

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ NANOTANECİK KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem KABAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ NANOTANECİK KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özlem KABAK
(506151043)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK OSKAY

HAZİRAN 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151043 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Özlem KABAK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GÜMÜŞ NANOTANECİK KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Melek M. EROL TAYGUN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 4 Mayıs 2018
Savunma Tarihi : 4 Haziran 2018



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışması sürecinde bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her zaman varlığını yanımda hissettiğim tez danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK OSKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesinde yardımları ve bilgileriyle bana sürekli destek olan, manevi anlamda her zaman yanımda olan saygı değer hocam Prof.Dr. Melek EROL TAYGUN'a teşekkürü borç bilirim.

Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi(BAP)'ne çalışmama verdiği destek için çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarında yardımını esirgemeyen, çözüm üretebilmek için elinden geleni yapan Doç. Dr. H. Funda KARBANCIOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sürecinde tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen, Kim.Yük.Müh.Ayşen AKTÜRK'e ve zorlukları aşmamda yardımcı olan, aynı zamanda beni laboratuvar ortamında yalnız bırakmayan Kim.Yük. Müh Nuray YERLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar ortamında arkadaşlığıyla beni yalnız bırakmayan, yardımlarıyla bana destek olan Kim. Müh. Alev AKBAŞ'a çok teşekkür ederim. Bu dönemde yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana destek olan, yeri geldiğinde hem anne hem baba olan, benim bu günlere gelmemi sağlayan annem Halide KABAK'a ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim kardeşim Ufuk KABAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2018

Özlem Kabak
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. FOTOKATALİTİK MALZEMELER.....	3
2.1 Fotokatalitik Özellik.....	3
2.2 Titanyum Dioksitin Fotokatalitik Özelliği	4
2.3 Titanyum Dioksitin Kullanım Alanları	6
2.4 Kendi Kendini Temizleme Özelliğinin Kullanıldığı Alanlar	6
2.5 Çevre Kirliliğinin Önlenmesinde Kullanımı	8
3. ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞE SAHİP NANOTANECİKLER	11
3.1 Nanotanecik Üretim Yöntemleri	11
3.1.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	11
3.1.2 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi	11
3.1.3 Alev sentezi yöntemi	12
3.1.4 Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi	12
3.1.5 Mekanik aşındırma	12
3.1.6 Mikrodalga yöntemi	13
3.1.7 Sol-jel yöntemi	13
3.2 Antibakteriyel Özellik	13
3.3 Nanotaneciklerin Antibakteriyel Uygulamaları	14
4. SOL-JEL VE ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMLERİ	17
4.1 Sol-jel Yöntemi	17
4.1.1 Sol-jel tepkimeleri	17
4.1.1.1 Sulu tepkimeler	18
4.1.1.2 Susuz tepkimeler	19
4.1.2 Sol-jel tepkimelerini etkileyen faktörler.....	19
4.1.3 Sol-jel yönteminin uygulama alanları	20
4.1.3.1 Kompozitler.....	20
4.1.3.2 Kaplamalar, ince filmler.....	20
4.2 Elektrospinning Yöntemi	20
4.2.1 Elektrospinning yöntemini etkileyen faktörler.....	21
4.2.1.1 Çözelti parametreleri	22
4.2.1.2 Cihaz parametreleri	22
4.2.1.3 Ortam parametreleri	23
4.2.2 Elektrospinning yönteminin uygulama alanları	23

4.3 Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1 Malzemeler.....	33
5.2 Sol-jel Çözeltisinin Hazırlanması.....	33
5.3 Gümüş Nanotaniciklerinin Üretimi	33
5.4 Elektrosponning Uygulayarak Nanokompozit Üretimi.....	34
5.5 Box-Benken Deney Tasarımı	35
5.6 Isıl İşlem	37
5.7 Karakterizasyon	37
5.7.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	37
5.7.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	38
5.7.3 X-ışınları kırınımı analizi (XRD).....	38
5.7.4 Fotokatalitik aktivite ölçümü	38
6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	41
6.1 Ön Çalışmalar.....	41
6.2 Box- Benkhen Deney Tasarımı Sonuçları	41
6.3 SEM Analizi Sonuçları.....	48
6.4 FTIR Analizi Sonuçları	50
6.5 XRD Analizi Sonuçları.....	52
6.6 Fotokatalitik Test Sonuçları	53
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
7.1 Sonuçlar.....	55
7.2 Öneriler.....	56
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

AA	: Asetik Asit
DMF	: Dimetilformamid
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MB	: Metilen mavisi
NMP	: N-metil-2-pirolidon
PAN	: Poliaakrilonitril
PANI	: Polianilin
PVP	: Polivinilpirolidon
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikroskopu)
TGA	: Termogravimetrik analiz
TTIP	: Titanyum (IV) izopropoksit
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını kırınım analizi)
UV	: Ultraviyole



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1: TiO ₂ tarafından fotokatalitik olarak indirgenen organik atıklar.....	9
Çizelge 3. 1: Antibakteriyel malzemelerin günümüzdeki ve gelecekteki potansiyel uygulamaları	16
Çizelge 5. 1: Elektrospinning parametreleri	36
Çizelge 5. 2: Elektrospinning parametreleri ve seviyeleri.....	37
Çizelge 6. 1: Box-Benkhen deney tasarımı matrisi ve sonuçları.....	42
Çizelge 6. 2: Yüzey yanıt modelinin sonuçları.....	44
Çizelge 6. 3: Yeni yanıt yüzey modeli sonuçları.....	45
Çizelge 6. 4: Doğrulama deneyleri sonuçları.....	47
Çizelge 6. 5: Üretilen nanokompozitlerin ölçülen ortalama nanolif çapları.....	48
Çizelge 6. 6: Fotokatalitik aktivite ölçümleri.....	53
Çizelge Ek A: Yapılan Ön Çalışmalar.....	70
Çizelge Ek A(devam): Yapılan Ön Çalışmalar.....	71
Çizelge Ek A(devam): Yapılan Ön Çalışmalar.....	72



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : Yarı iletken fotokatalitik proses ana mekanizmasının şematik olarak gösterimi.....	4
Şekil 2. 2 : Elektronun ışıkla yükseltgenmesi, oksijenin indirgenmesi ve suyun oksidasyonu	5
Şekil 2. 3 : Cam üzerindeki polikristal TiO ₂ filminin UV ışığın altında su ile temas açısının zamanın fonksiyonu olarak değişimi	7
Şekil 2. 4 : Normal kaplanmamış seramik / TiO ₂ kaplanmış hidrofilik seramik.....	8
Şekil 3. 1 : Nanotaneçiklerin antibakteriyel özelliklerinin önerilen mekanizması.....	14
Şekil 4. 1: Sol-jel prosesiyle üretilebilecek malzemelerin olası son ürünleri.....	18
Şekil 4. 2: Elektrospinning düzeneği	21
Şekil 5. 1: Elektrospinning cihazı	34
Şekil 5. 2: Muflalı laboratuvar fırını.....	37
Şekil 5.3: Fotoreaktör	38
Şekil 5.4: Derişim-absorbans kalibrasyon eğrisi.....	39
Şekil 6.1: Box-Benkhen deney tasarımına göre üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri (1-15).....	43
Şekil 6.2: Box-Benkhen modeli izoterm grafikleri.....	46
Şekil 6. 3: Normal dağılım grafiği (a) ve artı değer grafiği (b).....	47
Şekil 6. 4 : Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla gümüş içermeyen, %1.5, %2 ve %2.5 Ag katkılı (1,2,3,4), kalsinasyon öncesi (a), 700 °C’de yapılan kalsinasyon sonrası (b).....	49
Şekil 6. 5: Ag katkısız TiO ₂ /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri.....	50
Şekil 6. 6: %1.5 Ag katkılı TiO ₂ /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri.....	51
Şekil 6. 7: %2 Ag katkılı TiO ₂ /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri.....	51
Şekil 6. 8: %2.5 Ag katkılı TiO ₂ /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri.....	52
Şekil 6. 9: Ag ⁺ /TiO ₂ /PAN nanoliflerinin kalsinasyon sonrası XRD diyagramı.....	52
Şekil 6. 10: Fotokatalitik aktivite deneyi sonucu numunlerin renk değişimi	54



GÜMÜŞ NANOTANECİK KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde endüstriyel uygulamaların artmasıyla birlikte, çevre problemleri önemli ölçüde artmıştır ve bu sorunlara çözüm arayışı hızla devam etmektedir. Önemli çevre problemlerinden biri olan su kirliliği, nüfus artışıyla da birlikte, temiz suya erişimi zorlaştırmaktadır. Var olan su kaynaklarının sınırlı olması ve temiz su talebinin artışı, araştırmacıları yeni çözümler bulmaya yöneltmiştir. Nanoteknoloji ile elde edilen malzemeler birbirinden farklı özellikleriyle bu alanda uygulama alanı bulmuştur.

Nanomalzemeler, büyüklüğü 1 ila 100 nm arasında değişen malzemelerdir ve elektronik, biyomedikal, ilaç, kozmetik, enerji, çevre ile tekstil gibi alanlarda kullanılmaktadır. Yüzey-hacim oranlarının yüksek oluşu birçok farklı alanda kullanılmalarına olanak tanımaktadır. Karbon nanotüpler, fullerenler, kuantum dotlar, metal ve metal oksit nanotanecekleri özgün özellikleri sayesinde sık kullanım alanı bulan nanomalzemelerdendirler.

Fotokatalitik malzemeler su arıtma sistemlerinde, antibakteriyel uygulamalarda ve kirlilik gidermede kullanım alanı bulmaktadırlar. Titanyum dioksit ise, yüksek oksidasyon gücü, toksik olmaması ve kararlı bir yapıda olması nedeniyle yaygın kullanılan fotokatalizörlerden biridir. Titanyum dioksit fotokatalizör olarak, güneş pillerinde ve su arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Kendi kendini temizleyebilme özelliği sayesinde yüzeylerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır.

Titanyum dioksit, gümüş gibi metalik nanotanecekler içeren nanokompozitmalzemelere katıldığında, fotokatalitik, kendi kendini temizleyebilme ve antibakteriyel özellikler kazandırmaktadır.

Nanomalzeme üretiminde kullanılan yöntemlerden olan sol-jel yöntemi, diğer yöntemlere göre yüksek saflıkta ve homojen yapılar üretilebilmesi, düşük sıcaklıkta prosesin gerçekleştirilebilmesi ile farklı yapılar oluşturulabilmesi sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir. Nanolif üretim yöntemlerinden olan elektrospinning yöntemi ise, farklı özelliklerde malzemeler kullanarak ince lif yapıları elde edilmesinden dolayı tercih edilmektedir. Bu temelden yola çıkılarak, bu çalışmada sol-jel ve elektrospinning yöntemiyle ve Ag^+ nanotanecek katkı TiO_2/PAN polimer nanoliflerin üretilmesi amaçlanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda, elektrospinning parametrelerinin nanolif çapına etkisi, üç değişkenli üç aşamalı Box-Benken deney tasarımı uygulanarak belirlenmiştir. Değişkenler; uygulanan voltaj, kolektör-uç arasındaki uzaklık ve akış hızı olarak seçilmiştir. Elektrospinning çözeltisinin sol/pol oranı, elde edilmesi hedeflenen nanoliflerin morfolojik özellikleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Sol-jel çözeltisine (TTIP, AA, PAN, DMF), gümüş nanotanecekleri eklenmeden önce elektrospinning çalışma koşulları optimize edilmiştir. Daha sonra mikrodalga metodu ile üretilen Ag^+ nanotanecekleri çözeltiye %1.5 , %2 ve %2.5 oranlarında eklenerek elektrospinning

işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoliflere 700 °C’de ısıt işlem uygulandıktan sonra SEM, XRD, FTIR analizleri yapılmış, fotokatalitik aktivite ölçümü yapılmıştır. Yapılan çalışmada sol-jel ve elektrospinning yöntemleriyle, su kirliliğinin giderilmesinde kullanılabilecek nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.



FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SILVER DOPED NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Nowadays, with increasing industrial applications, the world is facing environmental pollution and seeking solutions to this issue continues in today's world. Despite the fact that water has a vital role in our world, the water shortage around the world is becoming a serious problem. Water pollution, which is an important issue, with increasing population growth, makes difficult to reach fresh water. Degradation of organic pollutants leading to water pollution is important to get a sustainable future for new generations. New solutions are being searched by researchers due to water scarcity and increasing demand for fresh water and its sustainability. Application of nanotechnology in water treatment is a growing area and nanoscaled materials are used in this area substantially. Nanomaterials have been searching by researchers to overcome negative effects of industrialization. Many kind of nanomaterial has been utilizing for remediation of heavy metals, organic and inorganic pollutants etc. through various treatments to enhance the quality of our ecosystem.

Nanomaterials' ranges change from 1 to 100 nm and have a wide variety of application areas such as electronics, biomedical industry, the pharmaceutical industry, cosmetics, energy applications, environmental and textile industry. With the development of nanotechnology, nanomaterials have been using in new industries and varied application areas. They all have different properties in terms of size, morphology, surface area, porosity, structure, and composition. Since the nanomaterials have a high surface-volume ratio, they can be used in different application areas. The surface area of a nanomaterial is important since the properties of nanoparticles change with the surface area of the nanoparticles. Carbon nanotubes, quantum dots, metal and metal oxide nanoparticles with unique attributes have different areas of applications. Nanoparticles can be produced by many synthesis methods such as microwave method, sol-gel method, chemical vapor deposition, physical vapor decomposition, high ball energy milling and so on. The production method is important for the application type and further usage of nanomaterials. The type of the nanomaterial and requested diameter size are significant factors for choosing the right synthesis method.

Photocatalytic materials have been using in water treatment plants, antibacterial applications, and degradation of organic pollutants and dyes. The band gap of the semiconductor has a crucial role in photocatalytic reactions (photocatalysis). Wide range of photocatalysts have been using in industrial processes. Titanium dioxide, a photocatalytic semiconductor nanomaterial with low-band gap, is used because of its high oxidation rate, chemical stability, low toxicity and availability at low cost.

Titanium dioxide nanoparticle, as a photocatalyst is used in solar cell applications and in water treatment plants, in fact, it has been used in remediation of pollutants via photocatalytic reaction. Thanks to its self-cleaning property, it is used in self-cleaning surfaces and coatings. Titanium dioxide nanoparticles can be produced by the sol-gel method in a controlled way at ambient temperature. Silver nanoparticles has a wide range application and can be synthesized with microwave method which is an easy, rapid and clean method. And silver nanoparticles exhibit antibacterial properties and

have long been to the high suicidal effect on microorganisms, thus it has been used in various antibacterial applications such as medical diagnosis, drug delivery systems, water treatment and wound-healing.

In the sol-gel method which is one of the nanoparticle synthesis methods, nanomaterials can be synthesized in a controlled way at low temperature and with low cost compared to conventional methods. Sol-gel method comprises hydrolysis and condensation reactions and three types of precursors (metal salts, metal oxide solutions and organic and inorganic precursor solutions) can be used. Other advantages of this method are the homogeneity of the composition and multi-component systems can be obtained smoothly. The properties of the nanoparticles, that synthesized with sol-gel method, change with the materials used in the process.

Electrospinning method is a technique which can be applied to polymer solutions at a voltage between 10-40 kV to overcome high surface tension of the solution. This technique is preferred since thin nanofiber networks from different polymers which have different properties could be produced with this technique. The electrospinning solution transports into the metallic surface with the effect of the electric field. Surface tension plays an important role in the process. When the voltage that applied to the system overcomes the surface tension of the spinning solution, the jet formation begins. During this process, the solvent of the solution evaporates and the polymer transforms into a nanofiber structure respectively. The parameters of the electrospinning process are polymer and solvent type, the voltage that is applied, the flow rate of the electrospinning solution, the distance between the tip and the collector, temperature and humidity. These are the major parameters that affect the morphological structure of the nanofibers and they effect the ability to fabricate nanofibers by electrospinning process. In electrospinning process different polymers, such as polyacrylonitrile, polyvinylpyrrolidone, polymethyl methacrylate, polystyrene etc. could be used as a solution or melt and various morphologies could be obtained.

In this study, Ag⁺ doped TiO₂ /PAN nanocomposite materials were fabricated through both sol-gel and electrospinning techniques. In the first part of the study, optimum solution-polymer mixture ratio (sol/pol) and electrospinning conditions were determined with the preliminary experimental studies. In preliminary studies, the best mixing rates of the polymer solution and appropriate electrospinning conditions were determined according to calcinated nanocomposite morphology. After that, the sol-gel mixture (TTIP, acetic acid) and polymer solution (PAN, DMF) were mixed together. The best sol-pol mixing ratio was determined as 1:5. Then, Box- Benkhen design method which is a three level, three variable response surface methodology was used to find optimum electrospinning parameters of the electrospun nanofibers. 15 different runs were necessary with the same sol/pol solution ratio in order to get optimum electrospinning parameters. The variables were chosen as voltage in the range of 22 kV and 26 kV, flow rate between 1 and 3 ml/h and the distance between the collector and the metallic tip (170 and 220 mm). With respect to these parameters, the second order model was obtained and the most crucial variables were determined which affects the morphological structure and the diameter of the nanofibers. With the new model of response-surface design, R-squared value was obtained as 0.8875. The results of Box-Benkhen design were searched by verification experiments. Three different runs were used to affirmate the new response-surface design model accuracy. The electrospinning parameters' variables which were not located in Box-Benkhen design matrix were used for verification. After electrospinning process, nanofiber diameters

were measured. It was observed that the calculated diameters of these nanofibers were in the 95 % confidence interval.

Silver nanoparticles were synthesized with microwave method which is an environmentally-friendly, green synthesis method. To obtain solid form of the silver nanoparticles, the liquid mixture was kept in drying oven at 120 °C for 30 minutes. After that, silver nanoparticles, added to the sol-pol solution then it was agitated to obtain a homogeneous solution. Three different silver concentrations (%1.5, %2 and %2.5) in sol-pol solution were used. The solutions were transformed into nanofibers by electrospinning method regarding conditions which were obtained by preliminary studies.

The heat treatment process was carried out with a laboratory muffle furnace at 700 °C to decompose polymer from the nanofiber structure and to see the crystal phase formation. After calcination, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD) techniques were utilized to characterize the morphology and composition of nanocomposite membranes. The photocatalytic ability of the nanofibers was measured according to the concentration change of aqueous solution of methylene blue under UV irradiation and then the absorbance rates of the degraded methylene blue solutions were measured by spectrophotometry at 664 nm. Studies have shown that the nanofiber network formation was occurred, furthermore the nanofibers' diameter and morphology were influenced by experimental conditions.

According to Box-Benkhen experimental design method, the nanofiber changes with diameter voltage, flow rate, distance between the collector and the tip and the square root of the distance. SEM results showed that the formation of the fiber networks for all samples has been proved even after calcination processes. It was observed that the fiber diameters decreased with the addition of silver nanoparticles. Before calcination process, the diameter size of the nanocomposites which was measured regarding SEM results changed between 192 to 290 nm. After calcination process, the nanocomposites' diameters varied between 73 nm to 126 nm. The calcination process which provides evaporation of the polymer from the nanocomposite structure has an effect of reducing nanocomposites' diameter size. From the XRD results, the formation of anatase was proved for the nanocomposite materials. The results also showed that nanocomposites contained silver nanoparticles in their structure. FTIR results indicated that the as-spun nanofibers had all organic bonds corresponded to PAN while the calcined samples didn't have them. According to these results, polymer bonds between fabricated nanocomposite was broken by the heat of the muffle furnace and the polymer was evaporated from the structure. To measure the photocatalytic property of the fabricated nanocomposites methylene blue which has wide commercial applications in the textile industry, was used. Using a spectrophotometer, methylene blue degradation was measured with 10 ppm methylene blue solution containing silver-doped nanocomposite samples under UV light. Photocatalytic activity measurements of the fibers showed that the photodegradation of methylene blue solution of the nanofibers was achieved with degradation rate of 94%. Overall results indicated that the nanocomposite materials can be feasible candidates for industrial applications to clean wastewater especially in dye applications.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde bütün dünya küresel bir su sorunu ile karşı karşıya karşıdır. Bunun yanı sıra hali hazırda var olan su kaynaklarının korunması gerekmekte ve artan nüfusun temiz su talebinin karşılamak için yeni su kaynakları bulunması gerekmektedir. Bu durum daha etkili su arıtma uygulamalarına ihtiyacı artırmaktadır. Bu bağlamda nanoteknoloji, geleneksel seramik ve polimer bazlı su arıtma yöntemlerinin gelişmesine olanak tanımaktadır.

Geçtiğimiz 20 yılda, metal oksitler, metal oksit karışımları, nanometaller, karbon nanotüpler, grafen ve grafen yapılı nanokompozitler gibi nanomalzemeler su arıtma uygulamalarında kullanılmak üzere sentezlenmektedirler. Çeşitli nano yapılı malzemeler geliştirilmekte ve adsorpsiyon, fotokatalitik indirgeme, dezenfeksiyon ve membran filtrasyonu gibi nanoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Nanomalzeme üretim yöntemlerinden biri olan sol-jel yöntemiyle farklı yapılarda ince film, lif ve pudra gibi malzemelerin üretimi yapılabilmektedir. Malzemelerin fiziksel dayanıklılığı, şeffaflığı, tanecik boyutu ve dağılımları gibi özellikleri sol-jel uygulama parametreleriyle belirlenebilmektedir. Nanolif eldesinde kullanılan elektrospinning yöntemiyle birçok farklı yapıda polimerik lif eldesi yapılabilmektedir. Aynı zamanda mikron düzeyinden küçük yapılarda sürekli üretim yapılabilmeyi sağlayan bir yöntem olarak standart eğirme yöntemlerine tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, Ag^+ katkılı TiO_2/PAN nanolifleri sol-jel ve elektrospinning metoduyla üretilmiştir. Elde edilen nanoliflere 700 °C’de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Nanokompozitlerin SEM, XRD, FTIR analizleri ve fotokatalitik aktivite ölçümü yapılmıştır.



