

**ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ
TİTANYUM DİOKSİT
PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ**

Güneş Alp YAKABOYLU

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Ağustos-2011

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Mühendislik Araştırma Destek Grubu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 109M585



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Güneş Alp YAKABOYLU'nun "Şekil ve Boyut Kontrollü Titanyum Dioksit Partiküllerinin Üretimi" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 28.07.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ TİTANYUM DİOKSİT PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

Güneş Alp YAKABOYLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI
2011, 92 sayfa

Bu çalışmada çözücü-kontrollü yaklaşım temel alınarak, solvotermal sentez yöntemi ile şekil ve boyut kontrollü anataz kristal formunda TiO_2 tozları üretilmiştir. Gliserol organik çözücüsü ve üç farklı başlangıç titanyum kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmalarda farklı tane morfolojilerine sahip TiO_2 tozları sentezlenmiştir. Amorf yapıda $TiO(OH)_2$ başlangıç tozunun $260^\circ C$ 'de gliserol ile kimyasal reaksiyonu sonucunda, bir metal-organik kompleksi olan titanyum gliserolat ($TiGly$) yapısı çözünme-tekrar çökme mekanizması ile elde edilmiştir. $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ ve anataz kristal formunda TiO_2 başlangıç tozları ise yüksek kristallik derecelerinden dolayı gliserol ile etkileşime girmemiştir. Şekil ve boyut kontrollü toz sentezinin sağlanabilmesi için hem gliserol organik çözücüsünün deproton olmaları hem de kullanılan başlangıç titanyum kaynağının parçalanması gerekliliği ortaya konulmuştur. $TiGly$ yapısının gelişimi ile 5-9 μm uzunluğa, ~ 350 nm genişliğe ve nanometre seviyesinde de kalınlığa sahip şeffaf, çubuksu şekle sahip anataz tozları kontrollü olarak elde edilmiştir. Çubuksu morfolojideki bu tozların çok kristalli ve 30.8 nm birincil tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sentez sıcaklığı, sentez süresi ve karıştırma hızı gibi süreç parametrelerinin çubuksu şekle sahip tozların sentezinde faz dönüşümü ve tane morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , Solvotermal Sentez, Gliserol, Titanyum Gliserolat, Metal-Organik Kompleksi



ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF SHAPE AND SIZE CONTROLLED TITANIUM DIOXIDE PARTICLES

Güneş Alp YAKABOYLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program – Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI
2011, 92 pages

In this study, shape and size controlled anatase titanium dioxide powders were produced via solvothermal synthesis route on the basis of solvent-controlled approach. TiO₂ powders having different particle morphologies were synthesized by using glycerol organic solvent and three different starting titanium sources. Titanium glycerolate (TiGly) structure which is a metal-organic complex, was obtained via dissolution-reprecipitation mechanism as a result of the chemical reaction occurred at 260°C synthesis temperature between amorphous titanium oxy-hydroxide (TiO(OH)₂) powder and glycerol solvent. Otherwise commercial TiOSO₄.xH₂O and anatase TiO₂ starting powders did not interact with glycerol due to their high degree of crystallinity. It was clearly presented that the glycerol solvent should be deprotonated, while the starting titanium source should dissociate to provide shape and size controlled synthesis of titanium dioxide particles. With the formation of TiGly structure, transparent, polycrystalline rod-like anatase powders (5-9 µm x ~ 350 nm) composed of nano-sized primary particles with an average size of 30.8 nm were produced. Besides effects of the processing parameters including synthesis temperature, synthesis time and stirring speed on phase development and particle morphology were investigated as a part of the rod-like particle synthesis.

Keywords: TiO₂, Solvothermal Synthesis, Glycerol, Titanium Glycerolate, Metal-Organic Complex



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen ve içerisinde yer almamı sağladığı proje ile birlikte çok disiplinli bir araştırma ortamı içerisinde tecrübe kazanmamı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Ender Suvacı'ya teşekkür ederim. 2007 yılından bu yana tarafıma göstermiş olduğu güven ve destek her zaman memnuniyetle hatırlanacaktır.

Ayrıca çalışmalarına değerli görüş ve yardımları ile katkıda bulunan Prof. Dr. Yücel Şahin (Anadolu Üniversitesi, Kimya Bölümü)'e teşekkür ederim. İçerisinde yer aldığım proje kapsamında gerçekleştirdiğimiz toplantılardaki görüşleri ve göstermiş olduğu misafirperverlikten dolayı Doç. Dr. A. Tansu Koparal (Anadolu Üniversitesi, Biyoloji Bölümü)'a teşekkür ederim.

Çalışmalarına ilk başladığım dönemdeki önemli katkıları, konu üzerindeki verimli tartışmalarımız ve arkadaşlığından dolayı ofisteki yan masa komşum A. Gürkan Yılmazoğlu'na teşekkür ederim. Laboratuarda çalışmaya başladığım dönem içerisinde yoğun olarak doktora tezi üzerinde çalışmasına rağmen, büyük özveri ile öğrettikleri, değerli görüşleri ve arkadaşlığından dolayı Dr. İ. Özgür Özer'e teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisansa kayıt yaptırmamı sağladığı, bu zamana kadar olan büyük desteği ve değerli arkadaşlığından dolayı Özcan Özmen'e teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuardaki yükümlülüklerimin arttığı dönemlerde göstermiş olduğu büyük özveri ve sorumluluk bilinci ile cihaz tamirlerinde vermiş olduğu özel destekten dolayı değerli arkadaşım ve ikinci ağabeyim A. Murat Avcı'ya teşekkür ederim. Stresli ve zor günlerde gerçekleştirdiğimiz sohbetler her zaman yol gösterici olarak hatırlanacaktır. Ofiste sırt sırta çalıştığım, yorulduğum zamanlarda arkama dönerek güzel (motive edici) sohbetler yaptığım, en fazla bilimsel tartışmaya girdiğim ve değerli görüşlerini aldığım değerli arkadaşım ve dostum Kahraman Keskinbora'ya teşekkür ederim. Doktora başvurusunun sonucunda Max Planck Enstitüsü'nden kabul geldiğinde hep birlikte yaşadığımız sevinç asla unutulmayacaktır.

Çalışmalarına olan yardımları ile büyük katkıda bulunan arkadaşım Çiğdem Keskinbora'ya teşekkür ederim. Ayrıca değerli grup ve ofis arkadaşlarım Dr. Betül Yıldız, Dr. Neslihan Tamsü, Yasemin Çelik ve Gökçe Özarслан'a



dostlukları ve yardımseverliklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Bir sene boyunca birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum arkadaşım Fatih Pişkin'e ve kısa bir süre çalışmalarına destek olan arkadaşım İ. Gözde Tuncolu'ya teşekkür ederim. Grubumuza son dönemde katılarak artık grubun en küçüğü olmaktan çıkmamı sağlayan, sırt sırta çalıştığım ikinci ofis arkadaşım Yasemen Güldoğan'a neşeli arkadaşlığından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca ofiste yan masa komşum olan, grubumuza neşe katan Eda Küçükkoğlu'na da arkadaşlığından dolayı teşekkür ederim. Çok disiplinli çalışmalarda birlikte görev aldığım, raporları yetiştirmek için stresli dönemleri paylaştığım proje arkadaşım Kenan Işık'a teşekkür ederim. Lisans eğitimimden bu yana en yakın dostum olan Tolun Uğuz'a her konuda büyük desteğinden, içtenliğinden ve çok değerli arkadaşlığından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak bu süreç içerisinde beni sonsuz sabır ve anlayış ile destekleyen, ayrıca yüksek lisans eğitimimin ilk senesinde karşılaştığım zorlukları aşmamı sağlayan aileme teşekkür ederim. Onlar olmadan bu noktaya gelmem mümkün olamazdı. Bu çalışmalarımı, hayata gözlerini yuman sevgili dedem Aziz Yakaboylu ve canım babaannem Türkan Yakaboylu'ya ithaf ediyorum.

Güneş Alp YAKABOYLU

Ağustos, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. TİTANYUM DİOKSİT: YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE KULLANIMI	4
2.1. Kristal Yapısı.....	4
2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.2.1. Elektriksel özellikleri.....	7
2.2.2. Optik özellikleri.....	10
2.2.3. Fotokatalitik özelliği.....	10
2.3. Uygulama Alanları.....	12
2.3.1. Gaz sensörü uygulaması.....	12
2.3.2. Pigment uygulaması.....	15
2.3.3. Çevresel uygulamaları.....	17
2.3.4. Boya-hassasiyetli güneş hücresi uygulaması.....	18
2.3.5. Güneş kremi uygulaması.....	21
2.3.5.1. UV-koruyucu etkisi ve koruma mekanizmaları.....	22
2.3.5.2. Beyazlık etkisi ve estetik görünüm.....	24
3. TİTANYUM DİOKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN KULLANIMINDA ORTAYA ÇIKAN PROBLEMLER	27
3.1. Topaklanma (Aglomerasyon).....	27
3.2. Toksik (Negatif) Etkileri.....	28
3.2.1. Toksikite.....	28
3.2.2. Deri penetrasyonu.....	31



