

**ANTI-BAKTERİYEL FİLMERİN CAM ÜZERİNE SOL-GEL
YÖNTEMİ İLE KAPLANMASI**

Yasin ARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2011

ANKARA

Yasin ARSLAN tarafından hazırlanan “ANTİ-BAKTERİYEL FİLMLEİN CAM ÜZERİNE SOL-GEL YÖNTEMİ İLE KAPLANMASI” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım

Doç. Dr. Hasan OKUYUCU
Tez Danışmanı, Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,
Y.B.Ü.

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metal Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Burhanettin İNEM
Metal Eğitimi Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Hasan OKUYUCU
Tez Danışmanı, Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,
Y.B.Ü.

Doç.Dr. Zafer EVİS
Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı, O.D.T.Ü.

22./06./2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Yasin ARSLAN

**ANTİ-BAKTERİYEL FİMLERİN CAM ÜZERİNE SOL-GEL YÖNTEMİ
İLE KAPLANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Yasin ARSLAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2011

ÖZET

Bu çalışmada cam üzerine Titanyum dioksit ince filmler sol-gel yöntemi ile kaplanmıştır. Film kaplaması için hazırlanan çözeltilerde Titanyum dioksit asıllı kimyasallar kullanılmış ve çözücü ve kilasyon malzemesi olarak da metanol ve asetil aseton kullanılmıştır. Hazırlanan cam numuneler özel aparat yardımı ile çözelti içerisine daldırıldıktan sonra 500 °C sıcaklıktaki dikey tüp fırın içerisine alınıp kurutulmuş ve bu işlemde sonra aynı sıcaklıkta de kristalizasyon tavlamasına tabi tutulmuştur. Cam üzerine kaplanan ince filmler X-Işını kırınımı (XRD), X-Işını fotoelektron Spektrometresi (XPS), Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA), Elipsometer, Spektrometer ve Anti-bakteriyel test analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizi sonucunda cam üzerinde TiO₂ piki alınmadığı için XPS analizinde TiO₂ piki alınmıştır. TG-DTA analizinden alınan sonuçlar ile kristalizasyon tavlaması sıcaklığı 400-500 °C arasında yapılacağı belirlenmiştir. Elipsometer analizi ile kaplama kalınlıkları ölçüldü ve cam numunelerin çözeltilere daldırma sayısına göre kalınlıkların 42-250 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Spektrofotometer analizi ile cam üzerine kaplanan ince filmlerin optik geçirgenliğinde daldırma sayısının artmasıyla azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Son olarak Anti-bakteriyel test sonrası elde edilen veriler ile bakteri sayılarının da görünür bir şekilde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 710.3.022
Anahtar Kelimeler : Anti-bakteriyel, sol-gel yöntemi, cam üzerine kaplama
Sayfa Adedi : 53
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Hasan OKUYUCU

**COATING OF GLASS SURFACE WITH ANTI-BACTERIAL FILMS BY
MEANS OF SOL-GEL METHOD**

(M.Sc. Thesis)

Yasin ARSLAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2011

ABSTRACT

In this study, glass surface is coated with thin films of Titanium dioxide by using sol-gel route. Titanium dioxide based chemicals were used as precursors at the solutions prepared for film coating, and also methanol and acetyl acetone were used as solvent and chelating agent respectively. After the glass samples were dipped in prepared solutions by means of a special apparatus, they were taken into the preheated (500 °C) vertical furnace to dry, and then they were annealed at the same temperature. The thin films formed on the glass surface were characterized through the instrument of X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), Ellipsometer, Spectrometer and anti-bacterial test devices. TiO₂ peak was observed at XPS analysis though it was not seen in the result of XRD output. From the TG-DTA characterization, annealed glass temperature was determined within the interval between 400-500 °C. By means of ellipsometer analysis thickness of layers was measured and it was observed that the thickness of glass samples altered between 42 to 250 nm in accordance with the number of dipping into the solution. Spectrometer analysis indicated that the optical transparency of thin films decreased as the number of dipping increased. In conclusion, the data acquired from the measurements of anti-

bacterial tests demonstrated that an observable reduction occurred at the number of bacteria on the surface layer.

Science Code : 710.3.022

Key Words : Anti-bacterial, sol-gel method, glass surface coating

Page Number : 53

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Hasan OKUYUCU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım da benden hiçbir yardımını esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Hasan OKUYUCU 'ya teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuar çalışmalarım da bana yardımcı olan Öğr. Gör. Hanifi ÇİNİCİ 'ye teşekkür ederim. TG-DTA analizlerinde bize yardımcı olan Gazi Üniversitesi F.E.F. Fizik Bölümünde Yrd. Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR 'a teşekkür ederim. Anti-bakteriyel testte Gazi Üniversitesi Tıp Fakültesinde bize yardımlarını esirgemeyen Dr. Birgül KAÇMAZ hanıma minnettarlığımı sunarım. Daha önce çalışmış olduğum Extrametal Tic. Ltd. Şti. 'deki çalışma arkadaşlarıma ve kuruma bana vermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Bana çalışmalarım da yardımcı olan çok değerli arkadaşlarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bu günlere gelmemde en büyük emeği, desteği olan anneme, babama ve son olarak kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. ANTI-BAKTERİYEL ÖZELLİK	5
2.1. Çalışmalarda Kullanılan Anti-bakteriyel Malzemeler	5
2.2. Anti-bakteriyel Filmlerin Kullanım Alanları	6
3. TİTANYUM DİOKSİT 'İN (TiO ₂) FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ VE KRİSTAL YAPISI	10
3.1. TiO ₂ Fotokatalitik Aktivitesi	10
3.2. TiO ₂ Kristal Yapıları	12
4. KAPLAMA YÖNTEMLERİ	14
4.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi	14
4.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi	14
4.3. Doğrudan Buhar Biriktirme (DVD) Yöntemi	14
4.4. Sol-gel Kaplama Yöntemleri	15
4.4.1. Alkoksit Hidroliz	15
4.5. Sol-gel Kaplama Teknikleri	16

	Sayfa
4.5.1. Döndürerek Kaplama.....	16
4.5.2. Sıvı Püskürtme Yöntemi.....	17
4.5.3. Daldırma Yöntemi.....	17
5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE MALZEME.....	18
5.1. Malzeme.....	18
5.2. Çözelti hazırlama	24
5.3. Kristalizasyon Tavlama.....	26
6. DENEYSEL YÖNTEMLER VE SONUÇLARI	28
6.1 Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TG-DTA).....	28
6.2. X-Işını taraması (XRD) analizleri.....	28
6.3. X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS)	28
6.4. Ellipsometer	29
6.5. Spektrofotometer.....	29
6.6. Anti-bakteriyel Test.....	29
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
7.1. TG-DTA Analizi.....	30
7.2. XRD Taraması	31
7.3. XPS Taraması	35
7.4. Ellipsometer	37
7.5. Spektrofotometer.....	39
7.6. Anti-bakteriyel Test	44
8. SONUÇLAR.....	47
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan Titanyum esaslı kimyasallar ..	19
Çizelge 5.2. Kilasyon ve çözücü kimyasal malzemelerin markası	20

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Bir yarı iletken bant üzerinde meydana gelen; foton enerjisinin absorpsiyonu, elektron-boşluk çiftlerini oluşumu ve bunların hareketleri	11
Şekil 3.2. Titanyum dioksitin kristal yapıları a) rutil b) anataz c) brokit.....	12
Şekil 4.1. Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi	17
Şekil 5.1. Titanyum dioksit ince film hazırlanma akış şeması.....	20
Şekil 5.2. Titanyum dioksit ince film kaplama ve karakterizasyon akış şeması.....	21
Şekil 5.3. Titanyum dioksit ince film kaplama ve karakterizasyon akış şeması.....	22
Şekil 5.4. Titanyum dioksit ince film kaplama ve karakterizasyon akış şeması.....	23
Şekil 7.1. TiO ₂ kaplanmak üzere hazırlanan çözeltinin kurutulduktan sonra TG/DTA elde edilen sonuçları	30
Şekil 7.2. Sol- gel daldırma metodu ile 2 daldırma yapılarak yüzeyi TiO ₂ ince filmleriyle kaplanan cam numunenin 400 °C de 5 saat tavlansının ardından alınan X-ışını kırınımı sonucu.....	32
Şekil 7.3. Sol-gel daldırma metodu ile dört daldırma yapılarak TiO ₂ ince filmleriyle kaplanan cam numunenin 600 °C de 2 saat tavlansının ardından alınan X-ışını kırınımı sonucu.....	33
Şekil 7.4. Sol- gel daldırma metodu ile üç daldırma yapılarak yüzeyi TiO ₂ ince filmleriyle kaplanan alüminyum numunenin 400 °C de 3 saat tavlansının ardından alınan X-ışını kırınımı sonucu	34
Şekil 7.5. XPS spektrometresi taraması sonucu, a) sol-gel daldırma metodu ile üç daldırma yapılarak yüzeyi TiO ₂ ince filmleriyle kaplanan cam numunenin 400 °C de tavlansını b) sol-gel daldırma metodu ile üç daldırma yapılarak yüzeyi TiO ₂ ince filmleriyle kaplanan cam numunenin 500 °C de tavlansını sonucu elde edilmiştir	36
Şekil 7.6. XPS spektrometresi , a) Ti2p ve b) O1s için tarama sonuçları.....	36
Şekil 7.7. Sol-gel yöntemiyle cam yüzeyine tek daldırma TiO ₂ ince film kaplanmış numunenin kaplama kalınlığı ölçüm sonucu	38

Şekil	Sayfa
Şekil 7.8. Sol-gel yöntemiyle cam yüzeyine kaplanan TiO ₂ ince film 1, 2, 3, 4, 5 daldırmadaki kalınlıkları	39
Şekil 7.9.a. Sol-gel daldırma metodu ile kaplanan cam numunelerin kurutma işleminden sonra kristalizasyon tavlamasına tabi tutulan numunelerin optik geçirgenlik test sonucu.....	41
Şekil 7.9.b Sol-gel daldırma metodu ile yapılan kaplamanın ardından kurutma işleminden sonra tavlama yapılmayan numunelerin optik geçirgenlik test sonucu.....	42
Şekil 7.10. Kristalizasyon tavlaması yapılmış numunelerin dalga boyuna göre optik geçirgenlik yüzdesi	43
Şekil 7.11 Kristalizasyon tavlamsı yapılmamış numunelerin dalga boyuna göre optik geçirgenlik yüzdesi	43
Şekil 7.12. Tavlama sonrası cam yüzeyi TiO ₂ ince filmler kaplamalar için civa ışık altında bakteri sayısı a) kaplanmamış cam b) 1 daldırma c) 4 daldırma...	45

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Titanyum dioksit çözeltilerin, a) konulduğu cam kap b) manyetik karıştırıcı	24
Resim 5.2. Titanyum dioksit çözeltilerin, a) Karıştırma kabında ve kaplama kabında TiO ₂ çözeltisi.) içeriklerinin tartıldığı elektronik tartı.....	25
Resim 5.3. Titanyum dioksit ince film kaplı cam numunelerin kurutma işleminin yapıldığı, a) Dikey tüp fırın b) daldırma yönteminin gösterimi.....	26
Resim 5.4. Cam yüzeyine kaplanmış Titanyum dioksit ince filmlerin kristalizasyon tavlamsının yapılmış olduğu fırın	27

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
d	Film kalınlığı
eV	Elektron Volt
mm	Milimetre
nm	Nanometre
UV	Ultraviyole ışık
λ	Lamda, ışın dalga boyu
2θ	X-ışını kırınım açısı
Kısaltmalar	Açıklama
Al	Alüminyum
DVD	Doğrudan Buhar Biriktirme
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
TG-DTA	Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz
TiN	Titanyum Nitrür
TiO₂	Titanyum dioksit
XRD	X-ışını kırınımı
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektrometresi

1. GİRİŞ

1985 yılında yapılan deneylerle TiO₂-Pt fotokatalizörleri UV ışınları etkisi ile katalitik aktivite kazandırılarak su içerisinde bulunan mikrobiyal hücrelerin 1-2 'lik saat sürede öldükleri yapılan deneylerle gözlemlenmiştir [1]. *E.coli* hücreleri öldüklerinde parçalara ayrıldıkları ve bu parçalanma ile insan sağlığını tehdit eden endotoksin salgılandığı bu endotoksinlerin TiO₂ katalizörleri ile parçalanabileceği belirtilmiştir [2]. TiO₂ yüzeyinde oluşan kimyasal reaksiyonlar, hücre zarının moleküler yapısını bozan lipid peroksidasyonu reaksiyonu gerçekleştirerek, *E.coli* hücrelerinin ölümüne neden olmuştur [3]. TiO₂ yüzeyinde meydana gelen fotokatalitik reaksiyonların, hücre zarının geçirgenliğini artırdığı ve bunun sonucunda, hücre ölümüne neden olan bileşenlerin, hücre içerisinden dışarı aktığı kaydedilmiştir [4].

TiO₂ ince filmlerin yüzeylerine yapay bir kaynaktan elde edilen UV ışınları gönderilmiş (1mW/cm²) ve *E.coli* hücrelerinin ölümlerinin iki basamakta gerçekleştiği öne sürülmüştür. Birinci basamakta, TiO₂ ince filmleri UV ışınlaması altında yüzeyinde oluşan reaktif oksijen türleri (\bullet OH, HO₂ \bullet , H₂O₂), *E.coli* hücrelerinin dış hücre zarını kısmen parçalar ve reaktif oksijen türleri iki hücre zarı arasında bulunan sitoplazmik hücre zarı boşluğuna nüfuz ederek ve hücrelerin ölmesine neden olurlar [5]. Manyetik alanda sıçratma (rf helikon magnetron sıçratma) yöntemi kullanılarak tek kristal ve polikristal anataz ve rutil TiO₂ ince filmler üretilmiştir ve filmlerin bakterileri öldürme aktiviteleri *E.coli* hücreleri kullanılarak test edilmiştir. Bu testler ile rutil ve anataz faz yapılarının aynı özellik göstermedikleri saptanmıştır. Kristal ve polikristal anataz TiO₂ ince film yapısının bakterileri öldürdüğü gözlenirken, rutil TiO₂ ince film yapısının bakteriyel aktivite göstermediği saptanmıştır. Bu iki yapı arasındaki bakteriyel etki farkı ise rutilin yasak bant aralığı değerinin, (O₂/O₂⁻) redüksiyonu için gerekli olan enerji potansiyelinden daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır [6]

Farklı geçiş metal iyonları, değişik miktarlarda TiO₂ kristal yapısına ilave edilmiş ve

anti-bakteriyel özellikleri incelenmiştir. Üretilen TiO_2 ve Au - TiO_2 , V - TiO_2 fotokatalitik nanopartüküllerin, *E.coli* ve *B. megaterium* bakteri hücreleri kullanılarak bu yapıların anti-bakteriyel özellikleri incelenmiştir. TiO_2 içeren yapı oda ışığı koşullarında gerçekleştirilen anti-bakteriyel deneylerde, *B. Megaterium* bakteri hücreleri kullanılmış ve bakteri hücrelerinin öldüğü gözlenmiştir. Bu yapılan deneylerde *E.coli* hücrelerinin öldürülmesi için daha kuvvetli TiO_2 konsantrasyonlarının gerekli olduğu belirtilmiştir. Bu iki bakteri hücrelerinde TiO_2 etkisinin yapmış olduğu etki farkını ise; *B. Megaterium* bakterilerinin tek bir hücre zarının olması, *E.coli* bakteri hücrelerinin daha kompleks hücre duvarına ve iki hücre zarına sahip olması ile ilişkili olduğu ileri sürülmüştür. Bununla beraber, Au - TiO_2 , V - TiO_2 kristal yapıların da düşük konsantrasyonlar da *E.coli* hücrelerinde etkili olduğu düşünülerek bu yapıların daha çok bakteriyel etki gösterdikleri ileri sürülmüştür [7].

Fe^{3+} - TiO_2 filmler cam altlıkları üzerine kaplanarak, *E.coli* hücrelerini öldürebilme kabiliyetleri incelenmiştir. Yapılan deneylerde, Fe^{3+} - TiO_2 ince filmlerin kaplama kalınlığı arttıkça anti-bakteriyel özelliğinin arttığı buna bağlı olarak uygulanan ısı işlem de süre ve sıcaklık arttıkça rutil fazın oluştuğu bu yapının anti-bakteriyel aktiviteyi azalttığı gözlemlenmiştir [8]. TiO_2 ince filmleri CuPcTs ya da CuPcCl₁₄₋₁₅ sensibilizatörü (sentizer) içeren çözeltilere daldırılarak, bu boyaların TiO_2 ince filmlerin yüzeyine absorplaması sağlanmıştır. Burada sensibilizatörler ışığın etkisine maruz kaldığında belli metal oksitleri varlığında (TiO_2) oldukça farklı davranmaktadır. TiO_2 gibi metal oksitleri, yakın UV veya görünür bölgedeki ışınları absorplayıp, materyalin parçalanması için başlangıç enerjisi olarak kullanılmaktadır. Boya ile hassaslaştırılmış TiO_2 ince filmlerin yüzeylerini görünür ışık ile ışıklandırdıkları zaman, *E.coli* hücrelerinin %25-70 'nin, 60dk sonra öldükleri gözlemlenmiştir. Bu deney anti-bakteriyel mekanizması şu şekilde açıklanmıştır; boya molekülü, görünür ışığı emdiği zaman daha yüksek enerji seviyesiyle uyanılır. Uyarılan boya, TiO_2 iletkenlik bandına bir elektron enjekte eder. Enjekte edilen elektronlar yüzeye absorbe olan O_2 tarafından alındığında süper oksit anyon radikali (O_2^-) oluşur. Süper oksit anyon radikali (O_2^-) sistemdeki, H ile reaksiyona girerek

hidroksil radikalleri ve hidroksit peroksitradikalleri oluşturur. Oksidatif türler, hücre zarlarına hücum ederler ve hücre zarına zarar vererek hücrelerin ölmesine neden olurlar [9].