2. FOTOKATALİTİK MALZEMELER

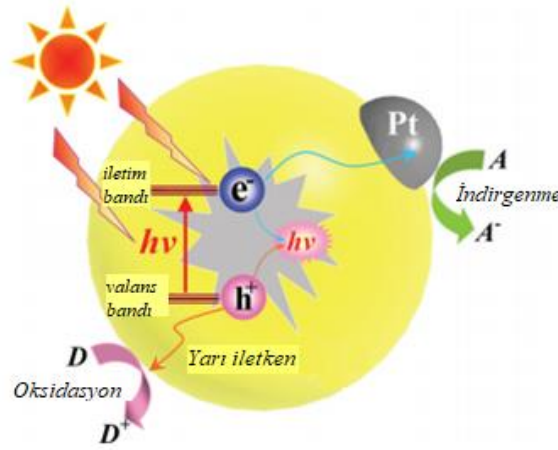
2.1 Fotokatalitik Özellik

Fotokataliz; organik maddelerin ve boyaların indirgenmesinde, antibakteriyel uygulamalarda, yakıt üretiminde su ve karbondioksitin giderilmesinde kullanılmakta olduğundan geniş uygulama alanına sahip yükselen bir teknolojidir. Bu malzemelerin çok yönlü oluşu nedeniyle, reaksiyonları son yıllarda gelişme göstermiştir. Birçok inorganik yarı iletken malzemenin fotokatalizör olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır[1].

Kimyada fotokataliz, ışık tepkimesinin bir katalizör yardımıyla gerçekleşmesi olarak tanımlanır. Katalizör varlığında gerçekleşen fotoliz; bir veya birden fazla fotonun birbiriyle etkileşimiyle bir hedef molekül ve kimyasal bileşiğin bu fotonlar yardımıyla parçalanmasıdır; ışık ise adsorbe olan substrat tarafından absorbe edilir[2].

Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren endüstriyel katalitik proseslerin aksine, fotokataliz uygun bir radyasyon kaynağı olduğunda ortam koşullarında gerçekleşir[3].

Genel olarak, yarı iletken fotokatalitik döngü üç aşama gerçekleşir. Önce, aydınlanma valans bandından iletim bandına elektron geçişine neden olur ve elektron ile eşit miktarda boşluk geride kalır. İkinci aşamada, uyarılmış elektronlar ve boşluklar yüzeye doğru taşınır. Üçüncü aşamada ise, elektronlar ve boşluklar sırasıyla absorbe olan elektron donörleri ve elektron alıcıları ile tepkimeye girerler. İkinci aşamada büyük miktarda elektron-boşluk çifti yeniden birleşir ve sahip oldukları enerjiyi ısı enerjisi veya ışık enerjisi olarak ortama verirler. Bu yeniden birleşmeyi önlemek amacıyla Pt, Pd, NiO, ve RuO₂ gibi yardımcı katalizörler yarı iletken yüzeyine yüklenmektedir[4]. Yarı iletken fotokatalitik proses ana mekanizmasının şematik olarak gösterimi Şekil 2.1’de görülmektedir.



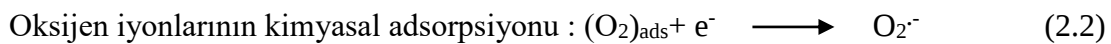
Şekil 2. 1 : Yarı iletken fotokatalitik proses ana mekanizmasının şematik olarak gösterimi [4].

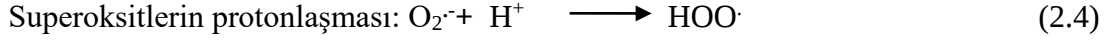
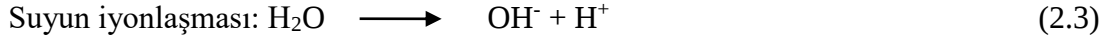
Fotokatalizörlerin kullanım alanları aşağıdaki şekilde özetlenebilir[2]:

- Su arıtma: Su kirliliği yaratan trikloroetilen ve tetrakloroetilen gibi uçucu organik klor bileşiklerinin giderimi ve dekompozisyonu.
- Kirliliğin önlenmesi.
- Anti-bakteriyel uygulamalar: Sterilizasyon uygulamaları ve anti-bakteriyel uygulamalar ile çevre temizliği.
- Koku giderme : Asetaldehit, amonyak, hidrojen sülfür gibi koku kaynaklarının dekompozisyonu ve adsorpsiyonu.
- Hava temizliği (NOx çözdürme): NOx, SOx, formaldehit gibi zararlı maddelerin atmosferden uzaklaştırılması.

2.2 Titanyum Dioksidin Fotokatalitik Özelliği

Fotokatalitik reaksiyon; uyarılmış elektronun, yarı iletken fotokatalizörün dolu valans bandından, boş iletim bandına geçmesiyle başlar. Absorbe edilen foton enerjisinin ($h\nu$) yarı iletken fotokatalizörün bant aralığına eşit veya fazla olmasıyla birlikte valans bandında boşluk oluşur. Böylece elektron ve delik çifti ($e^- - h^+$) oluşur. Aşağıdaki zincir reaksiyonların varlığı genel olarak kabul görmektedir.

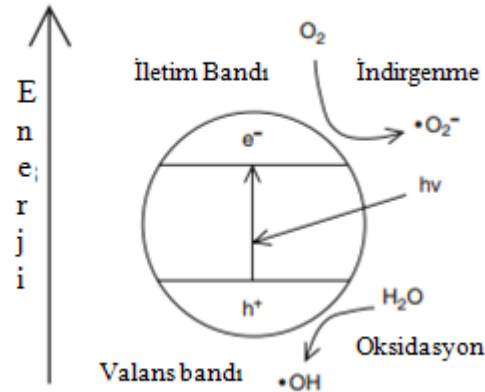




4. basamakta hidroperoksil radikalleri oluşur ve aynı zamanda O_2 gibi uzaklaştırma özelliğine sahip olur; böylece foto boşluğunun yaşam süresi uzar.



Elektronun ışıqla yükseltgenmesi, oksijenin indirgenmesi ve suyun oksidasyonu Şekil 2.2’de görülmektedir. Oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının her ikisi de ışıqla uyarılan yarı iletken fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşir. Elektron ve boşluğun yeniden birleşmesi, oksijen süperoksitler oluşturmak için elektronları uzaklaştırmadığı süreçte meydana gelir. Oksijenin protonlanmış formu ise hidroperoksil (H_2O_2) ve H_2O_2 ‘dir[5].



Şekil 2. 2 : Elektronun ışıqla yükseltgenmesi, oksijenin indirgenmesi ve suyun oksidasyonu[6].

Yarı iletkenin fotokatalitik özelliği; büyük oranda ışığın absorpsiyon aralığı ve ışığın absorpsiyon katsayısı gibi ışık absorplama özelliklerine, elektron ve deliğin yüzeydeki indirgenme ve oksidasyon hızına ve elektron ve deliğin yeniden birleşme hızına bağlı olarak değişim göstermektedir[7].

Önemli bir faz olan rutil faz (çok az fark da olsa) 3.0 eV (direkt geçişte 417nm) bant boşluğuna ve -0.3 V iletim bant sınırına sahiptir. Her zaman olmasa bile çoğunlukla, anataz fazın fotokatalitik aktivitesi daha yüksektir. Ticari olarak bulunabilen titanyum

dioksit P25 pudrası %80 anataz ve %20 rutil faza sahiptir ve tekli bileşenlerinden daha aktiftir[8].

2.3 Titanyum Dioksidin Kullanım Alanları

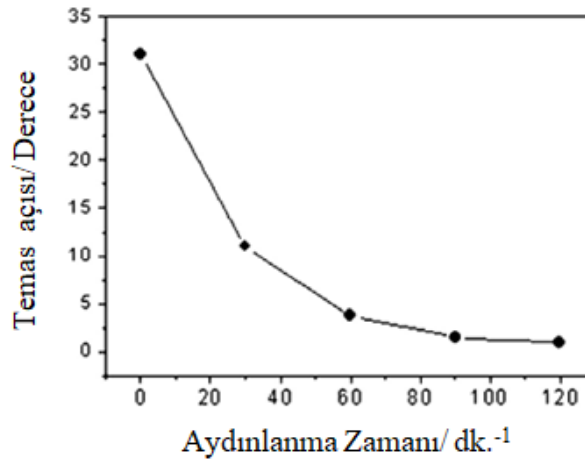
TiO₂'nin fotokatalitik özelliği keşfedildiğinden beri, TiO₂ geniş ölçüde kullanım alanı bulan ve yaygın kullanılan yarı iletken malzemelerdendir. Bu malzeme doğada anataz, rutil ve brukit şeklinde bulunur. TiO₂; UV ışığın altında yüksek oksidasyon gücü göstermesi, ışıktaki bozulmaması ve kimyasal olarak kararlı olması, biyolojik olarak inert, uyumlu ve toksik olmaması gibi özelliklere sahiptir[9]. Nano boyutta TiO₂; günlük hayatta, yosun tutmaz boyalar, ev ürünleri, plastik eşyalar, ilaçlar, kozmetikler, güneş kremleri, ilaç katkıları, gıda renklendiriciler ve geliştirilmekte olan birçok diğer üründe kullanılmaktadır.[10]

Organik kirliliğin herhangi bir yüzeyden sorunsuz bir şekilde giderilmesinde, boyaya duyarlı güneş pilinde elektrot olarak, antibakteriyel uygulamalarda ve hacim hologram kaydedici malzemelerde yaygın bir şekilde kullanılan titanyum dioksit, sektörde ilgi çekmeyi başaran malzemelerden biri olmuştur[11].

TiO₂ biyosensör üretiminde de kullanılmaktadır ve bir yarı iletken olarak kendi yüzeyinden titanyum substratına hızlı bir şekilde elektron taşınımını sağlayarak, hastalıkların teşhisinde kullanılan önemli cihazların performansını artırmaktadır[12].

2.4 Kendi Kendini Temizleme Özelliğinin Kullanıldığı Alanlar

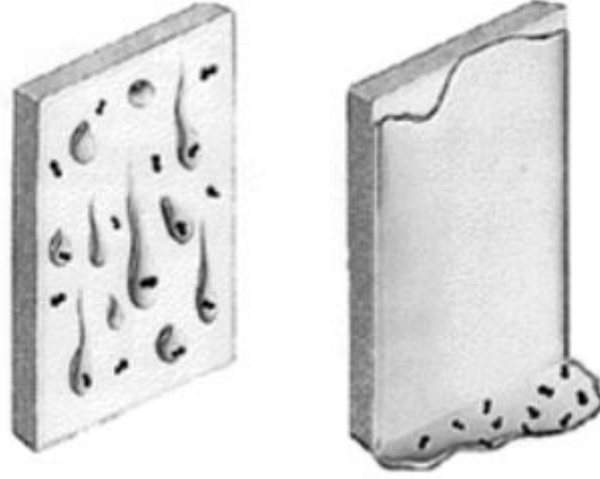
TiO₂'in süper hidrofilik özelliği 1995 yılında TOTO Inc. laboratuvarlarında bir kaza sonucu keşfedilmiştir. TiO₂ belirli bir miktar SiO₂ ile hazırlandığında, hidrofilik özellik kazandığı ve UV ışınım sonucunda su ile 0 derece temas açısı yakaladığı görülmüştür. İleriki çalışmalarda ise, ışıkla indüklenmiş süper hidrofilik özelliğin TiO₂'in yapısal bir özelliği olduğu (Şekil 2.3) keşfedilmiştir[13].



Şekil 2. 3 : Cam üzerindeki polikristal TiO_2 filminin UV ışığın altında su ile temas açısının zamanın fonksiyonu olarak değişimi[13].

Bu mekanizmanın temeli, UV ışığı altında hidroksil gruplarının yeniden yapılanmasına dayanır. Boşluklar TiO_2 'ye doğru difüze olurken, boşluklar kafes oksijen atomları tarafından kapılır, uyarılmış elektronlar ise oksijen molekülü tarafından kapılır. Art arda, bütün kapanlama Ti atomu ve kafes oksijen arasındaki bağlanma enerjisini zayıflatır ve absorbe olan başka bir su molekülü aralarındaki zayıflamış bağı kırar. Karanlık tarafta ise, hidroksil grubu yavaş yavaş yüzeyden H_2O_2 veya $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ formunda ayrılır[13].

TiO_2 kaplı seramik malzemeler, bakteriler de dahil olmak üzere, organik ve inorganik maddelere karşı etkin olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.4'te çok hızlı bir biçimde bakterileri yok eden Hydrotect® seramikleri görülmektedir. Bu seramik malzemeler, enfeksiyonların yayılmasını önlemek için ve immün sistemi zayıf hastaların bulunduğu bakım evleri ve hastanelerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda halka açık alanlarda ve okullarda hijyenik koşulları artırmak, mutfak, banyo ve yer temizliğinde hijyeni sağlamak için kullanılmaktadır. Ayrıca, bu malzemeler süper hidrofilik özellik göstermektedirler. Su, üniform malzeme yüzeyinde 7 derece (iç) ve 25 derece (dış) temas açısı oluşturur ve yağ, kir ve diğer kirletici malzemeler böylece sadece su ile kolayca temizlenebilirler. Süper hidrofilik özellik, güçlü fotokatalitik oksitleme özelliğiyle birlikte malzemeye kendi kendini temizleme özelliği katarak, bu malzemenin dış cephe uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlar[14].



Şekil 2. 4: Normal kaplanmamış seramik / TiO_2 kaplanmış hidrofilik seramik[14].

Kalsiyum oksit cam üzerine yerleştirilen ışık saçılımsız, ince, transparan ve aşınmaya dayanıklı titania filmleri, kendi kendini temizleyen camların temelini oluşturmaktadır. Örneğin; arabanın kabin tarafında kalan ön camlar, titanyum dioksit film ile kaplandığında, otomotiv döşemeleri ve kaplamalarında oluşan plastikleştirici film tabakası ve ön camlara sinen sigara dumanı bileşenlerinin oluşturduğu film tabakası fotokatalitik olarak oksitlenebilir[15].

TiO_2 , uyumlu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, kendi kendini temizleyen camlar ve kendi kendini temizleyen hidrofilik yüzeyler için tercih edilen bir malzeme haline gelmiştir. Sadece kirleri gün ışığında yüksek verimle fotokataliz etmesinden ve süper hidrofilik özelliği olmasından dolayı değil, aynı zamanda, toksik olmaması, ışık altında kimyasal olarak inert olması, ucuz olması, göreceli olarak kolay kullanımı, ince film tabakalarına yerleştirilebilmesi, kozmetikte, boyalarda pigment olarak kullanılması ve gıda katkı maddesi olarak kullanılan bir ev kimyasalı olmasından dolayı tercih edilmektedir[16].

2.5 Çevre Kirliliğinin Önlenmesinde Kullanımı

Birçok farklı endüstriden, fabrikadan, laboratuvarlardan gelen atık sular, çevre için ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Boya içeren atıklar, mikroorganizmalar, sudaki canlılar ve insanlar için toksiktir. Yeryüzündeki kimyasalların zararlı etkileri ekosistemler için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Azoik boyalar, bitki öldürücü kimyasallar ve pestisitler gibi bazı kimyasallar göl ve nehirlerde birikmektedir ve bu kimyasalların endokrin- bozucu kimyasallar (EBK) olduğundan şüphelenilmektedir [17].

Ekolojik sistem ve biyogüvenlik için ciddi sorun oluşturan organik atıklar, boya, pestisit ve ilaç atıkları atık sularda birikmektedir. Özellikle toksik olan atıklar ve ağır metal atıkları, boya ve pestisit gibi parçalanması zor olan organik atıklar uzun yarı ömre sahiptir ve sadece izleri bile biyolojik varyasyona sebep olur. TiO_2 fotokatalizörü, yeşil katalitik bir teknoloji olarak neredeyse bütün organik atıkları seçici olmadan indirgeyebilir. Çalışmalar zor indirgenen 3000 organik atığın TiO_2 tarafından indirgendiğini göstermiştir. Atık sulardaki organik atıkların TiO_2 tarafından fotokatalitik indirgenmesi Çizelge 2.1’de görülmektedir[18].

Çizelge 2. 1: TiO_2 tarafından fotokatalitik olarak indirgenen organik atıklar[18].

Atık su çeşidi	Kirletici	Katalizör
Boya	Metil oranj	Y – TiO_2 - HPW
	Alkali kırmızı boya	TiO_2 - Fenton
	Rodamin 6G	TiO_2
	Antrakinin boyası	N - TiO_2
İlaç	Amoksisilin	TiO_2
	Penbritin	TiO_2
	Kloksasilin	TiO_2
	Oksolinik asit	TiO_2
	Karbofuran pestisitleri	TiO_2
Pestisit	Zırh karşım fosforu	TiO_2
	Alon	TiO_2 - SBA
	Organofosfat pestisitleri	TiO_2
	TNT	TiO_2
Patlayıcı	RDX	TiO_2
	HMX	TiO_2
	Klorlu fenol	TiO_2
Klorin hidroksibenzen	Klorlu fenol	TiO_2
Nitrobenzen	Nitrobenzen	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$

TiO_2 genel itibariyle en etkili fotokatalizörlerden biri olarak kabul edilmekle birlikte, güçlü oksidatif özelliği ve uzun süre ışıktaki bozunmamasından dolayı, sudaki ve havadaki organik ve inorganik bileşikler oksitlemede sıklıkla kullanılmaktadır. Aynı

zamanda TiO_2 çok yaygın kullanılan, pahalı olmayan ve toksik olmayan bir maddedir. Anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç ana kristal yapıda bulunmaktadır. Anataz ve rutil sırasıyla 3.2 eV ve 3.0 eV olmak üzere geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler grubunda bulunmaktadır. Anataz, fotokatalitik proseslerde kirlilik gidermek için kullanılan çok kristalli (polimorf) bir fazdır. Fakat, TiO_2 'in anataz ve rutil fazlarının karışımının fotokatalitik aktivitesinin, saf anataz veya saf rutil fazın fotokatalitik aktivitesinden daha yüksek olduğu gösterilmiştir[19].

TiO_2 yüklenmiş çimentoya benzer malzemeler, sadece kendi kendini temizleme özelliğiyle öne çıkmamakla birlikte, ileriye dönük araştırmalar göstermiştir ki şehir kirliliği kontrolünde de kullanılan potansiyeli yüksek bir malzemedir. Benzen, toluen, organik klor türevleri, aldehitler ve polikondenzasyon ile oluşan aromatikler gibi uçucu aromatik bileşikler, NO_x , SO_x , NH_3 ve CO gibi kirleticiler fotokatalitik TiO_2 /çimento sistemleri tarafından giderilebilir [20].

Titanyum dioksidin ticari su arıtmasında fotokatalizör olarak kullanılması aşağıdaki nedenlerle açıklanabilir:

- a. Fotokatalitik tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleşmesi,
- b. Fotokataliz tepkimesi sonucunda organik atıkların tamamen CO_2 , HCl gibi toksik olmayan bileşiklere dönüşmesi ve herhangi bir ara ürün oluşmaması,
- c. Fotokatalizörün ucuz olması ve cam, fiber, paslanmaz çelik, inorganik malzemeler, kum, aktif karbonlar gibi farklı maddelerle desteklenebilmesi, ve yeniden kullanıma uygun olması,
- d. Işığın etkisiyle oluşan boşlukların aşırı derecede yükseltgen olması ve elektronların oksijen molekülünden süperoksitler oluşturmak için yeterli derecede indirgen olması [17].

3. ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞE SAHİP NANOTANECİKLER

3.1 Nanotanecik Üretim Yöntemleri

Nanomalzeme üretim yöntemleri yukarıdan aşağıya (bottom- up) ve aşağıdan yukarıya (top-down) olmak üzere literatürde iki farklı yaklaşım altında incelenmektedir.

Yukarıdan aşağıya proseslerde, seçilen büyük ölçekteki malzeme nano boyuttaki malzemeye dönüştürülür. Aşağıdan yukarıya proseslerde ise, atom ve moleküller nano boyut elde edilene kadar daha büyük bir yapı oluşturmak için bir araya getirilirler[21].

Nanotanecikler; katı faz, sıvı faz ve gaz fazı prosesleri kullanılarak birçok yöntemle üretilmektedir. Alev pirolizi, yüksek sıcaklıkta evaporasyon, plazma sentezi, mikrodalga yöntemi, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme, kolloid oluşumuna izin veren çözücü kullanılan kimyasal reaksiyonların kolloidal ve sıvı faz metodları, moleküler kendi kendine birleşme ve boyut küçültmeyi sağlayan öğütme, ufalama ve alaşımlama bu yöntemler arasındadır[22].

3.1.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, gazların bir dizi kimyasal tepkimesi sonucunda, ince katı bir film tabakasının malzeme yüzeyi üzerinde biriktirilmesidir. Yapısal bileşen uygulamalarında biriktirme 1000 °C civarında gerçekleşmektedir [23].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde kaplanacak malzeme yüzeyi, basıncın ve gaz akış hızının kontrol edildiği bir reaktöre yerleştirilir. Bu proses, temel olarak kaynak gazların birbiriyle olan reaksiyonuna dayanmaktadır [24].

3.1.2 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

Bu yöntem bazı yönleriyle kimyasal buhar biriktirme yöntemine benzese de, fiziksel buhar biriktirme yönteminde başlatıcılar farklıdır ve proseste kullanılacak malzemeler katı halde reaktöre konulur. Kimyasal buhar biriktirmede ise, başlatıcılar reaktöre gaz fazında beslenmektedir [25].

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, malzemenin atom veya molekül halinde püskürtülmesi, kondenzasyonu ve atomların bir substrat üzerinde çekirdeklenmesiyle gerçekleştirilmektedir [26].

3.1.3 Alev sentezi yöntemi

Alev Sentezi yöntemi, bileşenleri titizlikle ayarlanmış nanotoz üretmek için kullanılan bir aerosol metottur. Üretim sırasında, prosesin koşulları elde edilecek malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [27]. Tanecik büyüklüğü (ve yüzey alanı); başlatıcı çözelti bileşimi, damlacık büyüklüğü, alevde kalma süresi ve alev bileşimi değiştirilerek ayarlanabilmektedir[28].

3.1.4 Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Asal gaz yoğunlaştırma yönteminde, metal atomları asal gaz atomları varlığında buharlaşır. Buharlaşan metal atomları, gaz molekülleri ile oluşan çarpışmalar sonucu kinetik enerji kaybederler ve böylece homojen çekirdeklenmeler (nükleasyon) sonucunda kümeler meydana gelir. Bu tanecikler daha sonra koagülasyon ve birleşme ile büyürler[29].

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi kullanarak elde edilen malzemelerin ortalama büyüklüğü 5- 50 nm arasında değişmektedir. Ortalama tanecik büyüklüğü, püskürtme basıncına, asal gaz tipine, tabanca-yüzey uzaklığına ve püskürtme gücüne bağlı olarak değişmektedir[30].

3.1.5 Mekanik aşındırma

Mekanik aşındırma, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadan etkili ve basit bir teknik olarak nanokristal toz üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, büyük miktarda ve modifiye üretim yapılabilir[31].