4. ŞEKİL – BOYUT KONTROLÜNÜN ÖNEMİ VE TİTANYUM DİOKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ	35
4.1. Yüzey Aktif Madde-Destekli Yöntemler ile Titanyum Dioksit Nanopartiküllerinin Sentezi.....	38
4.2. Çözücü-Kontrollü Yöntemler ile Titanyum Dioksit Nanopartiküllerinin Sentezi.....	40
5. AMAÇ	43
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
7.1. Başlangıç Titanyum Kaynaklarının Karakterizasyonu.....	49
7.2. Farklı Titanyum Kaynakları ile Solvotermal Sentez Çalışmaları.....	53
7.2.1. Faz gelişimi üzerindeki etkileri.....	54
7.2.2. Tane morfolojisi (şekli) üzerindeki etkileri.....	60
7.3. Çubuksu Şekle Sahip Anataz Tozlarının Oluşumu ve Süreç Parametrelerinin Toz Özelliklerine Etkisi.....	65
7.3.1. Sentez sıcaklığının faz dönüşümü üzerindeki etkisi ve reaksiyon mekanizmalarının yorumlanması.....	65
7.3.2. Sentez süresinin tane morfolojisi üzerindeki etkisi.....	68
7.3.3. Çubuksu şekle sahip tozların oluşumu ve büyüme davranışı.....	70
7.3.4. Karıştırma hızının tane morfolojisi üzerindeki etkisi.....	74
8. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Rutil ve anataz formlarının kristal yapıları ve birim hücreleri.....	5
2.2. Titanyum dioksit kristal sisteminde görülen yığın hataları ve elektriksel iletkenlikte rol alan yük taşıyıcılarının şematik gösterimi.....	7
2.3. Titanyum dioksit sistemi içerisinde görülen latis hatalarının enerji seviyelerini gösteren bant modeli.....	8
2.4. Literatürdeki çalışmalarda oksijen aktivitesinin bir fonksiyonu olarak belirlenen titanyum dioksit malzemesinin elektriksel iletkenliği.....	9
2.5. Yarı iletken bir tane üzerinde gerçekleşen bazı fotokatalitik reaksiyonların şematik gösterimi: a) Foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk çiftinin oluşumu, ardından elektron ve boşluğun gösterilen yönlerde hareketi: (1-2) elektron-boşluk yeniden birleşimi, (3) alıcının indirgenmesi, (4) vericinin yükseltgenmesi, b) foton enerjisinin (hv) absorblanması ile elektronların değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) uyarılması.....	11
2.6. Katkısız ve Nb-katkılı titanyum dioksit tozlarının 700°C’de kalsine edilmesi ile elde edilen kalın filmlerin a) karbon monoksit (CO) gazına ve b) etanole (etOH) karşı gösterdikleri tepki (hassasiyet) kalibrasyon eğrileri (300°C sabit test sıcaklığında).....	15
2.7. a) Saniyede 4,300 mikroEinstein/m ² şiddetinde ışık altında titanyum dioksit tozlarına maruz bırakılan E.coli hücrelerinin canlılığının zamana bağlı değişimi ve b) ışık şiddetinin E.coli hücrelerinin hayatta kalma oranı üzerindeki etkisi.....	18
2.8. Boya-hassasiyetli elektrokimyasal fotovoltajik örnek bir hücrenin bileşenleri ve çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi (E: normal hidrojen elektrot kullanılarak belirlenen enerji skalası).....	19
2.9. Sentezlenen hiyerarşik ve ticari-P25 titanyum dioksit tozları kullanılarak hazırlanan boya-hassasiyetli güneş hücrelerine ait, 100 mW/cm ² güç yoğunluğuna sahip ışık kaynağı altında ölçülen fotoakım yoğunluğu – voltaj eğrileri.....	20



2.10 ZnO ve TiO ₂ partikülleri kullanılarak elde edilen boya-hassasiyetli güneş hücrelerine ait pürüzlülük faktörünün bir fonksiyonu olarak elde edilen akım yoğunlukları ve hücrelerin performanslarının karşılaştırması.....	21
2.11. % 2 ve % 6 konsantrasyonlarda uygulanan mikron boyutlu ZnO ve TiO ₂ tozlarının 320-400 nm dalgaboyu aralığındaki geçirgenlik eğrileri.....	24
2.12. Tane boyutuna ve kırınım indisine bağlı olarak TiO ₂ ve ZnO partiküllerinin görünür spektrumdaki saçılım oranları.....	25
2.13. Sulu çözelti içerisindeki ZnO partiküllerinin UV/görünür ışık spektrumdaki yüzdece geçirgenlik değerleri.....	26
3.1. 12 hafta süreyle 20 ve 250 nm tane boyutuna sahip anataz-TiO ₂ partiküllerine maruz bırakılan erkek sıçanların a) akciğerlerinin farklı bölmelerinde ve b) lenf bezlerinde biriken TiO ₂ miktarları.....	29
3.2. 20 nm tane boyutuna sahip TiO ₂ nanopartiküllerine (10 µg/cm ²) 24 saat süreyle maruz bırakılan SHE hücrelerinde a) Mikroçekirdek (MN) oluşumu ve b) apoptozis başlangıcı.....	30
3.3. 48 saat süre ve artan konsantrasyonlarda nanopartiküllere maruz bırakılan A549 hücrelerindeki a) LDH, b) XTT, c) MTT test yöntemleriyle ve d) 50 µg/mL konsantrasyonda, maruz bırakılma süresine (24, 48, 72 saat) bağlı olarak elde edilen ölüm yüzdeleri.....	31
3.4. Nanopartiküllerin deriye penetrasyon (nüfuz etme) yolları.....	32
3.5. İnsan deri hücrelerine uygulanan a) 40 nm, b) 750 nm ve c) 1500 nm tane boyutuna sahip partiküllerin lazer tarama mikroskobu ile görüntülenen kıl kökü penetrasyon profilleri.....	33
4.1. Solvotermal sentez yöntemi ve yüzey aktif madde-destekli yaklaşım ile sentezlenen anataz kristal formunda titanyum dioksit a) nanopartikülleri ve b) nano-çubuklarının TEM görüntüleri.....	38
4.2. Oleylamin (OA) maddesi ile kontrollü olarak sentezlenen a) 12 nm (1 mmol OA ile), b) 30 nm (2 mmol OA ile) ve c) 16 nm (3 mmol OA ile) uzunluğa sahip anataz kristal formunda TiO ₂ nano-çubuklarının TEM görüntüleri.....	39

4.3. Çözücü-kontrollü yaklaşım ile farklı çözücü ortamlarında, 150°C’de sentezlenen TiO ₂ nanopartiküllerinin TEM görüntüleri:	
a) etanol-asetik asit çözücü ortamında elde edilen rutil nano-çubukları, b) etilen glikol-asetik asit çözücü ortamında elde edilen anataz küresel partikülleri ve c) gliserol-asetik asit çözücü ortamında elde edilen rutil küresel partikülleri.....	41
4.4. Çözücü-kontrollü sol-jel tekniği ile elde edilen TiO ₂ nanopartiküllerinin TEM ve elektron difraksiyon görüntüleri.....	42
6.1. Solvotermal yöntem ile TiO ₂ toz sentezinde kullanılan akım şeması.....	46
7.1. Doğrudan çöktürme yöntemi kullanılarak 1.0 M TiOSO ₄ .xH ₂ O sulu çözeltisinden 2.0 M KOH ilavesi ile pH = 8.3-8.5 arasında çöktürülen tozun XRD deseni.....	50
7.2. Doğrudan çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf yapıda TiO(OH) ₂ tozunun FTIR spektroskopisi sonucu.....	51
7.3. Solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan a) ticari anataz-TiO ₂ , b) ticari TiOSO ₄ .xH ₂ O ve c) çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf TiO(OH) ₂ başlangıç tozlarının SEM görüntüleri.....	52
7.4. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsünün sırasıyla a) anataz-TiO ₂ , b) TiO(OH) ₂ ve c) TiOSO ₄ .xH ₂ O titanyum kaynakları ile kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen tozların XRD deseni.....	55
7.5. Das ve arkadaşlarının literatürde ilk kez ortaya koyduğu titanyum gliserolata ait yapının (Uzay grubu P ₂ /c; a = 8.37515 Å, b = 15.33781 Å, c = 5.57151 Å, β = 99.824°) Pawley tekniği ile fit edilmiş 5° ile 50° arasındaki XRD deseni.....	56
7.6. Solvotermal sentez yöntemi ile amorf yapıda TiO(OH) ₂ ve gliserolün kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen titanyum gliserolat (TiGly) tozunun FTIR spektroskopisi sonucu.....	57
7.7. Gliserol organik çözücüsünün sırasıyla TiOSO ₄ .xH ₂ O ve TiO(OH) ₂ başlangıç kaynakları ile reaksiyonu sonucu elde edilen a) düşük kristalli anataz-TiO ₂ ve b) titanyum gliserolat (TiGly) tozlarının TG ve DTA analiz sonuçları.....	58

7.8. Solvotermal sentez yöntemi ile elde edilen a) titanyum gliserolat (TiGly) ve b) düşük kristalliğe sahip anataz-TiO ₂ tozlarının 500°C’de kalsinasyonu ile elde edilen anataz tozlarının XRD deseni.....	59
7.9. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile a) anataz-TiO ₂ , b) TiOSO ₄ .xH ₂ O ve c) TiO(OH) ₂ tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların SEM görüntüleri.....	61
7.10. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile a) TiOSO ₄ .xH ₂ O ve b) TiO(OH) ₂ tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların 500°C’de kalsinasyonu ile üretilen anataz-TiO ₂ tozlarının SEM görüntüleri.....	63
7.11. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile TiOSO ₄ .xH ₂ O tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların 500°C’de kalsinasyonu ile üretilen büyük blok şekilli anataz-TiO ₂ tozlarının yan kesit bölgesinin SEM görüntüsü.....	64
7.12. Sentez sıcaklığının faz dönüşümüne etkisi: a) 260°C sıcaklıkta 10 dakika sonunda, b) 240°C sıcaklıkta, c) 200°C sıcaklıkta ve d) 160°C sıcaklıkta alınan numunelerin XRD deseni.....	66
7.13. Sentez süresinin oluşan TiGly tozlarının morfolojisi üzerindeki etkisi: a) 10 dk, b) 30 dk ve c) 40 dk.....	69
7.14. TiGly tozlarının 500°C’de kalsinasyonu ile elde edilen anataz-TiO ₂ tozlarının a-b-c) parlak-alan ve d) karanlık-alan taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri.....	71
7.15. Solvotermal sentez yöntemi ve takip eden kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen çubuksu anataz-TiO ₂ tozlarının yüzey alanı (BET) eğrisi.....	73
7.16. Karıştırma hızının tane morfolojisi üzerindeki etkisi: a) 400 rpm, b) 500 rpm, c) 550 rpm ve d) 650 rpm.....	75
7.17. Sıvı-katı örnek sistemlerde karıştırma hızının etkisi: a) optimum karıştırma hızı aralığında gerçekleşen hidrodinamik olarak homojen karışma ve morfoloji değişimi (1 → 3) ve b) yüksek karıştırma hızlarında türbülanslı akıştan dolayı farklı karışma bölgelerinin oluşması ve topaklanma eğilimi.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Titanyum dioksidin farklı kristal formlarının temel fiziksel özellikleri.....	6
2.2. Titanyum dioksit ve foton etkileşimi ile gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar ve oluşan radikal türleri.....	12
2.3. Yaygın olarak kullanılan bazı beyaz pigmentlerin kırınım indisleri ve Fresnell eşitliği ile hesaplanan yaklaşık örtücülük güçleri.....	16
4.1. Yüzey aktif madde-destekli ve çözücü kontrollü susuz çözelti yöntemlerinin artıları ve eksileri.....	37

