ve Kalıp Ayırıcılarda Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [105] Türkiye Mühendisler ve Mimarlar Odası Birliği Metalürji Mühendisleri Odası, (2003). “Bor Raporu”, TMMOB, Ankara, 4-5,11-12.
- [106] Boccaccini, A.R. ve Zhitomirsky, I., (2002). “Application of Electrophoretic and Electrolytic Deposition Techniques in Ceramic Processing”, Current Opinion in Solid State and Materials Science 6, 251 – 260.
- [107] Besra, L. ve Liu, M., (2007). “A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)”, Progress in Materials Science, 52, 1 – 61.
- [108] Comi, I., Ryan, M.P. ve Boccaccini, A.R., (2008). “Electrophoretic Deposition: From Traditional Ceramics to Nanotechnology”, Journal of European Ceramic Society, 28, 1353-1367.
- [109] Powers, R.W., (1975). “The Electrophoretic Forming of Beta Alümina Ceramic”, Journal of Electrochemical Society, 122(4),482 – 486.
- [110] Ferrari, B. ve Moreno, R., (1996). “The Conductivity of Aqueous Al_2O_3 Slips for Electrophoretic Deposition”, Materials Letters, 28,353 – 355.

- [111] Danks, A.E., Hall, S.R. ve Schnepf, Z., (2016). "The Evolution of 'Sol-Gel' Chemistry as a Technique for Materials Synthesis", *Materials Horizons* 3, 91-112.
- [112] Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C.M., Mahapatra, C., Kim, H.W. ve Knowles, C., (2016). "Sol-Gel Based Materials for Biomedical Applications", *Progress in Materials Science* 77, 1-79.
- [113] İpeksaç, T., (2012). Çeşitli Metal Oksit Nanotüplerin Sentezi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [114] Nistico, R., Scalarone, D. ve Magnacca, G., (2017). "Sol-gel Chemistry, Templating and Spin-Coating Deposition: A combined Approach to Control in a Simple Way the Porosity of Inorganic Thin Films/Coatings", *Microporous and Mesoporous Materials* 248, 18-29.
- [115] Başar Yüncü, F.S., (2012). Sol-Jel Yöntemiyle Katkısız ve Boya Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [116] Çetintaşoğlu, M.E., (2016). Sol-Jel Yöntemi Uygulanarak ZrO₂ ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış LiMn₂O₄ Yapısının Sentezlenmesi ve Katot Aktif Malzemesi Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [117] Amin, S.A., Pazouki, M. ve Hosseinnia, A., (2009). "Synthesis of TiO₂ – Ag Nanocomposite With Sol-Gel Method and Investigation of Its Antibacterial Activity Against E.Coli", *Powder Technology*, 196: 241 – 245.
- [118] Jeong, J.H., Jung, D.W., Shin, E.W. ve Oh, E.S., (2014). "Boron-Doped TiO₂ Anode Materials for High-Rate Lithium Ion Batteries", *Journal of Alloys and Compounds* 604, 226-232.
- [119] Zaleska, A., Sobczak, J.W., Grabowska, E. ve Hupka, J., (2008). "Preparation and Photocatalytic Activity of Boron-Modified TiO₂ Under UV and Visible Light", *Applied Catalysis B: Environmental* 78, 92-100.
- [120] Mossman, T., (1983). "Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assay", *Journal of Immunological Methods* 65, 55 – 63.
- [121] Doğan, A., Doğan, A.L., Canpınar, H. ve Demirpençe, E., (2004). "Hidroksiürenin Lökositlerin Mikrobisid Fonksiyonlarına Etkileri", *Türk Biyokimya Dergisi* 29(3), 232-236.
- [122] Noberi, C., (2012). Gümüş-Titanyum Dioksit (Ag-TiO₂) Antimikrobiyal Nano Kompozit Tozların Üç Boyutlu Metalik Filtreler Üzerine Elektrokinetik Biriktirme (EKB) Yöntemi Kullanılarak Kaplanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [123] Zaman, A.C., (2015). Quantitative Analysis of Carbon Nanotube Suspensions, Synthesis of Inorganic Nanostructured Materials and Their Characterization, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [124] Wang, C., Ma, Y., Zhang, X., Gao, Z., Wang, D., Yao, C., Wang, C., Oguro, H., Awaji, S. ve Watanabe, K., (2012). “Significant improvement in critical current densities of C-doped MgB_2 tapes made by high-energy ball milling”, Superconductors Science and Technology 25, doi:10.1088/0953-2048/25/7/075010.
- [125] Gökdağ, D., Gürü, M. ve Toğrul T., (2016). “Mekanokimyasal Yöntemle Bor Oksitten Elementel Bor Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt 31(2), 425 – 433.
- [126] Masuda, Y., Ohji, T. ve Kazumi, K., (2010). “Multineedle TiO_2 Nanostructures, Self-Assembled Surface Coatings, and Their Novel Properties”, Crystal Growth&Design, 10: 913 – 922.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