Mekanik aşındırma yönteminde, bilyalar kinetik enerjilerini malzemeye aktararak kimyasal bağ kırımlar ve malzeme taneciklerini ufalayarak yeni yüzeyler oluştururlar[32]. Bu yöntem, kolay ve ucuz olmasına rağmen, karmaşık bir prosestir ve istenen faza, istenen tanecik büyüklüğüne ulaşabilmek ve atık bırakmamak için optimize edilmesi gerekir[33].

3.1.6 Mikrodalga yöntemi

Mikrodalga ısısı, tepkime hızını artırarak kontrollü tanecik oluşumuna olanak verir[34]. Mikrodalga ile desteklenmiş metodlar altın, gümüş, paladyum, ve platin gibi metalik nanotanecikleri sentezlemek için kullanılmaktadır[35]. Bu teknoloji; hızlı, kolay, enerji verimi yüksek olmasından ve homojenlik sağlamasından dolayı çevre dostu yeni bir sentez metodudur[36,37]

Mikrodalga sisteminde ısı, mikrodalga alanıyla dipol dönme veya iyon değişimi ile hızlı bir şekilde yükselir. Homojen çekirdeklenme, süper doygunluk ve kristalizasyon eşzamanlı ve hızlı bir şekilde gerçekleşir[38].

3.1.7 Sol-jel yöntemi

Sol-jel kimyası, çözeltilerden sıvı başlatıcıların çözeltiye ve sonrasında bir ağ yapısı olan ‘jel’ formuna dönüştürülerek inorganik polimerlerin veya seramiklerin hazırlanması işlemidir [39].

Sol-jel sentezi başlatıcı tipine göre üç gruba ayrılmaktadır:

1. Metal tuzlarının sulu çözeltileri
2. Metal oksit çözeltileri
3. Organik ve inorganik başlatıcı karışımları [40].

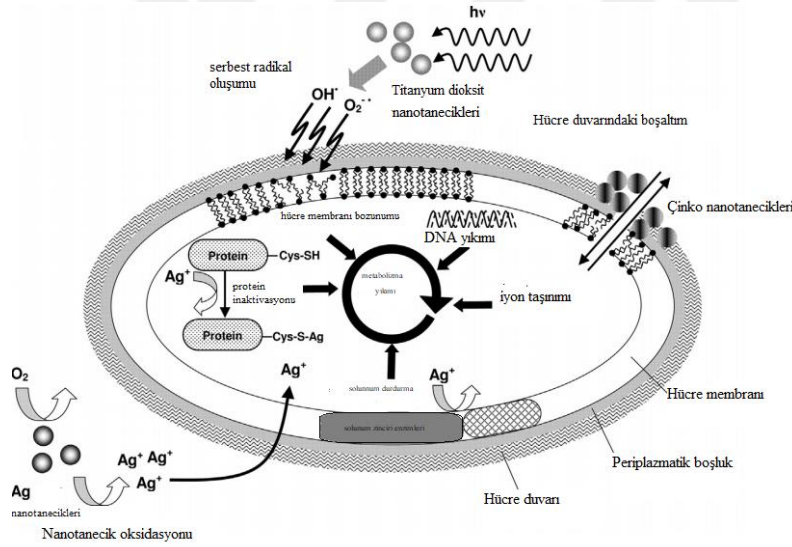
Sol-jel sentezi için üç farklı yaklaşım bulunmaktadır sırasıyla; kolloidal toz çözeltisinin jelleşmesi, alkoksit ve nitrat başlatıcılarının hidroliz ve polikondenzasyonunu takiben jellerin hiperkritik kurutulması, alkoksit bileşiklerinin hidrolizi ve polikondenzasyonunu takiben ortam koşullarında olgunlaştırılması ve kurutulması [41].

3.2 Antibakteriyel Özellik

Antibakteriyel nanotanecikler üç genel kategoriye ayrılabilir: doğal olarak antibakteriyel olan malzemeler, metaller ve metal oksitler ve özgün mühendislik nanomalzemeleri. Bu nanotanecikler membranda elektron geçişini engelleyerek hücre zarına zarar vermekte, hücre bileşenlerini oksitleyerek veya reaktif oksijen bileşikleri veya çözünmemiş ağır metal bileşikleri gibi ikincil ürünler üreterek mikrobiyel hücrelere zarar verirler [42].

Antibakteriyel özelliğe sahip metal nanotanecekler sabitlenebilmekte ve yüzey kaplamalarında, tıbbi cihazlarda, su arıtma proseslerinde ve gıda üretiminde kullanılabilmektedirler [43].

Genel olarak nanotanecekler, hacimlerine oranla geniş yüzey alanları ile bakteri hücre duvarına temas ederek, yüksek antibakteriyel özellik gösterirler. Nanotaneceklerin yüksek antibakteriyel özellikleri, literatürde gümüş nanotanecekleri üzerinden sıklıkla tartışılmaktadır. Gümüş nanotaneceklerinin bakteri hücre duvarına nüfuz etmesiyle birlikte, bakteri hücresi tarafından hücre içine alınması, gümüşün sitotoksik mekanizmasının bir sonucudur [44]. Nanotanecekler hücre membranına yapıştıktan sonra hücre içine girerek DNA ile etkileşime girer ve replikasyon sürecini bozabilir veya patojenlerin elektron transfer zincirine saldırabilir. Nanotaneceklerin diğer bir antimikrobiyal etkisi de, hücre membranında çukurlar oluşturduktan sonra, hücre bileşenlerini ayrıştırarak hücre ölümüne sebep olmalarıdır [45]. Şekil 3.1’de nanotaneceklerin önerilen antibakteriyel mekanizması görülmektedir.



Şekil 3. 1: Nanotaneceklerin antibakteriyel özelliklerinin önerilen mekanizması[44].

Gümüş (Ag), gümüş oksit (Ag_2O), titanyum dioksit (TiO_2), silisyum (Si), bakır oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), altın (Au), kalsiyum oksit (CaO), ve magnezyum oksit (MgO) antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir [46].

3.3 Nanotaneceklerin Antibakteriyel Uygulamaları

Birçok araştırma gümüş nanotaneceklerinin hücre membranlarına zarar verdiğini ve bakterilerin daha geçirgen olmasını sağlayarak sitoplazmik bileşenlerinin sızmasına

yol açarak yapısal değişimlere sebep olduğunu göstermiştir. Bu etki büyük ölçüde nanotaneciklerin büyüklüğüne bağlı olup, çapı 5 nm'den küçük olan gümüş nanotaneciklerin bakterileri yok etme özelliği daha fazladır. Fakat, gümüş nanotanecikleri bakteri hücrelerine girdikten ve hücreden çıktıktan sonra, belirli miktarda gümüş iyonu salınmaktadır. Antibakteriyel özellik, hem gümüş nanotaneciklerinin fiziksel özelliklerine, hem de gümüş iyonlarının salımına bağlıdır; bu nedenle, gümüş nanotaneciklerinin antibakteriyel aktivitesi, serbest gümüş iyonlarının antibakteriyel aktivitesinden daha yüksektir [47].

Antibakteriyel gümüş, bakır ve altın zararlı mikroorganizmalara karşı etkili ve güvenli olduklarından, tercih edilen malzemeler haline gelmişlerdir[48].

Nano boyuttaki ZnO, bakteri yüzeyiyle veya hücre çekirdeğiyle etkileşime girerek, bakteriler için ölümcül olan mekanizmayı harekete geçirmektedir [49]. Metal oksit tozlarından ZnO, birçok bakteri çeşidinin çoğalmasını engelleme özelliği göstermektedir. Çinko oksitin antibakteriyel özelliği temel olarak, su ve oksijenin kataliz tepkimesi ile reaktif oksijen bileşiklerinin oluşumuna dayanmaktadır. Her ne kadar başka mekanizmalar da önerilmiş olsa da, bu mekanizma bakterilerin hücre membranının bütünlüğünü bozarak etkili olmaktadır[50].

Son yıllarda altın nanotaneciklerinin de antibakteriyel özellik gösterdiği saptanmıştır[51].

Gümüşün bakterileri yok edici özelliği ve antibakteriyel özellik gösterdiği yıllardır bilinmektedir[52]. Gümüş iyonları ve bileşikleri E. Coli dahil 16 farklı bakteri çeşidi için ölümcül etkiye sahiptirler. Bu nedenle, gümüş iyonları antibakteriyel içerik olarak reçine bazlı diş kompozitlerinde, iyon değiştirici liflerde ve tıbbi ürün kaplamalarında kullanılmaktadırlar[53].

Her ne kadar Gram- pozitif bakteri spor oluşturma özelliğinden dolayı daha az hassas olsa da, TiO₂ gram-negatif ve gram-pozitif bakterileri öldürebilme özelliğine sahiptir. En son gelişmelere göre, nano boyutta TiO₂'in, polivirüs 1, hepatit B, herpes simplex ve MS2 bakteriyofajı da dahil olmak üzere virüsleri de öldürebildiği tespit edilmiştir. Konsantrasyonu 100 ila 1000 ppm arasında değişen TiO₂ bakterileri öldürebilmektedir. Bu özellik tanecik büyüklüğüne, yoğunluğuna ve ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişmektedir[42].

Çizelge 3. 1: Antibakteriyel malzemelerin günümüzdeki ve gelecekteki potansiyel uygulamaları [42].

Nanomalzeme	Antimikrobiyal Mekanizma	Uygulamalar	Potansiyel uygulamalar
Kitosan	Membran hasarı, geçiş metallerinin şelatlanması	Kişisel bakım ürünleri, tarım ürünleri ve biyomedikal ürünlerde mikrop öldürücü, gıda paketlenme, biyomedikal, atık su arıtma ve suda topaklanma önleme	Bakteri, enzim ve diğer biyolojik moleküllerin hareketini önleme, biyosorbent
Ag nanotanecik	Ag iyon salımıyla birlikte hücre membranı ve elektron taşınımının engellenmesi, DNA hasarı	Taşınabilir su filtreleri, kaplama, medikal cihazlar, çamaşır makinelerinde kaplama malzemesi, buzdolabı, gıda depolama	Yüzey kaplama, membranlar
TiO ₂	Reaktif oksijen bileşikleri üretimiyle hücre zarı ve hücre membranı hasarı	Hava temizleyici, organik atık temizliği için su arıtma sistemleri	Su ve atık suların güneş ışığı ve UV ışığıyla temizlenmesi, bakteri kirliliğine dirençli yüzeyler
Karbon Nanotüp	Hücre zarının fiziksel olarak zayıflatılması	-	Bakteri kirliliğine karşı dirençli membranlar, karbon oluklu lifler, dolgu yataklı filtreler
ZnO	Hücre içinde nanotaneciklerin birikmesiyle hücre membranı hasarı, H ₂ O ₂ oluşumu ve Zn ⁺² salımı	Antibakteriyel kremler, losyonlar, merhemler, deodorant, kendi kendini temizleyen camlar ve seramikler	Yüzey kaplama, gargara

4. SOL-JEL VE ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMLERİ

4.1 Sol- jel Yöntemi

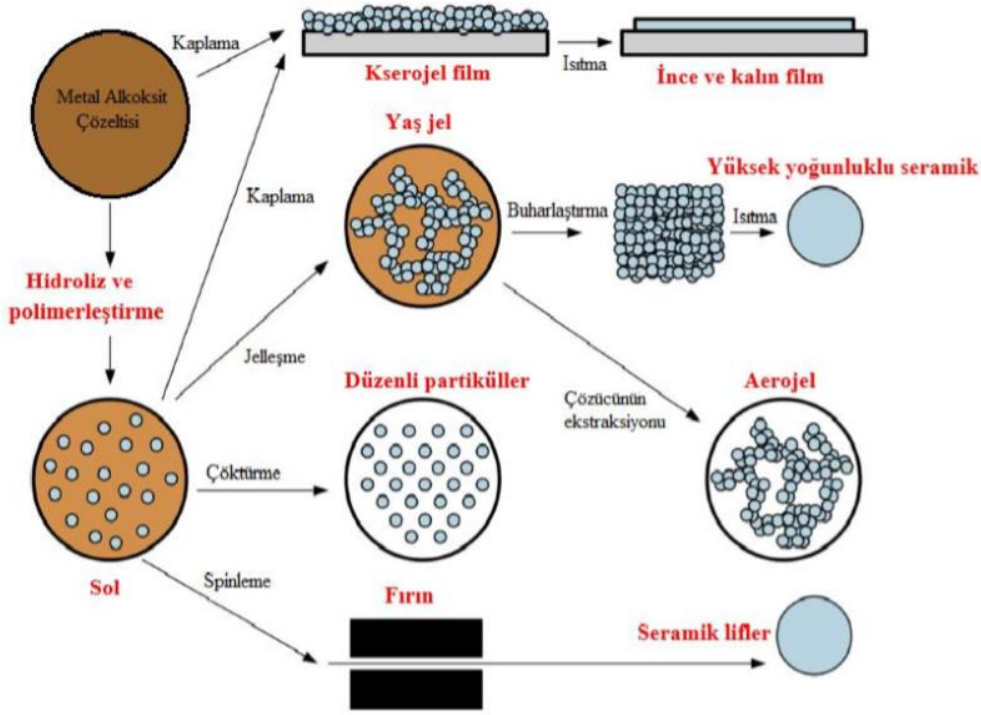
Sol- jel, inorganik polimerlerin veya seramiklerin sıvı başlatıcıların sole dönüşmesi ve sonrasında ağ yapısı olan ‘jel’e dönüşmesi olarak tanımlanabilir[54]. Solü, IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) ”İki veya daha fazla bileşenden oluşan kolloidal sıvı sistemi” olarak tanımlar. Protein solü, emülsiyon, kritik misel konsantrasyonu üzerindeki yüzey çözeltisi örnek olarak verilebilir[55]. Sol-jel yönteminde ilk aşama, monomerlerin veya başlangıç malzemesinin sol’e yani jele dönüşecek olan başlatıcı kolloidal sol çözeltisine dönüştürmesidir. Oluşan jel polimerlerin veya ayırık taneciklerin bir araya gelmesinden oluşmaktadır. En yaygın kullanılan başlatıcılar ise klorürler veya polimerlerdir[56].

Sol-jel metodunun temel prensibi; başlangıç maddelerinden homojen bir çözelti hazırlamak, hazırlanan homojen çözeltiyi içerisinde hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşen sole dönüştürmektir. Sol, jele dönüşmekte ve son adımda ısı etkisiyle oksit bir yüzeye dönüşmektedir. Oluşan oksit yüzey, yüksek sıcaklığın etkisiyle gözeneksiz, camsı veya kristal bir yapı halini almaktadır. Fakat, düşük sıcaklıklarda bu yapı amorf ve gözenekli bir yapıdadır[57].

Sol- jel yönteminin avantajları; yüksek saflıkta malzeme üretilmesi, ultra homojen yapı oluşturulabilmesi, düşük proses sıcaklığında çalışılabilmesi ile yeni ve farklı kompozit cam üretimi yapılabilmesidir[58].

4.1.1 Sol- jel tepkimeleri

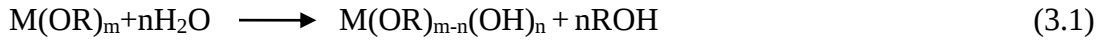
Sol jel prosesi temelde hidroliz, başlatıcıları kondenzasyonu, kurutma ve sabitleştirme aşamalarından oluşmaktadır. Proses parametreleri değiştirilerek malzemenin morfolojisi ve kompozisyonu değiştirilebilmektedir[59]. 0.1-1 µm tanecik büyüklüğüne sahip sol veya kolloidal çözelti Brownian hareketiyle süspansiyon haline gelir. Katı ve sıvı faz birbiriyle karışarak jel formunu meydana getirirler. Bu yöntemde kolloidal tanecikleri sıvı fazda bulundan solü oluştururlar[56]. Sol jel prosesiyle üretililecek malzemelerin son halleri Şekil 4.1’de görülebilmektedir.



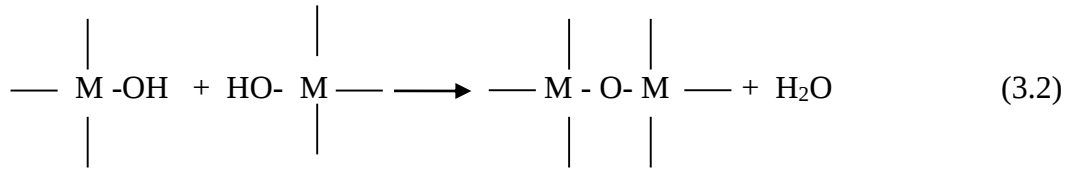
Şekil 4. 1: Sol-jel prosesiyle üretilebilecek malzemelerin olası son ürünleri[60].

Sol- jel prosesi genel olarak aşağıda gösterilen üç tepkimeyi içermektedir[61].

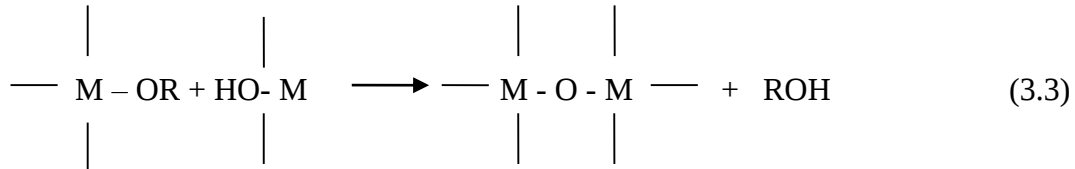
Hidroliz:



Su ile Kondenzasyon:

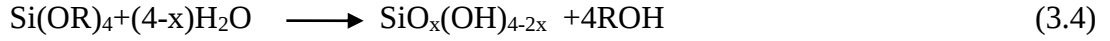


Veya alkol ile kondenzasyon:



4.1.1.1 Sulu tepkimeler

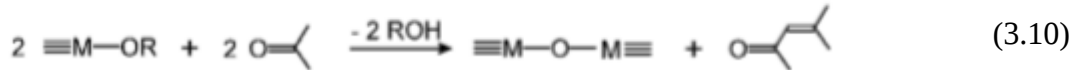
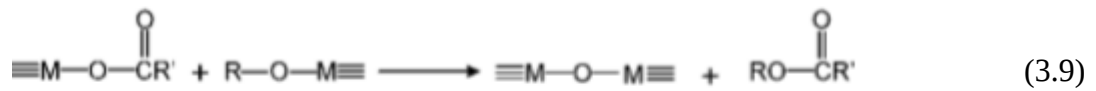
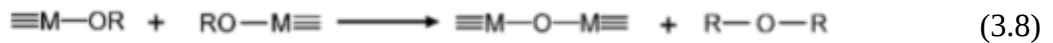
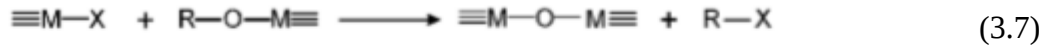
Silika alkoksitleri başlatıcı olarak kullanıldığında sol-jel prosesi, R alkil grubu olmak üzere (3.4) tepkimesi ile başlamaktadır.



Tepkime hidroliz (3.5) ve monomerik alkoksilanların kondenzasyonu (3.6) devam eder. En çok kullanılan başlatıcılar ise, tetrametoksilan (TMOS) ve tetratoksilandır (TEOS). Tipik bir sol-jel prosesinde, başlatıcı su ve yardımcı çözücü (genelde etanol veya metanol) ile karıştırılır. Hidroliz ve polikondenzasyon uygun asit veya baz katalizör ile hızlandırılır. Tepkimeler devam ettikçe çözeltinin viskozitesi artar ve sabit, gözenekli, birbirine entegre jel oluşur[62].

4.1.1.2 Susuz tepkimeler

Su içeren sol-jel metodunda, oksijen su molekülünden temin edilir. Susuz yöntemde ise, su molekülü yoktur ve metal oksit için oksijen molekülünün nereden temin edileceği başlıca sorundur. Hidrolik olmayan analog metal oksit jellerinin hazırlanışında, oksijen nanotaneceği çözücülerden (alkol, keton, veya aldehytlerden) veya organik başlatıcı bileşenlerden (alkoksit veya asetilasetonatlardan) temin edilir. En çok bilinen metal-oksijen- metal bağı oluşumu kondenzasyon tepkimeleri şu şekildedir [63]:



4.1.2 Sol-jel tepkimelerini etkileyen faktörler

Sol-jel uygulamasının kullanım alanları başta kaplama endüstrisi olmak üzere, yansıma yapmayan işlenmiş duvarlar, müze vitrinleri, sergi salonları, silisyum güneş hücreleri, kromatik dönüşüm kaplamaların yerine zararlı olmayan anti korozyon sol-jel kaplamaları, televizyon ekranları için sol-jel optik kaplamalar ve koruyucu kaplamalar olarak sayılabilir[70].

4.1.3 Sol-jel yönteminin uygulama alanları

Sol-jel uygulamasının kullanım alanları başta kaplama endüstrisi olmak üzere, yansıma yapmayan işlenmiş duvarlar, müze vitrinleri, sergi salonları, silisyum güneş hücreleri, kromatik dönüşüm kaplamaların yerine zararlı olmayan anti korozyon sol-jel kaplamaları, televizyon ekranları için sol-jel optik kaplamalar ve koruyucu kaplamalar olarak sayılabilir[70].

4.1.3.1 Kompozitler

Sol-jel yöntemi kompozit üretimi için en uygun yöntemlerden biri sayılmaktadır. Toz veya lifler jel çözeltisi içerisine dağıtılabilir. Elde edilen katı jel gözenekli bir kompozit halini alır. Bu şekilde kolloid gibi küçük taneciklerin çözelti içerisine dağıtılması, kurutma esnasında jel yapısının daralmasına ve parçalamaya gerek olmadan büyük miktarda numunenin üretilmesini sağlamaktadır[71].

4.1.3.2 Kaplamalar, İnce filmler

Sol-jel metodu, optik kaplamalar sentezlemek için kullanılan önemli bir üretim yöntemidir[72]. Bu yöntem ince film kaplamaları, koruyucu ve optik kaplamalar, pasifleştirici ve düzeleştirici düzlemler, sensörler, düşük ve yüksek dielektrik sabitine sahip filmler, inorganik membranlar, elektrooptik ve lineer olmayan optik filmler, elektrokromik malzemeler, yarı iletken anti statik kaplamalar, süper iletken filmler, sağlamaştırıcı düzlemler ve ferroelektrik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. İnce filmler ($<1\mu\text{m}$ kalınlıkta) daldırma veya spinning yöntemiyle çok az hammadde ile parçalamaya gerek kalmadan sol-jel yönteminin dezavantajlarını ortadan kaldırarak üretilmektedir[73].