Biyolojik moleküller oksit, sülfür, nitrat ve azot bileşenlerini içermektedir. Gümüş (Ag^+) ile çok kolay reaksiyona giren bu bileşenler sayesinde thiol gruplarının (-SH grubu içeren bileşikler) hücre zarına girmeleri engellenir ve bakterilerin ölümüne sebep olurlar [10]. Ag nanoparçacıklarının, bakterilere karşı olan aktivitelerini araştırırken, nanoparçacıkların hücre zarına tutunarak hücrelerin yaşamsal fonksiyonlarını yerine getiremedikleri gözlenmiştir. Ag nanoparçacıklarının, DNA gibi fosfor ve sülfür içeren bileşiklerle reaksiyona girerek bakterilerin daha fazla hasara uğrayabileceği açıklanmıştır [11].

TiO₂ ince filmleri biyo seramikler üzerine kaplanmıştır. Ag iyonları bu ince film üzerine photodeposition yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. TiO₂ ince filmlerinin anti-bakteriyel özellikleri incelenirken *E.coli* hücreleri ve beyaz florasan lamba (0.02 mW/cm²) kullanıldığı belirtilmiştir. Ag - TiO₂ ince filmlerinin anti-bakteriyel aktiviteleri, film kalınlığının ve ışık yardımı ile yüzeye biriktirilen Ag miktarının artması ile artmıştır. Üretilen Ag - TiO₂ ince filmlerin, anataz ve rütil fazları birlikte içerdikleri belirtilmiş olup, artan sinterleme sıcaklığı ile rütil miktarı artmıştır. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte azalan anataz miktarı anti-bakteriyel aktiviteyi azaltmıştır [12].

Bir başka çalışmada, Ag - AgBr - TiO₂ tozlarının anti-bakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Bu tozların anti-bakteriyel özellikleri incelenirken *E. coli* bakterileri kullanılmış ve deneyde ışık kaynağı olarak 350WXE ark lambası ($\lambda > 420nm$) kullanılmış ve deney gün ışığında yapılmıştır. Ag - AgBr - TiO₂ tozlarının ışık kaynağı ile 60dk süre de aydınlatıldığı da neredeyse *E.coli* hücrelerinin tamamı ölmüştür. Ag - AgBr - TiO₂ ve TiO₂ tozları karanlıkta *E.coli* bakterilerine karşı anti-bakteriyel aktivite göstermemişlerdir. *E.coli* hücrelerini farklı sürelerde ışık kaynağına bırakarak morfolojilerindeki değişim yapılan TEM çalışmaları ile incelenmiştir. *E.coli* hücreleri 30dk ışık kaynağına bırakıldığında TEM görüntülerine

bağlı kalınarak alınan sonuçlarda hücrelerin morfolojilerinde büyük değişmeler meydana geldiği ve bu değişmelerin hücrelerin farklı ışık kaynaklarında parçalanarak bölünmelerinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Bu deney esnasında hücre zarının parçalanarak hasar gördüğü içerdeki bileşenlerin dışarıya sızdığı belirtilmiştir. Işık aydınlatma süresinin artmasıyla nanoparçacıklar hücre zarına nüfuz ederek daha fazla hasar vermişlerdir. Sonuç olarak, Ag - AgBr - TiO₂ tozlarının gün ışığında gösterdiği anti-bakteriyel mekanizmanın TiO₂ fotokatalizinin UV ışığı altında gösterdiği anti-bakteriyel aktiviteye benzer olduğu saptanmıştır. Hücre duvarı ve hücre zarı, çeşitli reaktif türleri (OH, HO₂, H₂O₂ vb.) tarafından parçalanarak hücre ölümüne sebep olmuşlardır [13].

2. ANTİ-BAKTERİYEL ÖZELLİK

Mikroorganizma küçük organizma anlamında kullanılan bir terimdir. Çok küçük olmaları nedeniyle mikrop dünyasını oluşturan bu canlıların hemen hepsi ancak mikroskop altında incelenmesi mümkündür. Her mikroorganizma insanda hastalık oluşturmaz. Birçoğu doğada çeşitli ortamlarda (su, toprak, hava, bitki, vs) bulunurlar ve yaşamlarını sürdürürler. Hatta bazıları insan vücudunun çeşitli anatomik bölgelerinde bulunurlar. Bazı mikroorganizmalar çeşitli yollarla insan ve hayvanlar tarafından alındıklarında hastalık oluşturma yeteneğindedirler. Mikroorganizmalar tarafından oluşturulan hastalığa “enfeksiyon hastalığı” adı verilir [14].

Bakteriler tek hücreli organizmalardır. Genetik yapıyı oluşturan deoksiribonükleik asit (DNA) gerçek bir membran (hücre zarı) yapısı içinde korunur. Bakterilerde DNA sitoplazma içerisinde serbest bulunur. Bakteriler tarafından oluşturulan bir çok hastalık mevcuttur bunlar verem, tifo, kolera, şarbon, veba, küf ve mantar 'dır. Bu yüzden bakterileri yok edebilen ani-bakteriyel yarı iletken malzemeler üzerinde bir çok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar neticesinde bakterilerin yok olduğu gözlenmiştir [14].

2.1. Çalışmalarda Kullanılan Anti-bakteriyel Malzemeler

TiO₂ fotokatalizörün, UV ışık ile aktive edilmesi bu numunenin kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bundan dolayı pratik uygulamalar için, TiO₂ fotokatalizin, fotokatalitik aktivitesini artırmak gerekmektedir. TiO₂ 'in fotokatalitik aktivitesini artırmanın bir yolu da, TiO₂ 'in geçiş metalleri ile ve soy metallerle katkılandırma işlemi yaparak soğurma bandının, UV bölgesinden, görünür bölgeye kaydırılmasıdır. TiO₂ filmlere gümüş, tungsten, molibden, demir, bakır, çinko gibi malzemeler ilave edilerek çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda kullanılan bu malzemelerle TiO₂ anti-bakteriyel özelliğinin ciddi oranda arttığı belirtilmiştir [15].

Tekstil ürünlerinin üretiminde, farklı malzemeler kullanarak fonksiyonel ürünler geliştirmeyi amaçlayan firmalar Çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri, kaplamalar ve

boyama işlemlerinde güçlü anti-bakteriyel etkilerinden ve UV ışını ile aktivitesi artan bir malzeme olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [16]. ZnO çok tabakalı kaplama yöntemi ile yapılan bir çalışmada pamuklu kumaşların anti-bakteriyel aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir [17].

Başka bir çalışmada, TiO₂ ince film içine Fe³⁺ nanopartikülleri, sol-gel yöntemi ile cam yüzeyine kaplanmıştır. Fe³⁺ nanopartikülleri *E.coli* hücrelerine karşı anti-bakteriyel aktivite yapmaları test edilmiştir [18].

WO₃ - TiO₂ fotokatalistleri kullanılarak, karanlıkta enerji stoklayan anti-bakteriyel uygulamalar geliştirilmiştir. UV ışın ile aktive edildiğinde, TiO₂ ışığın etkisiyle elektron verebilir. WO₃ ise bu elektronları depolayarak karanlık da reaksiyona girerek anti-bakteriyel özellik gösterdiği kullanılan bu malzeme ile gözlemlenmiştir [19].

Bir başka çalışmada, MoO₃ - TiO₂ ince filmleri, ışık enerjisi ile şarj olabilmektedir. Islak ve nemli koşullarda anti-bakteriyel özellik gösterebileceği, kuru ortamlarda ise etkisinin düşebileceği belirtilmiştir. Havada kullanılmak istendiğinde, inorganik malzemeler ile birleştirilmesi halinde anti-bakteriyel özellik gösterebilir [20].

2.2. Anti-bakteriyel Filmlerin Kullanım Alanları

Son yıllarda, TiO₂ fotokatalizinin ışığa maruz bırakıldığında anti-bakteriyel özelliği ile organik molekülleri parçalaması ve kendi kendini temizleme özelliğinin olmasından dolayı bu alanda birçok bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sayesinde kullanım alanları da genişlemiştir. Önemli bir yarı iletken olan TiO₂; ekonomik oluşu, kolay elde edilmesi, yüksek kırılma indisi, geniş band aralığı gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan anti-bakteriyel yarı iletken malzeme olmuştur [21-23]

Yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot olarak, kemik implantlarında biosensör olarak kullanılmasının yanı sıra son zamanlarda TiO_2 fotokatalitik özelliği sebebi ile anti-bakteriyel olarak kullanılmaktadır [24, 25].

Anti bakteriyel özelliğin tekstil ürünlerin de kullanılması, ürünlere zarar veren bakterilerin yok edilmesine yönelik çalışmalardır. Çoraplarda ise ayak kokusunu ve ayaklarda oluşabilecek mantarların yok edilmesi önemlidir. Bunlar için de anti-bakteriyel çoraplar geliştirilmiştir. Pennsylvania'nın State College kentindeki NanoHorizons adlı nanoteknoloji şirketi, nanopartiküllerin tekstilde kullanılan polimer maddesiyle birlikte işlenebilmesine olanak veren bir yöntem geliştirdi. Bu yeni nanoteknoloji sayesinde altın, gümüş ve bunların yanı sıra bakır gibi koku yapıcı bakterilerin oluşumunu engelleyebilecek anti-bakteriyel metaller tekstil ürünlerinde kullanılabilir. Çoraba işlenen koku önleyici metallerin ayak yüzeyi ile teması maksimize eder. Böylece tekstil üreticileri anti-bakteriyel çorap ve ayakkabı üretebilmektedirler. Kimi tekstil firmaları bu yeni teknoloji ile nanopartikülleri pantolonlara katarak lekelerle karşı kendi kendini temizleyen yüzeyler elde edebileceklerdir [26].

Diş çürüğü oluşumunda en önemli faktör olan bakteri plağı, dişlerin tükürük akımı, dil, dudak yanak tarafından mekaniksel olarak temizlenemeyen yerlerine yerleşerek oluşurlar. Bugün ağız-diş sağlığı sorunlarına çözüm arayan gelişmiş ülkelerde ağız-diş sağlığında uygulanan farklı yöntemlerin yanında asit üretici mikroorganizmalara karşı, anti-bakteriyel diş macunları kullanılmaktadır [27].

Anti-bakteriyel boya, evlerde zemin üzerinde veya duvarlarda zaman içerisinde oluşabilecek bakteri, küf, mantar vb. mikroorganizmaların oluşumunu engellemektedir. Bu tip boyalar daha çok hastane, okul, ameliyathane, kreş ve mutfaklarda hijyenin önemli olduğu mekanlar da tercih edilmektedir [28].

Birçok hastalığın önlenmesi açısından, el yıkama alışkanlığı edinmeliyiz. Ellerimizi yıkamadığımızda bakterilerin ellerimizde çoğalma ihtimali artar. Bu bakteriler

sağlığımızı tehdit etmektedir. Bu yüzden bakterilere karşı sıvı sabun, krem ve kolonya üretiminde anti-bakteriyel yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır [29].

Türk hekimleri ve mühendisleri tarafından çalışmaları yürütülen, TÜBİTAK Teknoloji ve Yenilik Destek Programları Başkanlığı ve Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı tarafından desteklenen bir proje, ilaç ve protezin bir arada kullanılmasıyla ameliyat sonrasında enfeksiyon riskini azaltmayı amaçlamaktadır [30].

Kanser tedavisinde, suyun arıtılmasında ve havanın arındırılmasında Titanyum dioksit kullanılmaktadır. Uzun zamandır canlı hayatını olumsuz yönde etkileyen, yaşanan ortamlara endüstriyel kuruluşlar tarafından bırakılan zehirli organik bileşiklerin parçalanmasında, günümüzde tarımda daha fazla verim alınması insan ve hayvanlara zarar verebilecek pentisit adı verilen kimyasal moleküllerin parçalanmasında hastalıkların önlenmesinde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıklar, kanalizasyon suları ve atık sularının da yüzey sularına karışması pentisit derişimini artırmaktadır. UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin fotokatalitik bozunma ile son zamanlarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gidericilerde de kullanılabileceği görülmektedir. Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde fotokatalitik aktivitesi en uygun aktif yarı iletkenin TiO_2 olduğu belirlenmiştir [7, 16].

TiO_2 fotokatalitik aktivitesinin, dünya üzerinde büyük bir problem olan çevre kirliliğine karşı önemli çözümler sunabileceği düşünülerek bu konuda yoğun çalışmalar yapılmıştır [31]. TiO_2 fotokatalizör suyun arıtılması konulu ilk çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışma, suyu kirleten moleküllerin parçalanması ve suyun arıtılmasıyla ilgili diğer çalışmalara öncülük etmiştir [32].

TiO_2 'nin bir diğer özelliği de UV ışın etkisi ile yüzeyin süperhidrofilik özellik kazanmasıdır. Böylece kendi kendini temizleyen yüzeylerin elde edilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Kendi kendini temizleyen yüzeyler genelde optik lensle, pencere ve araba camları, mimari dekorasyon ürünleri, duş kabinleri, güneş panelleri, trafik lambaları, hastanelerde bulunan aynalar ve sera camları gibi optik geçirgen

yüzeyle, bazı tekstil ürünlerine hali hazırda kaplanmaktadır. TiO_2 'nin tıbbi ve çeşitli kimyasal alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir. İlaçlar kanserli yüzeyle enjekte edilip hastalıklı bölgeye istenilen miktarda verilebilir. TiO_2 fotokatalizörün kanser tedavilerinde de etkili olabileceği ve tümöre enjekte edilen TiO_2 partiküllerinin tümörün büyümesini engellediği kaydedilmiştir [33].

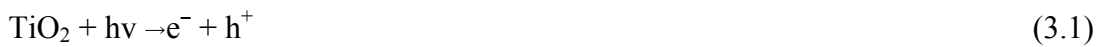
3. TİTANYUM DİOKSİT 'İN (TiO₂) FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ VE KRİSTAL YAPISI

3.1. TiO₂ Fotokatalitik Aktivitesi

Titanyum dioksit (TiO₂), UV ışınları etkisi ile fotokatalitik aktivite özelliği kazanabilen organik molekülleri parçalayabilen yarı iletken malzeme olduğu için yoğun olarak TiO₂ malzeme üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Diğer bazı yarı iletken malzemeler de (ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, ZnS, CdS vb.) fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu yarı iletken malzemeler arasında fotokatalitik aktivitesi en yüksek olanın TiO₂ olduğu yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır [34].

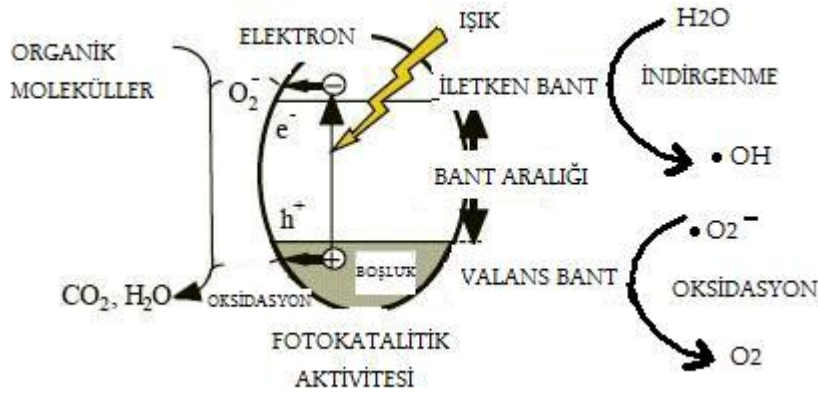
TiO₂ mükemmel optik geçirgenlik, yüksek kırınım indisi gibi pek çok teknolojik önem arz eden özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen anti-bakteriyel yarı iletken malzemedir. TiO₂ katalizinin bu özelliğinin yanı sıra diğer bir özelliği de anti-bakteriyel özelliğidir. TiO₂ ile birlikte geçiş metal iyonları kullanıldığında hem fotokatalitik aktivitesi hem de anti-bakteriyel özelliğinin arttığı yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. TiO₂ 'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak için Au (altın), Pt (platinyum), Ag (gümüş), Fe (demir), Zn (çinko) gibi metaller katkı maddesi olarak ilave edilir. Bu malzemeler UV ışığına maruz kaldıklarında TiO₂ bant aralığını değiştirmesi ile anti-bakteriyel aktiviteyi artırmaktadırlar. Bunlar arasında fotokatalitik aktiviteyi en çok etkileyen Ag 'dir [35-38].

TiO₂ ince filmleri UV ışına maruz bırakıldıkların da yüzeylerinde fotokatalitik reaksiyon meydana gelir. Yarı iletken malzemenin Valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçerek malzeme yüzeyinde elektron (e⁻) ve boşluk (h⁺) çiftleri meydana getirir "Eş. 3.1";

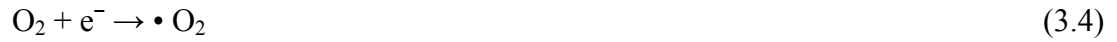


Yarı iletken metal yüzeyine nüfuz olan elektronlar ve boşluklar, ışığın yüzeyde emilmesi ile tutunan su (H₂O) ve oksijen (O₂) gibi moleküllerle etkileşime girerler.

Bu etkileşim de elektronlar (e^-) alıcı ve boşluklar verici olarak sahip oldukları yüklerle reaksiyona girerler. Boşluklar, H_2O ile girdikleri etkileşimde hidroksil (OH) radikallerinin açığa çıkmasını sağlar “Eş. 3.2-3.3”. Elektronlar (O_2) ile reaksiyonları sonucunda süperoksit ($O_2^- \cdot$) radikalini oluşturur “Eş. 3.4”. Boşlukların, (H_2O) ile reaksiyonları ile açığa çıkan (H^+) iyonu ile elektronlar reaksiyona girerek hidrojen peroksit oluşmasına neden olurlar “Eş. 3.5-3.6”. Şekil 3.1. ‘de fotokatalitik aktivite görünmektedir [39-41].