1. GİRİŞ

21'nci yüzyılın en önemli teknolojilerinden birisi olan nanoteknoloji, temel olarak nanometre (10^{-9} m) ölçeğindeki (1-100 nm) malzeme yapıları ile cihazların tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulama alanlarını inceleyen bir disiplindir [1-3]. Nanoteknolojinin tarihçesi incelendiğinde, nanometre ölçeğinin öneminin ilk kez 29 Aralık 1959 tarihinde Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman tarafından ortaya konulduğu görülmektedir. Richard Feynman Amerikan Fizik Topluluğu'nun yıllık toplantısında gerçekleştirmiş olduğu "There's Plenty of Room at the Bottom (Aşağıda Daha Çok Yer Var)" adlı konuşmasında ilk kez malzemelerin ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin gelecekte fırsatlar yaratacağını belirtmiştir [4,5]. Ayrıca "Britannica Ansiklopedisi'nin 24 cildinin tamamını bir iğnenin ucuna neden yazmayalım?" sorusu ile birlikte bu konudaki tezini ortaya koymuştur. 1968 yılında ise Bell Laboratuvarları'nda çalışan Alfred Y. Cho ile John Arthur tek seferde bir galyum arsenid atomik katmanını depolamak amacıyla Molecular-Beam Epitaxy yöntemini geliştirmiştir [6]. Bu gelişmelerin ardından "nanoteknoloji" terimi ilk kez Tokyo Bilim Üniversitesi'nde çalışan Norio Taniguchi (1974) tarafından kullanılmış ve konu üzerine olan ilginin artması sağlanmıştır [7]. Nanoteknoloji, malzemelerin atomik veya moleküler seviyede bölünme, birleştirme ve deformasyon işlemleri olarak tanımlanmıştır. Richard Feynman'ın ardından nanoteknoloji kavramı üzerine gerçekleştirilen en önemli çalışmalardan birisi ise K. Eric Drexler'e aittir. 1981 yılında yayınladığı "Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation (Moleküler mühendislik: Moleküler işleme için genel kabiliyetlerin geliştirilmesi üzerine bir yaklaşım)" başlıklı makalesi nanoteknoloji konusunda yayınlanan ilk makale olarak kabul edilmektedir [8]. Bu makalede, protein moleküllerinin tasarlanması konusunda bir anlayışın geliştirilmesi ile moleküler cihazların yapılabileceği ve bu cihazların geliştirilmesi ile de 3-boyutlu moleküler yapıların sentezlenebileceği düşünceleri ortaya konulmuştur. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise 1981 yılında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından IBM'in Zürih Araştırma Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Hem malzemeleri atomik düzeyde incelemeye

hem de bunları atomik ölçekte manipüle etmeye (işlemeye) yarayan ilk cihaz olan taramalı tünelleme mikroskobu (STM)'nin icat edilmesiyle birlikte bu konuda gerçekleştirilen çalışmalar hızla artmaya başlamıştır [6,9]. Yeni bir karbon modifikasyonu olan ve futbol topu şekline benzetilen C_{60} (buckminsterfullerene) nano yapısının 1985 yılında keşfi [10] ile 1986 yılında nanoteknoloji alanında bir dönüm noktası olarak kabul edilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'nin icat edilmesi [11] en önemli gelişmeler arasında yer almaktadır. Bu gelişmeleri, 1986 yılında Nobel Fizik Ödülü'nün ilk elektron mikroskobunun ve taramalı tünelleme mikroskobunun geliştirilmesi çalışmaları ile Ernst Ruska, Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer'e verilmesi takip etmiştir. 1990 yılında ise taramalı elektron mikroskobunun ucu kullanılarak 35 Ksenon (Xe) atomu mekanik işleme yöntemi kullanılarak bir nikel kristalinin (110) yüzeyine işlenmiş ve "IBM" yazısı oluşturulmuştur [12,13]. Nanoteknoloji konusunda gerçekleştirilen en dikkat çekici çalışmalardan birisi olan grafit tabakalarının bir araya gelmesi ile oluşan karbon nanotüpler ise 1991 yılında Sumio Iijima tarafından keşfedilmiştir [14]. 1985 yılında "buckyball" yapısının keşfedilmesinden dolayı nanoteknolojinin gelişmesinde önemli payı bulunan Robert F. Curl, Harold W. Kroto ve Richard E. Smalley 1996 yılında bu çalışmaları ile Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır. Bu önemli çalışmalar ve yaşanan gelişmelerin ardından hükümetlerin nanoteknoloji konusunda verdiği desteklerden dolayı, nanoteknoloji üzerine gerçekleştirilen araştırmaların sayısı bu yıllardan sonra hızla yükselişe geçmiştir.

Nanometre ölçeğinde malzemelere ait yeni özelliklerin keşfinden ve ayrıca bu malzemeler için yeni uygulama alanları yaratılmasından dolayı nanoteknoloji yeni bir endüstri devrimi olarak da tanımlanmaktadır [1,15]. Nanometre ölçeğinde birçok malzeme farklı kimyasal, mekanik, elektriksel, manyetik, termal ve optik özellikler gösterebilmektedir. Nanometre ölçeğinde malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, atomların ve moleküllerin ya da yığın (bulk) haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak farklı olmaktadır [16,17]. Örnek olarak gösterilebilecek malzemelerden birisi olan altın (Au) metali, farklı nanoboyut seviyelerinde sarı, kırmızı ve mor renklerde ışımaya yapabilmektedir. Ayrıca nanometre seviyesinde altının (Au) ve kalayın (Sn) ergime noktası/sıcaklığı da tane boyutuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [18].

Malzeme özelliklerindeki değişimler, nanometre seviyesindeki malzemelerin sahip oldukları yüksek yüzey alanları (yüzey alanının hacme oranı), değişen elektronik yapıları ve bu boyut aralığında kuantum etkilerinin baskın olmaya başlaması ile açıklanmaktadır [17,19].

Gelişen malzeme özellikleri ile birlikte nano boyutlu yapıların elektronik sanayi, tekstil sanayi, savunma sanayi ve kozmetik sektörü başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanımı hızla artmaya başlamıştır. Bu uygulama alanlarında ihtiyaç duyulan birçok malzeme özelliği ise yapısal ve fonksiyonel ileri teknoloji seramikleri [20] ile karşılanabilmektedir.

2. TİTANYUM DİOKSİT: YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE KULLANIMI

Titanyum dioksit (TiO_2) bir geçiş metali olan ve periyodik tabloda IV-B grubunda yer alan titanyumun (Ti) oksit formu olarak tanımlanmaktadır. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı titanyum dioksit birçok endüstriyel uygulamada ve bilimsel araştırmada kullanılmakta olup, en önemli ileri teknoloji seramik malzemeleri arasında yer almaktadır [21].