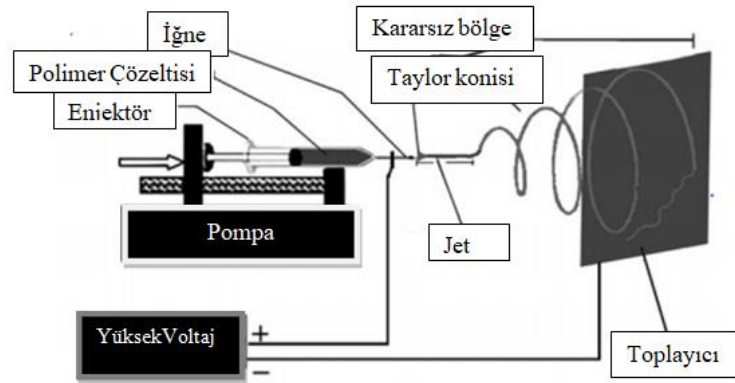
4.2 Elektrospinning Yöntemi

Elektrospinning yöntemi, Morton ve Coley tarafından 1902 yılında bulunan, Doshi ve çalışma arkadaşları tarafından 1995 yılında lif üretimi için kullanılmasıyla popüler hale gelen uzun nanolif üretimi için kullanılan en eski yöntemlerden biridir[74,75].

Elektrostatik kuvvetler ve yüzey gerilimi jet içeren proseslerde önemli bir yere sahip olmakla beraber elektrospinning işleminde yerçekimi kuvveti lif üretimi için çok

önemli bir etken sayılmamaktadır. Elektrospinning işleminde, şırıngadaki çözelti pompa yardımıyla itilir ve iğne ucuna yüksek voltaj uygulanır. Çözelti elektrik yüklü iğne ucundan çıktığında, “Taylor konisi” oluşur. Çözelti iğne ucundan çıkarken, çözeltinin ince bir akış oluşturmaya yetecek kadar yüksek elektrostatik itme kuvvetleri oluşumu Taylor konisi oluşumuna neden olur. Sıvı jetin elektrik yüklü elemanları arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri yüzey gerilimini aştığı anda kararlı jet oluşmaktadır. Uygulanan voltaj ve yüzey gerilimi arasında oluşan dengeye bağlı olarak, damla başına jet sayısı oluşmaktadır. Elektrik yüklü jet, kılcal orifis tarafından çekilerek sabit elektrik alan altında hedefe doğru ivmelenir. Malzeme hızlı bir şekilde incelir ve oluşan uzamanın sonucunda, çözücünün de buharlaşmasıyla birlikte kurur[76,77,78].

Elektrospinning cihazında eğer hiçbir şekilde akım oluşturulmazsa, şırınga ucundan damlacıklar alüminyum folyoya sadece çarparlar. Yeterli miktarda voltaj uygulandığı zaman ise, şırınganın metal ucu elektrot gibi davranır, alüminyum folyo ise karşı elektrot gibi davranır ve damla oluşumu azalır. İnce akışkan jet, karşı elektrotta, yani alüminyum folyoya, doğru oluşur. Çözücünün de uçmasıyla birlikte, katı lif oluşumu gözlenir. Şekil 5.1’de elektrospinning düzeneği görülmektedir [76].



Şekil 4. 2: Elektrospinning düzeneği[79]

4.2.1 Elektrospinning yöntemini etkileyen faktörler

Elektrospinning yöntemini etkileyen faktörler genel olarak üçe ayrılabilir: cihaz değişkenleri, çözelti özellikleri ve çevresel faktörler. Uygulanan voltaj, toplayıcı tipi, elektrotlar arasındaki uzaklık, nozül çapı ve tipi, çözelti akış hızı önemli cihaz değişkenleri arasındadır. Polimer tipi, çözelti polarlığı ve buhar basıncı, yoğunluk,

viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi ve katkı maddeleri (yüzey aktif maddeler ve eklenen tuzlar vb.) ise önemli çözelti değişkenleri arasında yer almaktadır. Sıcaklık ve nem ise, spinning prosesini etkileyen en önemli çevresel faktörlerdir[76].

4.2.1.1 Çözelti Parametreleri

Önemli parametrelerden biri olan polimer konsantrasyonunun etkisi iki yönden incelenebilir. Bunlardan ilki çözeltideki polimer içeriğidir. Yüksek konsantrasyonlarda, daha çok zincir etkileşimi gözlenmektedir ve akım etkisindeki jet lif benzeri yapıları oluşturmak için sabit hale gelir. Konsantrasyon arttıkça, lif çapraz kesiti kalınlaşır. Düşük konsantrasyonlarda, etkileşim ağı jeti sabitleştirmek için yeterli olmaz; Rayleigh (eksenel simetri) kararsızlığı oluşur ve damlacık oluşumu ve boncuklu fiber oluşumu gözlenir. İkinci etki ise, polimerin çözücünde çözünürlüğü ve içsel viskozitesidir. Yüksek çözünürlük, yüksek polimer- çözücü etkileşimi yaratır ve polimer zincirinin geniş ve kabarık olmasına neden olur. Düşük çözünürlük ise, polimer-polimer etkileşimi yaratarak zincirin küçülmesine neden olur[82]. Çözelti viskozitesi arttıkça boncuk çapı ve lifler arasındaki ortalama mesafe artmaktadır[79].

Elektrospinning prosesinde yüzey gerilimi de kritik bir öneme sahip parametrelerden biridir. Uygulanan voltaja karşı gelen başlıca kuvvet yüzey gerilimidir ve spinlenebilmeyi belirlemektedir. Düşük yüzey gerilimine sahip çözeltiler boncuk oluşuna neden olmaz. Fakat, bu durum bütün düşük yüzey gerilimine sahip çözeltilerin spinlenebilmesi anlamına gelmemektedir. Uygulanması gereken minimum voltaj, çözeltinin yüzey gerilimiyle artar, fakat her zaman lineer değildir. Polimer çözeltilerinin yüzey gerilimi, çözelti konsantrasyonu, ve sıcaklık ile değişmektedir[83].

4.2.1.2 Cihaz parametreleri

Uygulanan voltajın kritik değeri polimer çeşidine göre değişmektedir. Küçük çaplı nanolif oluşumu, uygulanan voltajın artmasıyla birlikte, polimer çözeltisinin uzamasıyla oluşmaktadır. Bu oluşum, polimer jet içindeki yüklerin birbirini itmesi ile ilgilidir. Uygulanan voltajdaki kritik değerin üzerindeki artış boncuk oluşumuna ve boncuklu nanolif yapılarının meydana gelmesine neden olur. Voltaj arttığında, Taylor konisinin çapı küçülür ve aynı akış hızında jet hızı artar; böylece, nanolif çapındaki artış ve boncuk oluşumu gözlenir. Elektrospinning yöntemiyle elde edilmiş uniform nanolifler, polimer çözeltisinin kritik akış hızı ile elde edilebilir. Bu kritik değer,

polimer sistemine bağılı olarak değişmektedir. Kritik değerin üzerindeki akış hızı, boncuk oluşumuna neden sebep olabilir[84].

Polimerin akış hızı, elektrospinning prosesinde bir diğer önemli parametredir. Düşük akış hızı polarizasyon sağlanması için daha çok önerilmektedir. Eğer akış hızı çok yüksek olursa, küçük çaplı düzgün lifler yerine, boncuklu yapıda fiberler oluşmaktadır. Elektrospinning prosesinde bir diğer faktör olan kolektör ise, yüklü polimerler için iletken alt tabakayı oluşturur[85].

4.2.1.3 Ortam parametreleri

Elektrospinning sırasında nemin değişmesi lif yüzeylerinde gözenek oluşumuna neden olmaktadır. Kuru ortamda düzgün lifler oluşmakla birlikte nem arttıkça gözenek sayısı ve sıklığı artar (çap ve derinlik bazında)[86].

Ortam sıcaklığı ise lifler üzerinde iki farklı etki yaratmaktadır. Bunlardan ilki çözücüyu buharlaştırması; ikinci etkisi ise, çözelti viskozitesini düşürmesidir. Çözücünün buharlaşma oranının artması ve viskozitenin düşmesi, ortalama lif çapının küçülmesine neden olmaktadır[84].

4.2.2 Elektrospinning yönteminin uygulama alanları

Çeşitli sentetik veya doğal polimerlerin farklı özellikleri sayesinde, elektrospinning ile elde edilen lifler filtrasyon, termal yalıtım, koruyucu kıyafet üretimi, sensörler, iletken cihazlar, yara örtüsü ve doku iskelesi gibi birçok yerde kullanılabilmektedirler[87].

Son yıllarda, farklı yapılarda polimer, seramik ve kompozit malzemelerden elektrospinning yöntemiyle elde edilmiş nanolif matların ve kumaşların filtrasyon, koruyucu giysiler, paketlenme, kendi kendini temizleyen yüzeyler, biyomedikal (hücre mühendisliği ve ilaç salımı) uygulamaları, fotokataliz, elektronik ve fotonik, sensörler ve enerji cihazları gibi farklı alanlarda kullanımı bulunmaktadır[88].

4.3 Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Zhang ve Ç.A. [89], içi boş PAN nanoliflerini elektrospinning yöntemi ile üretmişler ve lif morfolojisini etkileyen proses parametrelerini incelemişlerdir. PAN, DMF çözeltisi içinde 60 °C’de 6 saat karıştırılmıştır. Bunun yanı sıra, iç çözelti olarak kütlece %30 oranında PVP, DMF çözeltisi kullanılmıştır. Nanoliflerin üretiminde voltaj 10-20 kV arası, kolektör ve iğne arasındaki uzaklık 10-20 cm arası olarak

belirlenmiştir. Oluşan nanolifler, iç yapısının giderimi için 24 saat su içerisinde bekletilmiştir; sonra 80 °C’de 6 saat kurutularak nemin giderilmesi sağlanmıştır. Son işlem olarak 250 °C’de kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Akış hızı çok yüksek olduğu zaman fiber kırılmalığının artmakta olduğu, çok düşük olduğu zaman ise ara kesitlerin ideal olmadığı saptanmıştır. Voltaj yükseldikçe nanolif çapları kısılmıştır. Fakat, yükselmeye devam eden akım lif sürekliliğini olumsuz etkilemektedir. İğne ile kolektör arasındaki uzaklık çok az olduğu zaman çözücünün yeterince buharlaşmadığı, çok fazla olduğunda ise nanolif çapının artmakta olduğu saptanmıştır. Optimum voltaj 15 kV, optimum akış hızı (tekli nanolifler) 0.08 ml/h ve (çift nanolifler) 0.06 mL/h, optimum uzaklık ise 20 cm olarak tespit edilmiştir.

Amin ve Ç.A. [90], sol-jel metodunu kullanarak TiO₂/Ag nanokompozitlerinin E.Coli üzerindeki antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. Titanyum isopropoksit (TTIP), gümüş nitrat (AgNO₃), askorbik asit (C₆H₈O₆) karışımı kullanılmıştır. Çözeltinin pH’ı nitrik asit ile 1.5’a ayarlanmıştır. Transparan TiO₂ solü 24 saat karıştırma sonucunda elde edilmiştir. Ag⁺ iyonlarının TiO₂ yüzeyine adsorbe olması için 30 dakika hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. 25 mL askorbik asit, kahverengi görülene kadar damla damla eklenmiştir. Yüzey alanını artırmak için benzen ile azeotropik distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Viskoz bir jel elde etmek için 110 °C ‘de ısıtılan çözelti, benzen içeren iki boyunlu şişeye aktarılmıştır. Şişe Dean-Stark tuzağına yerleştirilerek 90 °C ‘de sürekli karıştırma gerçekleştirilmiştir. Şişedeki sarımsı çözelti filtre edilip 300 °C ve 500 °C’de 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. TEM analizi sonucunda, 12 nm ortalama çapında Ag⁺ nanotanecikleri oluştuğu gözlenmiştir. Kalsinasyon öncesi TiO₂ kristalleri 2-5 nm boyutunda iken, kalsinasyon sonrasında kristallerin ortalama çapı 10 nm’ye yükselmiştir. Oluşturulan nanokompozitlerin gram-negatif bir bakteri olan E. Coli üzerindeki etkisi incelenmiştir. 300 °C ve 500 °C ‘de kalsinasyona maruz bırakılmıştır. Yapılan kalsinasyon işlemlerinde antibakteriyel özelliğin 300 °C sıcaklıkta maksimum olduğu saptanmıştır.

Zhao ve Ç.A. [91], sol-jel metoduyla Ag/TiO₂ solü hazırladıktan sonra, bileşimin fotokatalitik aktivitesini ölçmüşlerdir. TiO₂ çözeltisi hazırlamak için, kütlece %1’lik 0.0037:2:1 oranlarında AgNO₃, H₂O₂ ve TiO₂ karıştırılmıştır. Ardından sulu gümüş nitrat çözeltisi eklenerek 3 saat daha karıştırılmıştır. Çözelti 90 °C’de 8 saat ısıtılmıştır ve 1 M NH₃.H₂O çözeltisi ile pH 8’de tutulmuştur. Isı etkisiyle TiO₂ çözeltisi yavaşça indirgenmiştir; böylece Ag-TiO₂ solü hazırlanmıştır. Ag/TiO₂ filmi hazırlamak için

daldırmalı kaplama metodu kullanılmıştır. Cam substratı yıkama çözeltisiyle yıkanarak, ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile 3 kez yıkandıktan sonra deiyonize su ile yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan sol birkaç kez daldırmalı kaplama yapıldıktan sonra, 10 W'lık UV lambasıyla 2 saat Ag katyonların indirgenmesi sağlanarak katalizör aktifleştirilmiştir. XRD analizi sonucunda TiO_2 , Ag, Ag_2O ve AgNO_3 pikleri gözlenmiştir. TiO_2 anataz kristal fazı tespit edilmiştir. SEM analizi sonuçlarına göre 1.2 mikrometre civarında film kalınlığı ölçülmüştür. TEM analizi sonuçlarına göre Ag kristalleri gözlemlenmiş ve çaplarının 1-2 nm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. UV ışığı altında metilen mavisi kullanılarak yapılan TiO_2 sulu çözeltisi ve Ag/ TiO_2 filmlerinin fotokatalitik özelliği ölçülmüştür. Ag/ TiO_2 filminin saf TiO_2 filmine göre yüksek derecede fotokatalitik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Shi ve Ç.A. [92], Ag/PAN hibrit nanoliflerini atmosferik plazma ve elektrospinning yöntemiyle hazırlayarak nanoliflerin antibakteriyel aktivitesini ölçmüşlerdir. Kütlece %8'lik PAN/DMF çözeltisi 60 °C'de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında ortam sıcaklığına getirilen çözelti üzerine kütlece %1.25'lik AgNO_3 çözeltisi ilave edilmiştir. Sonrasında çözelti 2 saat karanlıkta bekletilerek AgNO_3 'ın çözülmesi sağlanmıştır. AgNO_3 /PAN çözeltisi 5 mm derinliğe sahip petri kabına konulmuştur. 5 dakika boyunca, 4.8 kW 1-0 Khz ses frekansı büyüklüğünde güç ile çözelti helyum atmosferik plazma boşaltımına maruz bırakılmıştır. Daha sonra çözelti, 10 mL şırınga ile çekilerek 24 gauge paslanmaz çelik uçlu elektrospinning düzeneğine yerleştirilmiştir. Akış hızı 1.5 mL/h, voltaj 20 kV, iğne ucu ile kolektör arasındaki uzaklık 20 cm olarak ayarlanmıştır. Elektrospinning sonucunda oluşan lif çapları SEM ile 200-600 nm olarak, TEM analizlerine göre ise Ag^+ nanotanecek çapları 3-6 nm arasında ölçülmüştür. Ag/PAN nanoliflerinin gram-pozitif B.Cereus ve gram-negatif E.Coli bakterileri üzerinde yapılan testlere göre; Ag/PAN nanoliflerinin antibakteriyel özellik gösterdiği saptanmıştır.

Zhang ve Ç.A. [93], PAN-Ag kompozit nanolifini elektrospinning yöntemi ile hazırlayarak, karakterizasyonunu yapmış ve katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Kütlece %12'lik poliakrilonitril (PAN), dimetilformamid (DMF) çözücüsünde 24 saat karıştırıldıktan sonra plastik uçlu şırınga kullanarak, elektrospinning parametreleri 15 kV yüksek voltaj, kapilari ve elektrot arasındaki uzaklık 15 cm, akış hızı 2 mL/h olacak şekilde ayarlanmıştır. PAN nanolif filmine hidroksilamin hidroklorür sulu çözeltisi eklenmiştir. Na_2CO_3 çözeltisiyle pH=6 ya ayarlandıktan sonra 65 °C'de 4 saat

kariştırılmıştır. Daha sonra ise, hidroksilamin hidroklorür çözeltilisinden arındırmak için su ile yıkanarak 35 °C 'de 24 saat vakum altında kurumaya bırakılmıştır. Çelatlanmış olan fiber üzerine 0.05 M 10 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek 48 saat bekletilmiştir. Serbest gümüş iyonlarından arındırmak için 5 kez su ile yıkanmıştır. Daha sonra 5 dakika boyunca kütlece %0.5'lik 10 M NaBH₄ sulu çözeltisi ile gümüş iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Ag/PAN kompozit nanolif filmi 2 mL metilen mavisi sulu çözeltisinde, NaBH₄ 0.1 mol 1 mL eklenerek kariştırılmıştır. Metilen mavisi rengi gittikçe şeffaf renge dönüşmüştür. Gümüşün katalitik aktivitesi olduğu gözlemlenmiştir. PAN nanolifine, çelatlanmış PAN nanolifine, Ag/PAN nanolifine SEM analizi uygulanmıştır. Yüzey modifikasyonu sonrasında nanolif çapının 255 nm'den 481 nm'ye yükseldiği görölmüştür. Ag/PAN nanolif filmine uygulanan XRD analizi sonucunda gümüş FCC kristal fazında tespit edilmiştir. XPS spektrumu sonuçlarına göre, çelatlanma sayesinde nanotaneciklerinin agregasyonunun önlendiği tespit edilmiştir.

Pant ve Ç.A.[94], gümüş nanotaneciği içeren TiO₂/nylon-6 nanokompozitini elektrospinning yöntemi ile üretmiş; nanoliflerin fotokatalitik ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Öncelikle TiO₂/nylon-6 nanokompoziti, kütlece %1'lik TiO₂ (%80 anataz, %20 rutil), kütlece %20'lik nylon-6 çözeltisi, kütlece 4:1 oranındaki formik asit ve asetik asit çözeltisi içinde hazırlanmıştır. Elektrospinning parametrelerinden voltaj 18 kV, kolektör ve şınga arasındaki uzaklık 18 cm olarak seçilmiştir. 24 saat vakumda kurutulan fiberlere, AgNO₃ çözeltisi kullanarak 15, 30 ve 60 saniye süre ile UV ışığı altında gümüş iyonlarının yüzeye bağlanması sağlanmıştır. Fotokimyasal reaktörde 25 mL metilen mavisi çözeltisi petri kaplarında bulunan farklı matlar ile tepkimeye sokarak liflerin fotokatalitik aktivitesi ölçölmüştür. Absorbans değeri 663 nm olarak belirlenmiştir. SEM, TEM, XRD, UV analizlerine göre, ortalama gümüş nanotanecik çapı yaklaşık olarak 4 nm ölçölmüş, gümüş nanotaneciklerinin TiO₂/nylon-6 fiberleri üzerindeki TiO₂ yüzeylerine agregasyon olmadan yerleştiği gözlenmiştir. Nanoliflerin iyi derecede fotokatalitik özelliğe sahip olduğu ve antibakteriyel özellik gösterdiği saptanmıştır.

Liu ve Ç.A. [95], çevre dostu yöntemle sentezlenmiş gümüş nanotaneciklerinin elektrospinning yöntemi ile elde edilmiş polistiren/çay polifenol nanolifi üzerindeki katalitik ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Polistiren ve pluronik kütlece 7:3 oranında DMF çözeltisi içinde kütlece %12 oranında olacak şekilde hazırlanmıştır.

Daha sonra %25'lik çay polifenol (kütlege %25 çay polifenol/polistiren-pluronik) hazırlanan çözeltiye eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 1 mL/h akış hızı, iğne ucu ve kolektör arasındaki uzaklık 15 cm ve voltaj 14 kV parametreleri seçilerek elektrospinning yöntemiyle nanolif üretilmiştir. Üretilen çay polifenol/Pluronik/PS membranları sırasıyla 0.05, 0.2 ve 0.5 mol/L $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ sulu çözeltisi içinde yarım saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Tepkime sonrasında deiyonize su ile yıkanan çözeltiler, 40 °C sıcaklıkta bir gece kurutulmuştur. Üretilen membranlara XRD, EDX ve SEM analizleri uygulanmıştır. Gümüş nanotanecekleri nanolif yüzeyinde 32 ± 18 nm büyüklüğünde ölçülmüştür, nanolif çapları ise 615 ± 166 nm ile 569 ± 91 nm aralığında değişmektedir. XRD ölçümleri sonucunda yüzeyde FCC (yüzey merkezli kübik kristal) metalik gümüş tespit edilmiştir. 0.2 M gümüş/çay polifenolü/PS nanolifinin en yüksek fotokatalitik etkiye sahip olduğu görülmüştür. Üretilen nanoliflerin S.Aureus ve E.Coli üzerinde antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Selvam ve Ç.A. [96], bakteriyel filtrasyonda kullanmak üzere PAN/Ag nanokompozitini elektrospinning yöntemiyle elde ederek karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Polimerin kütlege %5, %10 ve %15'i olacak şekilde AgNO_3 , DMF içinde çözölmüş olan kütlege %8'lik PAN/DMF çözeltisi içine aktarılmıştır. 48 saat süre ile karanlık ortamda Ag^+ nanotaneceklerinin oluşması beklenmiştir. Oluşan çözelti elektrospinning yöntemi kullanılarak nanolif oluşumu sağlanmıştır. Parametrelerden voltaj 15 kV, kolektör iğne arası uzaklık 15 cm ve akış hızı 0.5 mL/h olarak seçilmiştir. UV görünür spektrometresi sonucuna göre Ag^+ nanotaneceklerinin piki 417 nm olarak belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre gümüş nanotaneceklerinin FCC yapısında olduğu belirlenmiştir. TEM sonuçlarına göre nanotanecek çapı ortalama 40-50 nm olarak, SEM sonuçlarına göre kütlege %5, %10, %15 Ag içeren Ag/PAN nanolif çapları sırasıyla 202.4, 162.8 ve 125 nm olarak ölçülmüştür. Gram pozitif ve gram negatif bakteriler üzerinde yapılan testlere göre, farklı oranlarda hazırlanan nanoliflerin antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Gümüş nanotaneceği içeren ve içermeyen PAN nanolifleri karşılaştırılmıştır ve gümüş içeriği arttıkça lif çapının azaldığı kaydedilmiştir.