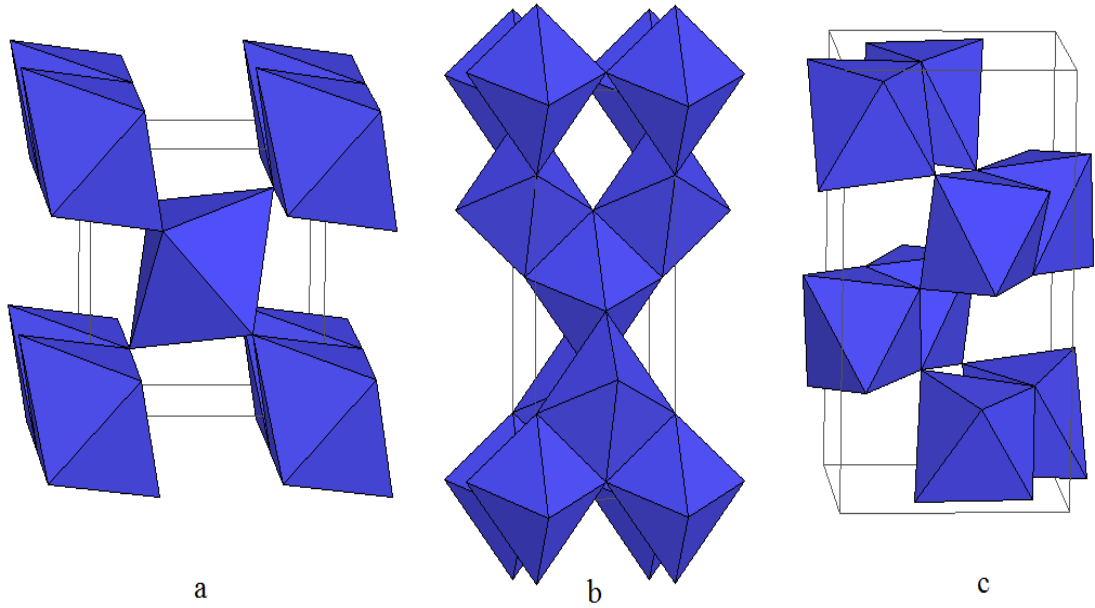
Şekil 3.1. Bir yarı iletken bant üzerinde meydana gelen; foton enerjisinin absorpsiyonu, elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu ve bunların hareketleri



TiO₂ 'in fotokatalitik prosesi, hidroksil radikali hidrojen peroksit ve süperoksit, gibi reaktif oksijen türlerini üreten kimyasal basamakları içermektedir (Şekil 3.1). Bu reaktif oksijen türleri organik moleküllerin ve mikroorganizmaların hasarına sebep olmaktadır

3.2. TiO₂ Kristal Yapıları

TiO₂ anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal kafes yapısına sahiptir. TiO₂'in anataz ve rutil fazları Şekil. 3.2 'de görüldüğü gibidir. Anataz ve rutil TiO₂ kristalleri tetragonaldir. Anataz daha düşük sıcaklıklar da meydana gelmekte, yüksek sıcaklıklarda rutil kristal yapıya dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı bir faz ve ergime sıcaklığı yüksek ± 1858 °C 'den yüksektir. Brokit ise sadece minerallerde bulunan ortorombik faz yapısına sahiptir [42]. Anataz fazı 550-600 °C' den sonra rutil fazına dönüşmeye başlar. Anatazın fotokatalitik aktivitesi rutil fazından daha yüksektir. Bunun yanın da brokit fazı fotokatalitik etkiye sahip değildir [43].



Şekil 3.2. Titanyum dioksitin kristal yapıları a) rutil b) anataz c) brokit

Anataz ve rutil fazları TiO₆ oktahedral temel yapılarında oluşan ve ikisi de tetragonal kristal yapılara sahiptir. Anataz ve rutil fazlarını birbirinden ayıran temel özellik oktahedronların dizilimlerini etkileyen oktohedron yapılarındaki kristal faz dizilimi farklılığıdır. Anataz ve rutil yapıları her biri Ti⁴⁺ iyonu oktahedronda bulunan 6 O²⁻ iyonu ile çevrilidir. Rutil fazı anataza göre daha simetrik bir yapı göstermektedir. Bu simetri farkı bant aralığını etkilemektedir. Anatazın yasak bant aralığı 3,2 eV, rutilin

yasak bant aralığı 3,0 eV 'dır olamamaktadır. Bu yasak bant aralığı farkı, fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir. Anataz faz yapısı 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları, rutil 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorbe etmektedir. Yasak bant aralığı enerjisi TiO_2 'in yasak bant enerjisine eşit veya büyük bir enerji ile uyarıldığında valans bandından kopan elektron iletken banda geçer, valans band ta oluşan pozitif elektron boşluğu, yüzeydeki su ile reaksiyona girmesine neden olur bu da oksitlenmeyi sağlar. Buradan anlaşıldığı gibi anatazın iletken bant enerjisi rutile göre daha fazladır. Anataz ve rutil arasındaki kristal yapılarındaki ve yasak bant aralığı enerjileri arasındaki farklılık fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir [43].

4. KAPLAMA YÖNTEMLERİ

4.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi

CVD yönteminde birçok kimyasal işlemlerden geçirilen buhar fazındaki kaplama malzemesinin ön ısıtılmış levha üzerine biriktirilerek kaplama işleminin yapılmasıdır. Bu yöntemde gaz fazındaki kimyasal ürünlerin katı halde ana malzeme üzerine biriktirilmesiyle oluştuğundan malzeme yüzeyinde çok sert bir yapı da tabaka oluşmaktadır. CVD yöntemin de katı fazın yanın da sıvı faz kaplama da yapılmaktadır. Sıvı faz da yapılan kaplamanın sıcaklığı yüksek olmaktadır [44].

4.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi

PVD yöntemin diğer kaplama yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi ve kaplama kalınlığının yüksek olması nedeniyle çok yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemde kaplama malzemesi temizlenerek vakum odasına yerleştirilir. Daha sonra yüksek vakum değerlerine ulaşana kadar oda içerisindeki hava çekilir. Yüksek saflıktaki kaplama malzemesi (TiO_2) üzerine bir DC güç kaynağı ile ark oluşturulur. Ark ile oluşan noktasal yüksek sıcaklık ile metal buharlaşır. Metal iyonları ortama verilen reaktif gazlarla birlikte plazma halinde ve bir altlık üzerinde kaplanır [44].

4.3. Doğrudan Buhar Biriktirme (DVD) Yöntemi

DVD yöntemi hızlı, temiz ve kırılğan elementler ve alaşımlar ile zengin malzeme çeşidi ile kaplama yapılabilen bir yöntemdir. Küçük alana sahip yüzeylerde bile yüksek etkili olabilen kalın ve ince film katmanları oluşturulabilen bir yöntemdir. Elektron-Işın teknolojisi kullanılarak kaplama yapılmaktadır. Buharlaştırma elemanı olarak elektron-Işını kullanılmaktadır. Silindir şeklindeki bir ağızlığın ortasına yerleştirilen çubuk metallerin elektron-ışın ile yüksek oranda buharlaşmasıyla bu parçacıkların kuvvetli püskürme ile malzeme yüzeyinde kaplama oluşturur [44]

4.4. Sol-gel Kaplama Yöntemleri

Son yıllarda teknolojinin gelişmesi ve insan ihtiyacının artmasıyla klasik üretim tekniklerinin bu ihtiyacı karşılayamaması yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesine sebep olmuştur. Sol-gel seramik, kaplama, fiber üretiminde kullanılan, geliştirilen önemli bir üretim tekniklerinden birisidir. Sol-gel anlamı olarak solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılmışıdır [45].

Sol-gel metodunda genellikle metal oksit ve alkol içeren çözeltiler kullanılmaktadır. Çözeltinin jelleşmesini ayarlamak için az miktarda asit katalizörü kullanılır. Sol, sıvı içerisindeki kolloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Kolloid, gözle görülmeyen 500 nm 'den daha küçük taneciklere denilmektedir. Jel, kolloid parçacıklarının çöktürülmesiyle oluşan katı ile sıvı faz arasındaki çözeltiliye denir [45].

Başlangıç maddeleri olarak adlandırılan inorganik sol ve jeller sıvı da çözünebilen kimyasal başlangıç maddesi olarak ifade edilir. Başlangıç maddeleri çözeltiler de çok önemlidir ve çözünün seçilmesinde önemli bir etken oluşturmaktadır. Başlangıç maddeleri iki ana gurubu ayrılır. Bunlar,

- Metal tuzlar, (M_mX_n)

M: Metal

X: İyonik grubu, m ve n: katsayıları ifade eder.

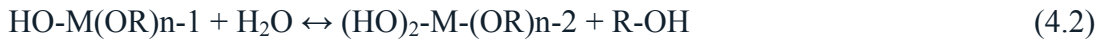
- Alkositler, ($M(OR)_n$), n alkol grubunun M katyonuyla olan reaksiyonun ile olan karışımı ifade eder [46, 47].

4.4.1. Alkosit Hidroliz

Alkosit hızını su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklık etkilemektedir. Su/ alkosit oranı 1 olduğu için alkosit tanecikleri suyun miktarının fazla olmasından faydalanarak aradaki mesafelerin uzun olmasına neden olur. Katalizörlerin farklı

olması reaksiyon sonucunda oluşan bağ yapılarının da farklı olmasına neden olmaktadır. Asit katalizörleri, hafif bağ oluşmasına karşın, bazı katalizörleri de kuvvetli bağlarla bağlanır [46, 47].

Hidroliz reaksiyonu,

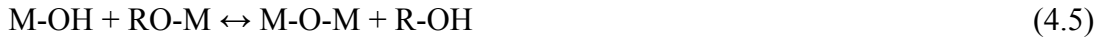


Kondenzasyon reaksiyonları,

Alkol veren tepkime (alkoliz)



Su veren tepkime (hidroliz)



4.5. Sol-Gel Kaplama Teknikleri

Sol-gel yöntemi ile cam, seramik, metal ve polimer malzemeler üzerine TiO₂ ve başka seramik filmler kaplanabilmektedir. Bu kaplamalar malzeme yüzeyine daldırma, döndürme ve püskürtme teknikleriyle yapılabilmektedir.

4.5.1. Döndürerek Kaplama

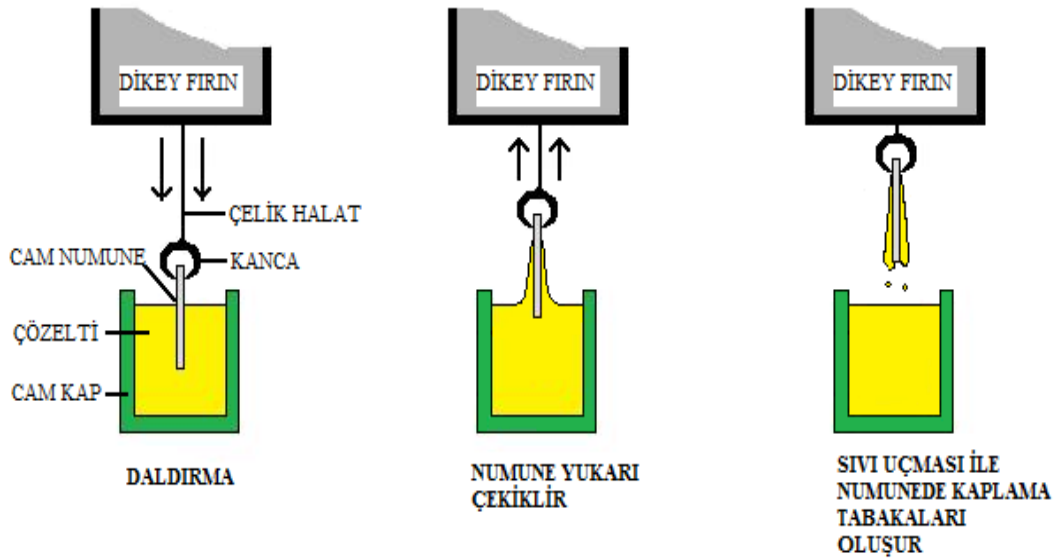
Bu yöntemde bir döner disk ortasına da duran kaplanılacak malzemenin yüzeyine çözeltinin damlatılması ile yapılmaktadır. Diskin dönmesinden dolayı çözelti kaplanılacak malzemeye homojen olarak dağılır. Kaplama işlemi bittikten sonra malzeme kurutulur ve daha sonra sinterleme işlemine tabi tutulur [48].

4.5.2. Sıvı Püskürtme Yöntemi

Önceden hazırlanmış ince çözelti halindeki bir sprey tabancası yardımıyla önceden ısıtılmış cam yüzeyine püskürtme yapılarak kaplama yapılmaktadır. Çözelti olarak organik çözücüler ve alkol kullanılmaktadır. Bu yöntemde homojen bir kaplama kalınlığına ulaşmak çok zordur [48].

4.5.3. Daldırma Yöntemi

Bu yöntem ile kaplanılacak malzeme önce hazırlanan çözeltiye daldırılır ve kontrollü bir şekilde fırın içerisine çekilerek kurutulur. Kaplamanın kalınlığını daldırmadan sonra çekme esnasındaki açı ve hız belirlemektedir. Tabi ki bunun yanında çözeltinin derişimi de önemlidir. Kaplama yapmadan önce kaplanılacak malzeme temizlenir. Çözeltinin atmosfer de alkolün buharlaşmasıyla derişimi değişmektedir. Çözeltinin muhafaza edilirken buharlaşıp derişiminin değişmemesi için ağzı kapalı tutulmalıdır [48, 49]. Daldırma yönteminin yapılışı Şekil 4.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi

5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE MALZEME

Bu çalışmada, silika cam (18mm×18mm×0,5mm) yüzeyine saf TiO₂ ince filmler sol-gel daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Daldırma yöntemi ekonomik olması, kaplama işleminin kolay olması ve homojen kaplama elde edilmesi nedeniyle seçilmiştir. Bu çalışma ile silika cam yüzeyi üzerine TiO₂ ince filmlerinin farklı kalınlıklarda kaplanması hedeflenmiştir. Farklı kimyasallar kullanmak sureti ile en optimum kaplama sağlanmıştır. Ayrıca, TiO₂ ince filmlerin alüminyum levha üzerine kaplayarak yüzeyde TiO₂ ince filmlerinin olduğu XRD analiziyle test edilmiştir. TG-DTA analizinden alınan sonuçlar ile kristalizasyon tavlama sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Ellipsometer analizi ile kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Spektrofotometer ile cam üzerine kaplanan TiO₂ ince filmlerin optik geçirgenlik analizleri yapılmıştır. TiO₂ ince filmleri 500 °C 'de kristalizasyon tavlamasına tabi tutuldu. Farklı kalınlıklarda kaplanan cam numunelerin optik geçirgenliği ve anti-bakteriyel etkisi incelenmiştir. Kaplama kalınlığını kademeli olarak artırılıp cam numunelerin şeffaflığını nasıl etkilediğini ve farklı kalınlıklardaki anti-bakteriyel özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Hazırlanan cam numunelerin Ag - TiO₂ ince filmlerin yüzey karakterizasyonu X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltide meydana gelen reaksiyonların ve dönüşüm sıcaklıkları Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemiyle tespit edilmiştir. Ag - TiO₂ ince filmleri yüzeyi civa lambası ile aktive edilerek anti-bakteriyel özellikleri araştırılmıştır.

5.1. Malzeme

Bu deneyde TiO₂ çözeltisi hazırlamak için dört farklı Titanyum esaslı kimyasal kullanılmıştır (Çizelge 5.1). Önce Titanyum Nitrür (TiN) kimyasalı kullanılarak çözelti hazırlanmıştır (Şekil 5.1). İkinci olarak, Titanyum Metoksit (Ti(OCH₃)₄) kimyasalı denenmiştir (Şekil 5.2). Başlangıç kimyasalı çözünmüş ve şeffaf bir çözelti elde edilmiştir.

Çizelge 5.1. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan Titanyum esaslı kimyasallar

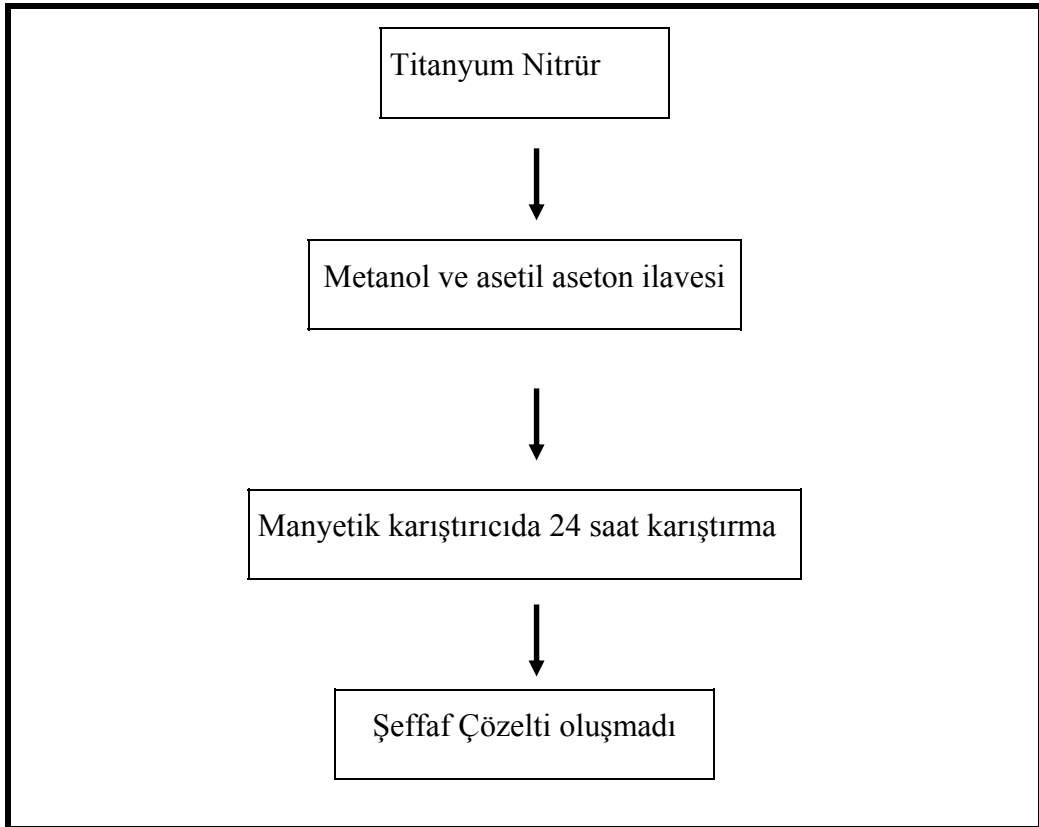
Kullanılan Kimyasallar	Markası
Titanyum Nitrür [TiN]	Alfa Aesar
Titanyum Metoksit [(Ti(OCH ₃) ₄)]	Alfa Aesar
Titanyum diisopropoxide [((CH ₃) ₂ CHO) ₂ Ti(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	Alfa Aesar
Titanyum Butoksit [C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti]	Alfa Aesar

Bu deneyde TiO₂ çözeltisi hazırlamak için dört farklı Titanyum esaslı kimyasal kullanılmıştır. Önce Titanyum Nitrür (TiN) kimyasalı kullanılarak çözelti hazırlanmıştır (Şekil 5.1). İkinci olarak, Titanyum Metoksit (Ti(OCH₃)₄) kimyasalı denenmiştir (Şekil 5.2). Başlangıç kimyasalı çözünmüş ve şeffaf bir çözelti elde edilmiştir. XRD, XPS ve TG / DTA analizleri için hazırlanan cam yüzeyine kaplanmış Titanyum Dioksit ince filmlerinde bu çözelti kullanılmıştır. Üçüncü kimyasal, Titanyum diisopropoksit ((CH₃)₂CHO)₂Ti(C₅H₇O₂)₂) kimyasalı ile çözelti hazırlanmıştır (Şekil 5.3). Hazırlanan çözeltilerde Titanyum çözünmüş ve şeffaf çözelti haline gelmiştir. Fakat cam yüzeyine kaplama gerçekleşmemiştir. Dördüncü bir malzeme, Titanyum Butoksit (C₁₆H₃₆O₄Ti) kimyasalı ile yeni bir çözelti hazırlanmış ve cam yüzeyine ince film kaplama yapılmıştır. Şekil 5.4 'te çözeltilerin hazırlanma aşamaları gösterilmiştir. Bu çözelti hazırlanan numuneler; Ellipsometer, spektrofotometer analizlerinde ve anti-bakteriyel testlerinde kullanılmıştır. Bu çözeltilerde kullanılan kimyasallar Çizelge 5.2 'de gösterilmiştir.