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

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Y. Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-Halen devam etmekte	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Noberi, C. ve Kaya, C., (2018). “Ag- and B-TiO₂ Nanostructures: Preparation, Characterization and Their Antileishmanial Activity” Materials Discovery, DOI: doi.org/10.1016/j.md.2018.01.001
2. Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya C., (2016). “Synthesis, Structure and Characterization of Hydrothermally Synthesized Ag-TiO₂ Nano-Structures onto Ni Filters Using Electrophoretic Deposition” Ceramics International, 42(15): 17202-17209.
3. Ulucan, K., Noberi, C., Coskun, T., Ustundag, C.B., Debik, E. ve Kaya, C., (2013). “Disinfection By-Products Removal by Nanoparticles Sintered Zeolite”, Journal of Clean Energy Technologies, 1(2): 120-123.
4. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C., (2012). “Electrophoretic Deposition of Hydrothermally Synthesised Ag-TiO₂ Hybrid Nanoparticles onto 3-D Ni Filters” Materials Letters, 67(1): 113-116.

Bildiri

Uluslararası Bildiriler

1. Bakkaloğlu, Ç., Noberi, C., Kaya, C. ve Kaya, F. (2017); “Synthesize and Characterization of Aligned TiO₂ Nanotubes Onto ITO Glasses”, International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2017, İstanbul, Türkiye.
2. Özcan, M., Noberi, C., Kaya, C. ve Kaya, F. (2017); “Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Nanostructures”, International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2017, İstanbul, Türkiye.
3. Kaya, C., Kaya, F., Noberi, C., Zaman, A.C., (2017); “New Generation Oxide Based Functional Nanotubes; Synthesis Challenges and Applications”, BIT’s 7th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2017, Fukuoka, Japonya.
4. Eren, G. Ö., Noberi, C., Kaya, C. ve Kaya, F. (2016); “Conservation of Historical Documents with Silver Chitosan Nanocomposite”, 11th International Conference and Expo on Nanoscience and Molecular Nanotechnology, Roma, İtalya.
5. Özcan, M., Noberi, C., Kaya, C. ve Kaya, F. (2016); “Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanostructures”, International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS), Saraybosna, Bosna Hersek.
6. Kaya, C., Noberi, C., ve Kaya, F. (2015); “Synthesis of Oxide Base Nanotubes and Nanostructures and Their Antimicrobial Applications”, Nanobiotechnology Days, İstanbul, Türkiye.
7. Bakkaloğlu, Ç., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2015); “Coating of TiO₂ Nanotubes ITO Substrates by Electrophoretic Deposition and Their Applications in DSSC Cells”, NanoTR-11, Ankara, Türkiye.
8. Eren, G. Ö., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2015); “Conversation of Historical Documents with Silver Supported Chitosan Nanofibers”, 43rd Annual Meeting (AIC),

Miami, Florida, Amerika.