Tekmen ve Ç.A. [97], elektrospinning yöntemiyle PVP çözeltisi içinde titanyum dioksit nanoliflerini üretmişlerdir. 1.5 mL TTIP, 3 mL asetik asit, 0.45 g PVP, 10 mL etanol çözöcüsü ortam sıcaklığında karıştırılarak homojen polimer çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiden elektrospinning yöntemiyle nanolifler elde

edilmiştir. Parametrelerden elektrik alanı 1, 1.25 ve 2 kV/cm ve akış hızı 0.3 mL/h olarak seçilmiştir. Sonrasında elde edilen fiberler 600 °C'de 3 saat boyunca ısıtılma maruz bırakılmıştır. DTA/TG, SEM ve XRD analizlerini uygulamışlardır. Analiz sonuçlarına göre, ortalama TiO₂ çapı 54-78 nm arasında değişmektedir. Isıl işlem sonucunda yapılan analizlerde anataz ve rutil fazında TiO₂ oluşumunun gözlemlendiği saptanmıştır. Uygulanan elektrik alanının artırılmasının, boncuk oluşumunu artırdığı gözlemlenmiştir.

Park ve Ç.A[98]., sol-gel ve elektrospinning metotlarıyla naylon 6 ve TiO₂ içeren nanolif üretmiş ve morfolojisini incelemişlerdir. Naylon 6, formik asit içinde küttelece 200:80 oranında çözölmüş ve elektrospinning yöntemiyle lifler hazırlanmıştır. Parametrelerden voltaj 20 kV, kolektör iğne arası uzaklık 12.5 cm ve akış hızı 2 µl/dk olarak seçilmiştir. Yüzeye titanyum dioksit yerleştirmek için nanolif matları 144 mL su, 20 mL 5 M nitrik asit, 10 mL isopropil alkol ve 2 mL TTIP karışım çözeltisine daldırılmıştır. SEM analizlerine göre, ortalama nanolif çapı 120 nm 'deki ısıtılma işlem sonrası 250 nm, 350 °C'deki ısıtılma işlem sonrası 200 nm olarak ölçölmüştür. TEM analizlerine göre lif yüzey morfolojisinin titanyum dioksit kristalleri nedeniyle düzensiz olduğı saptanmıştır. XRD analizine göre, 700 °C'de yapılan kalsinasyon sonrası titanyum dioksitin rutil faz olduğı tespit edilmiştir. 350 °C'de yapılan kalsinasyon sonrası titanyum dioksitin anataz faz olduğı tespit edilmiştir. Fotoelektron emisyon verilerine bakılarak titanyum dioksit kristal yapısının valans band aralığını etkilediğı görölmüştür.

Sedghi ve Ç.A. [99], titanyum dioksit kullanarak polianilin içeren TiO₂/PAN nanokompoziti üretmek için fotokatalitik özelliğini incelemişlerdir. 1 mL anilin, 2.5 g (NH₄)₂S₂O₈, 1 M HCl PANI(polianilin) tanecikleri üretmek için kullanılmıştır. Daha sonra oluşan PANI tanecikleri filtre edilmiş, aseton ve saf su ile yıkanmıştır. 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Küttelece %10'luk PAN/DMF çözeltisi elektrospinning metoduyla nanolif üretimi için kullanılmıştır. Elektrospinning parametrelerinden voltaj 17 kV, iğne ve kolektör arasında uzaklık 12 cm ve akış hızı 0.3 mL/h olarak seçilmiştir. Saf anataz fazında 250 mg TiO₂, 20 g DMF ve 2 g PAN içeren çözelti içerisine eklenmiştir. Süspansiyon 1 saat boyunca karıştırılmış ve ardından elektrospinning işleminden önce 30 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. PANI modifiyeli çözelti için, 250 mg PANI, 250 mg TiO₂, 20 g DMF (veya 18 mL DMF/ 2mL NMP (n-metil-2-pirolidon) karışımı) ve 2 g PAN içeren çözelti içerisine

eklenmiştir ve aynı koşullarda elektrospinning işlemi gerçekleştirilmiştir. SEM sonuçlarına göre, ortalama fiber çapı; PAN lifi için 152.7 nm, TiO_2 /PAN nanokompozit lifi için 221.3 nm, TiO_2 /PAN/PANI nanokompozit lifi için 262.7 nm, DMF/NMP çözücüsünde oluşturulan TiO_2 /PAN/PANI nanokompozit lifi için 230 nm olarak ölçülmüştür. PANI kristallerinin boncuk oluşumunu artırdığı gözlemlenmiştir. NMP eklenerek hazırlanan çözeltinin PANI kristal boyutunu (3.3 μm 'den 1 μm 'ye) düşürdüğü ve daha ince nanolifler elde edildiği saptanmıştır. XRD sonuçlarına göre titanyum dioksitin anataz fazında olduğu tespit edilmiştir. TGA analiz sonuçlarına göre, TiO_2 /PAN/PANI nanokompozit fotokatalizörünün 100 °C'nin altında termal olarak stabil olduğu görülmüştür. UV-görünür spektrometresinde bütün nanoliflerin UV aralığında yüksek absorpsiyon özelliği gösterdiği görülmüştür. NMP kullanılarak hazırlanan TiO_2 /PAN/PANI nanokompozitinin diğer nanokompozitlere göre daha yüksek fotokatalitik özellik gösterdiği saptanmıştır. Metil oranj kirliliğinin giderilmesinde kullanılması planlanan bu nanokompozite fotokatalitik aktivite testi uygulanmış ve renk giderimi verimi sağlanmıştır. Daha sonra bu verilerin optimizasyonu yapılmıştır.

Tong ve Ç.A. [75], N, Fe ve W katkılı TiO_2 /PVP nanoliflerini sol-jel ve elektrospinning metoduyla üretmiş ve karakterizasyonunu yapmışlardır. 1.5 g tetrabütil titanat, 4 mL asetik asit ve 1 mL asetik asiti başlangıç karışımı olarak kullanmışlardır. Elektrospinning yönteminde parametrelerden voltaj 10 kV, kolektör iğne arası uzaklık 15 cm ve akış hızı 0.001mm/s olarak seçilmiştir. Elde edilen liflere 500 °C'de 4 saat boyunca kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan çözeltinin içerisine N katkılı çözelti için üre, Fe katkısı için ethanol içerisinde çözünmüş $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, W katkısı için DMF içinde çözünmüş WCl_6 ayrı çözeltiler halinde %1, %2,%3, %5, %10 oranlarında eklenmiştir ve 500 °C'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. SEM analizleri sonucunda titanyum dioksit nanotaneceklerinin 100 nm'den küçük çapta olduğu görülmüştür. %5'lik N/ TiO_2 nanoliflerinin kalsinasyon sonrası çaplarında küçülme görülmüştür. Fe/ TiO_2 nanoliflerinin 50 nm civarında üniform olduğu gözlenmiştir. Fe/ TiO_2 nanoliflerinin kalsinasyon sonrası çaplarında büyüme görülmüştür. W/ TiO_2 nanoliflerinin de kalsinasyon sonrası çaplarında büyüme görülmüştür. XRD analizlerine göre, 500 °C'de yapılan kalsinasyon sonrasında titanyum dioksit fazlarının anataz fazından rutil faza geçtiği görülmüştür. Fe katkılı nanoliflerin en yüksek kristalizasyon derecesine sahip olduğu saptanmıştır.

Doh ve Ç.A. [100], fotokatalitik özellikte TiO_2 nanoliflerini elektrospinning yöntemiyle üretmiş ve boya atıklarının temizlenmesinde kullanımını incelemişlerdir. Elektrospinning çözeltisi için 1g TTIP, 1 g asetik asit, 1 g PVAc ve 4 mL etanol kullanmışlardır. Elektrospinning için hazırlanan çözelti için voltaj 0-35 kV aralığında, akış hızı ise 20, 50, 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ seçilmiş ve sonrasında optimize edilmiştir. İğne ucu ile kolektör arasındaki uzaklık 20 cm olarak seçilmiştir. Optimum elektrospinning parametreleri 0.9 kV/cm elektrik alanı, 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen SEM sonuçlarında nanoliflerin çaplarının 300-900 nm arasında değiştiği görülmüştür. Optimal kalsinasyon sıcaklığı 550 $^{\circ}\text{C}$ olarak saptanmıştır. Nanolif çaplarının, 450 $^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan kalsinasyon işleminden sonra küçüldüğü (180-430 nm) görülmüştür. XRD analizleri sonucunda titanyum dioksitin 450 $^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren anataz faza geçtiği ve ortalama çapının 17 nm olduğu görülmüştür. UV ışığı kullanılarak yapılan deneylerde, TiO_2 nanoliflerinin ve nanotaneciklerinin, aktif yüzey alanları sayesinde yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Wang ve Ç.A. [101], Ag/TiO_2 nanokompozitlerini elektrospinning yöntemiyle sentezleyerek karakterizasyonunu yapmış ve fotokatalitik aktivitesini ölçmüşlerdir. Başlangıç çözeltisinde 0.48 g PVP, 5.52 g etanolde çözölmüş ve 24 saat ortam sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra 0.024 g AgNO_3 1 saat boyunca karanlık ortamda buz banyosunda karıştırılmıştır. Sonrasında 78 $^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dakika boyunca su banyosunda bekletilmiştir. Oluşan kahverengi çözeltiye 6 damla asetik asit ve 4.8 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ eklenerek 5 saat boyunca karıştırılıp elektrospinning çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrospinning metodunda voltaj 16 kV, kolektör iğne arasındaki uzaklık 17 cm olarak ayarlanmıştır. Oluşan nanoliflere 3 saat boyunca 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon öncesi oluşan nanoliflerin ortalama çapı 201 ila 510 nm arasında değişmektedir. 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan kalsinasyon işlemi sonrasında ise oluşan nanolif çapları 210 ila 420 nm arasında değişmektedir. TEM sonuçlarına göre, oluşan gümüş nanotanecikleri 6 nm ila 20 nm arasında değişmektedir. XRD sonuçlarına göre, titanyum dioksit kristallerinin anataz fazında olduğu saptanmıştır. UV ışığı altında, üretilen Ag/TiO_2 nanolifleri ile metil oranj çözeltisinin bozunma oranı %99 olarak ölçölmüştür. Bu sonuçlara göre Ag/TiO_2 nanoliflerinin su kirliliğinde kullanılabileceği öngörölmüştür.

Jeun Ç.A. [102], Ag nanotanecik katkılı PAN/TiO₂ nanofiberlerini, elektron demeti ışınlamayı ve elektrospinning yöntemiyle sentezleyerek, oluşan liflerin fotokatalitik ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Başlangıç çözeltisinde PAN polimer kaynağı, Ti(OBu)₄ titanyum kaynağı, DMF ise çözücü olarak kullanılmıştır. Asetik asit ise hidrolizi kontrol etmek için kompleks ajan olarak kullanılmıştır. TritonX-100, isopropil alkol, AgNO₃ gümüş katkısı için kullanılmıştır. Polimer çözeltisi PAN: Ti(OBu)₄:DMF kütlece 2:1:18 oranında karıştırılmıştır. Asetik asit, Ti(OBu)₄ oranı 2:1 oranında olacak şekilde çözeltiye asetik asit eklenmiştir. Kolektör iğne arasındaki uzaklık 10 cm olarak seçilerek elektrospinning işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen PAN/TiO₂ nanolifleri N₂ atmosferi altında 14 kGy/h doz oranı kullanılarak elektron demeti ışınlamayı yöntemi uygulanmıştır. Ag nanotaneciklerini nanolife katmak için TritonX-100 (9 mL), isopropil alkol (45 mL), AgNO₃ (1.53 g) içeren sulu çözeltiye (300 mL) batırılmıştır. 50 kGy'ye kadar elektron demeti ışınlamaya maruz bırakılmıştır. Sonrasında nanolif tabakası 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Yapılan antibakteriyel testler sonucunda, üretilen nanoliflerin gram-negatif ve gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyel özellik gösterdiği saptanmıştır. TiO₂/PAN nanolifine yapılan Ag katkısının fotokatalitik etkiyi artırdığı saptanmıştır.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Malzemeler

Sol-jel bileşimi için titanyum(IV) izopropoksit (TTIP, $\geq 97\%$, Aldrich), titanyum dioksit kaynağı olarak, poliakrilonitril (PAN, MA=53.06 g/mol) polimer olarak çözücü olarak ise, asetik asit (AA) ve dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Gümüş nanotaneği üretimi için kullanılan kimyasallar ise; çözünebilir nişasta ((C₆H₁₀O₅)_n, Merck), gümüş nitrat (AgNO₃, Merck) ve pH ayarlaması için sodyum hidroksit (NaOH, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich). Bütün kimyasallar temin edildikleri halde kullanılmıştır.

5.2 Sol-jel Çözeltisinin Hazırlanması

Ağırlıkça 1:11.1 olacak şekilde PAN/DMF çözeltisi hazırlanmıştır. 1 gün boyunca karıştırıldıktan sonra elde edilen homojen çözelti, ağırlıkça 1:3 oranında (1 gün boyunca karıştırılmış) TTIP/AA çözeltisi ile karıştırılarak ağırlıkça 1:5 oranında sol-pol karışımı hazırlanmıştır. Sol-pol çözeltisi, 1 gün boyunca ortam sıcaklığında karıştırılarak homojen bir jel haline gelmesi sağlanmıştır.

5.3 Gümüş Nanotaneceklerinin Üretimi

AgNO₃ (Merck) 3 mL su ile balonjojede seyreltilmiştir. Deiyonize suya çözünebilir nişasta katılarak 80 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan AgNO₃ çözeltisi, nişasta çözeltisine ilave edilerek 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. 1 g NaOH, 250 mL'lik balonjojede su ile tamamlanarak. Hazırlanan AgNO₃-nişasta çözeltisine 1 M NaOH çözeltisi damla damla eklenerek pH=8.5'a ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözelti 15 dakika karıştırılmıştır. Homojen hale gelen çözeltiye, gümüş nanotaneceklerin oluşması için mikrodalga fırında 180 W 'ta 1 saat süre ile ısıtma işlemi uygulanmıştır.

5.4 Elektrosinning Uygulayarak Nanokompozit Üretimi

Homojen sol-pol çözeltisi içerisinde 120 °C'de 30 dakika kurutulan Ag⁺ nanotaneçikleri eklenmiş ve 1 gün boyunca karışması sağlanmıştır. Homojen hale gelen çözelti elektrosinning çözeltisini oluşturmaktadır.

Elektrosinning işlemi için Ag⁺-TiO₂/PAN çözeltisi şırınga yardımıyla, paslanmaz çelik uçlu düzeneğe bağlanmıştır. Elektrosinning işlemi için kullanılan yüksek gerilim kaynağına sahip Nanospinner 24-XP cihazı Şekil 5.1'de görülmektedir. Hazırlanan Ag⁺ - TiO₂/PAN çözeltisi kullanılarak; voltaj 24 kV, akış hızı 3 mL/saat ve şırınga ile kolektör arasındaki uzaklık 210 mm olacak şekilde elektrosinning yöntemiyle nanolifler elde edilmiştir. Nanolifler ortam koşullarında üretilmiştir.



Şekil 5. 1: Elektrosinning cihazı

5.5 Box-Benken Deney Tasarımı

Elektrospinning parametreleri üzerinden Box-Benken deney tasarımı yöntemiyle, üç değişkene ve üç seviyeye sahip yüzey yanıt yöntemi uygulanarak TiO₂/PAN nanoliflerinin morfolojisinin ve lif çapının optimize edilmesi amaçlanmıştır. Farklı elektrospinning parametreleri üzerinden Minitab 18.0 (Minitab Inc., State Collage, PA, USA) programı kullanılarak ikinci dereceden bir model elde edilmiştir. Yapılan ön çalışmalar sonucunda belirlenen değişkenler Çizelge 5.1’de özetlenmiştir. Ön çalışmalarda kullanılan değişkenler düşük, orta ve yüksek seviyede olmak üzere Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Elde edilen nanoliflerin ortalama lif çapı ve elektrospinning parametreleri arasındaki ilişki, ikinci dereceden üç değişkenli model ile (Eşitlik 5.1’de) belirlenmiştir.

$$y = C_0 + \sum_{i=1}^3 C_i X_i + \sum_{i=1}^3 C_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 C_{ij} X_i X_j \quad (5.1)$$

Eşitlikte; ortalama lif çapı “y” değeri (bağımlı değişken) ile, tahmin edilen i’inci değer “X_i” (bağımsız değişken) ile gösterilmektedir. C₀ (sabit terim), C_i, C_{ii}, C_{ij} sayıları tahmin katsayılarını belirtmektedir. Kullanılan modelin doğruluğu ANOVA (varyans analizi) ve R² (regresyon katsayısı) ile belirlenmiştir. İstatistiksel olarak etkisiz terimler (p>0.05) p değerleri baz alınarak yeni model elde edilmiştir. Yapılan deney tasarımı sonrasında doğrulama deneyleri yapılarak model doğruluğu araştırılmıştır.

Çizelge 5. 1: Elektrosinning parametreleri

Elektrosinning Parametreleri									
Çözelti	Ag ⁺ Yüzdesi	PAN/DMF Oranı	TTIP/AA Oranı	Sol/pol oranı	Nem (%)	T(°C)	Voltaj (kV)	X (mm)	Akış hızı (mL/saat)
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%1	1/11.1	1/3	1/5	55	27	26	210	2
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%2.5	1/11.1	1/3	1/5	55	24	25	210	2
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%2.5	1/11.1	1/3	1/5	55	24	25	210	2
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%1.50	1/11.1	1/3	1/5	51	24	23	210	3
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%2	1/11.1	1/3	1/5	56	27	25	210	3
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%2.50	1/11.1	1/3	1/5	57	27	25	210	3
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%2.5	1/11.1	1/3	1/5	54	25	23	210	3
Ag ⁺ -TiO ₂ /PAN	%2	1/11.1	1/3	1/5	56	26	23.75	210	3
TiO ₂ /PAN	-	1/11.1	1/3	1/5	55	25	26	210	3

Çizelge 5. 2 Elektrosinning değişkenleri ve seviyeleri

	Sembol	Değişken Seviyeleri		
		Düşük	Orta	Yüksek
Uygulanan Voltaj (kV)	X ₁	22	24	26
Akış hızı (mL/saat)	X ₂	1	2	3
Uzaklık (mm)	X ₃	170	190	210

5.6 Isıl İşlem

Hazırlanan nanokompozitler 37 °C’de bir hafta süreyle bekletildikten sonra, numunelere 700 °C’de 1 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işleminde Muffle fırın (Şekil 5.2) kullanılmış olup, ısıtma hızı 2 °C/dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 5. 2: Muffle tipi fırın

5.7 Karakterizasyon

5.7.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen nanokompozitlerin kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için Quanta 250 FEG SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile inceleme yapılmıştır. SEM analizinden önce; kompozitlerin yüzeyleri,

120 saniye boyunca platin ile kaplanmıştır (SC7620 sputter coater, Quorum Technologies Ltd, United Kingdom). Üretilen nanoliflerin çapları Image J programı ile (National Institute of Health, USA) rastgele seçilen 50 örnek kullanılarak hesaplanmıştır.

5.7.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Üretilen nanokompozitlerin kimyasal bağ yapılarını belirlemek için Perkin Elmer, FTIR Spectrum 100 spektrometresi kalsinasyon öncesinde ve sonrasında kullanılmıştır.

5.7.3 X-ışınları kırınımı analizi (XRD)

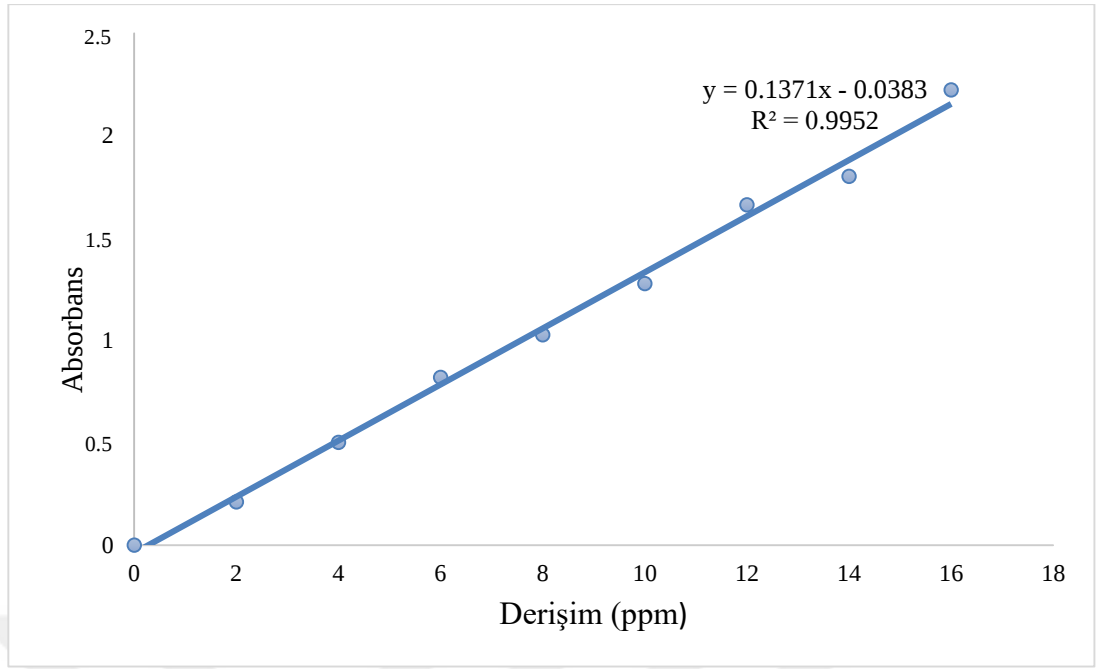
Elde edilen nanokompozitlerin kalsinasyon öncesi ve sonrasında kristal faz yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir. XRD analizi, $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ aralığında 5° /dakika tarama hızında, Bruker D8 Advance X-ray Diffractor cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.7.4 Fotokatalitik aktivite ölçümü

Fotokatalitik aktivite ölçümü için metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır. 3 mL çözelti sıfır noktası örneği olarak alınmış ve sonrasında nanokompozit malzemeler, 10 ppm metilen mavisi çözeltisine eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler 18 UV-A (her bir lamba 8 W) lambaları içeren fotoreaktörde (Şekil 5.3) UV ışınımına maruz bırakılmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltilerden her 10 dakikada bir 3 mL örnek alınmıştır ve alınan örnekler 1 saat 6000 rpm ile santrifüj işlemine maruz bırakılmıştır. Santrifüj işlemi Hettich, EBA 200 Model cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Santrifüj işleminden sonra numunelerin absobans değerleri UV görünür spektrometresiyle 664 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.3: Fotoreaktör



Şekil 5. 4: Derişim-absorbans kalibrasyon eğrisi



6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Ön Çalışmalar

Düzenli bir morfoloji elde edebilmek için en uygun sol-jel bileşimi yapılan ön çalışmalar ile belirlenmiştir. Yapılan ön çalışmalarda elde edilen sonuçlar Ek A'da verilmiştir. Yapılan ön çalışma sonucunda uygun sol-jel bileşimi olarak ağırlıkça 1:11.1 oranında polimer derişimi ve 1:5 oranında sol/pol karışım oranına sahip sol-jel bileşimi belirlenmiştir.