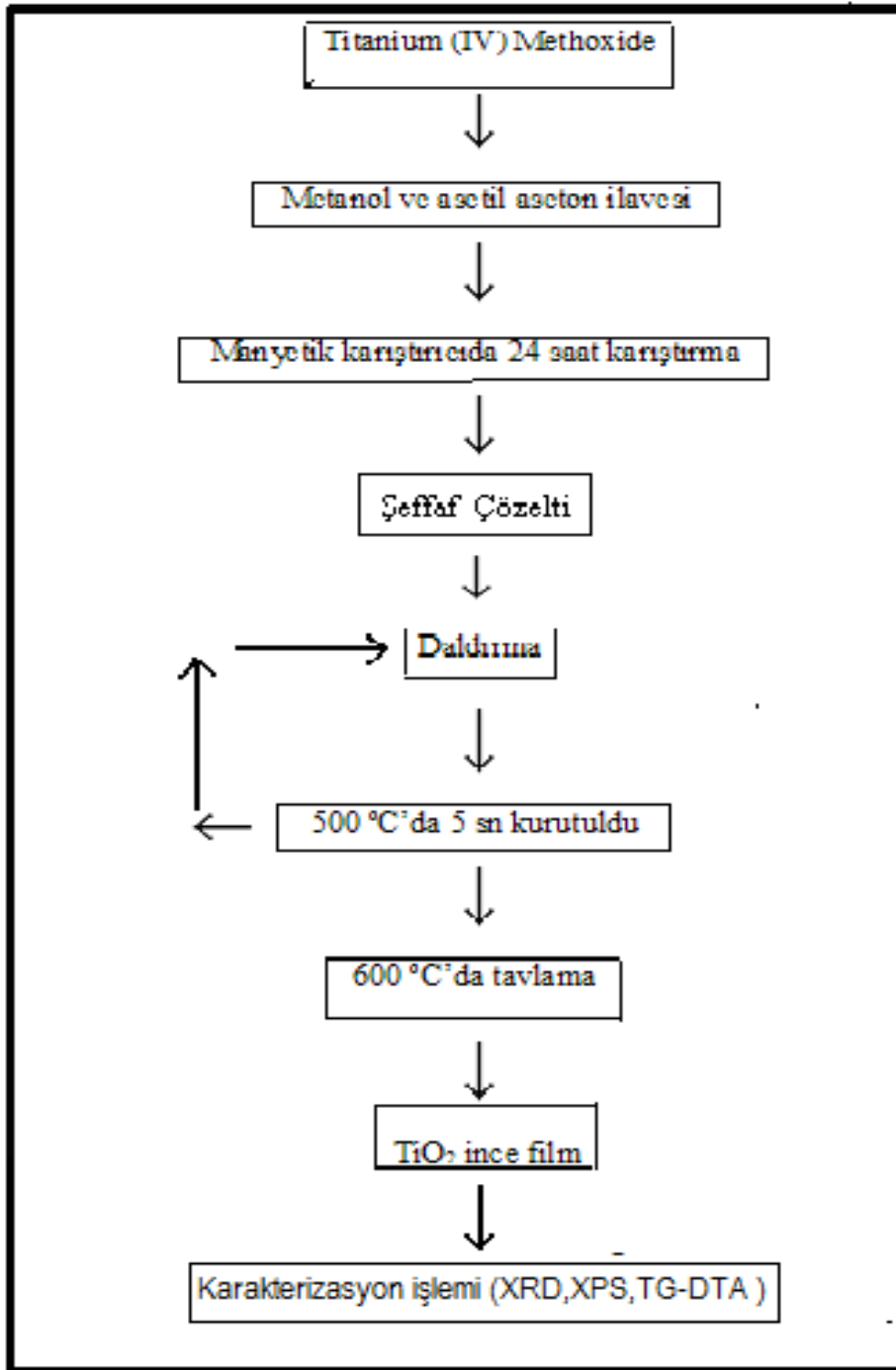
Analizde kullanılan karışımın çözelti haline getirilmesinde kullanılan kilasyon ve çözücü kimyasal malzemelerin markası Çizelge 5.2 'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kilasyon ve çözücü kimyasal malzemelerin markası

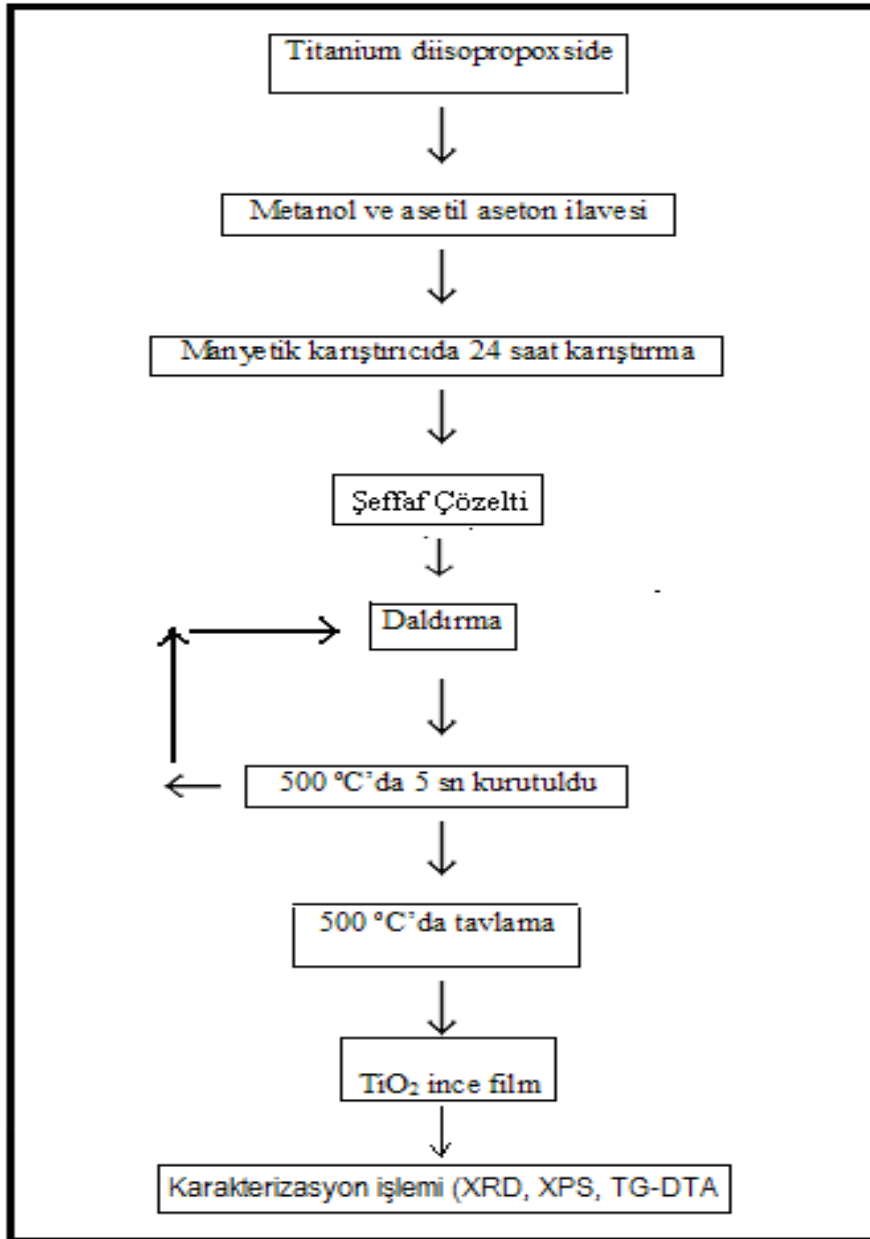
Kullanılan Kilasyon ve Çözücü	Markası
Metanol [Methanol CH ₃ OH(çözücü)]	Merck
Asetil aseton [Acetylacetone C ₅ H ₈ O ₂ (Kilasyon)]	Merck



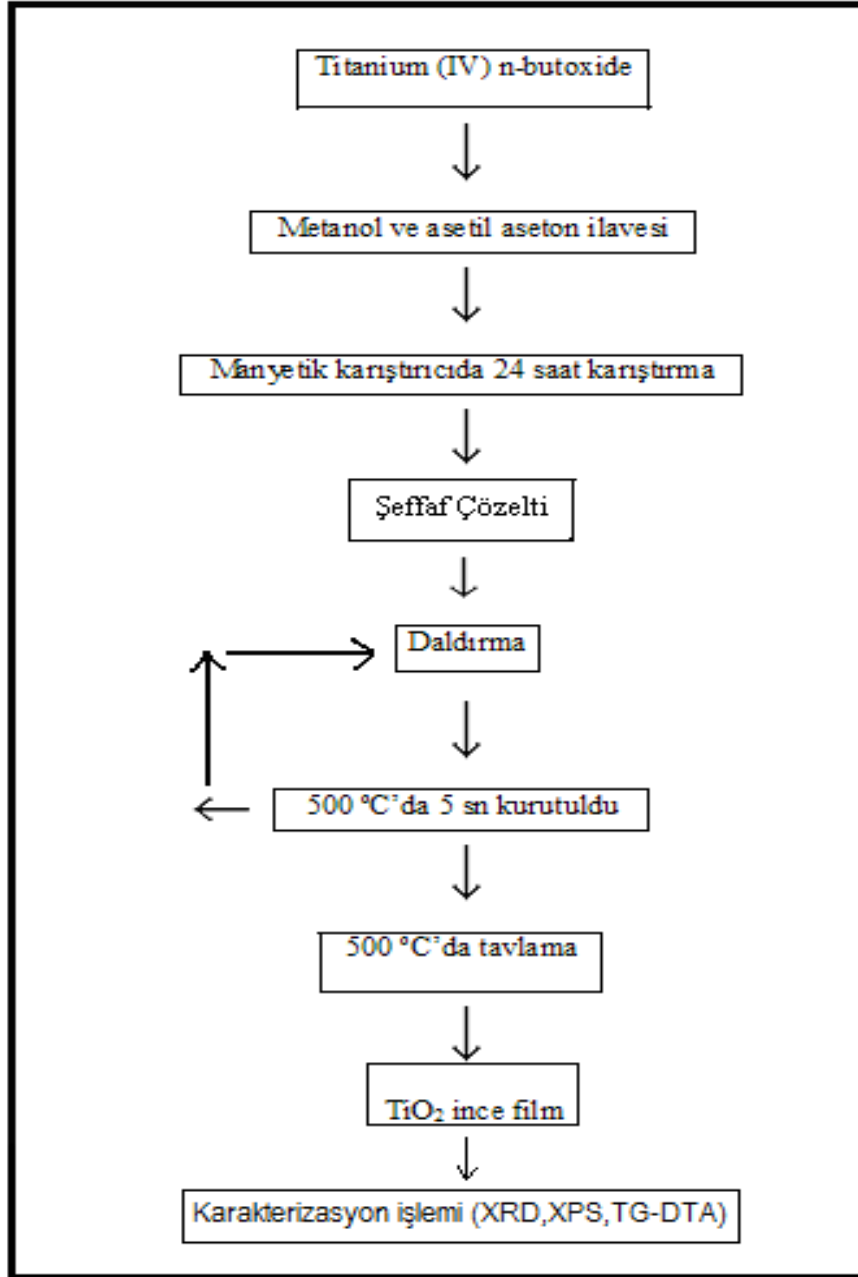
Şekil 5.1. Titanyum Nitrür kullanarak, TiO₂ ince film hazırlanma akış şeması



Şekil 5.2. Titanyum Methoxide kullanarak, Titanyum dioksit ince film kaplama ve karakterizasyon akış şeması



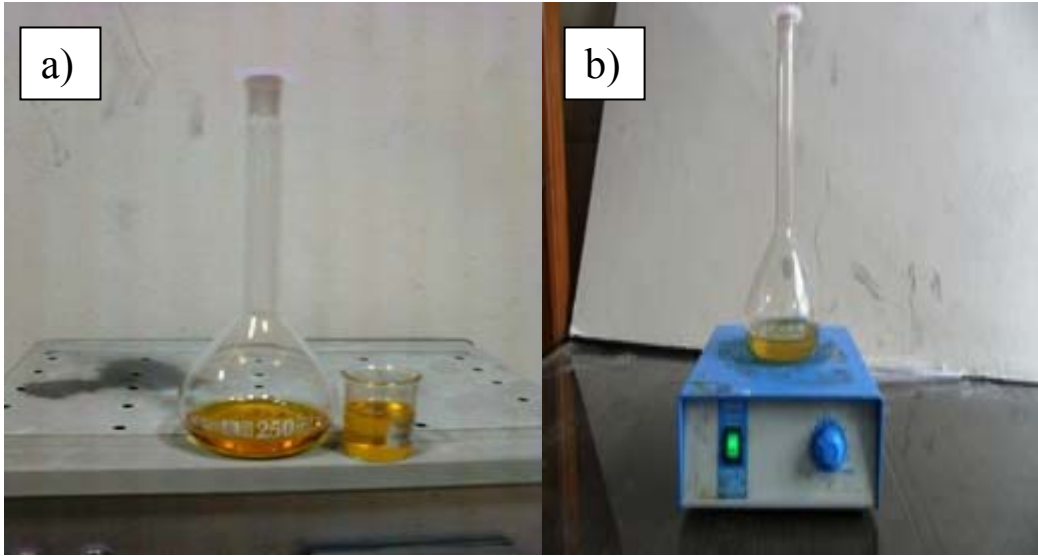
Şekil 5.3. Titanium diisopropoxide kullanarak, Titanyum dioksit ince film kaplama ve karakterizasyon akış şeması



Şekil 5.4. Titanyum (IV) n-butoxide kullanarak, Titanyum dioksit ince film kaplama ve karakterizasyon akış şeması

5.2. Çözelti hazırlama

Titanyum Butoksit ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) uygun oranlarda tartılarak cam kaplar içerisine boşaltılmıştır. Uygun miktarlarda Metanol (CH_3OH) ve Asetilaseton ($C_5H_8O_2$) ilave edilerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti, manyetik karıştırıcıda 3 saat Titanyum Butoksit çözünmesi için karıştırılmıştır. Resim 5.1 'de gösterilmiştir. Çözeltinin asitlik derecesi standart ph metre ile ölçülmüş ve 5 olarak tespit edilmiştir. Sol-gel kaplamada çözelti pH 4,5 ile 5,5 arasında olmalıdır. Çözelti, kaplama işleminin yapılabilmesi için 25 ml 'lik kaplara boşaltıldı (Resim 5.2).