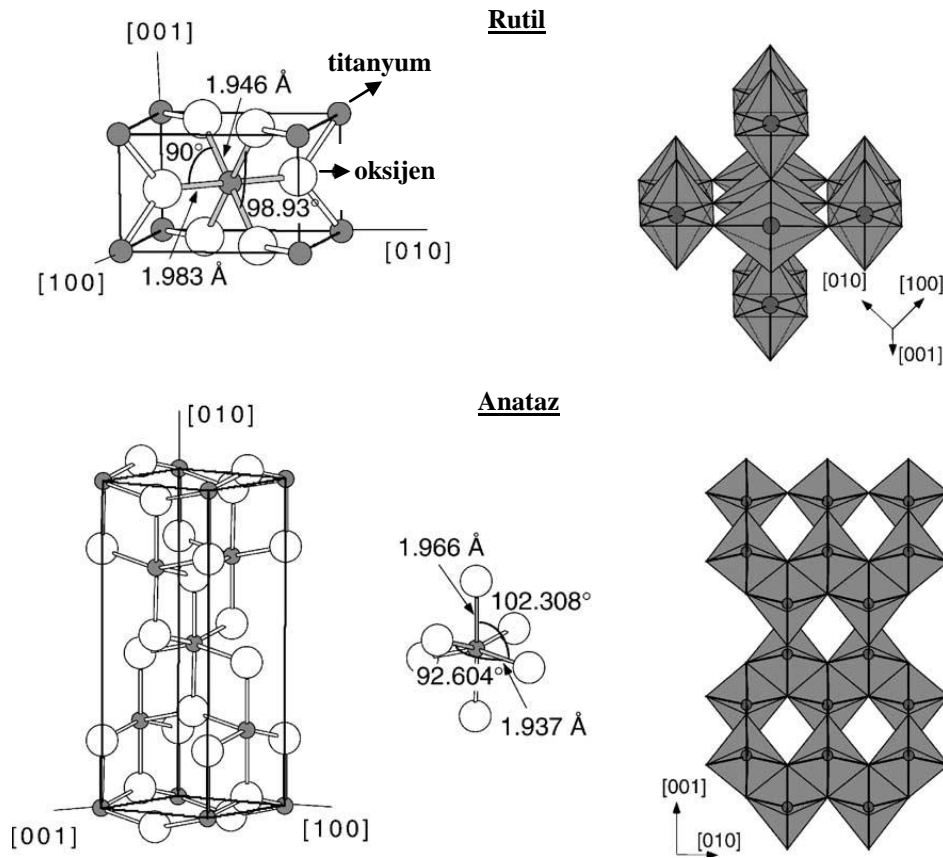
2.1 Kristal Yapısı

Titanyum dioksit rutil, anataz ve brookite olmak üzere üç farklı kristal formunda bulunabilmektedir. Rutil ve anataz tetragonal yapıda, brookite ise rombohedral (ortorombik) yapıdadır [22-24]. Fakat bu formlar içerisinde sadece rutil ve anataz titanyum dioksit malzemesinin uygulamalarında kullanılmaktadır. Rutil ve anataz formlarının kristal yapıları ve birim hücreleri Şekil 2.1'de görülmektedir. Hem anataz hem de rutil kristal formunda da görüldüğü üzere temel yapı bloğu, hafifçe bükülmüş oktahedral konfigürasyonu içerisinde 6 oksijen atomu tarafından çevrelenmiş merkezi bir titanyum atomunu kapsamaktadır. Rutil yapısında komşu oktahedrarlar, $\langle 110 \rangle$ benzeri yönler boyunca bir köşeyi paylaşmaktadır. Ayrıca bu oktahedrarlar 90° açıyla birbirini izleyen kendi uzun eksenleri boyunca kümelenmiştir. Anataz yapısında ise köşe paylaşımli oktahedrarlar (001) düzlemini oluşturmaktadır. Bu düzlemler de alt bölgedeki oktahedra düzleminin kenarları ile bağlantılıdır. Rutil yapısında her bir oktahedron diğer 10 komşu oktahedron (2 paylaşımli kenar oksijen çifti, 8 paylaşımli köşe oksijen atomu) ile bağlantılı iken, anataz yapısında her bir oktahedron diğer 8 komşu oktahedron (4 paylaşımli kenar ve 4 paylaşımli köşe atomu) ile bağlantılıdır. Her üç kristal formunda da oktahedrarların kümelenmesi, üçlü koordine oksijen atomlarının oluşması ile sonuçlanmaktadır [23].

Farklı kristal formları için atomlar arası mesafeler incelendiğinde ise bazı farklılıklar görülmektedir [22,25]. İki titanyum atomu (Ti-Ti) arasındaki mesafe anataz kristal yapısı içerisinde 3.79 ile 3.04 Å, rutil kristal yapısı içerisinde ise 3.57 ile 2.96 Å arasındadır. Dolayısıyla rutil formu ile karşılaştırıldığında anataz



formu için Ti-Ti atomlar arası mesafesi daha fazladır. Buna karşın titanyum ve oksijen atomları (Ti-O) arasındaki mesafeler açısından her iki yapı birbirine oldukça yakındır. Ti-O atomları arası mesafe anataz formunda 1.934 ve 1.980 Å, rutil formunda ise 1.949 ve 1.980 Å olarak belirlenmiştir. Ayrıca titanyum dioksidin üç farklı formuna ait kristal latis parametreleri ve uzay grupları Çizelge 2.1’de listelenmiştir. Sonuç olarak kristal yapılarındaki ve latis parametrelerindeki bu gibi değişiklikler, farklı kristal formları için farklı fiziksel özelliklerin (yoğunluk, band aralık enerjisi, vs.) ortaya çıkmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.1. Rutil ve anataz formlarının kristal yapıları ve birim hücreleri [23]

2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Titanyum dioksit sahip olduğu elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerden dolayı birçok uygulamada yüksek performans gösteren bir malzemedir. Farklı kristal formları için titanyum dioksidin temel fiziksel özellikleri de Çizelge 2.1’de

gösterilmiştir. Fakat yapılan teorik ve deneysel çalışmalar ile titanyum dioksit malzemesinin fiziksel özellikleri daha çok termodinamik olarak kararlı olan rutil formuna göre belirlenmiş ve dolayısıyla bu şekilde listelenmiştir. Latis parametreleri arasındaki farklılıklardan dolayı anataz, rutil ve brookite formlarının teorik yoğunlukları sırasıyla 3.83, 4.24 ve 4.17 g/cm³ olarak hesaplanmıştır [22,23]. Rutilin ergime sıcaklığı 1870°C ve kaynama noktası 2927°C'dir. Termal iletkenliği 100°C sıcaklıkta 6.531 W/m.K olmakla birlikte, artan sıcaklıkla termal iletkenliği yüksek oranda azalmaktadır. Lineer termal genleşme katsayısı (0-500°C arasında) ise 8.19x10⁻⁶ °C⁻¹ olarak belirlenmiştir. 500°C sıcaklıktaki elektriksel direnci 3x10⁵ Ω.m'dir. Optik ve elektronik özellikleri sayesinde birçok uygulama alanında kullanımı olan titanyum dioksitinin farklı kristal formları için bu özellikleri de değişkenlik göstermektedir. Anataz, rutil ve brookite formları için kırınım indisleri sırasıyla 2.52, 2.72 ve 2.63'dür [26]. Band aralık enerjileri ise anataz, rutil ve brookite formları için sırasıyla 3.20, 3.02 ve 3.11 eV olarak belirlenmiştir [27,28].

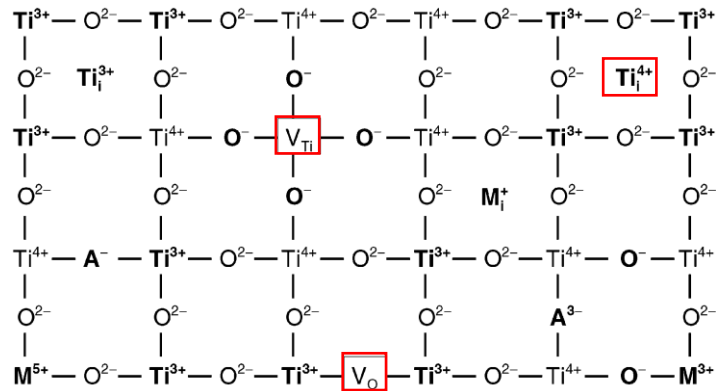
Çizelge 2.1. Titanyum dioksitinin farklı kristal formlarının temel fiziksel özellikleri

	Rutil	Anataz	Brookite
Kristal yapısı	tetragonal	tetragonal	ortorombik
Latis sabitleri (Å)	a = 4.5936 c = 2.9587	a = 3.784 c = 9.515	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Uzay grubu	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Yoğunluğu (g/cm³)	4.24	3.83	4.17
Ergime noktası (°C)	1870	-	-
Kaynama noktası (°C)	2927	-	-
Termal iletkenliği (W/m.K)	6.531 (373 K'de)	-	-
Elektriksel direnci (Ω.m)	3 x 10 ⁵ (773 K'de)	-	-
Band aralık enerjisi (eV)	3.02	3.20	3.11
Kırınım indisi (RI)	2.72	2.52	2.63

2.2.1. Elektriksel özellikleri

Titanyum dioksit elektriksel özelliklerinden dolayı varistör ve dielektrik malzemeleri kapsayan elektronik uygulamalarında kullanılmaktadır. Titanyum dioksit malzemesinin sahip olduğu yarı iletken özelliklerden dolayı, termodinamik olarak kararlı olan rutil kristal formunun elektriksel özellikleri üzerine gerçekleştirilmiş oldukça fazla çalışma bulunmaktadır [29,30]. Elektronik yapılarından ve dolayısıyla bant aralık enerjilerinden dolayı anataz sürekli olarak n-tipi yarı iletkenlik özelliği gösterirken, rutil ise kararsız olarak p-tipi yarı iletken özelliğine sahiptir. Fakat anataz-rutil faz dönüşümünden dolayı titanyum dioksit, 1200 K sıcaklığın altında ve yüksek oksijen atmosferinde n- ve p-tipi iletkenlik geçişi gösteren yarı iletken bir malzeme olarak sınıflandırılmaktadır [31,32].

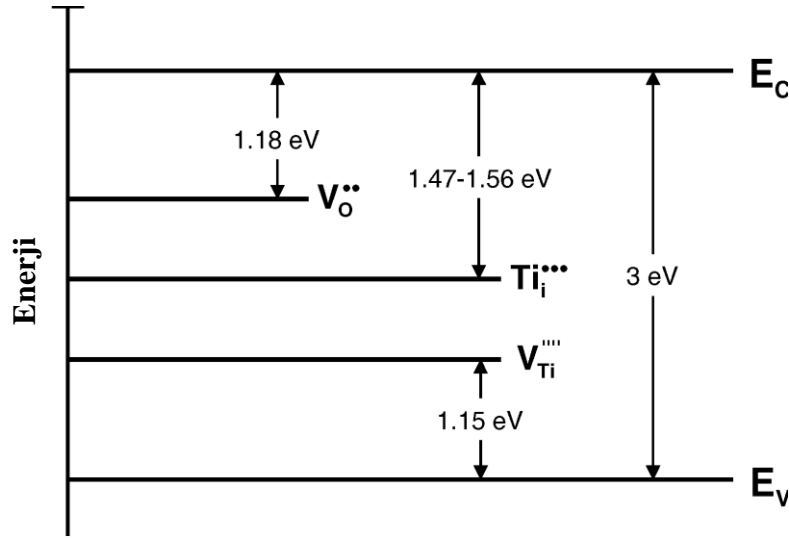
Titanyum dioksidin elektriksel iletkenliğini temel olarak yığın hataları kontrol etmektedir. Temel hataları ise oksijen boşlukları (V_O), ara yer titanyum atomları (Ti_i) ve titanyum boşlukları (V_{Ti}) oluşturmaktadır (Şekil 2.2). Bu hatalar, yük dengesinin bozulmasına ve değerlik bandı (E_v) ile iletim bandı (E_c) arasındaki bant aralığı olarak tanımlanan alan içerisinde elektronik hata bölgelerinin oluşmasına neden olan kusurlar olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.3'de rutilin bant



Şekil 2.2. Titanyum dioksit kristal sisteminde görülen yığın hataları ve elektriksel iletkenlikle rol alan yük taşıyıcılarının şematik gösterimi [33]

aralığı içerisinde oluşan yığın hataları ve enerji seviyeleri görülmektedir [33,31]. Titanyum dioksit sistemi içerisinde görülen en yaygın iç hatanın, düşük oluşum entalpilerinden dolayı oksijen boşlukları olduğu bilinmektedir. Oksijen boşlukları