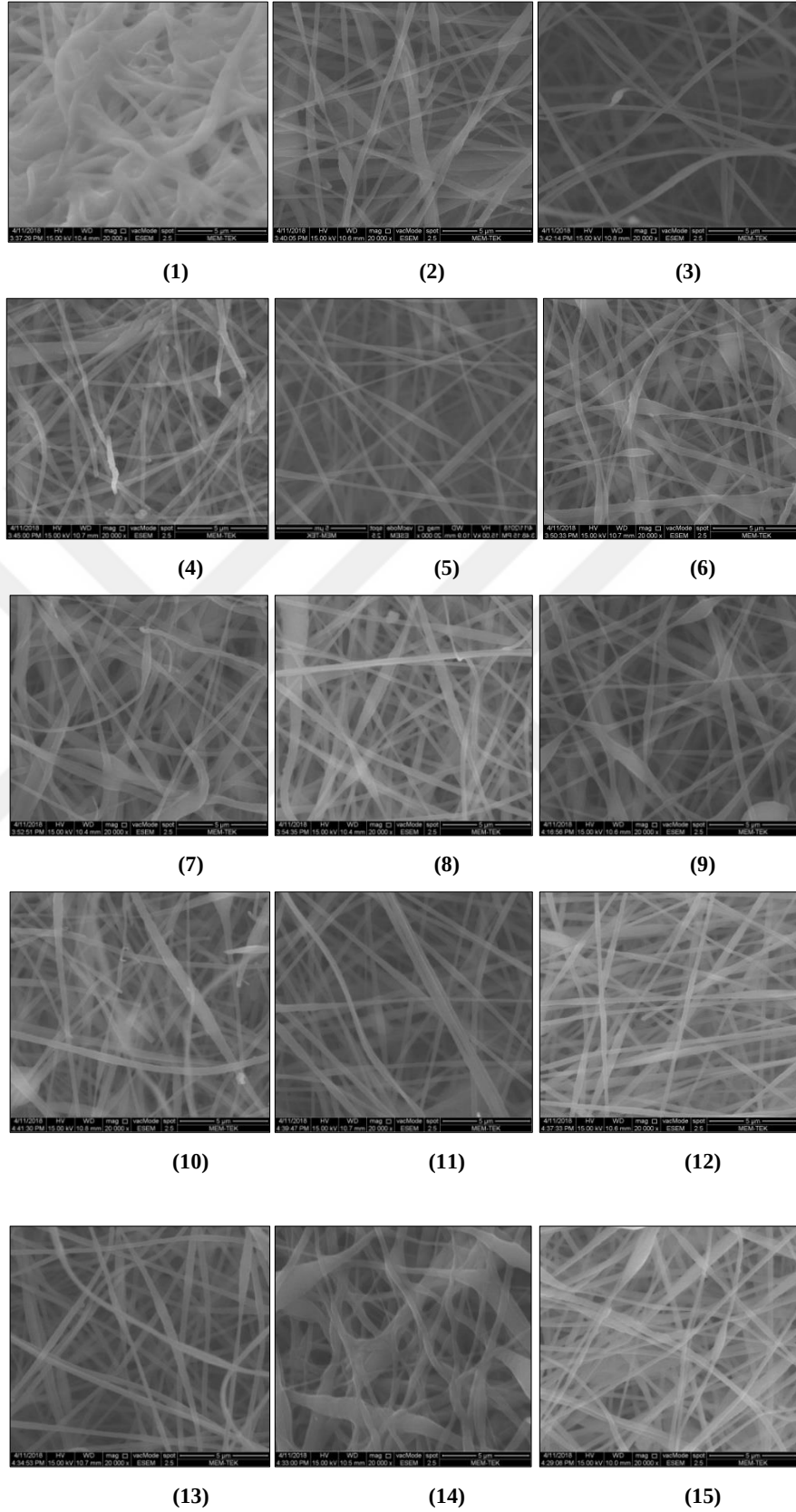
6.2 Box- Benkhen Deney Tasarımı Sonuçları

Box- Benkhen deney tasarımı matrisinde üç değişkenli yüzey yanıt yöntemi kullanılmıştır. Her biri birbirinden bağımsız üç farklı değişken olan voltaj, akış hızı ve toplayıcı-uç arasındaki uzaklık -1,0,+1 olarak kodlanmış, elde edilen ikinci dereceden denklem ile değişkenlerin lif çapına etkisi incelenmiştir. Değişkenlerden voltaj 22-24-26 kV, akış hızı 1-2-3 mL/saat ve toplayıcı-uç arasındaki uzaklık 170-190-210 mm olarak belirlenmiştir. Üç farklı parametrenin olasılıkları, on beş farklı deney ile incelenmiştir. Deneyler sonucunda ölçülen nanolif çapları ve modelde tahmin edilen ortalama lif çapları Çizelge 6.1'de görülmektedir. Şekil 6.1'de her bir deney için farklı değişkenler kullanılarak elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri yer almaktadır.

Tasarlanan matrise göre ikinci dereceden yüzey yanıt modeli sonucunda elde edilen sonuçlar ve kullanılan değişkenlerin lif çapına etkisi Çizelge 6.2'de verilmiştir. R^2 değeri 0.921 olarak hesaplanmış ve oluşturulan model ile lif çapındaki değişimin %92'lik kısmı açıklanabilmektedir. Modele ait p değerinin 0.027 olması ve 0.05'ten küçük olması, elde edilen modelin %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6. 1: Box-Benkhen deney tasarımı matrisi ve sonuçları

Ortalama lif çapı (nm)					
	X_1	X_2	X_3	Deneysel	Tahmin
1	-1	-1	0	414	387.375
2	1	-1	0	332	338.625
3	-1	1	0	309	323.375
4	1	1	0	262	274.625
5	-1	0	-1	276	287.625
6	1	0	-1	250	238.875
7	-1	0	1	327	316.375
8	1	0	1	287	267.625
9	0	-1	-1	278	295.250
10	0	1	-1	249	231.250
11	0	-1	1	303	324.000
12	0	1	1	251	260.000
13	0	0	0	324	331.000
14	0	0	0	343	331.000
15	0	0	0	333	331.000



Şekil 6.1:Box-Benkhen deney tasarımına göre üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri
(1-15)

Çizelge 6. 2: Yüzey yanıt modelinin sonuçları

	Katsayı	F Değeri	P değeri
Terim	Kodlu		
Sabit	C ₀	333.3	0.000
X ₁	C ₁	10.58	0.023
X ₂	C ₂	18.23	0.008
X ₃	C ₃	3.68	0.113
X ₁ ²	C ₁₁	0.23	0.649
X ₂ ²	C ₂₂	0.73	0.432
X ₃ ²	C ₃₃	23.67	0.005
X ₁ X ₂	C ₁₂	0.68	0.447
X ₁ X ₃	C ₁₃	0.11	0.755
X ₂ X ₃	C ₂₃	0.29	0.611
		F değeri	P değeri
R ² = 0.921	Model-uyum eksikliği	6.48	0.027
		7.62	0.118

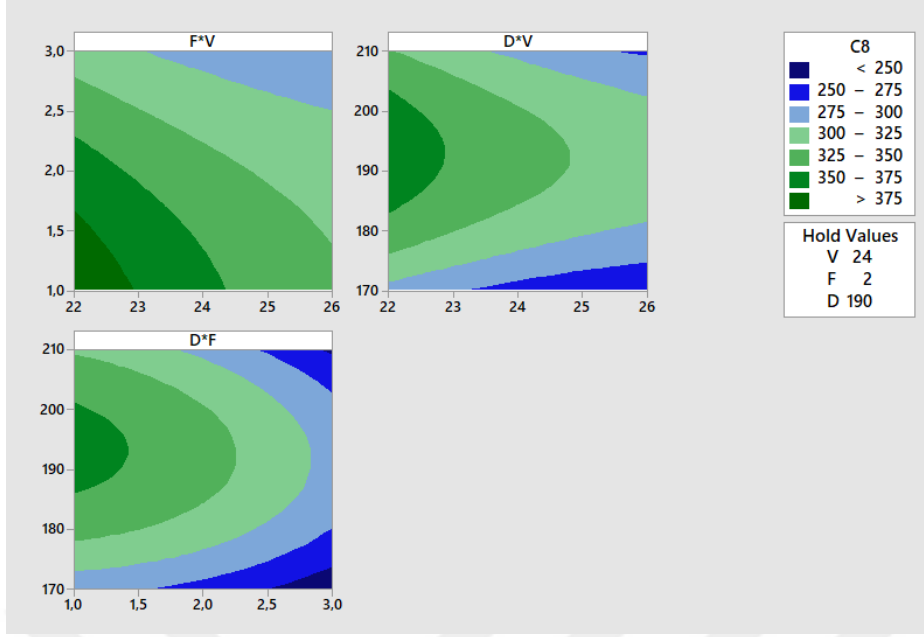
Elde edilen modelde p katsayısının 0.05'ten büyük olduğu terimler etkisiz olarak nitelendirilebilir. Bu nedenle modeli geliştirebilmek amacıyla, bu terimler modelden çıkarılarak yeni bir model elde edilmiştir. Elde edilen yeni modele göre akış hızı, voltaj, kolektör ile uç arasındaki uzaklık ve uzaklığın karesi etki değerine sahip olan değişkenlerdir. Yeni modelin regresyon katsayısı, F ve p değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6. 3: Yeni yanıt yüzey modeli sonuçları

	Katsayı	F Değeri	P değeri
Terim	Kodlu		
Sabit	C ₀	331.00	0.000
X ₁	C ₁	14.86	0.003
X ₂	C ₂	25.62	0.000
X ₃	C ₃	5.17	0.046
X ₂ ²	C ₂₂	33.26	0.000
		F değeri	P değeri
R ² =0.8875	Model-uyum	19.73	0.000
	eksikliği	4.17	0.208

Yeni modelin regresyon katsayısı, yani R² değerinin 0.8875 olmasıyla birlikte, oluşturulan yeni model ile ortalama lif çapının değişkenliğin %88.75'i açıklanabilmektedir. Modele ait p değerinin de 0.000 olması ve bu değer 0.05'ten küçük olması %95'lik güven aralığında modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Şekil 6.2'de F (akış hız), V (voltaj) ve D (toplayıcı-uç arasındaki uzaklık) arasındaki ilişki izoterm grafikleri iki boyutlu olarak verilmiştir. İzoterm grafiklerinde, iki değişkenin ilişkisi, izotermde bulunmayan değişken sabit tutularak incelenmiştir.

Yüzey yanıt modeline ait izoterm (eş yükselti eğrileri) grafikleri incelendiğinde, mavi alanlarda nanolif çapının en düşük olduğu görülebilmektedir. Yeşil alanlarda ise, nanolif çapı renk koyulaştıkça artmaktadır. Uç ile kolektör arasındaki uzaklığın 210 mm ve 170 mm olduğu alanlarda, akış hızının 2.5 ile 3 mL/saat olduğu aralıkta nanolif çapının minimum olduğu belirlenmiştir. Nanolif çapının voltaj arttıkça azalmakta olduğu görülmektedir. Uygulanan voltajın 25-26 kV aralığında ve uç ile kolektör arasındaki uzaklığın 170 mm veya 210 mm olduğu noktalarda nanolif çaplarının diğer aralıklara göre daha küçük olduğu görülmektedir. Akış hızının ve voltajın artışıyla birlikte nanolif çaplarında küçülme gözlenmektedir.

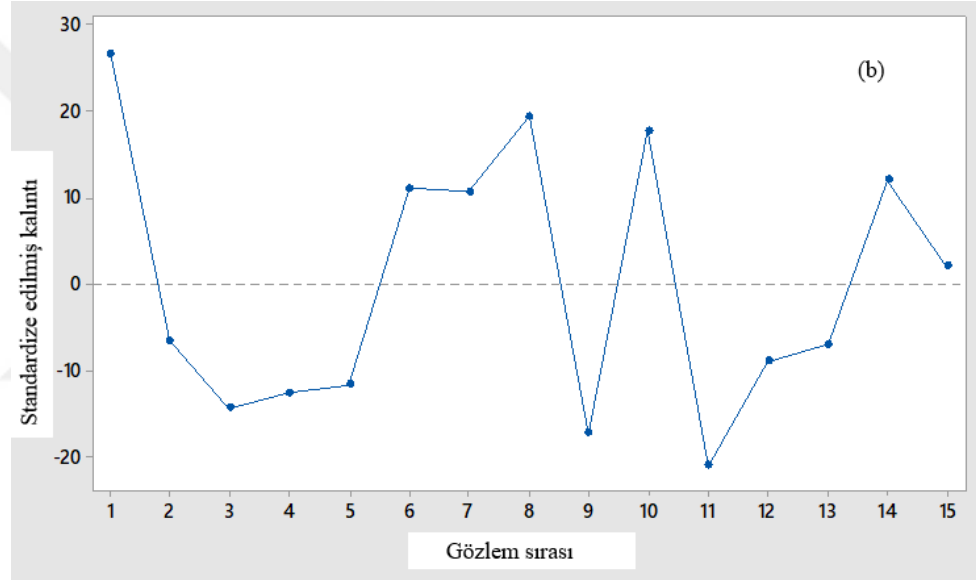
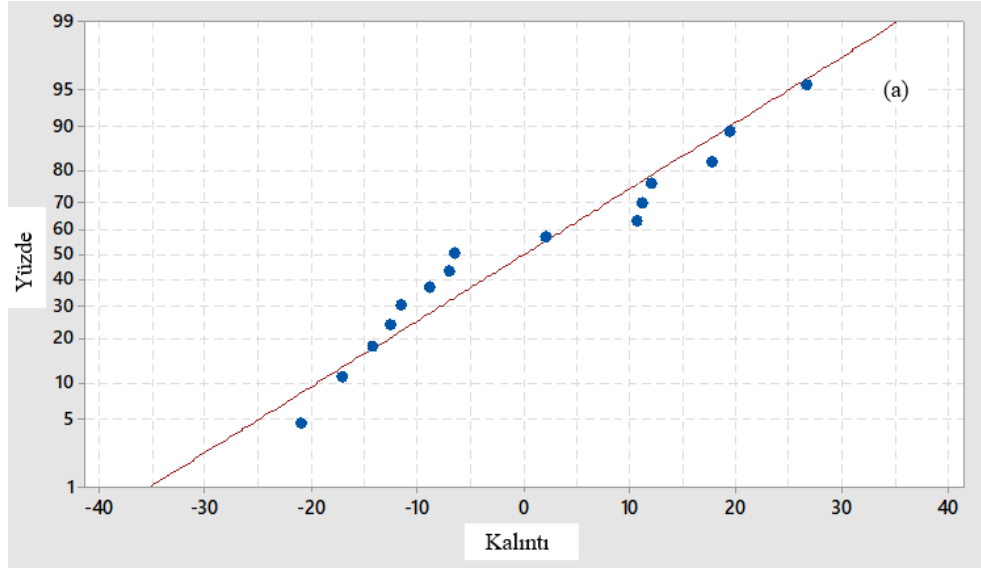


Şekil 6.2: Box-Benken modeli izoterm grafikleri

Box-benken deney tasarımı sonucunda elde edilen normal dağılım grafiği ve artı değer grafiği Şekil 6.3'te görülmektedir. Normal dağılım grafiğinde elde edilen lineer doğru, hataların normal dağılım gösterdiğini ispatlamaktadır. Artık değer grafiğinde rastgele dağılım gözlenmiş ve belirli bir desen oluşmaması sonucunda verilerin bağımsızlığı doğrulanmıştır.

Elde edilen yeni modelin doğruluğu, deney tasarım matrisinde yer almayan değişkenler kullanılarak yapılan deneyler ile araştırılmıştır. Doğrulama deneyleri sonuçları Çizelge 6.4'te verilmektedir. Yapılan doğrulama deneyleri ile elde edilen lif çapları ve ikinci dereceden yüzey yanıt modeli ile hesaplanan tahmini değerler karşılaştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçların %95'lik güven aralığında bulunduğu saptanmış ve modelin veriler ile örtüştüğü görülmüştür.

Bu çalışmada minimum lif çapı ve boncuksuz, düzgün lif eldesi hedeflenmektedir. Yapılan optimizasyon çalışmalarına göre, elde edilebilecek minimum lif çapı 26 kV voltaj, 3 mL/saat akış hızı ve 170 mm toplayıcı-uç uzaklığı seçilerek elde edilebilmektedir. İdeal lif eldesi edebilmek adına 3 mL/h akış hızı, 26 kV ve 210 mm uzaklık olarak elektrospinning parametreleri TiO_2/PAN nanoliflerinin eldesinde kullanılmıştır.



Şekil 6. 3: Normal dağılım grafiği (a) ve artı değer grafiği (b)

Çizelge 6. 4: Doğrulama deneyleri sonuçları

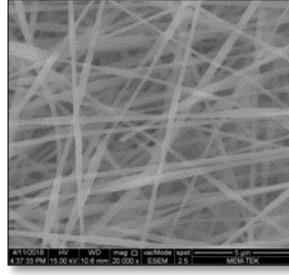
	Ortalama lif çapı (nm)					
	X_1	X_2	X_3	Deneysel	Tahmin	Güven aralığı (%95)
1	26	2	190	284	306.625	261.762 - 351.488
2	22	1	170	362	319.625	270.827 - 368.423
3	24	2	210	318	292.000	247.454 - 336.546

6.3 SEM Analizi Sonuçları

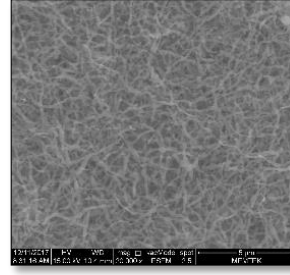
Elektrospinning yöntemi ile üretilmiş olan nanolif nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Elde edilen $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{PAN}$ numunelerinin SEM görüntülerine göre nanolif oluşumu gözlenmektedir. Nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 6.4'de görülmektedir. SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere, numunelerde boncuklu lif yapısı oluşmuştur. Gümüş ilavesi boncuklu lif yapısına neden olmuştur. Ayrıca, numunelerde, düzenli nanolif yapısının oluştuğu görülmektedir. Kalsinasyon işlemi ile polimer bileşeni yapıdan uzaklaştırılmaktadır; ancak, liflerin ağ yapısı korunmaktadır. Kalsinasyon işleminin lif morfolojisini değiştirmedığı görülmektedir. Ancak, kalsinasyon sonrası tüm numunelerin lif çapları küçülmüştür. Kalsinasyon işlemi sonrasında; nanolif çapı, polimerin yapıdan uzaklaştırılmasına bağlı olarak küçülmektedir. Saf PAN nanolif içerisine gümüş nanotaneceklerinin ilavesi ile lif çaplarında küçülme meydana gelmiştir. Nanolif çapındaki küçülmenin nedeni olarak, gümüş ilavesinin polimer jeti üzerindeki yük yoğunluğunu artırdığı ve bunun sonucu olarak liflerin daha kolay gerilip uzayabildiği için daha kolay lif oluşumunun meydana geldiği düşünülmektedir. Ağırlıkça %2 ve %2.5 gümüş içeren nanoliflerinin lif çapları karşılaştırıldığında, artan gümüş nanotanecek miktarı ile lif çaplarında büyüme meydana gelmiş ve lifler heterojen bir dağılım göstermiştir. Bunun nedeninin, gümüş nanotaneceklerin aglomerasyonundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6. 5: Üretilen nanokompozitlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası ölçülen ortalama nanolif çapları

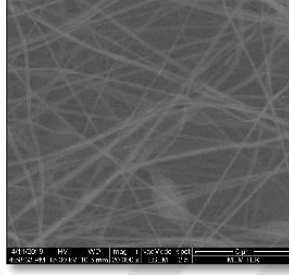
Nanokompozit türü	Kalsinasyon öncesi	Kalsinasyon sonrası
	Ortalama nanolif çapı (nm)	Ortalama nanolif çapı (nm)
Ag katkısı olmayan TiO_2/PAN nanokompozit	290±50	89±26
%1.5 Ag katkılı TiO_2/PAN nanokompoziti	192±50	73±35
%2 Ag katkılı TiO_2/PAN nanokompoziti	209±49	126±30
%2.5 Ag katkılı nanokompoziti	219±45	94±24



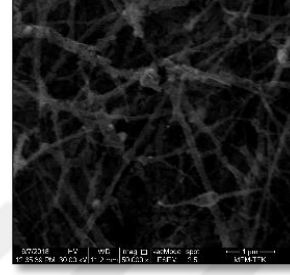
(1.a)



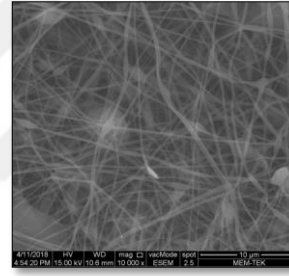
(1.b)



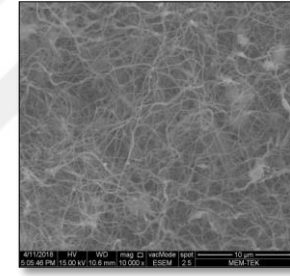
(2.a)