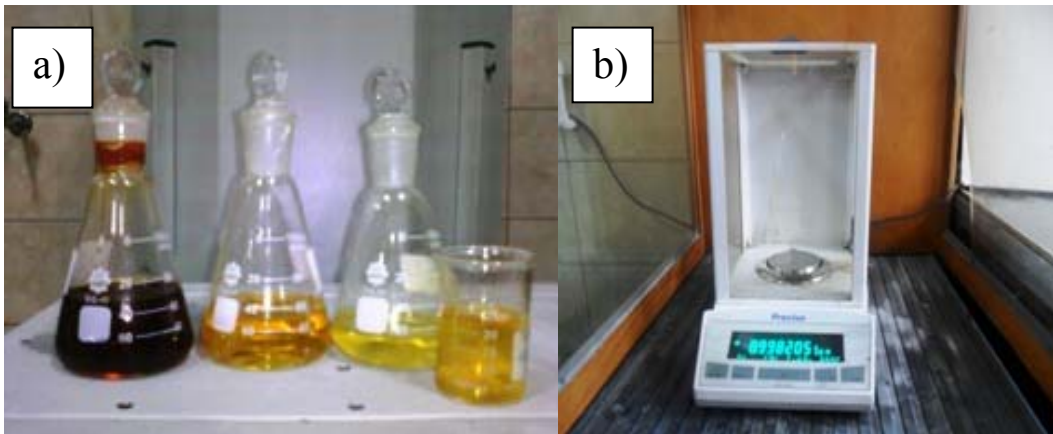
Resim 5.1. Titanyum dioksit çözeltilerin a) konulduğu cam kap, b) manyetik karıştırıcı

Daha sonra, cam numuneler kaplama için şu şekilde hazırlanmıştır,

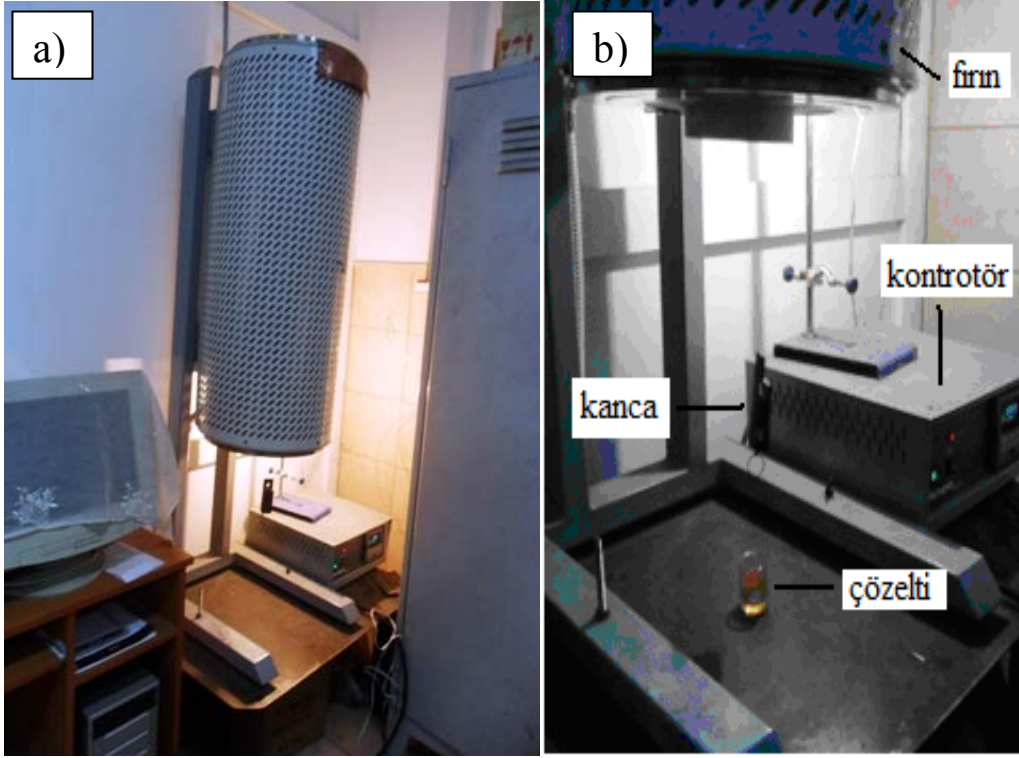
- Camlar önce deterjanlı suda yıkandı.
- Sonra saf su ile yıkandı.
- Üzerindeki yağ ve organik maddelerin giderilmesi için metanol ile yıkandı ve kurutulmaya bırakılmıştır.

Cam numuneler hazırladıktan sonra, dikey tüp fırın içerisinde cam numunelerini kurutabilmek için ve içeride belli bir süre numuneleri tutabileceğimiz bir düzenek hazırlandı. Bu düzenek sıcaklığa dayanabilen nikel-krom ince bir telin, ucuna çelik bir kanca kaynatılmıştır, ince tel fırın içerisinden geçirilip telin diğer ucu, fırın üst kısmındaki hareketli makaradan geçirilmesi ile basit bir makine oluşturulmuştur. Cam numune çözeltiye daldırıldıktan sonra hızla fırın içerisine çekildi. Dikey tüp fırında 500 °C 'de 10 sn süreyle kurutuldu..

Kaplama işlemi esnasında 500 °C 'de 10 sn süreyle dikey tüp fırında kurutulan cam numune fırının sıcaklığı değiştirildiğinde kurutma süresi de değiştiği gözlenmiştir. Fırın sıcaklığı yükseldiği zaman kurutma süresi düşmektedir. Cam numuneler için 450 °C 'nin altında fırın sıcaklığında yeterli kurutmanın olmadığı gözlenmiştir. Farklı kalınlıklarda cam numune, hazırlanırken her bir kaplama işleminde cam numuneyi çözeltiye daldırdık tan sonra ortalama 2-4 sn arasında fırın içerisine çekilmeden önce bekletilmelidir. Bu şekilde cam yüzeyinde homojen bir kaplamanın olduğu gözlenmiştir.



Resim 5.2. Titanyum dioksit çözeltilerin a) Karıştırma kabında ve kaplama kabında TiO_2 çözeltisi, b) içeriklerinin tartıldığı elektronik tartı



Resim 5.3. Titanyum dioksit ince film kaplı cam numunelerin kurutma işleminin yapıldığı, a) dikey tüp fırın, b) daldırma yönteminin gösterimi

5.3. Kristalizasyon Tavlaması

Dikey tüp fırında kurutulan cam numuneler tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Cam numuneler çok ince ve hassas olduklarından, numuneleri fırın içerisine yerleştirmek için seramik kaplar kullanılmıştır. Hazırlanan cam numuneler çözeltilere daldırıldıktan sonra $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{dk}$ hızla ısıtılarak 30 dk süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Tavlama havada yapılmıştır. Resim 5.4 'de kristalizasyon tavlamasının yapıldığı fırın gösterilmektedir.



Resim 5.4. Cam yüzeyine kaplanmış titanyum dioksit ince filmlerin kristalizasyon tavlamasının yapılmış olduğu fırın

6. DENEYSEL YÖNTEMLER VE SONUÇLARI

6.1 Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Kaplama çözeltilisinin termal davranışını incelemek için bir eş zamanlı termogravimetre ve diferansiyel termal analiz cihazı (TG - DTA) kullanılmıştır. Çalışma aralığı 50-900 °C arasında, ısıtma hızı 10 °C / dk, azot ve argon (akış hızı 130 ml / dk) ile vakumlu ortamda yapılmıştır. Kaplanan ince filmlerin hangi sıcaklık aralıklarında kütle kaybına uğradığı, faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi ve kristalizasyon işlemi için uygun sıcaklık aralıklarının belirlenmesinde TG-DTA analizi kullanılmıştır.

6.2. X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri

Cam üzerine kaplanan ince filmlerin analizlerini X-Işını kırınımı metodu ile karakterizasyonları Rigaku DMAX 2200 marka cihazı kullanılarak yapılmıştır. Taramada Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) yansıması kullanılmış 20° ve 70° aralıklarında 2 θ açılarında taraması yapılmıştır. Tarama adımı 0,02° ve tarama hızı da 0,5° dk⁻¹ olarak alınmıştır.

6.3. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

Kaplanan numunelerin yüzey analizinde Termo marka, Al K α X-Işını (7,6 Kw) monokromatik radyasyonlu (Foton enerjisi 1486,69 eV). X-Işını fotoelektron spektrometresi cihazı kullanılmıştır. XRD cihazı ile yapılan karakterizasyon piki alınmadığı için, TiO₂ fazının oluşup oluşmadığını anlamak için XPS analizi yapılmıştır. Bu test metodu kullanılarak kaplamanın maddenin difraksiyon düzleminin deseninin özdeşliğine bakılarak nitelik analizi yapılmıştır. Ayrıca bu test ile numunedeki fazların oranına bağlı olarak nicelik analizi de mümkündür. Burada numunenin kimyasal bileşimi ile birlikte numunenin esas bileşik yapısı da açıklana bilmektedir.

6.4. Ellipsometer

Titanyum dioksit ince filmlerin kaplama kalınlıklarının ölçümünde J.A.Woollam marka V - Vase model ellipsometer cihazı kullanılmıştır. Farklı kalınlıklarda kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları 300 - 1200 nm arası 65° 'de ölçüm yapılmıştır.

6.5. Spektrofotometer

TiO₂ ile cam üzerine kaplanan ince filmlerin farklı kalınlıklardaki optik özelliklerinin incelenmesinde UV - VIS - NIR spektrofotometer marka cihaz ile 200 – 800 dalga boyu arasındaki optik geçirgenlik - şeffaflık testi yapılmıştır.

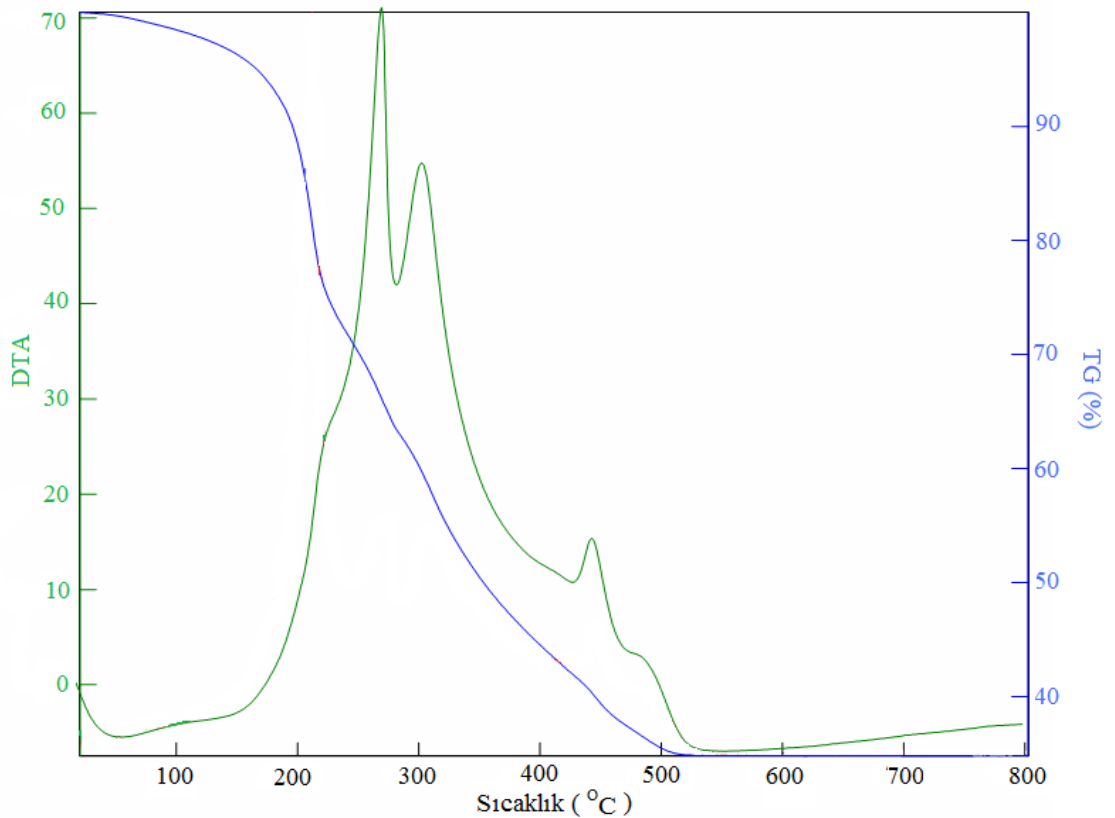
6.6. Anti-bakteriyel Test

Kaplanan yüzeylerin antibakteriyel etkinliği “anbacterial drop-test” ile araştırılmıştır. Deneyde *E.coli* (Escherichra coli) ATCC 25922 bakterileri kullanılmıştır. Bakteri Trypticane soy agar ekilmesi, 37 °C 'de 18 - 24 saat inkube edilmiştir ve canlandırılmıştır. Cam üzerindeki bakteri kolonileri daha sonra anti-bakteriyel analizi yapılmıştır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. TG-DTA Analizi

Titanyum (IV) methokisit malzemesi kullanılarak TiO_2 çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti cam kaba konuldu. Cam kap içerisindeki titanyum dioksit ısıtıcı yardımı ile $60\text{ }^{\circ}C$ 'de 24 saat kurutuldu. Kurutma işlemi ile çözeltideki alkol buharlaşması sağlandı. Kurutulmuş kalıntı, toz parçacıkları haline getirilerek numuneler TG / DTA analizi için hazır hale getirildi. Ardından kurutulmuş olan çözelti kalıntısı, cihaz numune tutucusuna yerleştirilerek dakikada $10\text{ }^{\circ}C$ 'lik ısıtma hızı ile $900\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtıldı.



Şekil 7.1. TiO_2 kaplanmak üzere hazırlanan çözeltinin kurutulduktan sonra TG/DTA elde edilen sonuçlar

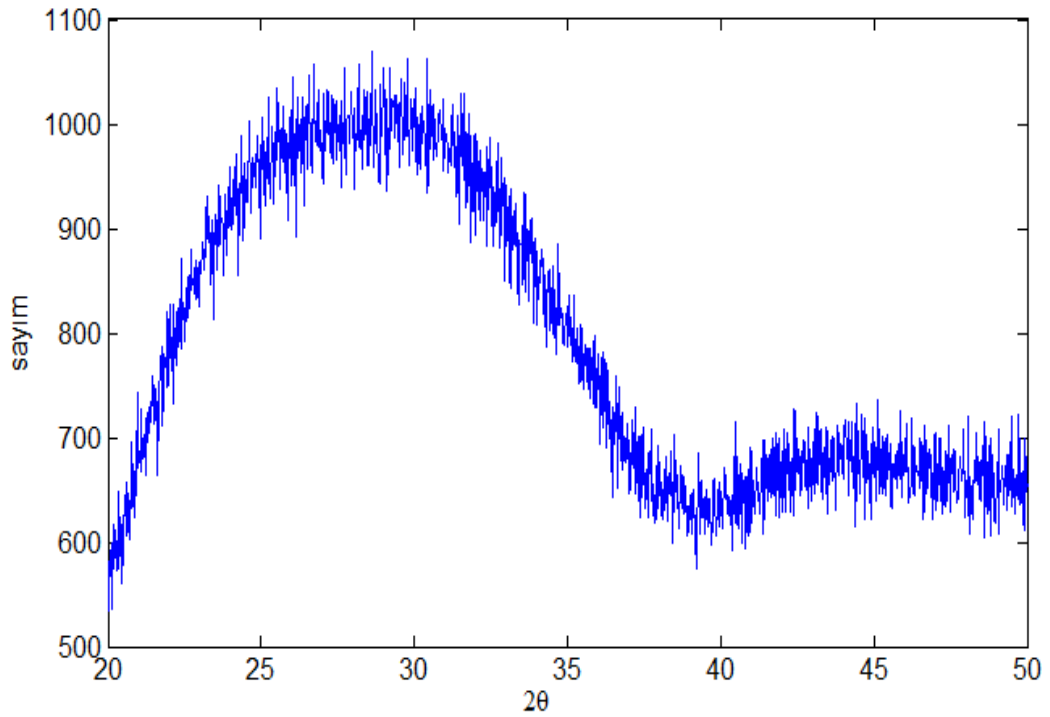
Şekil 7.1 'da TiO_2 çözeltisinden alınan TG / DTA analiz sonuçları görülmektedir. DTA analiz sonucuna göre 3 adet egzotermik ve bir adet endotermik reaksiyon piki görülmektedir. Bir adet endotermik piki 40 – 80 °C aralığında gerçekleşmektedir. Burada meydana gelen endotermik pik çözelti içerisinde bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Birinci egzotermik tepelik 250 – 280 °C aralığında şiddetli bir egzotermik reaksiyon gösteren bir tepelik görünmektedir. Bu sıcaklık aralıklarında ağırlık kaybının arttığı ve faz dönüşümlerinin olduğu gözlenmektedir. Bu egzotermik reaksiyon, amorf yapılı TiO_2 yapının kristalizasyon dönüşümü göstermesi ile gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığında amorf yapılı TiO_2 fazı brokit kristal yapıya dönüşmektedir. İkinci egzotermik tepelik 290 – 310 °C aralığında gerçekleşmiş bir tepelik görünmektedir. Üçüncü egzotermik pik 440-460 °C nispeten küçük bir tepelik dir. Bu tepeliklerde brokit yapının sırasıyla önce anataz ardından rutil fazlarına dönüştüğünü göstermektedir. TG analiz sonuçlarına bakıldığında DTA analizlerine paralel olarak endotermik reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığında yaklaşık %5 'lik ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Birinci egzotermik reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığında yaklaşık %32 'lik ağırlık kaybı görünmektedir. Toplam ağırlık kaybına bakıldığında ise 550 °C 'ye kadar yaklaşık %65 'lik ağırlık kaybı görünmektedir. Bu iki analizden anlaşıldığı üzere kalıntı çözeltide bir taraftan TiO_2 haricindeki bileşenler uzaklaşırken diğer taraftan faz dönüşümü meydana gelmektedir [50].

7.2. XRD Taraması

Titanyum (IV) metoksit ($Ti(OCH_3)_4$) malzemesi kullanılarak TiO_2 çözeltisi hazırlanmıştır. Cam numunelerin ve alüminyum yüzeyinin TiO_2 ince filmle kaplanmasında bu çözelti kullanılmıştır.

Sol-gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak cam yüzeyine 2 daldırma yapılarak kaplanan TiO_2 ince film 500 °C 'de kurutulmuştur (her bir daldırmadan sonra 5 sn süre ile 500 °C 'ye ön ısıtılmış dikey tüp fırında kurutulmuştur). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra 400 °C 'de 5 saat kristalizasyon tavlmasına tabi tutulmuş (400 °C ye 4 °C / dk) ve X-ışını taraması sonucunda TiO_2 fazını gösteren bir tepelik

elde edilmemiştir. (Şekil 7.2). Burada 25-30° 2θ aralığına da görülen geniş tepecik camın tipik tepecikdir. TiO₂ fazını gösteren herhangi bir tepecik rastlanmamıştır. Ancak Şekil 7.4'de görüldüğü gibi aynı deney şartları kullanılarak Al üzerine kaplanan TiO₂ filmin muntazam XRD tepecik verdiği düşünülürse cam üzerindeki kaplamanın da kristalize olduğu söylenebilir.