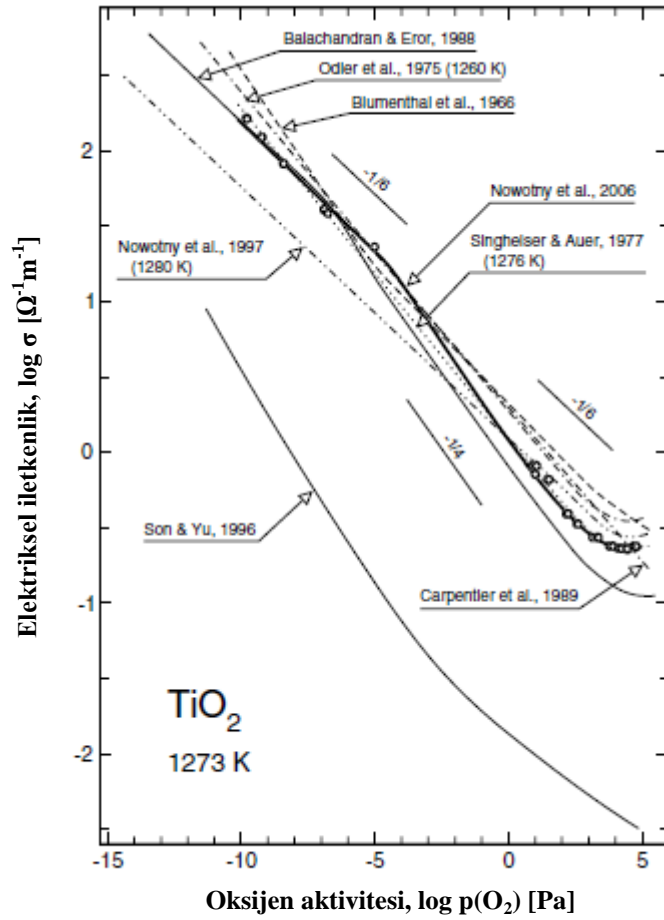
bant aralığının üst bölgesine yakın alandaki zayıf bağlı elektronlar ile ilişkilidir. Rutil formundaki titanyum dioksitin yaklaşık olarak 1.18 eV seviyesinde termal olarak uyarılması ile bu elektronlar (verici/donor) elektriksel iletkenlikte görev almaktadırlar. Bu süreç, titanyum dioksit sisteminde yaygın olarak görülen n-tipi elektriksel iletkenlik davranışının ortaya çıkmasına neden olmaktadır [31,34,35]. Diğer hatalar ise titanyum dioksit sistemi içerisinde yer almasına karşın oldukça düşük seviyededir. Titanyum boşlukları doldurulmamış bağların oluşmasına yol açmaktadır. Değerlik bandından elektronlar bu hata durumuna (alıcı/acceptor) termal olarak uyarıldığında ise titanyum dioksit sistemi içerisinde p-tipi elektriksel iletkenlik davranışı gözlenmektedir. Oksijen aktivitesinin ($p(O_2)$) bir fonksiyonu olarak titanyum dioksitin 1273 K sıcaklıktaki elektriksel iletkenliği literatürde detaylı olarak ortaya konulmuştur (Şekil 2.4). Oksijen aktivitesine bağlı olarak titanyum dioksitin elektriksel iletkenliğinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca genel olarak literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen elektriksel iletkenlik değerlerinin birbirleriyle tutarlı olduğu gözlenmektedir [35].



Şekil 2.3. Titanyum dioksit sistemi içerisinde görülen latis hatalarının enerji seviyelerini gösteren bant modeli [33]

Ayrıca titanyum dioksit malzemesinin farklı kristal formları için dielektrik özellikleri de yaygın olarak incelenmektedir. Herhangi bir malzeme ile katılanmayan rutil ve anataz formlarına sahip titanyum dioksitin dielektrik özellik gösterdiği ortaya konulmuştur [34,36]. Anizotropik özellik gösteren rutil

hem c yönünde hem de a yönünde anataz formuna göre daha yüksek dielektrik katsayısına (ϵ_r) sahiptir. Rutil kristal formundaki titanyum dioksidin c ve a yönlerindeki dielektrik katsayısı sırasıyla yaklaşık olarak 173 ve 89'dur [37]. Anataz formu için ise bu değerler c ve a yönlerinde sırasıyla yaklaşık olarak 48 ve 31 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla anataz formunun kristal yapısından dolayı rutile göre çok daha düşük anizotropik özellik gösterdiği söylenebilir. Brookite kristal formundaki titanyum dioksidin dielektrik sabiti ise 78'dir.



Şekil 2.4. Literatürdeki çalışmalarda oksijen aktivitesinin bir fonksiyonu olarak belirlenen titanyum dioksit malzemesinin elektriksel iletkenliği [35]

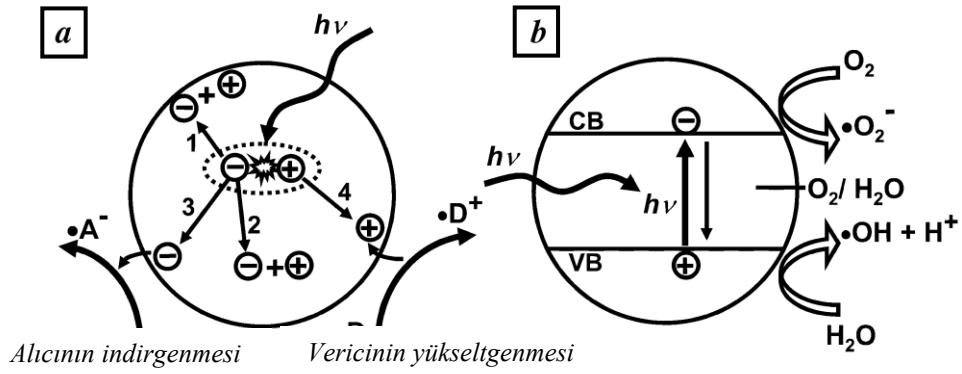
2.2.2. Optik özellikleri

Titanyum dioksit elektronik yapısı ve optik özelliklerinden dolayı kozmetik ve boya/pigment sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [24,38]. Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere rutil, anataz ve brookite kristal formlarının bant aralık enerjileri sırasıyla 3.02, 3.20 ve 3.11 eV olarak belirlenmiştir. Eşsiz bant aralık enerjisine sahip anataz kristal formundaki titanyum dioksit malzemesi ultraviyole (UV) ışınlarını yüksek oranda absorblama özelliğine sahiptir. Titanyum dioksidin UV ışınlarına karşı koruma mekanizması temel olarak absorblama ve saçılma ile gerçekleşmektedir. Fakat anataz formunun kırınım indisi (RI) 2.52 olduğundan dolayı saçılma etkisi görülmektedir [38-40]. UV ışınlarının saçılmasından dolayı beyazlık etkisi olarak adlandırılan estetik olmayan görünüm ortaya çıkmaktadır. Titanyum dioksit yüksek kırınım indisi ve beyaz görünüm oluşturduğu için ise boya ve pigment uygulamalarında kullanılmaktadır. Anataz kristal formuna göre daha yüksek kırınım indisine (2.72) sahip olan rutil formu pigment uygulamalarında daha fazla opak görünüm sağlamaktadır.

2.2.3. Fotokatalitik özelliği

Elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan titanyum dioksit ayrıca fotokatalitik özelliğe sahip bir malzemedir. Organik ve inorganik bileşiklerin giderilmesi ile kirlenmiş hava ve su ortamlarından zararlı mikroorganizmaların pasif hale getirilmesi gibi birçok çevresel uygulamada yüksek fotokatalitik özelliğe sahip anataz kristal formundaki titanyum dioksit uzun yıllardır kullanılmaktadır [41]. Tane boyutunun azalması ile yüzey alanı artan titanyum dioksit malzemesi yüksek yüzey aktifliği kazanmaktadır. Bu da bir titanyum dioksit tanesinin yüzeyinin ışığa ve su adsorpsiyonuna daha aktif bir duruma gelmesine neden olmaktadır [28]. Titanyum dioksit taneleri UV ışınları ile etkileşime girdiğinde ve bir fotonu absorbe ettiğinde, değerlik bandından bir elektron iletim bandına yükseltgenmekte ve dolayısıyla değerlik bandında bir boşluk yaratmaktadır (Şekil 2.5). Çoğunlukla başka bir elektron bu boşluk ile yeniden birleşmekte olmasına karşın bu boşluk

molekülün yüzeyine doğru hareket de edebilir [41,42]. Bir titanyum dioksit molekülünün yüzeyi hidratlı ise veya bir organik kimyasal molekül yüzeyine absorbe olmuşsa, fotokatalitik reaksiyonlar sonucu reaktif oksijen türlerinin (ROS) ve hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) oluşma potansiyeli artmaktadır. Reaktif oksijen türlerinin önde gelenleri süperoksit iyon radikalleri ($\cdot\text{O}_2^-$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2)'tir. Şekil 2.5'te de görüldüğü üzere oksijen oldukça kolay indirgenebilir bir madde olduğundan dolayı, iletim bandında yer alan fotoelektron



Şekil 2.5. Yarı iletken bir tane üzerinde gerçekleşen bazı fotokatalitik reaksiyonların şematik gösterimi: a) Foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk çiftinin oluşumu, ardından elektron ve boşluğun gösterilen yönlerde hareketi: (1-2) elektron-boşluk yeniden birleşimi, (3) alıcının indirgenmesi, (4) vericinin yükseltgenmesi, b) foton enerjisinin ($h\nu$) absorblanması ile elektronların değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) uyarılması [28]

yardımıyla oksijen indirgenir. Bunun sonucunda süperoksit iyon radikalleri oluşmakta ve ardından H^+ iyonu ile reaksiyona girerek hidrojen dioksit radikalinin ($\cdot\text{HO}_2$) oluşmasına sebep olmaktadır. Titanyum dioksit malzemesi için fotokatalitik süreçte gerçekleşen bu reaksiyonlar ve oluşan radikaller Çizelge 2.2'de görülmektedir. Yüksek fotokatalitik özelliğe sahip anataz formundaki titanyum dioksidin foton ile etkileşimi sonrası oluşan bu radikaller çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılırken, diğer taraftan canlı organizmalar veya hücreler ile etkileşimlerinde negatif yönde etki göstermektedir [28,43]. Dolayısıyla uygulama alanına bağlı olarak titanyum dioksidin fotokatalitik özelliği detaylı olarak değerlendirilmelidir.