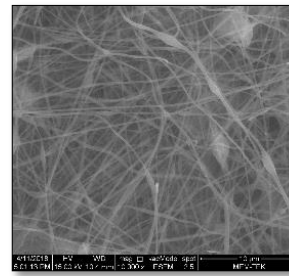
(2.b)



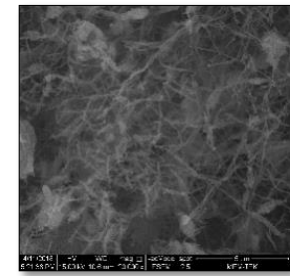
(3.a)



(3.b)



(4.a)

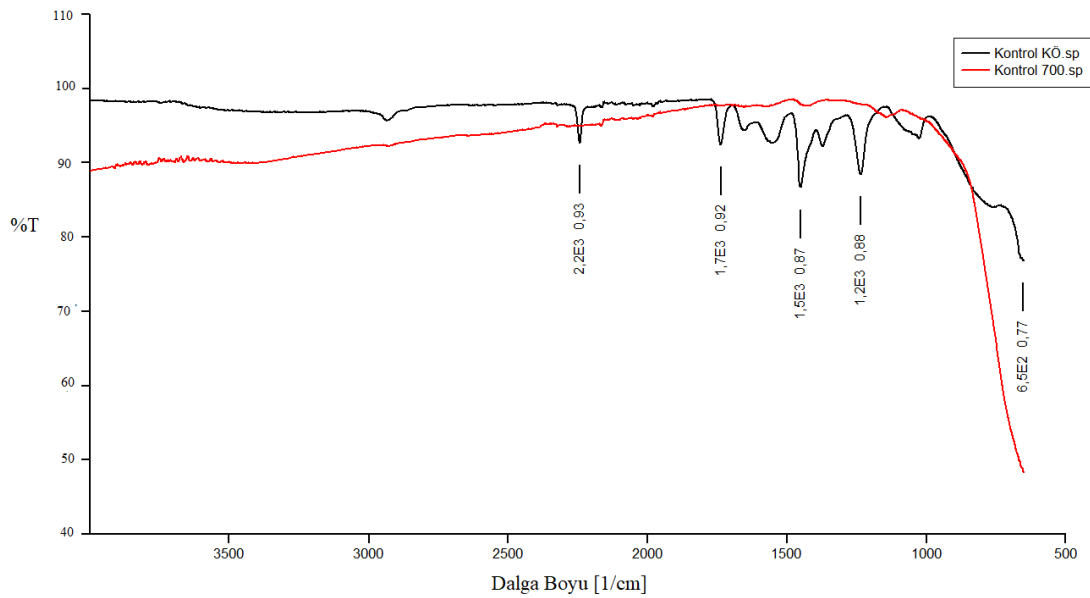


(4.b)

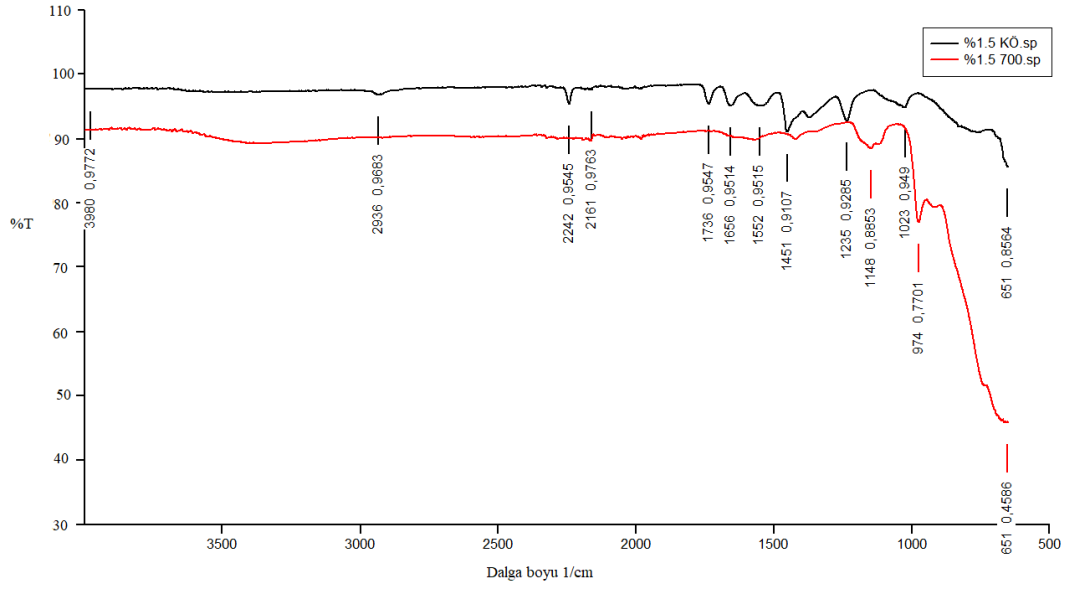
Şekil 6.4 : Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla gümüş içermeyen, %1.5, %2 ve %2.5 Ag katkılı (1,2,3,4), kalsinasyon öncesi (a), 700 °C’de yapılan kalsinasyon sonrası (b)

6.4 FTIR Analizi Sonuçları

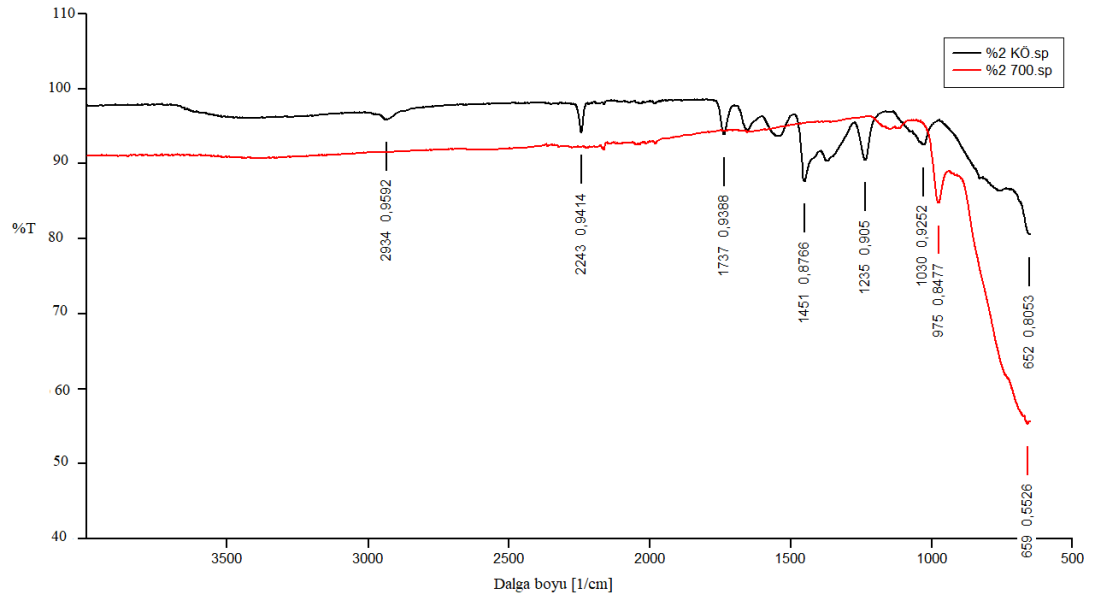
Elektrospinning ile elde edilen nanoliflerin kimyasal bileşimi FTIR analizi ile belirlenmiştir. 500-4000 cm^{-1} aralığında ölçülen gümüş içermeyen, %1.5, %2 ve %2.5 Ag^+ içeren nanoliflerin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında elde edilen FTIR grafikleri Şekil 6.5-6.8’de görülmektedir. FTIR grafikleri incelendiğinde, 2924-2934 cm^{-1} aralığında görülen pikler alifatik C-H gerilmelerini göstermektedir. 2243-2245 cm^{-1} aralığında görülen pikler $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmelerini, 1666-1671 cm^{-1} C=O gerilmelerini, 1591-1599 cm^{-1} N-H bükülme gerilmelerini, 1452-1500 cm^{-1} C-C gerilmelerini, 1255-1387 cm^{-1} C-H gerilmelerini 1095-1111 cm^{-1} C-N gerilmelerini ve son olarak 507-661 cm^{-1} arasındaki pikler ise Ti-O gerilmelerini göstermektedir [99]. Bütün bu gerilmeler göz önüne alındığında PAN polimerinin varlığı görülmektedir ve kalsinasyon sonrası elde edilen bütün numunelerde PAN polimeri piklerinin yüksek sıcaklığa bağlı olarak yok olduğu görülmektedir. Literatürde verilen Ti-O-Ti bağ oluşumu 500 cm^{-1} aralığından daha düşük bir aralıkta gözlemlenebilmektedir ve bu değer cihazın ölçüm aralığı dışında kaldığı için Ti-O bağına ait pikler FTIR grafiklerinde tespit edilememiştir. 1125-1148 cm^{-1} C-H gerilmelerinin ise yapı içindeki gümüş nitrattan gelen nitrat varlığını göstermektedir.



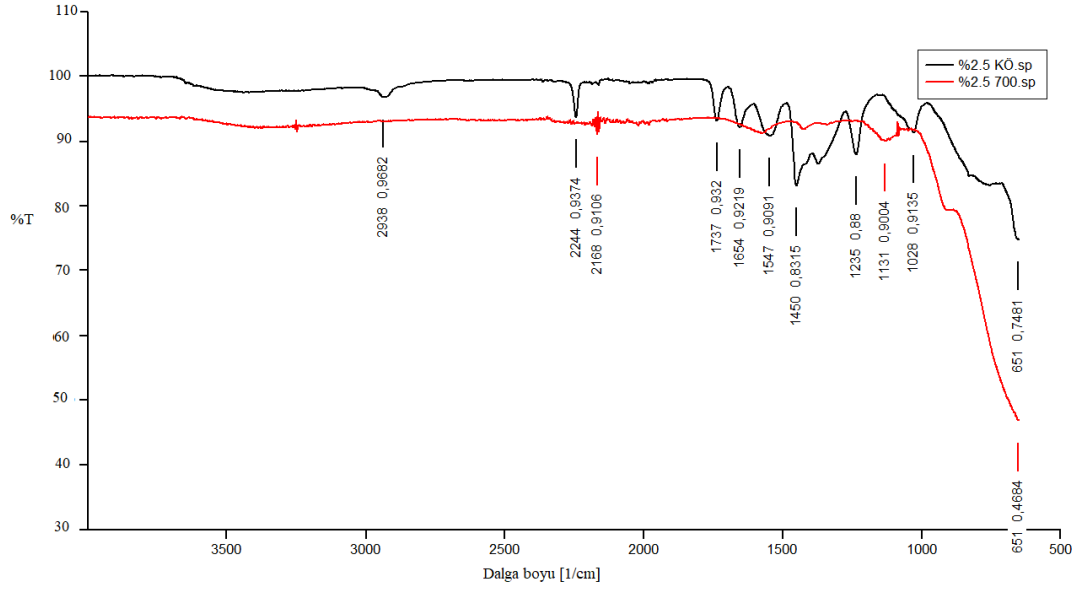
Şekil 6. 5: Ag katkısız TiO_2 /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri



Şekil 6. 6: %1.5 Ag katkılı TiO_2 /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri



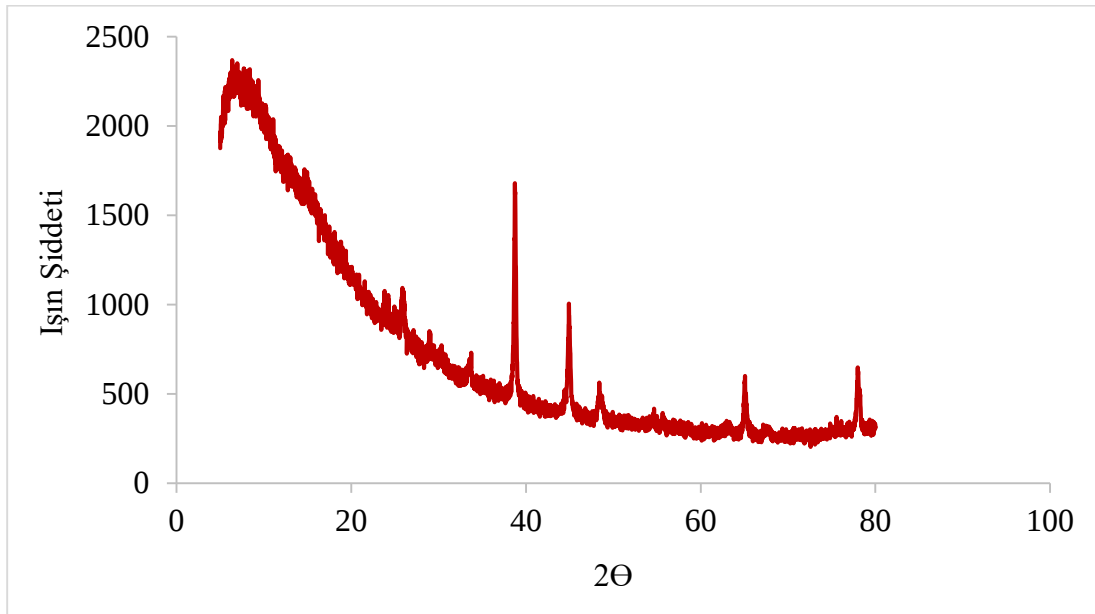
Şekil 6. 7: %2 Ag katkılı TiO_2 /PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri



Şekil 6. 8: %2.5 Ag katkılı TiO₂/PAN nanolifinin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrasında FTIR grafikleri

6.5 XRD Analizi Sonuçları

Elektrospinning ile üretilen nanokompozitlerin kristal yapıları XRD cihazı ile belirlenmiştir. 700 °C’de yapılan ısıl işlem sonrasında elde edilen kristal yapılar Şekil 6.9’daki diyagramda görülmektedir.



Şekil 6.9: Ag⁺/TiO₂/PAN nanoliflerinin kalsinasyon sonrası XRD diyagramı

Titanyum dioksitin anataz fazı 2θ açısının 25.79° , 38.73° , 48.48° , 54.54° , 63.32° ve 75.5° olduğu yerlerde gözlenmiştir. 2θ açısının 38.73° , 44.94° , 65.087° ve 77.97° olduğu yerlerde gümüş pikleri gözlenmiştir. Böylece üretilen nanoliflerde gümüş ve titanyum dioksit anataz fazı varlığı belirlenmiştir. Bilindiği üzere anataz fazı UV ışık altında rutil fazına oranla daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. Bu sonuca göre, nanokompozitlerin fotokatalitik performanslarının iyi olacağı düşünülmektedir.

6.6 Fotokatalitik Test Sonuçları

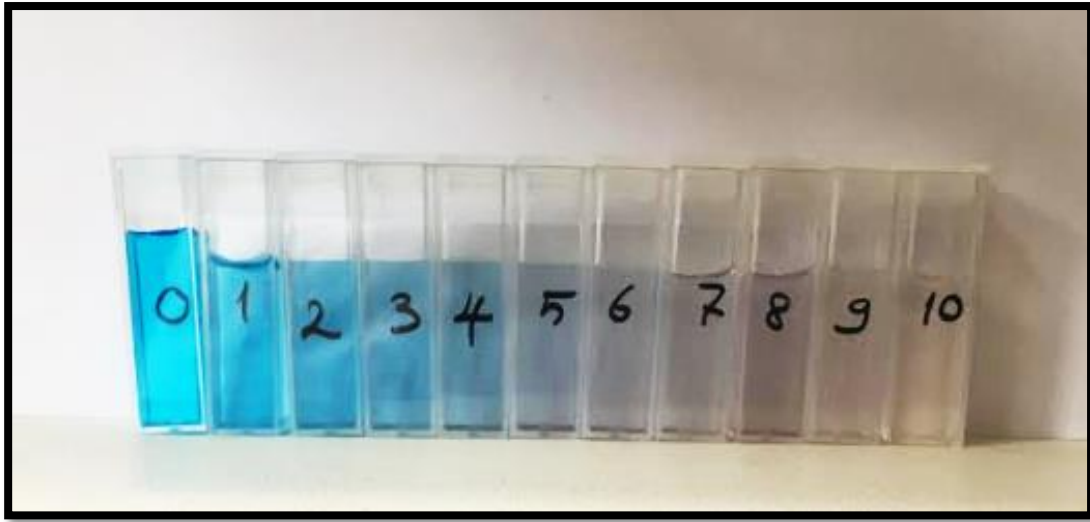
Elde edilen nanoliflerin fotokatalitik testleri 10 ppm metilen mavisi çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan metilen mavisi çözeltisileriyle kalibrasyon eğrisi çıkarılmış ve absorbens değerleri UV spektrometresiyle (UV mini 1240) ölçülmüştür. 100 dakika boyunca 10 dakikada bir alınan numunelere 1 saat süreyle 6000 rpm hızında santrifüj işlemi gerçekleştirildikten sonra yapılan absorbens ölçümü Çizelge 6.6'da görülmektedir.

Çizelge 6.6: Fotokatalitik aktivite ölçümleri

Süre (dakika)	Absorbans (nm)	Derişim (ppm)	Sıfır noktasına göre indirgenme
0	1.658	12.373	0%
10	0.660	5.093	59%
20	0.594	4.612	63%
30	0.379	3.044	75%
40	0.221	1.891	85%
50	0.154	1.403	89%
60	0.113	1.104	91%
70	0.083	0.885	93%
80	0.074	0.819	93%
90	0.083	0.885	93%
100	0.071	0.797	94%

Yapılan absorbans ölçümleri sonucunda gümüş katkılı titanyum dioksit-PAN nanoliflerinin metilen mavisi derişiminde azalmayı sağladığı görülmektedir. Sıfır noktasına göre indirgenme 100 dakika sonunda %94 oranında gerçekleşmiştir.

Metilen mavisiyle yapılan absorbans ölçümü sonucunda, metilen mavisinin zaman geçtikçe giderildiği Şekil 6.10'da görülmektedir. Sıfırıncı ve yüzüncü dakika aralığında görülen renk değişimi de UV ışığın altında titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesini destekler niteliktedir. Fotokatalitik deney sonuçlarının olumlu olması, XRD sonuçlarında tespit edilen anataz fazının etkisini göstermektedir.



Şekil 6. 10: Fotokatalitik aktivite deneyi sonucu numunlerin renk değişimi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Yapılan çalışmada sol-jel ve elektrospinning yöntemleriyle, su kirliliğinin giderilmesinde kullanılabilecek nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılacak nanoliflerinin geliştirilmesine, öncelikle TiO_2/PAN nanoliflerinin elektrospinning parametrelerinin optimizasyonu üç seviye ve üç değişkene sahip Box-Benkhen deney tasarımı ile başlanmış sonra, ön çalışmalar elde edilen en uygun sol-jel bileşimine gümüş nanotanecekleri katılarak $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{PAN}$ nanoliflerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen nanoliflere $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Sonrasında numunelerin SEM, XRD, FTIR analizleri, fotokatalitik testleri ve antibakteriyel testleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen bulgular kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. SEM analizleri sonucunda nanolif oluşumu gözlenmiştir. Liflerin morfolojisi çözelti içeriğine ve elektrospinning değişkenlerine göre değişiklik göstermektedir. Çeşitli polimer oranlarında hazırlanan sol-jel karışımlarının spinlenebilme kabiliyetlerinin farklı olduğu yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. Yapılan ön çalışmalarda, çok yüksek vizkoziteye sahip çözeltilerin spinlenebilmesinin zorlaştığı gözlenmiştir.
2. Ön çalışmalar sonucunda en uygun polimer-çözücü oranı ağırlıkça 1:11.1 olarak ve sol-pol oranı ise 1:5 olarak belirlenmiştir.
3. Box-Benkhen deney tasarımı ile birlikte ön çalışmalarla elde edilen sol-pol çözeltisinin en uygun elektrospinning değişkenleri belirlemiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre, voltaj 26 kV, toplayıcı-uç arasındaki uzaklık 170 mm ve akış hızı 3 mL/saat olarak tespit edilmiştir. Ancak bu çalışmada, boncuksuz lif yapısı elde etme amacı olduğu için, toplayıcı-uç arasındaki uzaklık 210 mm olarak seçilmiştir. Bu

modelden elde edilen sonuçlar, gümüş katkılı nanolif üretiminde, iyi bir lif morfolojisi elde etmek için amacıyla kullanılmıştır.

4. SEM analizi sonucunda %1.5, %2 ve %2.5 gümüş katkılı TiO₂ /PAN nanoliflerinin lif çapları ortalama 209±49 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca, gümüş nanotaneciklerinin eklenmesiyle birlikte sol-jel bileşimi ile elde edilen nanoliflerin çaplarında azalma görülmektedir.
5. Kalsinasyon işlemi, lif çapında küçülmeye neden olmaktadır. Ayrıca gümüş nanotanecik ilavesiyle de lif çapının küçüldüğü belirlenmiştir.
6. XRD analiz sonuçlarında, gümüş ve titanyum dioksit pikleri görülmektedir. Titanyum dioksit anataz kristal fazı olarak tespit edilmiştir.
7. FTIR analizleri sonucunda, kalsinasyon sonrasında PAN'a ait olan bütün bağların kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu verilere dayanarak ısıtma işlem sonrasında polimerin, nanolifin yapısından tamamen uzaklaştırıldığı gösterilmiştir.
8. Fotokatalitik aktivite testleri sonucunda, üretilen nanoliflerin UV ışığı altında fotokatalitik özellik göstererek suda kirliliğe neden olan metilen mavisini indirgediği saptanmıştır.

7.2 Öneriler

Gümüş ve titanyum dioksit malzemelerinin özellikleri göz önüne alındığında, elde edilen nanoliflerin su arıtma uygulamalarında kullanıma uygun olduğu görülmektedir. İleride yapılacak çalışmalar için aşağıdaki öneriler göz önünde bulundurulabilir:

1. Elde edilen nanoliflerin özellikleri (nanolif çapı, spesifik yüzey alanı vs.) sol-jel bileşimini etkileyen değişkenler üzerinden daha detaylı incelenebilir ve gümüş nanotanecik katkılı nanoliflerin optimum çapı ve elektrospinning değişkenleri veya sol-jel bileşimi oranı kullanılarak optimize edilebilir.
2. Elde edilen nanoliflerin fotokatalitik özellikleri farklı derişimlerde metilen mavisi veya farklı kirlleticiler üzerinden daha detaylı olarak incelenebilir.