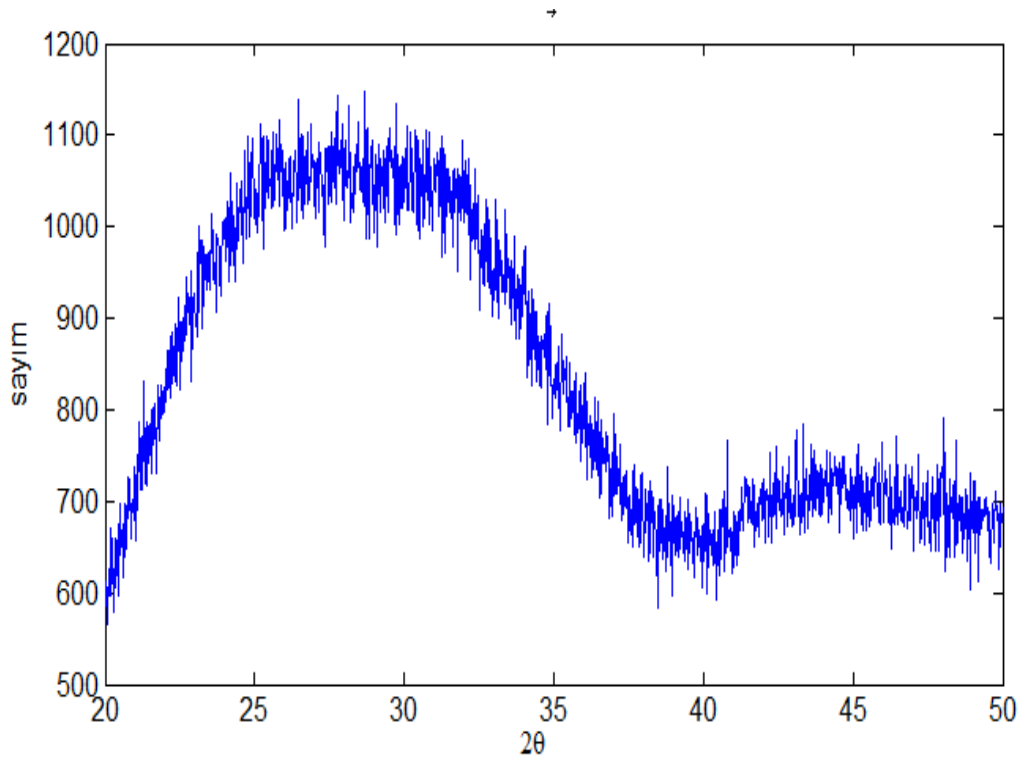
Şekil 7.2. Sol- gel daldırma metodu ile 2 daldırma yapılarak yüzeyi TiO₂ ince filmleriyle kaplanan cam numunenin 400 °C de 5 saat tavlansının ardından alınan X-ışını taraması

Cam yüzeyine yapılan TiO₂ kaplamadan herhangi bir tepecik yansımamaktadır. Esasen bu durumu kaplamanın oluşmadığı anlamına gelmez. Ancak tavlama sonrasında ya film kristalize olmamakta ya da camdan etkilenme olup kristal yapı bozulmaktadır.

X-ışını kırınımı taraması sonrasında elde edilen sonuç camın amorf yapısını göstermektedir. Bu deneyde X-ışını kırınımı taraması ile yüzeyde TiO₂ olduğunu

belirten tepecik alamadığımız için farklı sıcaklık ve farklı daldırma kalınlıklarıyla deney şartları değiştirilerek yeni cam numuneler kaplanmıştır.

Sol- gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak cam yüzeyine 4 daldırma yapılarak kaplanan TiO_2 ince film $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur (her bir daldırmada sonra 1dk süre ile dikey tüp fırında kurutulmuştur). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra $600\text{ }^\circ\text{C}$ de 1 saat kristalizasyon tavlamasına tabi tutulmuş ($600\text{ }^\circ\text{C}$ ye $4\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$) ve X-ışını kırınımı sonucunda TiO_2 'ye ait tepecik alınamamıştır.(Şekil 7.3).

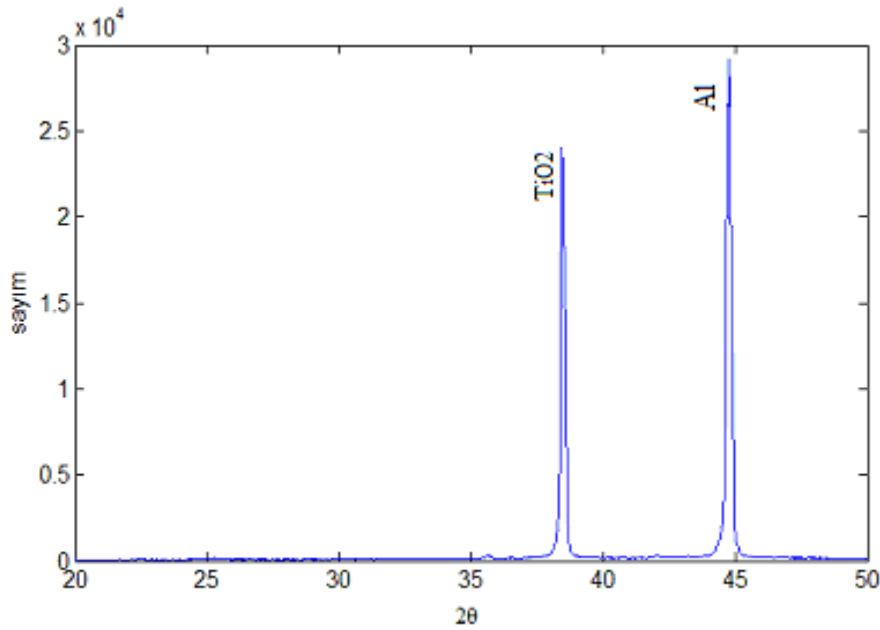


Şekil 7.3. Sol-gel daldırma metodu ile dört daldırma yapılarak TiO_2 ince filmleriyle kaplanan cam numunenin $600\text{ }^\circ\text{C}$ de 2 saat tavlmasının ardından alınan X-ışını kırınımı sonucu.

Şekil (7.2 – 7.3) görüldüğü gibi X-ışını kırınımı sonrasında tepecik alınamamıştır. Cam numuneler üzerinde yaptığımız deneylerden bir sonuç alınamamıştır. Bu nedenle cam numunesi yerine alimünyum yüzeyine aynı kaplama, kurutma ve

kristalizasyon tavlama şartları ile TiO_2 ince filmleri kaplanmıştır. Bunu yapmamızdaki amaç film yüzeye homojen olarak kaplanıp kaplanmadığını doğrulamaktır.

Sol-gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak alüminyum yüzeyine 3 daldırma yapılarak kaplanan TiO_2 ince film $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur (her bir daldırma 5 sn dikey tüp fırında kurutuldu). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra $400\text{ }^\circ\text{C}$ de 3 saat kristalizasyon tavlama tabi tutulmuş ($400\text{ }^\circ\text{C}$ ye $4\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$) ve X-ışını kırınımı sonucunda titanyum dioksit pik alınmıştır (Şekil 7.4).



Şekil 7.4. Sol- gel daldırma metodu ile üç daldırma yapılarak yüzeyi TiO_2 ince filmleriyle kaplanan alimünyum numunenin $400\text{ }^\circ\text{C}$ de 3saat tavlama sonrasında alınan X-ışını kırınımı sonucu.

X-ışını taraması sonrasında kristalizasyon tavlama $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapıldığı ve diyagramına göre bu sıcaklıkta TiO_2 faz yapısının anataz olması beklenmektedir. Titanyum dioksit anataz yapıda iken $2\theta=38^\circ$, $2\theta=42^\circ$ ve $2\theta=36^\circ$ da belirgin bir pik beklenmektedir. Bizim yapmış olduğumuz deney sonrasında XRD sonuçları ile aynı pikleri vermiştir. Kristal yapının anataz olduğu buradan anlaşılmaktadır [51].

Aynı şartlarda cam yüzeyine kaplanan TiO₂ filminde de aynı kristal yapıya sahip olması beklenir.

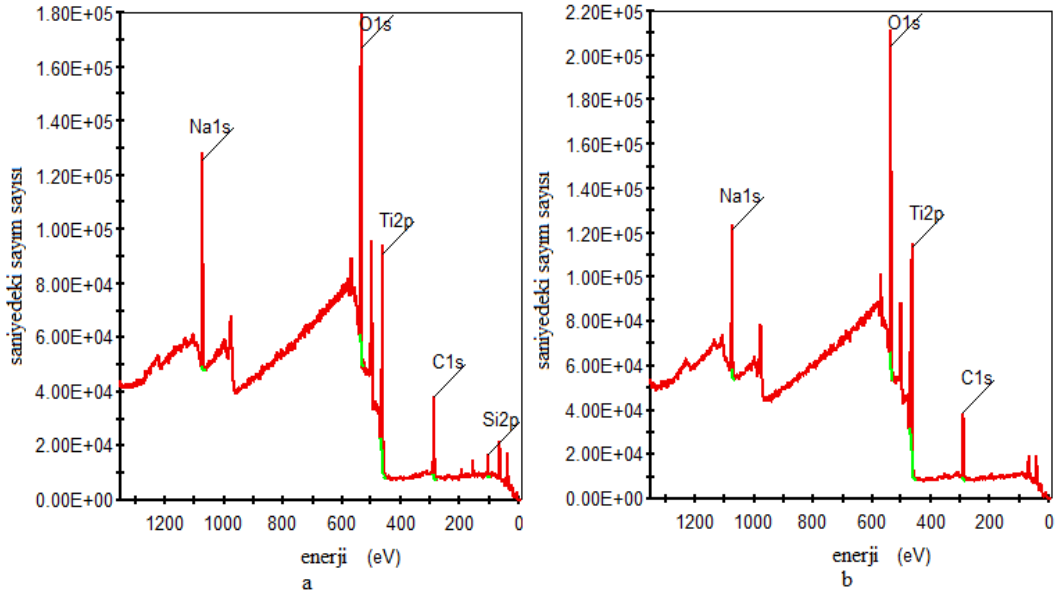
7.3. XPS taraması

Titanyum (IV) methoksit (Ti(OCH₃)₄) malzemesi kullanılarak TiO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Cam numunelerin yüzeyinin TiO₂ ince filmle kaplanmasın da bu çözelti kullanılmıştır

Sol- gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak cam yüzeyine 3 daldırma yapılarak kaplanan TiO₂ ince film 600 °C de kurutulmuştur (her bir daldırmada 5 sn dikey tüp fırında kurutulmuştur). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra 400 °C de 3 saat kristalizasyon tavlamasına tabi tutulmuştur. (400 °C ye 4 °C / dk) ve XPS taraması sonuçları bu numunelerden alınmıştır (Şekil 7.5.a).

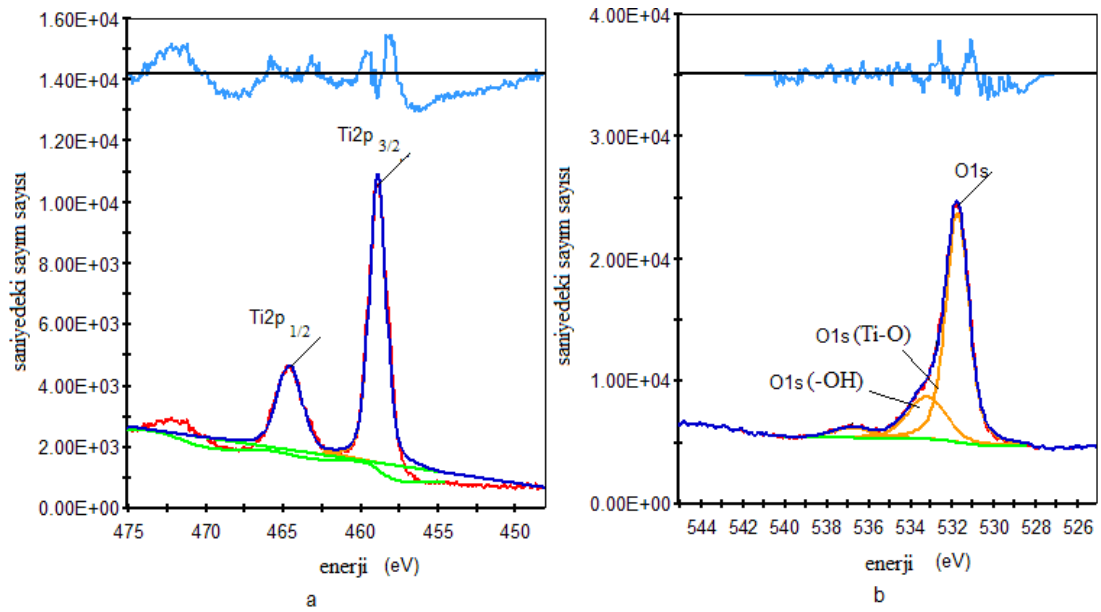
Titanyum dioksit ince film XPS spektrum sonucu Şekil 7.5.a ve Şekil 7.5.b 'de görülmektedir. Burada titanyum karakteristik hatları, oksijen ve karbon büyüme parametreleri görülmektedir. Yüzey bileşiklerinden kimyasal oranları XPS sonucunda Ti2p, O1s ve C1s pikleri değişken değerlerinden kontrol edilebilir. Şekil 7.6.a ve Şekil 7.6.b O1s, Ti2p ve C1s çizgilerinin görüntüleri sunulmaktadır [51].

İnce filmde ve altlıkta karbon bulunmamasına rağmen tarama da karbon bulunması numune yüzeyinin kirlendiğini göstermektedir. Bu duruma literatürde rastlanmaktadır [51].



Şekil 7.5. XPS spektrometresi taraması sonucu, a) sol-gel daldırma metodu ile üç daldırma yapılarak yüzeyi TiO_2 ince filmleriyle kaplanan cam numunenin $400\text{ }^\circ\text{C}$ de tavllanması b) sol-gel daldırma metodu ile üç daldırma yapılarak yüzeyi TiO_2 ince filmleriyle kaplanan cam numunenin $500\text{ }^\circ\text{C}$ de tavllanması sonucu elde edilmiştir.

Bu sonuçlar TiO_2 ince film ile kaplı cam numunelerin kristalizasyon tavlamasından sonra XPS sonucun yüzey üzerinde TiO_2 ince film ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 7.6. XPS spektrometresi, a) $\text{Ti}2p$ ve b) $\text{O}1s$ için tarama sonuçları

Şekil 7.6.a Ti2p_{3/2} tepe hattı çizgisi 459,2 ± 0,1 (eV) bağlama enerjisi ile maksimum tam genişliği 1,5 ± 0,1 (eV). Ti2p_{1/2} 464,7 (eV) bağlama enerjisi görülmektedir. Ti2p_{3/2} ile Ti2p_{1/2} tepe noktaları arasındaki mesafe 5,7 (eV). O1 bağlama enerjisi 530,5 ± 0,1 (eV) [51].

Şekil 7.6.b taranan yüzeydeki oksijen içeriğini göstermektedir. O1s (Ti-O) bileşenin 530,7 (eV) değerinde oluşan pik TiO₂ 'nin pikidir ve bu pik ile TiO₂ fazının oluştuğu anlaşılmaktadır. [51].

O1s (-OH) ikinci bileşendeki 532,0 (eV) değeri -OH yüzeyindeki oksijen oranını göstermektedir ki, bu fotokatalitik sürecini hızlandırmaktadır. Bu değerlerin en yüksek noktası O1s ise 533,0 (eV) değeridir [51].

Bu sonuçlar TiO₂ ince film ile kaplı cam numunelerin kristalizasyon tavlamasından sonra XPS sonucunun yüzey üzerinde TiO₂ ince film ile kaplandığını göstermektedir.

7.4. Ellipsometer

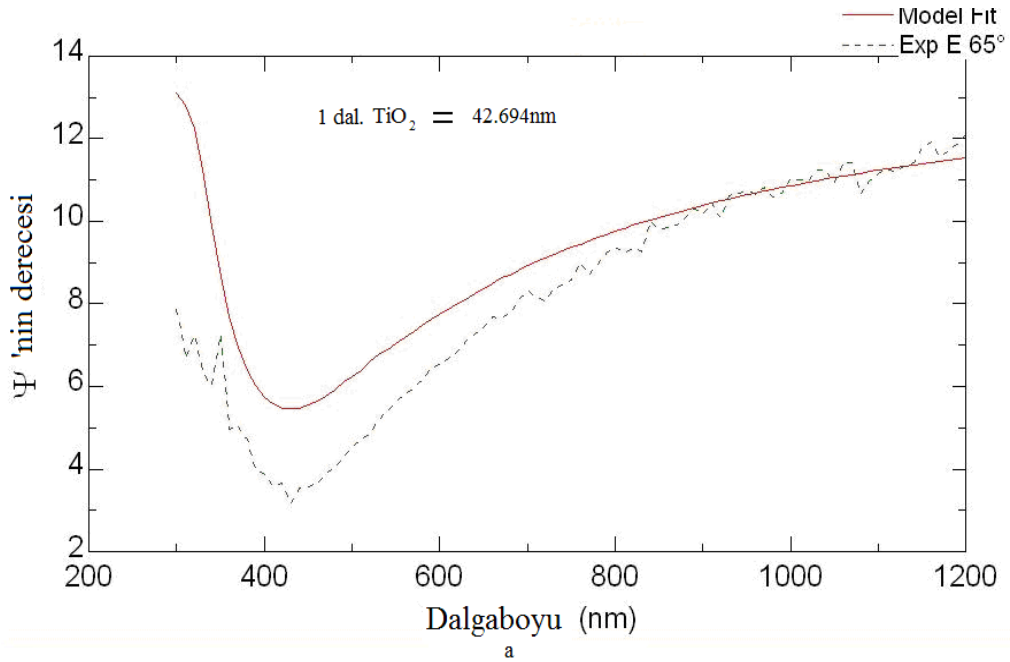
Titanyum (IV) n - butoksit (C₁₆H₃₆O₄Ti) malzemesi kullanılarak TiO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Cam numunelerin yüzeyinin TiO₂ ince filmle kaplanması da bu çözelti kullanılmıştır.

Sol-gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak cam yüzeyine 1 den 5 'e kadar daldırma yapılarak kaplanan TiO₂ ince film 500 °C de kurutulmuştur (her bir daldırmadan sonra 5 sn dikey tüp fırında kurutuldu). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra 500 °C de 30 dk süre ile kristalizasyon tavlamasına tabi tutulmuştur.(500 °C ye 10 °C / dk).