9. Kaya, C., Noberi, C., ve Kaya, F. (2015); “Novel Oxide Based Nanotubes for Storage Applications”, Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Hong Kong Meeting, Hong Kong.
10. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C. (2014); “Hydrothermally Synthesized Ag Containing TiO₂ Nanotubes and Their Coatings Onto 3-D Metallic Based Filters”, NanoTR10, İstanbul, Türkiye.
11. Özkan, A., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2014); “Synthesis and Applications of Anti-Microbial Hematite Nanorods (α -Fe₂O₃) and Their Coatings On 3-D Filters”, 17th International Metallurgy&Materials Congress, İstanbul, Türkiye.
12. Altuntas Ulucan, K., Debik, E., Kolb, M., Bahadır, M., Noberi, C. ve Kaya, C., (2014); “Investigation of the Estrogenic Steroid Hormones’ Removal by α -Fe₂O₃ Nanoparticles in Adsorption Process”, 2nd International Symposium on Environment and Morality, Adıyaman, Türkiye.
13. Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2013); “Synthesis of Metallic Copper Nanowires at Low Temperature”, Int’l Porous and Powder Materials Symposium, İzmir, Türkiye.
14. Kaya, C., Ipeksac, T., Noberi, C. ve Kaya, F. (2013); “Synthesis, Characterization and Coating of Multiwalled Zinc Oxide (ZnO) Nanotubes”, 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Japonya.
15. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C. (2013); “Processing, Properties and Characterization of Hydrothermally Synthesized Ag Doped TiO₂ Nanotubes”, BioMAT2013, Weimar, Almanya.
16. Erol, I., Zaman, A.C., Noberi, C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C. (2013); “Processing and Properties of Nano Ag-Doped Alumina Nanocomposites Filters by Extrusion” NanoTR9, Erzurum, Türkiye.
17. Ulucan, K., Noberi, C., Coskun, T., Ustundag, C.B., Debik, E. ve Kaya, C., (2013). “Disinfection By-Products Removal by Nanoparticles Sintered Zeolite”, 3rd International Conference on Future Environment and Energy-ICFEE, Roma, İtalya.
18. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C. (2012); “Structure and Properties of Hydrothermally Synthesized Ag Doped TiO₂ Nano Composite Particles and Their Coatings onto 3-D Filters” NanoTR8, Ankara, Türkiye.
19. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F., Kaya, C., Abamor, E.Ş., Bagirova, M. ve Allahverdiyev, A. (2012); “Structure and Properties of Ag-Doped TiO₂ Nano Composite Particles by Hydrothermal Synthesis”, 16th International Metallurgy&Materials Congress, İstanbul, Türkiye.
20. Zaman, A.C., Noberi, C., İpeksac, T., Kaya, F. ve Kaya, C. (2011); “Synthesis of TiO₂ and ZnO Nanotubes by Hydrothermal Synthesis Followed by Electrophoretic Deposition to Obtain Functional Coatings on Conductive Fillers”, 4th Topical Meeting of the COST Action MO0902.
21. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F., Kaya, C., Abamor, E.Ş., Bagirova, M. ve Allahverdiyev, A. (2011); “Synthesis and Characterisation of Ag-TiO₂ Nano-Composite Particles for Antimicrobial Applications”, BioMAT2011, Jena, Almanya.

22. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C. (2011); “Synthesis and Electrophoretic Deposition of Nano-ZnO onto 3-D Filters”, SERES’11, Eskişehir, Türkiye.
23. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F., Kaya, C., Abamor, E.Ş., Bağirova, M. ve Allahverdiyev, A. (2011); “Ag-TiO₂ Nano-Powders by Hydrothermal Synthesis and Their Antimicrobial Properties”, NanoTRVII, İstanbul, Türkiye.