Çizelge 2.2. Titanyum dioksit ve foton etkileşimi ile gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar ve oluşan radikal türleri [28,41,42]

Gerçekleşen reaksiyonlar	Oluşan radikal türü
$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$	Başlangıç reaksiyonu (foton absorpsiyonu)
$TiO_2 (e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + \cdot O_2^-$	Süperoksit iyonu
$TiO_2 (e^-) + \cdot O_2^- + 2H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O_2$	Hidrojen peroksit
$TiO_2 (e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + \cdot OH + OH^-$	Hidroksil
$\cdot O_2^- + H^+ \rightarrow \cdot HO_2$	Hidrojen dioksit

2.3. Uygulama Alanları

Kristal yapısı, elektronik yapısı ve sahip olduğu özelliklerden dolayı titanyum dioksit heterojen kataliz işlemlerinde, fotokatalizör olarak, hidrojen ve elektrik enerjisi üretimi için güneş hücrelerinde ve gaz sensörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boya ve kozmetik ürünlerinde beyaz pigment olarak, korozyondan koruyucu kaplama olarak, güneş kremlerinde UV koruyucu madde olarak ve atık suların saflaştırılması/temizlenmesi gibi bazı çevresel uygulamalarda son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır [23-25,44].

2.3.1. Gaz sensörü uygulaması

Son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konuların başında küresel ısınma gelmektedir. Küresel ısınmanın sebebi ise yaygın olarak sera gazı etkisi olarak bilinmektedir. Su buharı, karbon dioksit (CO₂), metan (CH₄), azot oksitler (NO_x), ozon (O₃) ve flor içeren karbon gazları önde gelen sera gazları arasındadır [31,45]. 2005 yılında Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi tarafından oluşturulan Kyoto Protokolü ile sera gazlarının emisyonunun azaltılması gerekliliği net olarak ortaya konulmuştur. Dolayısıyla özellikle yanma motorları ile endüstriyel işletmelerin yarattığı çıkış gazlarının tespit edilmesi ve sürekli olarak izlenmesi, sera gazları emisyonunun azaltılması konusunda önemli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu sayede kimyasal işlemler için geri bildirim sistemlerinin oluşturularak zararlı gazların emisyonunun azaltılması

öngörülmektedir. Bu amaç doğrultusunda elektrokimyasal, infrared, katı elektrolit ve yarıiletken tipi gaz sensörleri geliştirilmiştir.

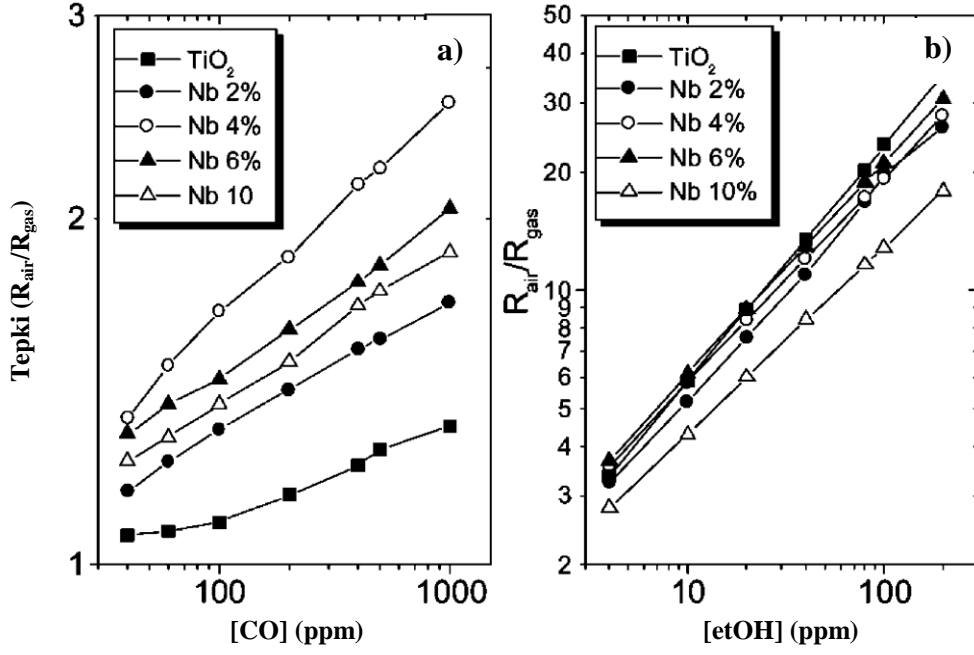
Metal oksit yarıiletken (MOS) tipi gaz sensörleri ilk olarak 1962 yılında Taguchi [46] ve Seiyama [47] tarafından çinko oksit (ZnO) malzemesi kullanılarak geliştirilmiştir. Çeşitli gaz ortamlarında kullanılabileceği belirlenen diğer metal oksitler ise kalay oksit (SnO₂), titanyum dioksit, tungsten oksit (WO₃), indiyum oksit (In₂O₃), nikel oksit (NiO) ve bakır oksit (CuO)'tir [31,48]. Bu malzemeler yarıiletken özelliklerinden dolayı kristal latislerinde oksijen boşluğu oluşturma yeteneğine sahiptirler. Titanyum dioksit yüksek çalışma sıcaklığına sahip MOS-tipi bir gaz sensörüdür. Bu sistemde 1000°C sıcaklığın altında ve yakın-atmosferik oksijen basınçlarında, oksijen boşluklarının Şekil 2.2'de gösterilen türler arasında baskın hata türü olduğu bilinmektedir. Bir gazın titanyum dioksit tanesinin yüzeyine adsorbe olması veya reaksiyona girmesi sonucu çok kristalli sensör bileşiği içerisinde elektriksel iletkenliği sağlayan elektronların yoğunluğu (oksijen boşluğu konsantrasyonu) değişmektedir [45]. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar örnek olarak dört aşamada özetlenebilir:

- (1) Oksijenin yarıiletken malzeme yüzeyine ön adsorpsiyonu
- (2) Spesifik bir gazın adsorpsiyonu
- (3) Oksijen ve adsorbe olan gazın reaksiyonu
- (4) Tepkime gazının yüzeyden desorpsiyonu (geri bırakılması)

Bu reaksiyonlar titanyum dioksit malzemesinin elektriksel iletkenliğinin değişmesine yol açmaktadır. Oksijen kısmi basıncının ($p(O_2)$) bir fonksiyonu olarak elektriksel iletkenliğin (σ) değişimi Eşitlik 2.1'de gösterilmiştir [31,49]. Bu eşitlikte q elektron taşıyıcıların yükünü, μ_n bu elektronların mobilitelerini, E_a gevşek bağlı elektronların iletim bandına taşınması için gereken aktivasyon enerjisini ve T çalışma sıcaklığını temsil etmektedir. Dolayısıyla bir titanyum dioksit sensörünün akımı, direnci veya gerilimindeki değişimlerin izlenmesi ile ortamdaki gazlar tespit edilebilmektedir.

$$\sigma = 2^{\frac{1}{2}} q \mu_n [p(O_2)]^{-\frac{1}{6}} \exp \left[\frac{E_a}{kT} \right] \quad (2.1)$$

Titanyum dioksidin gaz sensörü uygulaması üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda ayrıca dış katkı malzemeleri (dopant) kullanılarak titanyum dioksit kristal latisi içerisinde hatalar oluşturmak ve böylelikle sensör hassasiyetini arttırmak gibi amaçlar yer almaktadır. Titanyum veya oksijen atomu haricinde başka bir atomun sisteme katılanması, titanyum dioksidin özelliklerinde değişkenliğe yol açmaktadır. Bir MOS-tipi sensörün katılanması ile hata konsantrasyonları değişmekte ve gaz-yüzey reaksiyonları kolaylaştırılmaktadır [31,50]. Dolayısıyla sensörlerin hassasiyet özelliklerinin geliştirilmesi için en etkili yöntem olduğu belirlenmiştir. Ruiz ve arkadaşları 2003 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada [51] niyobiyum (Nb) elementini dopant olarak kullanarak, karbon monoksit (CO) ve etanolün tespit edilmesinde kullanılabilir olan titanyum dioksit gaz sensörlerindeki hassasiyet değişimini incelemiştir. Şekil 2.6'da 700°C'de kalsine edilen katkısız ve Nb-katkılı titanyum dioksit numunelerinin CO ve etanol üzerindeki hassasiyet/tepki eğrileri görülmektedir. Niyobiyum atomlarının verici (donor) katkı malzemesi görevi gördüğü ve titanyum dioksidin elektriksel direncini azalttığı belirlenmiştir. Fakat aynı zamanda titanyum dioksidin n-tipi yarı iletkenlik davranışını koruduğu ve dolayısıyla indirgeyici bir gaz ile etkileşime girdiğinde direncinin azalacağı ortaya konulmuştur. Bu sonuçlara göre Nb ilavesi ile birlikte titanyum dioksidin CO gazına karşı hassasiyetinin arttığı net olarak ortaya konulmuştur. Diğer taraftan Nb ilavesinin etanole karşı tepkiyi düşük oranda azalttığı belirlenmiş ve hassasiyet mekanizmalarının tespit edilecek olan gazlara göre değişkenlik gösterdiği sonucuna varılmıştır [51,52].