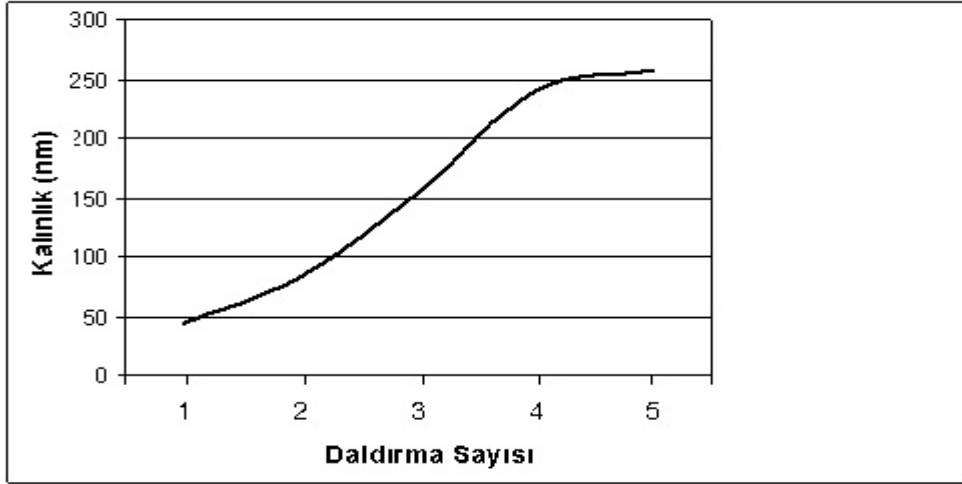
Farklı daldırma kalınlıklar da kaplanan cam numunelerin ellipsometer cihazı ile yüzey üzerindeki kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Şekil 7.7 'de tek daldırma kaplama kalınlık ölçümünü gösteren grafik görülmektedir. Bu grafikte görüldüğü

gibi her bir daldırma ortalama 45 nm 'lik bir kaplama kalınlığı oluşturmaktadır. Sol-gel metodunun özelliğinden kaynaklanan sebeplerle bazı daldırmalarda da daha kalın bazı daldırmalarda daha ince kaplama kalınlığı oluşabilir. Şekil 7.8 'de kaplama kalınlığının daldırma sayısı ile değişimi görülmektedir. Buradan anlaşıldığı gibi daldırma kalınlığı ile orantılı bir artışın olmadığı anlaşılmaktadır. Bir daldırma da 42 nm'lik kalınlık elde edilmiş ve beş daldırma sonunda 250 nm 'lik bir film kalınlığı oluşmuştur.

Şekil 7.7 'de görülen grafikde kırmızı çizgi ellipsometer cihazının titanyum dioksit göre uygun model piklerini göstermektedir. Cam numune cihaza yerleştirilerek 65° ye ayarlanan cihaz ile kesikli çizgi elde edilmektedir. İki çizginin dalgalanma eğrileri bir birine ne kadar benzerlik gösterirse elde edilen kalınlık değerinin doğru olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.7. Sol-gel yöntemiyle cam yüzeyine tek daldırma TiO₂ ince film kaplanmış numunenin kaplama kalınlığının Ellipsometer ile ölçüm sonucu



Şekil 7.8. Sol-gel yöntemiyle cam yüzeyine kaplanan TiO₂ ince film 1, 2, 3, 4, 5 daldırmadaki kalınlıkları

Elde edilen kalınlık değerlerine bakıldığında 1, 2 ve 3 daldırmalarda (42,6 - 80,9 - 151,5 nm) orantılı bir artış olduğu gözlenmiştir. 4. daldırmada (236,8 nm) cam yüzeyindeki film kalınlığında büyük bir artış gözlenmektedir. 5.daldırmada (251,8 nm) gene bir artış görünmekte fakat diğerlerine göre film kalınlığında düşük bir artış görünmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak 1 ve 2 daldırma arasında ~38 nm kalınlık farkı olduğu, 2 ve 3 daldırma arasındaki kalınlık farkı ~70 nm olduğu, 3 ve 4 daldırma kalınlıkları arasında ~85 nm kalınlık farkı olduğu, 4 ve 5 daldırma kalınlıkları arasında ~15 nm kalınlık farkı olduğu ve daldırma kalınlığı artıkcça kalınlık artışında orantılı olmadığı gözlenmektedir. Bunun nedeni sol-gel kaplamada sıvı çözültiden dolayı drenaj, buharlaşma, kurutma zamanı gibi faktörlerin kontrol edilmeyişi olabilir. Daldırma işleminde her bir daldırma da sonrası yapılan kurutmada cam numunenin bütün yüzeyine dağılmadığı için yüzeyde dalgalamalar meydana gelmektedir.

7.5. Spektrofotometer

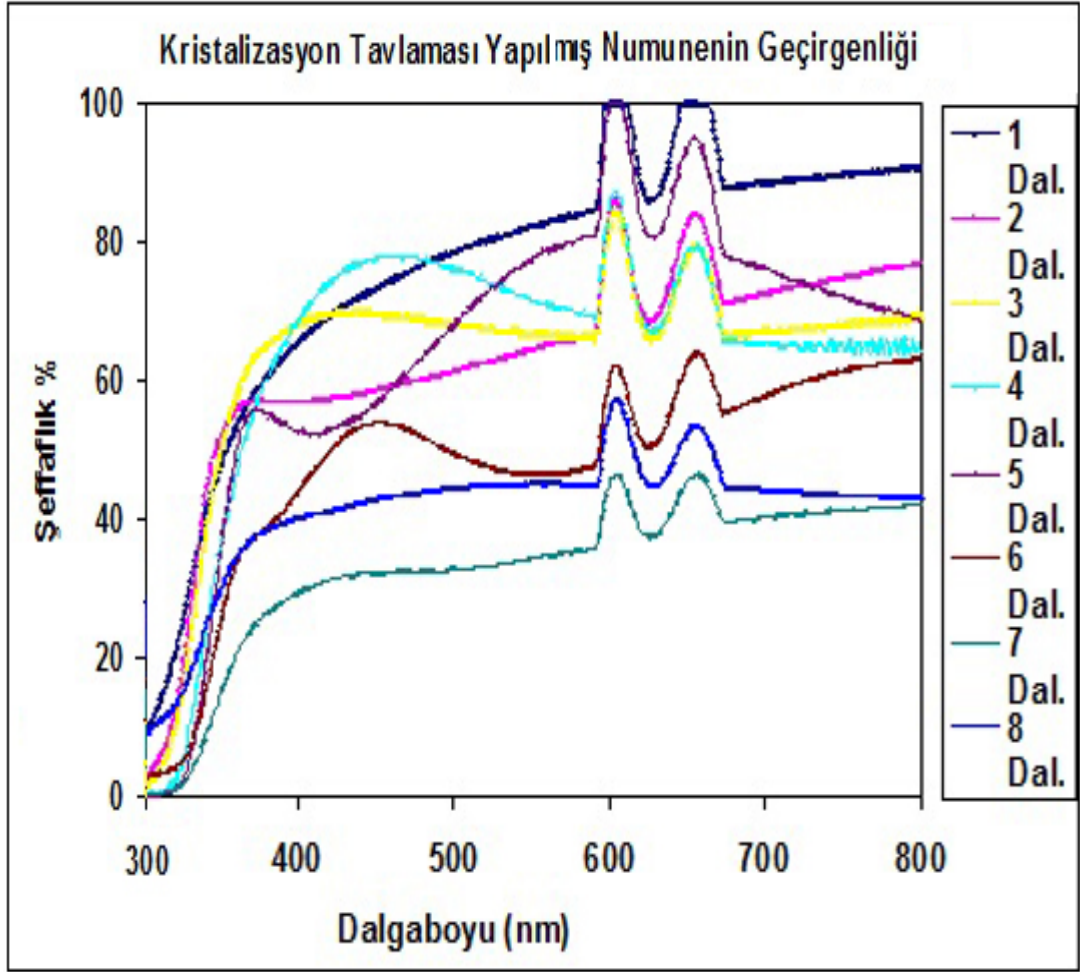
Titanyum (IV) n-butoxide (C₁₆H₃₆O₄Ti) malzemesi kullanılarak hazırlanan TiO₂ çözelti ile kaplanan numuneler optik geçirgenlik testine tabi tutulmuştur.

Sol- gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak cam yüzeyine sekiz daldırmaya kadar her numuneden ikişer adet toplam 16 adet numune kaplama yapıldı. Hazırlanan numuneler 500 °C de kurutulmuştur (her bir daldırmada 5 sn dikey tüp fırında kurutuldu). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra sekiz daldırmaya kadar olan 8 adet numune 500° C de 30 dk kristalizasyon tavlamasına tabi tutulmuş (500 °C ye 10 °C / dk)

Cam yüzey üzerinde sol-gel daldırma yöntemi ile farklı daldırma ve kalınlıklarda numuneler için optik geçirgenlik ölçüldü. Şekil 7.9.(a ve b) 'de ve Şekil 7.10 ve Şekil 7.11 eğimlerine göre lineer grafikleri çizilerek karşılaştırıldı.

İlk önce 16 adet farklı kalınlıklarda kaplanmış cam numuneler 8 adet olarak iki parçaya ayrılmıştır. Birinci parça kriztalizasyon tavlamasına tabii tutulmuş diğer 8 adet hazır numune ise sadece kurutuldu. Bu işlemler sonrasında 16 adet numunenin şeffaflık testi yapıldı.

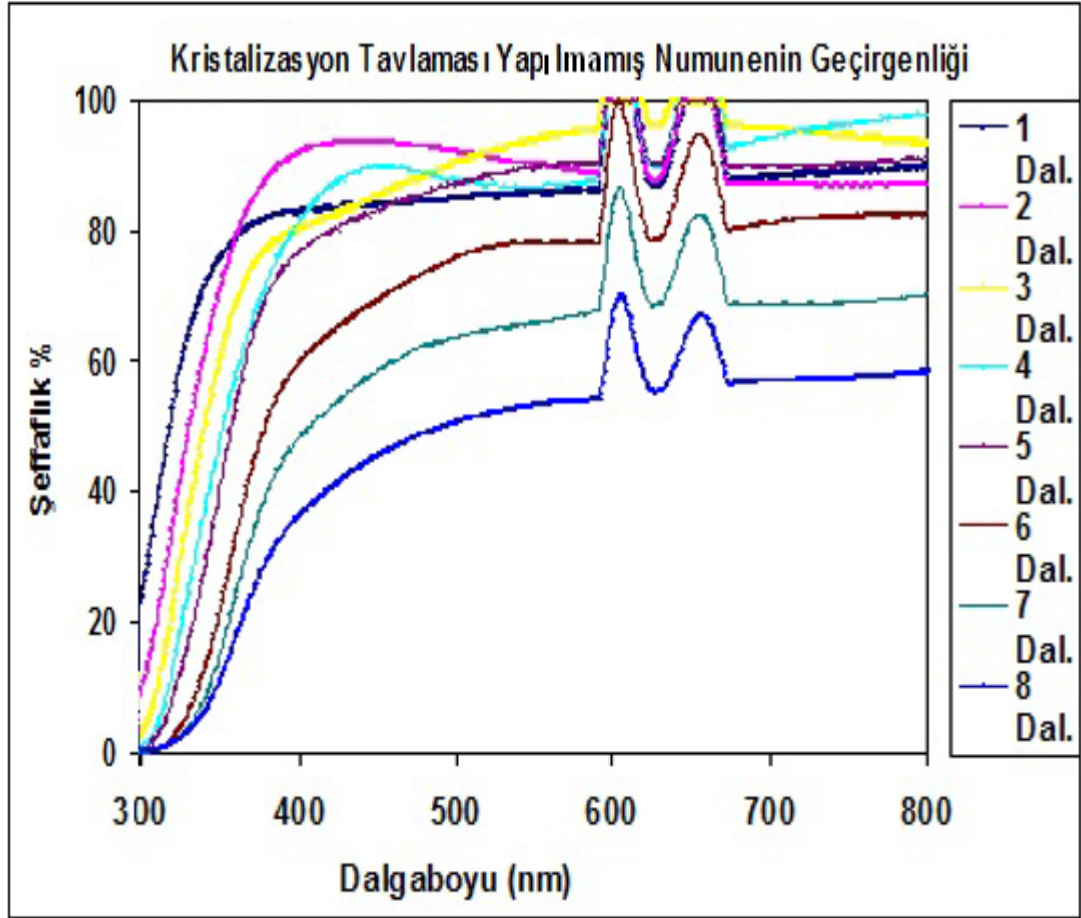
Sadece kurutulan cam numunelerin (Şekil 7.9.a) şeffaflık testi sonrasında 1 den 8'e kadar yapılan daldırmalarda şeffaflık yüzdesinin düştüğü gözlenmiştir. Buna göre bir daldırma kaplanan numunelerde ince filmin 350 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarına karşı geçirgen olduğu anlaşılmaktadır. Ancak tek daldırmada geçirgenlik te ~%20 bir kayıp meydana gelmektedir. Artan kalınlıkla geçirgenlikte oluşan 2 daldırmada ~%60, 3 daldırmada ~%40, 4 daldırmada ~%20, 5 daldırmada ~%60 kayıp meydana gelmiştir. Sekiz daldırma sonucunda 400 nm 'lik bir film kalınlığı olduğu düşünülürse, 400 nm 'lik bir film kalınlığında yaklaşık %70 'lik bir optik geçirgenliği kaybı oluşmaktadır. Artan kalınlıkla beraber optik geçirgenlik de artış olmuştur fakat bazı kalınlıklarla doğru orantılı bir optik geçirgenlik de kayıp meydana gelmemiştir. Bunun nedeni kristalizasyon tavlaması ile yapıda bulunaabilecek gözeneklerin artması olabilir. Şekil 7.9.a 'de kristalizasyon tavlamasına tabii tutulan numunelerine yapılan optik geçirgenlik testi sonrasında 1 den 5 'e kadar olan daldırmalarda şeffaflık yüzdesi azalmakta, 6 'dan 8 'e yapılan daldırmalarda şeffaflık yüzdesi aynı şekilde azalmakta fakat azalış oranı bozulmaktadır.



Şekil 7.9.a. Sol-gel daldırma metodu ile kaplanan cam numunelerin kurutma işleminden sonra kristalizasyon tavlamasına tabi tutulan numunelerin optik geçirgenlik test sonucu.

Şekil 7.9 b’de görüldüğü gibi tavllanmış ve tavlানmamış filmlerde optik geçirgenlik davranışı açısından bir fark görülmektedir. Şekil 7.9 b’de tavlama tabi tutulmayan numunelerde optik geçirgenlik kaybı 8 daldırma sununda %50 kadardır. Tek daldırmada %10 ’lık bir kayıp meydana gelmiştir.

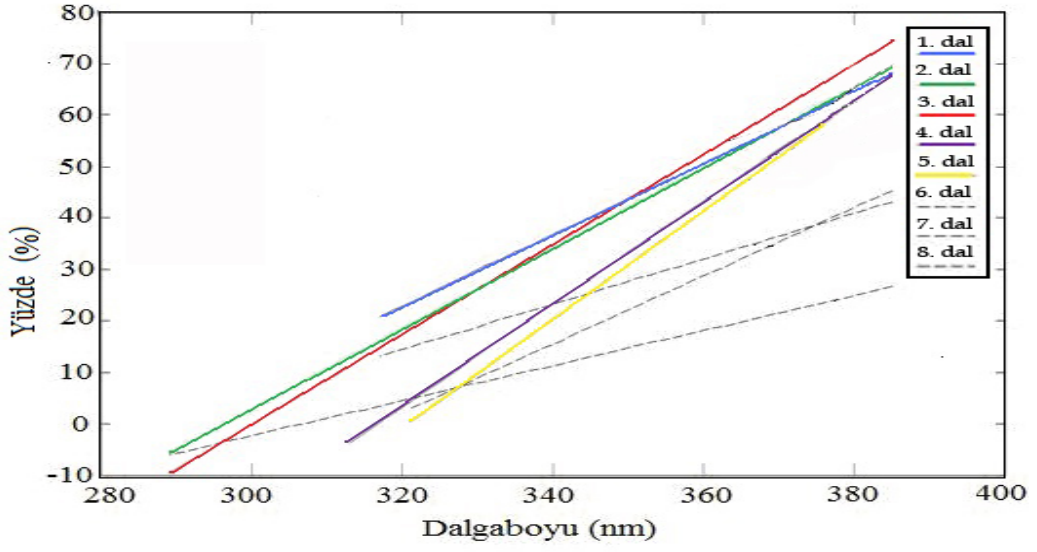
Daldırma kalınlığı artıka cam numunenin optik geçirgenliğinde bir azalma meydana gelmektedir. Kristalizasyon tavlaması yapılan numunelerin dalgaboyu azalmakta ve bunun beraber şeffaflık yüzdesi de düşmektedir.



Şekil 7.9.b Sol-gel daldırma metodu ile yapılan kaplamanın ardından kurutma işleminden sonra tavlama yapılmayan numunelerin optik geçirgenlik test sonucu

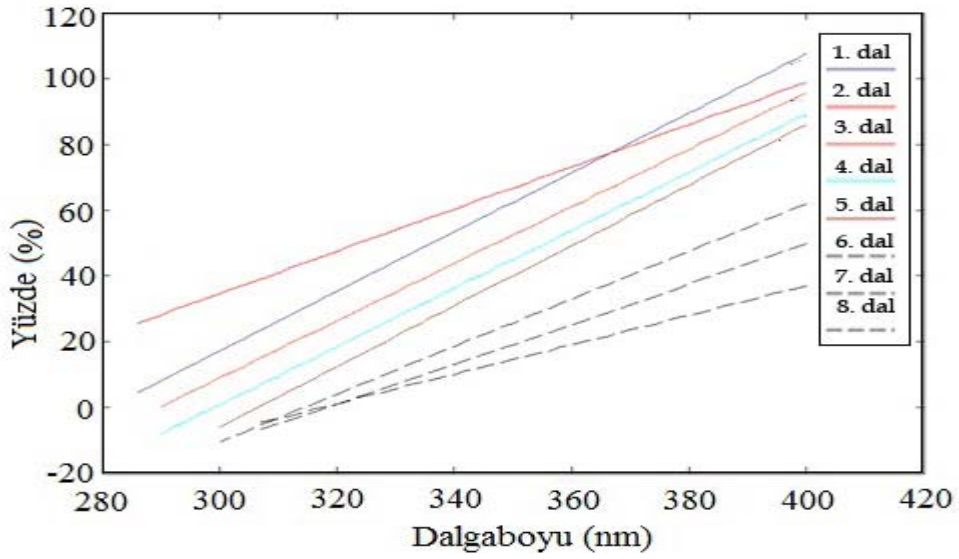
Şekil 7.11. baktığımızda şeffaflık yüzdesi daldırma kalınlığı ile doğru orantılı bir şekilde azalmaktadır. Şekil 7.10 'da ise 6,7 ve 8 daldırma kalınlıkları ile kaplanan cam numunelerin şeffaflıkları doğru orantılı değildir.