3. Elde edilen nanokompozitlerin mekanik dayanımını geliştirmek için çalışmalar yapılabilir.
4. Gümüş ve titanyum dioksitten farklı nano boyutta katkılarla nanokompozitlere yeni özellikler kazandırılabilir.
5. Üretilen nanoliflerin su arıtma sistemlerindeki performansı araştırılabilir ve verimi artırmak için geliştirmeler yapılabilir.





KAYNAKLAR

- [1] **Shen, S., Kronawitter, C., Kiriakidis, G.** (2017). An overview of photocatalytic materials. *Journal of Materiomics*, 3 (1), 1-18.
- [2] **Alam, M.M., Snigdha, S.R., Uddin, M.J.** (2011). Titanium Dioxide Synthesis and characterization. LAP LAMBERT Academic Publishing Saarbrücken. 5-6.
- [3] **Fresno, F., Portela, R., Suárez, S., Coronado, M.J.** (2014). Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *Journals of Materials Chemistry*, 2(9), 2863-2284.
- [4] **Tong, H., Ouyang, Bi, Y., Umazewa, N., Oshikiri, M., Ye, J.** (2012). Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials* 24, 229-51.
- [5] **Gaya, U.I., Abdullah, A.H.** (2008). Heterogenous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: Areview of Fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1), 1-12.
- [6] **Castellote, M., Bengtsson, N.** (2011). Principles of TiO₂ photocatalysis. In Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials (pp. 5-10). Springer, Dordrecht.
- [7] **Jha, P. K.** (2013). Titanium dioxide. [electronic resource] : applications, synthesis and toxicity. New York: Nova Publishers, 2013. <https://0-ebookcentral.proquest.com.divit.library.itu.edu.tr>. 18.
- [8] **Kisch, H.** (2015). *Semiconductor photocatalysis : principles and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015. <https://0-ebookcentral.proquest.com.divit.library.itu.edu.tr> . 129.
- [9] **Babić, S., Ćurković, L., Ljubas, D., Čizmića, M.** (2017). TiO₂ assisted photocatalytic degradation of macrolide antibiotics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 6,34-41.
- [10] **Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J., Novak, S.** (2011). Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?. *Radiology and Oncology*, 45(4), 227-247. doi:10.2478/v10019-011-0037-0
- [11] **Chua, C.S., Tan, O.K., Tse, M.S, Ding, X.** (2013). Photocatalytic activity of tin-doped TiO₂ film deposited via aerosol assisted chemical vapor deposition. *Thin solid films*, 544, 571-575.

- [12] **Oliveira, W. F., Arruda, I.R.S., Silva, G.M.M., Machado, G. Coelho, L.C.B.B., Correia, M.T.S.** (2017). Functionalization of titanium dioxide nanotubes with biomolecules for biomedical applications. *Materials Science & Engineering: C*, 81, 597-606.
- [13] **Fujishima, A., Zhang, X.** (2005). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C.R. Chimie*, 8, 750 – 760.
- [14] **Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass M.** (2000). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. *Leipzig Annual Civil Engineering Report Lacer* No:5. Universität Leipzig Germany. 165.
- [15] **Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L., Heller, A.** (1995). Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *Journal of Materials Research*, 10(11), 2842-2848.
- [16] **Parkin, I., Palgrave R.G.** (2005). Self Cleaning Coatings. *Journals of Materials Chemistry*, 15, 1689-1695.
- [17] **Akpan, U.G., Hameed, B.H.** (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂- based photocatalysts: A review .*Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529.
- [18] **Lijuan, J., Yajun, W., Changgen, F.** (2012). Application of photocatalytic technology in environmental safety. *Procedia Engineering*, 45, 993-997.
- [19] **Binas, V., Venieri, D., Kotzias, D., Kiriakidis, G.** (2017). Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality. *Journal of Materiomics* 3(1), 3-16.
- [20] **Ohama, Y., Gemert, D. v.** (2011). *Applications of titanium dioxide photocatalysis to construction materials : state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP*. Dordrecht : Springer, 2011. 25.
- [21] **de Mello Donegá C.** (2014). The Nanoscience Paradigm: “Size Matters!”. In: *de Mello Donegá C. (eds) Nanoparticles*. Springer, Berlin, Heidelberg. 7.
- [22] **Nagarajan R., Hatton, T.A.** (2008). *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2008. 6.
- [23] **Xu, Y., Yan, X.** (2010). Chemical Vapour Deposition. [electronic resource] : *An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. London : Springer London, 2010.1.
- [24] **Kestell, A. E., DeLorey, G. T.** (2010). *Nanoparticles: properties, classification, characterization, and fabrication*. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com>. 19.

- [25] **Makhlouf, A. H., & Tiginyanu, I.** (2011). Nanocoatings and ultra-thin films : technologies and applications. Oxford ; Philadelphia ; New Delhi : Woodhead Publishing, 2011.6-7.
- [26] **Shah, S.I., Hassnain Jaffari, G., Yassitepe, E., Ali, B.** Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition). 2010 . Elsevier. 8-9.
- [27] **Betancur-Granados, N., Restrepo-Baena, O. J.** (2017). Flame spray pyrolysis synthesis of ceramic nanopigments CoCr_2O_4 : The effect of key variables. *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (15), 5051-5056.
- [28] **Simmance, K., Thompsett, D., Wang, W., Thiebaut, B.** (2017). Evaluation of perovskite catalysts prepared by flame spray pyrolysis for three-way catalyst activity under simulated gasoline exhaust feeds. *Catalysis Today (baskıda)*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.035>.
- [29] **Raffi, M., Rumaiz, A., Hasan, M., & Shah, S.** (2007). Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation. *Journal of Materials Research*, 22(12), 3378-3384. doi:10.1557/JMR.2007.0420
- [30] **Hai, N. H., Lemoine, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H, Jr. Espy, M., Leslie-Pelecky, D. L.** (2005). Iron and Cobalt-based magnetic fluids produced by inert gas condensation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1), 75-79.
- [31] **Salah, N., Habib, S. S., Khan, Z. H., Memic, A., Azam, A., Alarfaj, E., Al-Hamed, S.** (2011). High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 863-869. <http://doi.org/10.2147/IJN.S18267>.
- [32] **Xing, T., Sunarso, J., Yang, W., Yin, Y., Glushenkov, A.M., Li, L.H., Howlett, P.C., Chen, Y.** (2013). Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale*, 5 (17), 7970-7976.
- [33] **de Carvalho, J.F., de Medeiros, S.N., Morales, M.A., Dantas, A.L., Carriço, A.S.** (2013). Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. *Applied Surface Science*, 275,84-87.
- [34] **Lastovina, T.A., Budnyk, A.P., Kubrin, S.P., Soldatov, A.V.** (2018). Microwave-assisted synthesis of ultra small iron oxide nanoparticles for biomedicine. *Mendeleev Commun*, 28(2), 113-224.
- [35] **Faxian, L., Jie, L., Xueling, C.** (2017). Microwave-assisted synthesis of Silver Nanoparticles and Their Surfaces Enhancement Raman Scattering. *Rare Metal Materials and Engineering*, 46(9), 2395-2398.
- [36] **Hernandez-Hernandez, A.A., Alvarez-Romero G.A., Castanedo-Ovando, Mendoza-Tolentino, Y., Contreras-Lopez, Galan-Vidal, C.A., Paez-**

- Hernandez, M.E.(2018).** Optimization of microwave-solvothermal synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles. Coating, Modification, and characterization *Materials Chemistry and Physics*, 205,113-119.
- [37] **Lin, R., Cai, X., Hao, Z., Pu, H., Yan, H.** (2018). Rapid microwave-assisted solvothermal synthesis of Shape controlled Pt- Ni alloy nanoparticles for PEMFC . *Electrochimica Acta* (baskıda).
- [38] **Farinas J.C., Moreno, R., Perez, A., Garcia, M.A.,Garcia-Hernandez, M., Salvador M.D., Borrell, A.** (2018). Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(5), 2360-2368.
- [39] **Danks, A.E., Hall, S.R., Schnepf, Z.** (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Material Horizons*, 3(2), 91-112.
- [40] **Dimitriev, Y., Ivanovs, Y., Iordanova, R.** (2008). History of sol gel technology (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43(2), 182.
- [41] **Hench, L., L., West, J.K.** (1990). The Sol Gel Process. *Chem. Rev.*, 90(1), 33-72. .
- [42] **Li, Q., Mahendra S., Lyon, D.Y., Brunet, Liga M.V., Li, D., Alvarez, P.J.J.** (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, 42(18), 4591-4602.
- [43] **Ruparelia, J.P., Chatterje, A.K., Duttagupta, S.P.,Mukherji, S.** (2008). Strain Specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 707-716.
- [44] **Moritz, M., Gezske Moritz, M.** (2013). The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 228, 596-613.
- [45] **Fariq, A., Khan, T., Yasmin, A.** (2017). Microbial synthesis of nanoparticles and their potential applications in biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 15(4), 241-248.
- [46] **Dizaj, M.S., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M.H., Adibkia, K.** (2014). Antimicrobial activity of metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 44(1), 278-284.
- [47] **Cao, H.** (2017). *Silver nanoparticles for antibacterial devices : biocompatibility and toxicity*. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor and Francis Group, [2017]. 3.

- [48] **Rongione, N. A., Floerke, S. A., Celik, E.** (2017). *Developments in Antibacterial Disinfection Techniques: Applications of Nanotechnology*. In S. Joo (Ed.), *Applying Nanotechnology for Environmental Sustainability*. 185-203. Hershey, PA: IGI Global. doi:10.4018/978-1-5225-0585-3.ch009 .
- [49] **Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N.H.M., Ann, L.C.** (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219-242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
- [50] **Tamar, G., Perlstein, B., Houbara, O., Felner, I., Banin, E., Margela, S.** (2010). Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects*, 374(1-3), 1-8.
- [51] **Morales-Avila, E., Ferro-Flores, G., Ocampo-García, B.E., et. al.** (2017). Antibacterial Efficacy of Gold and Silver Nanoparticles Functionalized with the Ubiquicidin (29–41) Antimicrobial Peptide”. *Journal of Nanomaterials* 2017. 1-10. doi:10.1155/2017/5831959
- [52] **Akhavan, O., Ghaderi, E.** (2009). Enhancement of antibacterial properties of Ag nanorods by electric field. *Science and Technology of Advanced Materials* ,10(1), 1-5. doi: 10.1088/1468-6996/10/1/015003.
- [53] **Sondi, I., Salopek-Sondi, B.** (2004). Silver nanoparticles as microbial agent : a case study on E. Coli as a model for Gram- negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275 (1) ,177-182.
- [54] **Danks, A.E., Hallb, S.R., Schnepf, Z.** (2016).The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Material Horizons*, 3 (91), 2.
- [55] **Innocenzi, P.** (2016). The Sol to Gel Transition. [electronic resource]. Cham : Springer International Publishing : Imprint: Springer, 2016. 1.
- [56] **Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N., Chaudhary, P., Singh, R.** (2015). Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(12), 98-105.
- [57] **Chládová, A., Wiener, J., Luthuli, J.M., Zajícová, V.** (2011). Dyeing of glass fibres by the sol gel method. *Autex Research Journal*, 11(1), 18-22.
- [58] **Jeon, H.J., Yi, S.C., Oh, S.G.** (2003). Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials*, 24(27), 4921-4928.
- [59] **Zheng, K., Boccaccini, A.R.** (2017). Sol- gel processing of bioactive glass nanoparticles: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 363-373.

- [60] **Jittiarporn, P., Badillescu, S., Sawafta, M. N. A., Sikong L., Truong, V. V.** (2017). Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(3), 286-300.
- [61] **Amiri, A.** (2016). Solid-phase microextraction-based sol-gel technique. *Trends in Analytical Chemistry*, 75, 57-74.
- [62] **Jerónimo, C.A.P., Araujo, A., Montenegro, M.C.B.S.M.** (2007). Optical Sensors and Biosensors Based on Sol-Gel Films. *Talanta*, 72 (1), 13-27.
- [63] **Niederberger, M.** (2007). Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 40(9), 793-800.
- [64] **Sakamoto, H., Qui, J., Makishima, A.** (2003). The preparation and properties of CeO₂ and TiO₂ film by sol-gel spin coating process. *Technology of Advanced Materials*, 4, 69-76.
- [65] **Milea, C.A., Bogatu, C., Duta, A.** (2011). The influence of parameters in silica sol-gel process. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I: Engineering Sciences*, 4(53), 59-66.
- [66] **Marchisio, D.L., Omegna, F., Barresi, A.A., Bowen, P.** (2008). Effect of Mixing and Other Operating Parameters in Sol-Gel Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(19), 7202-7210.
- [67] **Owens, G. J., Singh, R.J., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C.M., Mahapatra, C., Kim, H.W., Knowles, J.C.** (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials*, 77, 1-79.
- [68] **Singh, L.P., Bhattacharyya S.K., Ahalawat, S., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G.** (2014). Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 214, 17-37.
- [69] **Livage, J., Henry, M., Sanchez, C.** (1988). Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (4), 259-341.
- [70] **Nisticò, R., Scalarone, D., 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.
- [71] **Mackenzie, J.D.** (1988). Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1-3), 162-168.
- [72] **Burgos, M., Langlet, M.** (1999). Condensation and Densification Mechanism of Sol-Gel TiO₂ Layers at Low Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 16(3), 267-276.

- [73] **Sajjadi, Seyed Pooyan.** (2005). Sol-gel process and its application in Nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology*, 13, 38-41.
- [74] **Vasquez, H., Gutierrez H., Lozano, K., Leal, G.** (2015). Titanium Dioxide Nanofibers through Forcespinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 10 (2), 129-136.
- [75] **Tong, H., Tao, X., Wu, D., Zhang, X., Li, D., Zhang, L.** (2015). Preparation and characterization of doped TiO₂ nanofibers by coaxial electrospinning combined with sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 274-278.
- [76] **Agarwal, S., Burgard, M., Greiner, A., Wendorff, J.** Electrospinning A Practical Guide to Nanofibers. De Gruyter 2016. 19-96. <https://doi.org/10.1515/9783110333510>
- [77] **Guo, H-F., Xu, B-G.** (2017). Numerical Study of Taylor Cone Dynamics in Electrospinning of Nanofibers. *Key Engineering Materials*, 730, 510-515.
- [78] **Prestwich, G.D., Ghaly, T., Brudnicki, P., Ratliff, B., Goligorsky, M.S.** (2011). Chapter 16 - Bioartificial Stem Cell Niches: Engineering a Regenerative Microenvironment. *Regenerative Nephrology*, Academic Press, San Diego, 2011, 245-256.
- [79] **Haghi, A.** (Ed.). (2012). Electrospinning of Nanofibers in Textiles. *New York: Apple Academic Press*. 7-8.
- [80] **Lin, T., Wang, X.** (2013). *Needleless electrospinning of nanofibers : technology and applications*. Boca Raton : CRC Press (2013). 2.
- [81] **Chakornpradit, P., Phiriyawirut, M., Meeyoo, V.** (2017). Preparation of TiO₂/WO₃ Composite Nanofibers by Electrospinning. *Key Engineering Materials* ,751. 296-301. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.751.296
- [82] **Lasprilla-Botero, J., Álvarez-Láinez, M., Lagaron, J.M.** (2018). The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers. *Materials Today Communications*, 14, 1-9.
- [83] **Okutan, N., Terzi, P., Lokumcu Altay, F.** (2014). Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, 39, 19-26.
- [84] **Haider, A., Haider, S., Kang, I.K.** (2015). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry* (baskıda).

- [85] **Li, Z., Wang, C.** (2013). One-dimensional nanostructures. *Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-36427-3. 18-21
- [86] **Mitchell G.R.** (Ed.) (2015). *Electrospinning: Principles, Practice and Possibilities*. *Royal Society of Chemistry*, 14 .67.
- [87] **Park, J.S.** (2010). Electrospinning and its applications. *Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 1-5.
- [88] **Cavaliere, S.** (2016). *Electrospinning for advanced energy and environmental applications*. Boca Raton ; London : CRC Press, [2016]. 17.
- [89] **Zhang, X., Wang, Y., Guo, D., Wang, Y.** (2012). The morphology of the Hollow PAN Fibers Trough Electrospinning. *ASSSRI Procedia*, 3, 236-241
- [90] **Amin, S.A., Pazouki, M., Hosseinnia, A.** (2009). Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against E.coli. *Powder Technology*, 196(3), 241-245.
- [91] **Zhao, B., Chen, Y.W.** (2011). Ag-TiO₂ sol prepared by a sol-gel ethod and its photocatlytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, 1312-1318.
- [92] **Shi, Q., Vitchuli, N., Nowak, J., Caldwell, J.M., Breidt, F., Bourham, M., Zhang, X., McCord, M.** (2011). Durable antibacterial Ag/polyacrylonitrile (Ag/PAN) hybrid nanofibers prepared by atmospheric plasma treatment and electrospinning. *European Polymer Journal* , 47(7), 1402-1409.
- [93] **Zhang, C., Yang, Q., Zhan, N., Sun, L., Wang, H., Song, Y., Li, Y.** (2009). Silver nanoparticles grown on the surface of PAN nanofiber: Preparation, characterization and catalytic performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362 (1–3), 58-64.
- [94] **Pant, H.R., Pandeya, D.R., Nam, K.T., Baek, W., Hong, S.T., Kim, H.Y.** (2011) Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO₂/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* ,189(1–2), 465-471.
- [95] **Lui, Z., Yan, J., Miao, Y., Huang, Y., Liu, T.** (2015). Catalytic and antibacterial of green-synthesized silver nanoparticles on electrospun polystyrene nanofiber membranes using tea polyphenols. *Composites Part B: Engineering*, 79, 217-223.
- [96] **Selvam, A.K., Nallathambi, G.** (2015). Polyacrylonitrile/Silver Nanoparticle Electrospun Nanocomposite Matrix for Bacterial Filtration. *Fibers and Polymers*, 16(6), 1327-1135.
- [97] **Tekmen, C., Suslu, A., Cocen, U.** (2008). Titania nanofibers prepared by electrospinning. *Materials Letters*, 62(29), 4470-4472.

- [98] **Park, S.J., Kang, Park, Y.C., Evans, E.A., Ramsier, R.D, Chase G.G.** (2010). Physical Characteristics of Titania Nanofibers Synthesized by Sol-Gel and Electrospinning Techniques. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 5 (1), 50-56.
- [99] **Sedghi, R., Moazzami, H.R., Hosseiny Davarani, S.S., Nabid, M.R., Keshtkar, A.R.** (2017). A one step electrospinning process for the preparation of polyaniline modified TiO₂/polyacrylonitrile nanocomposite with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1073-1079.
- [100] **Doh, S. J., Kim, C., Lee, S.G., Lee, S.J., Kim, H.** (2008). Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1–3), 118-127.
- [101] **Wang, S., Bai, J. Liang, H., Xu, T., Li, C., Sun, W., Liu ,H.** (2013). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Ag/TiO₂ Composite Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Journal of Dispersion Science and Technology* 35(6), 777-782. doi: 10.1080/01932691.2013.813392
- [102] **Joon-Pyo, J., Dong-Kwon, S., Hyun-Bin, K., Phil-Hyun, K.** (2010). Preparation of Ag nanoparticles on PAN/TiO₂ nanofibers and their photocatalytic and antibacterial properties. *AIP Conference Proceedings* 1255(1), 284-286. doi:10.1063/1.345560



EKLER

EK A: Yapılan ön çalışmalar



EK A

Çizelge Ek A: Yapılan Ön Çalışmalar

Elektrospinning Parametreleri												
Çözelti	Gümüş Yüzdesi		PAN/DMF Oranı	TTIP/Asetik Asit Oranı	Sol/pol oranı	Çözünme Durumu	% Nem	T (°C)	Voltaj (kV)	X (mm)	Akış hızı (mL/saat)	Spinlenme Durumu
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1/3	1/4	Çözündü	59	29-30	18-24	190	1.5-2.3	spinlenmedi/saçaklı spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1:10	1/2	Çözünmedi	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1/3	1/4	Çözündü	50-53	31	18-25	190	1.5-2.0	Spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1/3	1/5	Çözündü	50	32	23	190	2	-
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1/3	1/8	Çözündü	50	31	26	190	2.3	Spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1/3	1/6	Çözündü	52	29	24	190	2	Spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:10	1/3	1/7	Çözündü	50	31	24	190	2	Spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	49	32	23.5	190	2	Spinlendi

Çizelge Ek A(devam): Yapılan Ön Çalışmalar

Elektrospinning Parametreleri												
Çözelti	Gümüş Yüzdesi		PAN/DMF Oranı	TTIP/Asetik Asit Oranı	Sol/pol oranı	Çözünme Durumu	% Nem	T (°C)	Voltaj (kV)	X (mm)	Akış hızı (mL/saat)	Spinlenme Durumu
TiO ₂ /PAN	-	-	1:12.5	1/3	1/6	Çözündü	53	24	24	190	2	Spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:12.5	1/3	1/5	Çözündü	53	24	24	190	2	Spinlendi
TiO ₂ /PAN	-	-	1:12.5	1/3	1/4	Çözündü	53	24	24-26	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%0.5	-	1:10	1/3	1/4	Çözünmedi	-	-	-	-	-	-
Ag-TiO ₂ /PAN	%1.2	-	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	53	20	24	190		Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2.4	-	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	57	20	26	190	2	spinlenmedi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2.5	-	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	50	27	24	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2.0	-	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	50	29	24	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2.5	-	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	56	22	24	190	2	Spinlendi

Çizelge Ek A(devam): Yapılan Ön Çalışmalar

Elektrospinning Parametreleri												
Çözeltili	Gümüş Yüzdesi		PAN/DMF Oranı	TTIP/Asetik Asit Oranı	Sol/pol oranı	Çözünme Durumu	% Nem	T(°C)	Voltaj (kV)	X (mm)	Akış hızı (mL/saat)	Spinlenme Durumu
Ag-TiO ₂ /PAN	%1	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	52	22	25-27	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%1.25	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	62	23	25	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%1.84	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	61	23	24	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2.50	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	59	21	25	190	1	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	60	25	24	180	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%1.60	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	57	24	24.5	190	2	Spinlendi
Ag-TiO ₂ /PAN	%2.40	Kuru gümüş DMF ile çözüldü	1:11.1	1/3	1/5	Çözündü	55	25	26	170	2	Spinlendi

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad :Özlem Kabak
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.11.1991, Bakırköy
E-posta : ozlemkbk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- 2012-2013, Technische Universität Berlin, Erasmus Programme, Energie und Prozesstechnik
- 2014, Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Heat Integration and Biorefineries (HintBioref) Erasmus Summer School