Şekil 2.6. Katkısız ve Nb-katkılı titanyum dioksit tozlarının 700°C’de kalsine edilmesi ile elde edilen kalın filmlerin a) karbon monoksit (CO) gazına ve b) etanole (etOH) karşı gösterdikleri tepki (hassasiyet) kalibrasyon eğrileri (300°C sabit test sıcaklığında)

2.3.2. Pigment uygulaması

Yıllık üretimi dört milyon tonu aşan titanyum dioksit malzemesi pigment olarak yaygınca kullanılmaktadır. Beyaz pigment olarak kullanılan titanyum dioksidin üretim hacminin % 51’ini boya ve kaplama, % 19’unu plastik ve % 17’sini ise kağıt endüstrisi oluşturmaktadır [24,27]. Ayrıca titanyum dioksit pigmentlerinin tekstil, gıda, deri ve ilaç sektörlerinde de kullanımı her geçen yıl artmaktadır.

Yukarıda bahsedilen uygulamalarda kullanılan bir pigmentin öncelikli görevi beyazlık ve opaklık sağlamaktır. Titanyum dioksit malzemesinin beyaz pigment olarak kullanılmasının temel sebebi sahip olduğu yüksek kırınım indisi ve dolayısıyla oluşturduğu parlaklığın yüksek olmasıdır [53]. Titanyum dioksit pigmentlerinin beyazlığı başlıca kristal formu, saflığı ve tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 2.1’de gösterildiği üzere rutil ve anataz formundaki titanyum dioksidin kırınım indisi sırasıyla 2.72 ve 2.52’dir. Bu sebepten dolayı rutil daha fazla opaklaştırıcı özelliğe sahip bir pigment olarak sınıflandırılır.

Kristal formunun dışında titanyum dioksit pigmentlerinin beyazlık özelliğini etkileyen en önemli parametre safliktır. Kristal yapı içerisinde yer alan her geçiş elementi beyazlık özelliğini negatif olarak etkilemektedir [24]. Kaplama uygulamalarında ise titanyum dioksit pigmentlerinin temel avantajları mükemmel örtücülük özelliği, yüksek kimyasal kararlılığı ve dayanıklılığıdır. Bir pigmentin örtücülük özelliği, o pigmentin gelen ışığı saçma yeteneği ile ilişkilidir. Ayrıca bu özellik pigment konsantrasyonunun, film porozitesinin, pigment kalınlığının ve kırınım indisinin bir fonksiyonudur [54]. Bir beyaz pigmentin örtücülük özelliği, o pigmentin kırınım indisinden Fresnell yansıma eşitliği (Eşitlik 2.2) kullanılarak hesaplanabilir. Bu eşitlikte R beyaz pigmentten yansıyan ışığın oranı, n_2 beyaz

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (2.2)$$

pigmentin kırınım indisi ve n_1 ortamın kırınım indisidir. Buradan yola çıkarak beyaz pigmentler arasında en yüksek kırınım indisine sahip olan rutil kristal formundaki titanyum dioksidin en yüksek örtücülük gücüne sahip olduğu belirtilebilir. Çizelge 2.3'te yaygın olarak kullanılan beyaz pigmentlerin kırınım indisleri ve Fresnell eşitliği ile hesaplanan yaklaşık örtücülük güçleri ($R \times 100$) listelenmiştir. Rutil formundaki titanyum dioksit pigmentinin örtücülük gücü 8.8

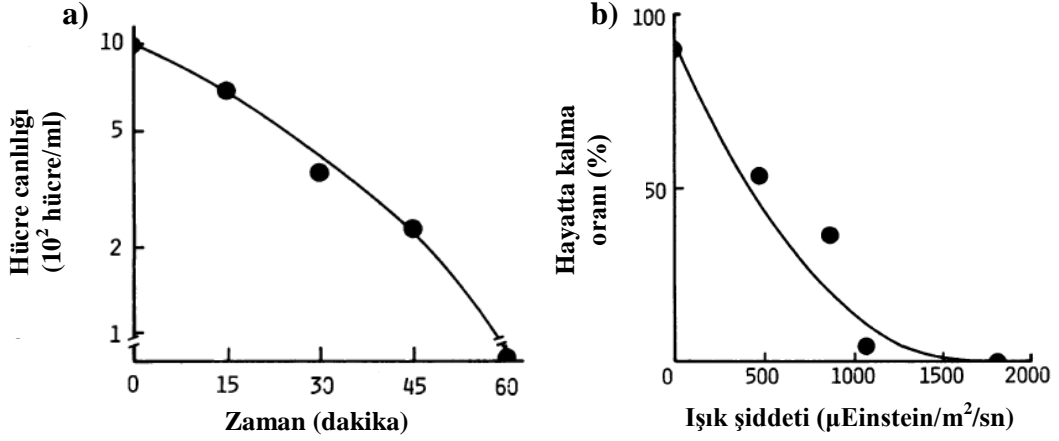
Çizelge 2.3. Yaygın olarak kullanılan bazı beyaz pigmentlerin kırınım indisleri ve Fresnell eşitliği ile hesaplanan yaklaşık örtücülük güçleri [26,54]

Beyaz pigment malzemesi	Kırınım indisi (RI)	Yaklaşık örtücülük gücü ($R \times 100$)
Titanyum dioksit (rutil)	2.72	8.8
Titanyum dioksit (anataz)	2.52	6.7
Zirkonyum oksit	2.40	5.3
Çinko sülfid	2.37	5.0
Çinko oksit	2.02	2.2

iken, anataz formunun örtücülük gücü 6.7'dir. Diğer pigmentlere kıyasla beyazlık, parlaklık ve örtücülük güçlerinin daha yüksek olmasından dolayı özellikle rutil kristal formundaki titanyum dioksit pigmentleri farklı uygulamalarda çoğunlukla tercih edilmektedir [54-56].

2.3.3. Çevresel uygulamaları

Fotokatalitik özelliğinden dolayı titanyum dioksit malzemesinin kirlenmiş su ve hava ortamlarındaki zararlı mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesi gibi çevresel uygulamaları da bulunmaktadır. Titanyum dioksit yeterli enerjiye sahip ışık kaynağı (ultraviyole, vs.) ile etkileşime girdiğinde reaktif oksijen türleri (ROS) ile hidroksil radikalleri oluşmakta ve bu sayede çeşitli bakterilerin pasif hale getirilmesinde önemli rol almaktadır [41,57]. Bu konudaki öncü çalışmalardan birisi 1988 yılında Matsunaga ve arkadaşları [58] tarafından mikrobiyal hücrelerin fotokimyasal yöntemle sterilizasyonu üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sterilize su içerisinde dağıtılan yarıiletken özelliğe sahip titanyum dioksit tozlarının bulunduğu ortama koli basili (*Escherichia coli* veya *E.coli*) hücreleri eklenmiştir. Bu bakteriler su kirliliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Ardından bu ortam saniyede 4,300 mikroEinstein/m² ışık şiddetine sahip bir cıva lambası ile aydınlatılmıştır. Hücre canlılığının artan maruz bırakılma süresi ile birlikte kademeli olarak azaldığı ve 60 dakika sonunda *E.coli* bakterileri içeren suyun sterilizasyonunun tamamlandığı belirlenmiştir (Şekil 2.7-a). Titanyum dioksit tozlarının bulunmadığı durumda ise *E.coli* hücreleri yine ışığa maruz bırakılmalarına karşın hücre canlılığında herhangi bir azalma gözlenmemiştir. Dolayısıyla bu sonucun doğrudan titanyum dioksit malzemesinin fotokatalitik özelliği ile ilişkili olduğu net olarak tespit edilmiştir. Burada titanyum dioksit taneleri ışığa maruz bırakıldığında elektron-boşluk çifti ve ardından ROS türleri veya hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Özellikle oluşan hidroksil radikallerinin *E.coli* hücreleri ile etkileşimi sonucu sterilizasyon işlemi gerçekleşmektedir [58-60]. Ayrıca Şekil 2.7-b'de görüldüğü üzere *E.coli* hücrelerinin hayatta kalma oranının artan ışık şiddeti ile azaldığı da net olarak belirlenmiştir.

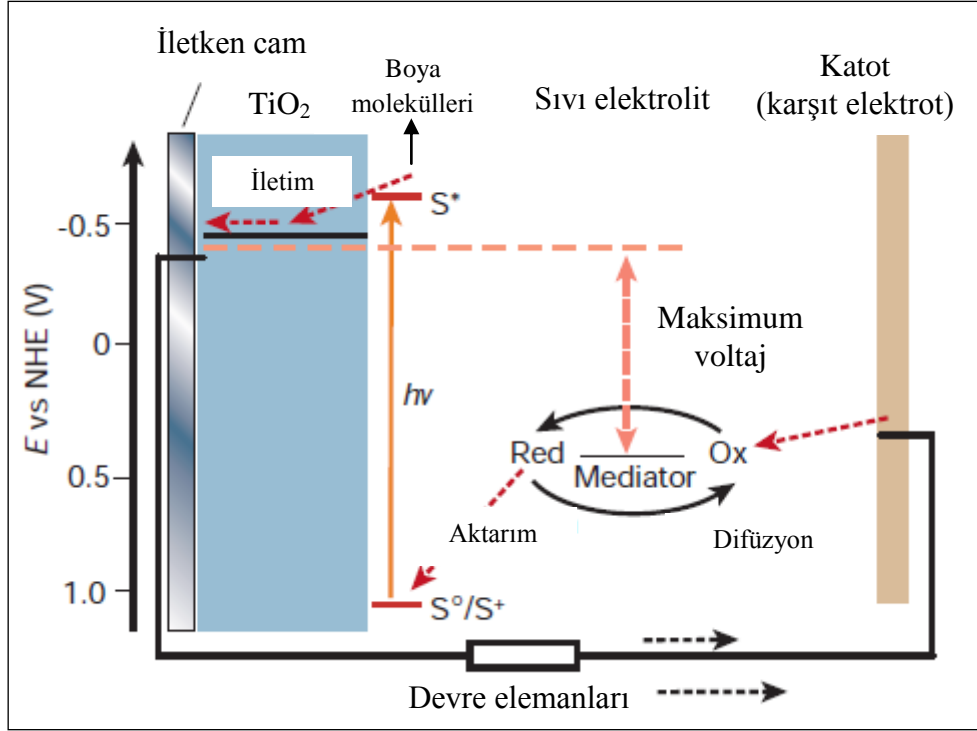


Şekil 2.7. a) Saniyede $4,300 \mu\text{Einstein}/\text{m}^2$ şiddetinde ışık altında titanyum dioksit tozlarına maruz bırakılan E.coli hücrelerinin canlılığının zamana bağlı değişimi ve b) ışık şiddetinin E.coli hücrelerinin hayatta kalma oranı üzerindeki etkisi