Şekil 7.10 'da farklı daldırma sayıları ile kaplanan filmlerde optik geçirgenliğin dalga boyuna göre değişimi görülmektedir. Buna göre film kalınlığı arttıkça daha küçük dalga boylarındaki ışığın geçişi almaktadır. Şekil 7.10 'da görüleceği üzere bir daldırma yapılarak kaplanan filmde 250 nm dalga boylarından itibaren geçirgenlik başlarken 5 daldırma ile kaplanan filmde bazı geçirgenlik 310 nm'den başlamaktadır.



Şekil 7.10. Kristalizasyon tavlaması yapılmış numunelerin dalgaboyuna göre optik geçirgenlik yüzdesi

Şekil 7.11’de görüldüğü gibi tavlınmamış olan numunelerde geçirgenlik daha küçük dalga boyarında başlamaktadır.



Şekil 7.11 Kristalizasyon tavlaması yapılmamış numunelerin dalgaboyuna göre optik geçirgenlik yüzdesi

Bu sonuçlara bakarak tavlama yapılmayan numunelerin optik geçirgenliği sekiz daldırmada ~%50 kayıp olduğu kristalizasyon tavlaması ile optik geçirgenlik te ~%70 bir kayıp olduğu görünmektedir. Buradan yola çıkarak tavlama işleminin optik geçirgenliği düşürdüğü anlaşılmaktadır. Fakat tek daldırma yapılan cam numunelerin tavlama öncesi ve sonrasında bariz bir optik geçirgenlik kaybı gözlenmemiştir. Optik geçirgenlik deki bu farkın sebebi olarak sol-gel daldırma metodunda, cam numune fırında kurutulmadan önce daldırılması ve yukarı çekilmesi esnasında sıvı jelin cam yüzeyinde akması ile numune yüzeyinde homojen kaplama gerçekleşmez ve film yüzeyinde oluşan farklı katmanlar optik geçirgenlik de spektrofotometer üzerinde dalgalanmalara neden olmaktadır.

Lineer grafikler de kurutulan numunelerin kristalizasyon tavlamasına bırakılan numunelerden daha şeffaf olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

7.6. Anti-bakteriyel Test

Titanyum (IV) n- butoxide ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) malzemesi kullanılarak hazırlanan TiO_2 çözelti ile kaplanan numuneler anti-bakteriyel teste tabi tutulmuştur.

Sol- gel yönteminde daldırma metodu kullanılarak cam yüzeyine 1 ve 4 daldırma yapılarak kaplanan TiO_2 ince film 500 °C de kurutulmuştur (her bir daldırmada 10sn dikey tüp fırında kurutuldu). Kaplanan filmler kurutma işleminden sonra 500 °C de 30 dk kristalizasyon tavlamasına tabi tutulmuştur.(500 °C ye 10 °C / dk).

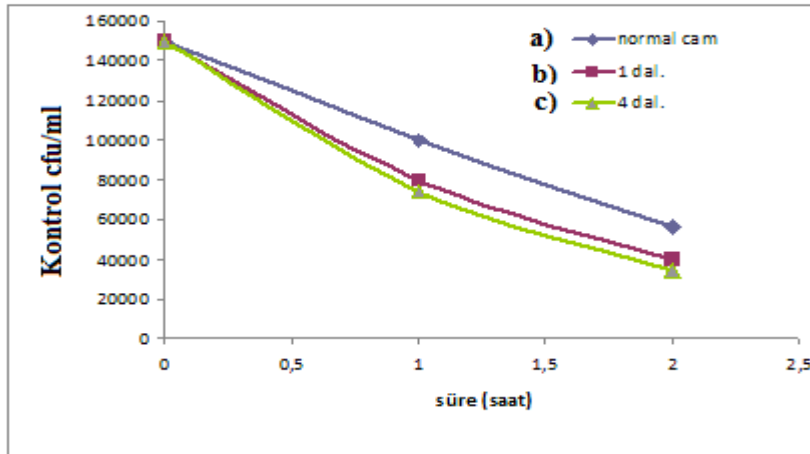
Kaplanan yüzeylerin antibakteriyel etkinliği “anbacterial drop-test” ile araştırılmıştır. Deneyde *E.coli* (Escherichra coli) ATCC 25922 bakterileri kullanılmıştır. Bakteri Trypticane soy agar ekilmesi, 37 °C de 18 - 24 saat inkube edilmiştir ve canlandırılmıştır. Serum fizyolojik içinde 10^8 cfu / ml (1 McFarland) olacak şekilde bakteri süspansiyonu hazırlanmıştır. Bu süspansiyondan bir kısmı alınarak serum fizyolojisi ile seyreltilmiş ve bakteri yoğunluğu 10^5 cfu / ml ‘ye ayarlanmıştır.

Yüzeyler 3 gruba ayrılmıştır. Grup 1-kontrol yüzey (kaplanmamış yüzey), grup 2-tek daldırma, grup 3-dört daldırma [52].

Her grupta 8 yüzey bulunmaktadır. Yüzeyler 90 mm 'lık steril kapların içine yerleştirilmiş ve her bir yüzey üzerine bakteri popülasyonlarından 100 ml bakteri ekilmiştir. Örnekler, cam ile lamba arasındaki mesafe 25 cm olacak şekilde 1 ve 2 saat oda ısısında civa lambası altında ışığa maruz bırakılmıştır.

1 ve 2. saatlerin sonunda örnekler 5 ml PBS solüsyonu ile yıkanmış ve bu solüsyondan 10 ml alınarak Brain infüzyon Agara ekim yapılmıştır. 37 °C de 24 saat inkubasyondan sonra besiyerindeki bakteri kolonileri sayılmıştır.

Anti-bakteriyel test sonrası elde edilen veriler ile hem 1 hem 4 daldırmada kaplanan cam numunelerin bakteri sayılarında bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 7.12 'de 1 daldırma ile 4 daldırma arasında bakteri sayılarında minimal bir azalma görülmüş ama bu azalma kaplanmamış yüzeyle bakteri sayıları kıyaslandığında daha belirgin bir fark olduğu görülmektedir.



Şekil 7.12. Tavlama sonrası cam yüzeyi TiO₂ ince filmler kaplamalar için civa ışık altında bakteri sayısı a) kaplanmamış cam b) 1 daldırma c) 4 daldırma

1 ve 2. saatlerde bakteri sayılarındaki azalma belirgin fakat daldırma farkları arasında bir fark olmadığı yukarıdaki değerlerden anlaşılmaktadır. Buradan hareketle kaplama kalınlığının anti-bakteriyel özelliği pek fazla etkilemediği söylenebilir. Daha ince kaplamalar yapılmak sureti ile optik geçirgenlik kaybı da minimuma indirilmiş olacaktır.

SONUÇLAR

1. Sol-gel yöntemini ile kaplanan yüzeylerin homojen ve gözenekli olduğu görülmüştür.
2. Optik geçirgenlik testi sonucunda tek daldırmada şeffaflıkta %10 lik bir kayıp meydana gelmiştir. Fakat bu kayıp sağlanan faydaya göre kabul edilebilecek bir nispettedir.
3. Bu sonuçlar TiO_2 ince film ile kaplı cam numunelerin kristalizasyon tavlamasından sonra yapılan XPS taraması yüzeyüzerine TiO_2 fazının kaplandığını göstermektedir. Daldırma sayısı artıkça kalınlık artmakta buna bağlı olarak şeffaflık kaybıda artmaktadır.
4. Bir daldırma da 42 nm'lik kalınlık elde edilmiş ve beş daldırma sonunda 250 nm'lik bir film kalınlığı oluşmuştur.
5. Kaplama kalınlığının anti-bakteriyel özelliği pek fazla etkilemediği söylenebilir. Daha ince kaplamalar yapılmak sureti ile optik geçirgenlik kaybı da minimuma indirilmiş olacaktır.
6. Bu çalışmada anlaşılacağı üzere, cam yüzeyde sol-gel tekniği ile Anti-bakteriyel film oluşturulabilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T. ve Wake, H., Photochemical "Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders," *FEMS Microbiology Letters*, 29,(1-2); 29; 211–214 (1985).
2. Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts," *Environmental Science and Technology*, 32, (5); 726–728 (1998).
3. Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., "Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: Toward an Understanding of Its Killing Mechanism," *Applied and Environmental Microbiology*, 65,(9); 4094-4098, (1999).
4. Pin-Ching Maness, Sharon Smolinski, Daniel M. Blake, Zheng Huang, Edward J. Wolfrum, William A. Jacoby, "Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: Toward an Understanding of its Killing Mechanism," *Applied and Environment Microbiology*, 65,(9); 4094-4098 (1999).
5. Huang, Z., Maness, P-C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L., Jacoby, W.A., "Bactericidal Mode of Titanium Dioxide Photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130, (2-3), 130; 163-170 (2000).
6. Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., "Studies on Photokilling of Bacteria on TiO₂ Thin Film," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156; 227-233 (2003).
7. Miao, L., Tanemura, S., Kondo, Y., Iwata, M., Toh, S., Kaneko, K., "Microstructure and Bactericidal ağabeylity of Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared by rf Helicon Magnetron Sputtering," *Applied Surface Science*, 238; 125-131 (2004).
8. Fu, G., Vary, P.S., Lin, C-T., "Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings," *Journal of Physical Chemistry B*, 109, (18); 8889-8898 (2005).
9. Trapalis, C.C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Sztavanyi, A. ve Gartner, M., "TiO₂ (Fe³⁺) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties," *Thin Solid Films*, 433; 186-190 (2003).
10. Yu, J.C., Xie, Y., Tang, H.Y., Zhang, L., Chan, H.C.ve Zhao, J., "Visible Light-Assisted Bactericidal Effect of Metalphthalocyanine- Sensitized Titanium Dioxide Films," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156; 235-241 (2003).

11. Clement, J.L., Jarrett, P.S., “Antibacterial Silver,” *Metal-Based Drugs*, 5-6, 1; 467-482 (1994).
12. Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J.T. ve Yacaman, M.J., “The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles,” *Nanotechnology*, 16; 2346-2353 (2005).
13. Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., “The Effect of SiO₂ Addition in Super-Hydrophilic Property of TiO₂ Photocatalyst,” *Journal of Materials Science*, 34,(11); 2569 – 2574 (1999).
14. Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W. Ve Deng, F., “Comparative Study of Sol–Gel- Hydrothermal, Sol–Gel Synthesis of Titania–Silica Composite Nanoparticles,” *Journal of Solid State Chemistry*, 5, 178; 1395–1405 (2005).
15. Şemsettin Ustaçelebi , “Mikrop dünyası”, *Popüler Bilim Dergisi*, 10, (118); 15-16, (2003).
16. R. Subasri, T. Shinohara,” Accepted Manuscript”*Commun.* 5; 897 (2003)
17. Kathirvelu, S.,D’Souza, L., Dhurai, “B. A Study on Functional Finishing of Cotton Fabrics Using Nano-paarticles of Zinc Oxide,” *Materials Science*, 15; 75-79 (2009).
18. Uğur, Ş.S., Sarıışık, M., Aktaş, H., “Layer-by-Layer Deposition of ZnO Nanoparticles on Cotton Fabrics. International Symposium on Engineering and Architectural Sciences of Balkan, Caucasus and Turkic Republics,” 22-24 Ekim, Isparta, *Proceedings Volume II*, 259-265 (2009).
19. Trapalis, C.C., Keivanidis, P., Kordas, G.,Zaharescu, M., Crisan, M., Sztatvanyi, A., Gartner, M., “TiO₂ (Fe³⁺) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties,” *Thin Solid Films*, 433, 186-190 (2003).
20. Tatsuma, T., Takeda, S., Saitoh, S., Ohko, Y.,Fujishima, A., “Bactericidal Effect of an Energy Storage TiO₂–WO₃ Photocatalyst in Dark,” *Electrochemistry Communications*, 5; 793-796 (2003).
21. Takahashi, Y., Ngaotrakanwivat, P., Tatsuma, T., “Energy Storage TiO₂-MoO₃ Photocatalysts,” *Electrochimica Acta*, 49,(12); 2025-2029 (2004).
22. Palmer, P.L., Eggins, B.R., Coleman, H.M., “The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Humic Acid” *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 148;137-143 (2002)

23. Zaroni, M.V.B, Sene, J. J., Anderson, M. A., “Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157; 55-63 (2003)
24. Devipriya S., Yesodharan S., “Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water” *Solar energy materials and solar cells* 86,(3); 309-348
25. Lee, S.H., Tekmen, C., “Sigmund, W.M. Three-point bending of electrospun TiO₂ nanofibers.” *Materials Science and Engineering A, ss.*, 398, 77-81 (2005).
26. Madhugin, S., Sun, B., Smirniotis, P.G., Ferraris, J.P., Balkus Jr, K.J., “Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers.” *Microporous and Mesoporous Materials, ss.*, 169, 77-83 (2004).
27. P.B. Haber Hattı , “Nanoteknoloji ile Ayak Kokusuna Son”, *Popüler Bilim Dergisi*,11,(128); 57, (2004).
28. Dr. Nemci Namal , “Bakteri Plağı”, *Popüler Bilim Dergisi*, 11, (119); 39, (2003).
29. P.B. Haber Hattı, “Sadece Su ve Sabun”, *Popüler Bilim Dergisi*, 10, (113); 56, (2003).
30. P.B. Haber Hattı, “Antibiyotikli Kalça Protezi”, *Popüler Bilim Dergisi*, 15, (175); 56, (2008).
31. Fujishima, A., Honda, K., “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, 238; 5358, 37-38 (1972).
32. Frank, S.N., Bard, A.J., “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solution at TiO₂ Powder.” *Journal of American Chemical Society*, 99, (1); 303-304 (1977).
33. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., “TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications,” *BKC, Inc Publishers*, Japan (1999).
34. J.E. Reynolds, “Chemical Bath Deposition (CBD)” *J. Chem. Soc .*, 45; 162 (1884)
35. Y. Matsumoto et al., “Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide” *Science* 291; 854 (2001)
36. J. Rams, A. Tejada, J.M. Cabrera.” Refractive indices of rutile as a function of temperature and wavelength”, *J. Appl. Phys* 82; 994 (1997)
37. Hamal, D.B., Klabunde, K.J. Synthesis, “Characterization and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulphur

- doped TiO₂,” *Journal of Colloid and Interface Science*, ss., 311; 514-522 (2007).
38. Lim, S.K., Lee, S.K., Hwang, S.H. ve Kim, H., “Photocatalytic deposition of silver nanoparticles onto organic/ inorganic composite nanofibers.” *Macromolecular Materials and Engineering*, ss., 291; 1265-1270 (2006).
 39. Ho W., Yu J.C., Yu J., “Photocatalytic TiO₂/Glass Nanoflake Array Films,” *Langmuir*, 21; 3486-3492, (2005).
 40. Prairie M.R., Evans L.R., Stange B.M., Martinez S.L., “An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals,” *Environmental Science and Technology*, 27,(9); 1776-1782 (1993).
 41. Carp, O., Huisman C.L., Reller A., “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide,” *Progress in Solid State Chemistry*, 32,(1); 331-177, (2004).
 42. Fujishima A., Rao T.N., Try D.A., “Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C,” *Photochemistry Reviews I*, 1-21, (2000).
 43. Rivera A.P., Tanaka K., Hisanaga T., “Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structure, Applied catalysis,” *B:Environmental*, 3, (1); 37-44, (1993).
 44. Dağ, M., “PVD Yöntemi ile TiN Kaplanmış AISI 304 Çeliğinin Aşınma Deneyleri ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-25 (2002).
 45. Okuyucu, H., “Yiterbiyum-baryum-bakır oksit süperiletken şeritlerin sol-gel metodu ile üretimi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 18-22 (2002).
 46. Que W., Zhou Y., Lam L.Y., Chan Y.C., Kam C.H., “Preparation and Characterizations of TiO₂/Organically Modified Silane Composite Materials Produced by the Sol-Gel Method,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20, (2); 187-195 (2001).
 47. Gan W. Y., Chiang, K., Brungs, M., Amal, R. Huijun Z., “Dense TiO₂ thin film: photoelectrochemical and photocatalytic properties,” *International Journal of Nanotechnology*, 4, (5); 574-587, (2007).
 48. Ghodsi, E. F., “CeO₂-TiO₂ (CeO₂- ZrO₂) ince filmlerin oluşturulması, optik, yapısal ve bazı elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 11 (1995).

49. Jeffrey, C., Brinker, Alan J. H., “Fundamentals of sol-gel dip-coating”, *Journal de Physique III*, 4; 1231-1242 (1994).
50. Aslıhan SÜSLÜ , Mehtap ÖZDEMİR , Çağrı TEKMEK , Erdal ÇELİK Ümit CÖCEN, “Gümüş Katkılı TiO₂ Nanofiberlerin Elektro-Eğirme Yöntemi İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu,” *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10,(1) ; 277-284 (2009).
51. P. Babelon , A.S. Dequiedt , H. Moste'fa-Sba , S. Bourgeois , P. Sibillot , M. Sacilotti, “SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD”, *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne*, Received 29 (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARSLAN Yasin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 07.06.1983 Şişli
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (216) 352 08 34
 Faks : 0 (555) 688 29 09
 e-mail : yasinisp1983@hotmail.com

Eğitim

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Metal Eğitimi	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Metal Eğitimi	2008
Lise	Beyoğlu EML	2000

İş Deneyimi

<i>Yıl</i>	<i>Yer</i>	<i>Görev</i>
1999-2000	İstanbul Türk Telekom Avrupa Yakası	Makine Enerji Laboratuvarı
2005-200	Mesa İmalat	Staj
2008-2009	Extrametal	Bakım-Onarım
2009-	Akça İskele ve Kalıp	İmalat

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, Bilgisayar teknolojileri, Basketbol, Futbol, Yüzme , Koşma,Kitap okumak.