Ulusal Bildiriler

1. Baykut, B., Noberi, C., Kaya, C. Ve Kaya F. (2017); “Bor İle Katkılandırılmış Mikronaltı TiO₂ Sentezi ve Karakterizasyonu”, V. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
2. Bakkaloğlu, Ç., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2015); “Transparan Altlıklar Üzerine TiO₂ Nanotüplerin Yönlendirilerek Kaplanması ve Güneş Pillerinde Elektrot Olarak Kullanılması”, IV.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
3. Eren, G. Ö., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2015); “Arşiv Belgelerinin Gümüş Destekli Kitosan Nanofiber İle Korunması”, IV.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
4. Gürbüz, G., Ergen, A., Soy, M., Ünlü, S., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2015); “Nanokompozit Yapıların Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi ve Tasarlanan Yüz Maskelerinde Kullanımı”, IV.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
5. Özkan, M.C., 3.Karakaya, M., Aydoğmuş, C., Cesur, K., Ayan, M.T., Akay, S., Eren, G.Ö., Noberi, C., Kaya, F. ve Kaya, C. (2015); “B Katkılı TiO₂ Nanopartiküllerinin Tasarlanan Bacasız Davlumbaz Filtrelerinde Koku Giderici Olarak Kullanımı ”, IV.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
6. Özkan, A., Noberi, C., Kaya, F. Ve Kaya, C. (2014); “Gaz Maskelerinde Kullanılan Filtrelerin Antimikrobiyal Özellik Kazandırılması İçin Hematit Nanorod ile Kaplanması”, III.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
7. Gürbüz, G., Ayan, M.T., Özkan, A., Noberi, C., Kaya, F. Ve Kaya, C. (2014); “Savunma Sanayiindeki Uçaklarda Kullanılacak Antimikrobiyal Özellikte Havalandırma Sisteminin Tasarımı ve Üretimi”, III.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
8. Bakkaloğlu, Ç., Noberi, C., Kaya, F. Ve Kaya, C. (2014); “Boya Duyarlı TiO₂ Film Kaplamalı Güneş Pillerinin Elektrokromik Camlarda Kullanımı”, III.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
9. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F., Kaya, C., Abamor, E.Ş., Bağirova, M. ve Allahverdiyev, A. (2012); “Gümüş Titanyum Dioksit (Ag-TiO₂) Nano Kompozit Parçacıklarının Hidrotermal Yöntem ile Sentezi, Metalik Filtre Üzerine Kaplanması ve Antimikrobiyal Etkinliği” II.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
10. Kavri, B.C., Noberi, C., ve Kaya, C.(2012); “Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Fe₂O₃ Nanopartiküllerinin Sentezi ve Antimikrobiyal Etkisi” II.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.
11. Noberi, C., Zaman, A.C., Ustundag, C.B., Kaya, F. ve Kaya, C. (2011); “Çinko Oksit Nano Tozlarının Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, I.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, Türkiye.

Projeler

1. Proje Asistanı: “Nano Yapılı Antimikrobiyal Kaplamaların Üç Boyutlu Metalik Filtreler Üzerine Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Eldesi ve Karakterizasyonu” – TÜBİTAK-COST Projesi [Proje Numarası: 109R007]
2. Araştırmacı: “Ag-TiO₂ Antimikrobiyal Nano Kompozit Tozlarının Üç Boyutlu Metalik Filtreler Üzerine Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Kaplanması ve Karakterizasyonu” – Yıldız Teknik Üniversitesi BAP Projesi [Proje Numarası: 2011-07-02-YULAP05]
3. Araştırmacı: “Yönlendirilmiş Karbon ve Oksit Esaslı Nanotüp Takviyeli Anizotropik Tabakaların ve Mikro Parçaların Üretimi ve Karakterizasyonu” – Yıldız Teknik Üniversitesi BAP Projesi [Proje Numarası: 2012-07-02-KAP05]
4. Araştırmacı: “Bakır Oksit Nanotüplerin Sentezi, Filtreler Üzerine Kaplanması ve Karakterizasyonu” – Yıldız Teknik Üniversitesi BAP Projesi [Proje Numarası: 2013-07-02-KAP06]
5. Araştırmacı: “Farklı Uygulama Alanları İçin Nano Boyutta Bor Esaslı Malzemelerin Sentez ve Karakterizasyonu” – Yıldız Teknik Üniversitesi BAP Projesi [Proje Numarası: 2016-07-02-DOP01]