2.3.4. Boya-hassasiyetli güneş hücresi uygulaması

Yarı iletken özelliğinden dolayı titanyum dioksit malzemesi ayrıca bir fotovoltaik uygulaması olan boya-hassasiyetli güneş hücrelerinde tercih edilmektedir. İlk olarak Gratzel ve O'Regan [61] tarafından 1991 yılında ortaya konulan yenilikçi ve düşük maliyetli boya-hassasiyetli güneş hücreleri, özellikle son yıllarda silisyum-temelli hücrelerin en önemli alternatifi olarak görülmektedir. Tipik bir hücre temel olarak boya molekülleri ile hassasiyet kazandırılmış (kaplanmış) nano boyutlu, mezoporoz anataz titanyum dioksit partikülleri ve iyodür/tri-iyodür redoks çiftini içeren sıvı elektrolitten oluşmaktadır [62,63]. Örnek bir fotovoltaik ve boya-hassasiyetli güneş hücresi Şekil 2.8'de gösterilmiştir [64]. Bu fotoelektrot sistemi içerisinde foton-hassasiyetli boya molekülleri gelen foton enerjisini absorbe ederek, uyarılmış hale geçer ve serbest elektronların yayılmasını sağlar. Bu elektronlar yarı iletken özelliğe ve geniş bant aralığına sahip olan anataz titanyum dioksit partikülleri tarafından transparan elektroda taşınır. Bu sayede devreye aktarılan elektronlar sayesinde foton enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülmüş olunur. Bu sistemin en önemli avantajlarından birisi de bir döngü halinde çalışması ve kendi kendini yenileyebilir olmasıdır. Devreden çıkan elektronlar daha sonra harici bir devre yardımıyla katalitik elektroda taşınır. Elektrolit jel içerisinde yer alan triiyodür iyonları, gelen elektronlar ile etkileşimleri sonucu iyodür iyonlarına indirgenir. Bu sayede

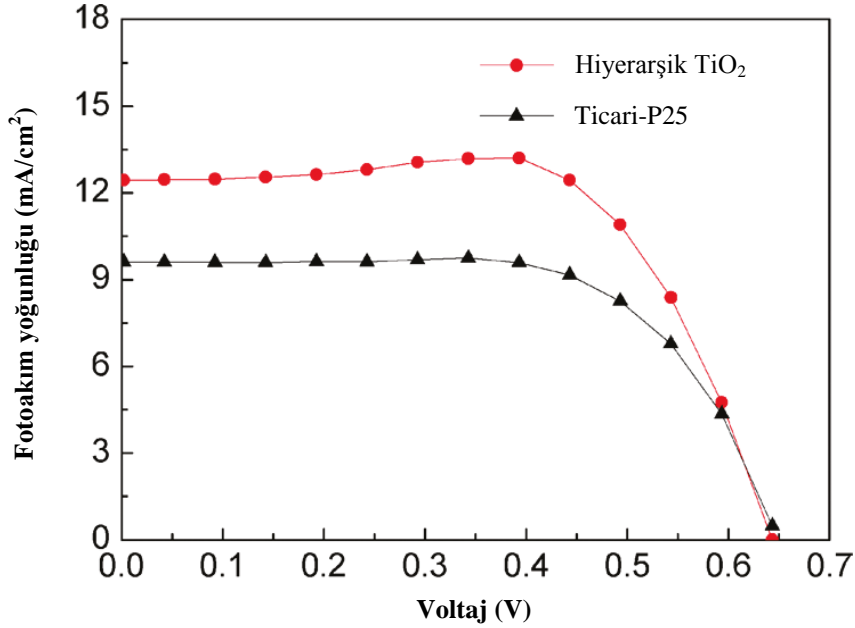
elektronların boya moleküllerine geri taşınması gerçekleşirken, diğer taraftan da iyodür iyonlarının tekrar triiyodür iyon formuna dönüşümü tamamlanır. Sonuç olarak, boya molekülleri UV ışınlarına maruz kaldığı sürece fotonları absorbe etmeye ve yüksek yüzey alanına sahip yarıiletken anataz titanyum dioksit partikülleri de elektronların transparan elektroda ve buradan da devreye transferini sağlamaya devam eder.



Şekil 2.8. Boya-hassasiyetli elektrokimyasal fotovoltaiik örnek bir hücrenin bileşenleri ve çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi (E: normal hidrojen elektrot kullanılarak belirlenen enerji skalası) [64]

Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar özellikle nano boyutlu anataz titanyum dioksit partiküllerinin kullanımı sayesinde, artan yüzey alanı ile birlikte foton-hassasiyetli boya moleküllerinin daha iyi adsorbe edildiğini ve yüksek verim elde edildiğini ortaya koymaktadır [64-66]. Shao ve arkadaşlarının 2011 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada [66], titanyum folyo ve 5.0 M NaOH çözeltisinin hidrotermal olarak reaksiyonu sonucu elde edilen hiyerarşik yapılar kalsine edilmiş ve elde edilen anataz kristal formundaki titanyum dioksit tozlarının boya-hassasiyetli güneş hücrelerindeki performansı incelenmiştir. Şekil 2.9'da elde edilen hiyerarşik (nanobelt) anataz tozları ile ticari Degussa-P25 (~ 21

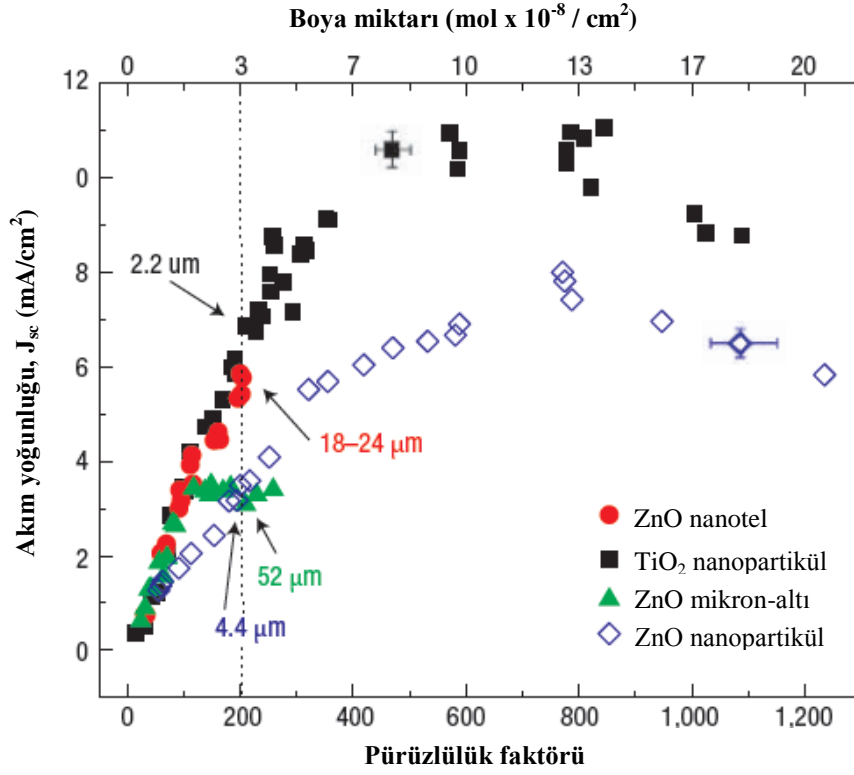
nm) tozlarına ait fotoakım yoğunluğu – voltaj eğrileri görülmektedir. Bu eğrilere göre nanobelt şekline sahip anataz tozlarının bu uygulama için daha yüksek performans gösterdiği açıkça ortaya konulmuştur. Bu çalışmada elde edilen anataz tozları ile hem daha yüksek boya adsorpsiyonu hem de daha yüksek akım yoğunluğuna (J_{sc}) ulaşılmıştır. P25 ve hiyerarşik titanyum dioksit tozları ile elde



Şekil 2.9. Sentezlenen hiyerarşik ve ticari-P25 titanyum dioksit tozları kullanılarak hazırlanan boya-hassasiyetli güneş hücrelerine ait, 100 mW/cm^2 güç yoğunluğuna sahip ışık kaynağı altında ölçülen fotoakım yoğunluğu – voltaj eğrileri [66]

edilen akım yoğunlukları sırasıyla 9.61 ve 12.44 mA/cm^2 , verimlilik ise % 4.1 ve % 5.53 'tür. Law ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada [67], verimliliğin elektron difüzyon mesafesinin artırılması ile yükseltilebileceği fikri ortaya konulmuştur. Bu amaç doğrultusunda eşeksenli/küresel nanopartiküllerin yerine yönlenmiş, tek-kristal nanotel demetlerinin kullanılmasının avantaj yaratabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen çinko oksit (ZnO) nanotelleri ile birlikte nano boyutlu ZnO, nano boyutlu TiO₂ ve mikron-altı boyutlu ZnO partiküllerinin boya-hassasiyetli güneş hücrelerindeki performansları değerlendirilmiştir. Şekil 2.10'da bu tozlar kullanılarak elde edilen güneş hücrelerine ait akım yoğunlukları (J_{sc}) iç yüzey alanının bir fonksiyonu (pürüzlülük faktörü) olarak gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre ZnO nanopartiküllerine ve nanotellerine kıyasla, anataz

nanopartiküllerinin akım yoğunluğunda daha lineer bir artış meydana getirdiği ve 250 pürüzlülük faktöründe iken akım yoğunluğunun 8.7 mA/cm^2 değerlerine kadar ulaştığı ortaya konulmuştur. ZnO nanotelleri kullanılarak elde edilen güneş hücrelerinin ise anataz nanopartikülleri ile benzer şekilde akım yoğunluğunda lineer bir artış meydana getirdiği özellikle 200 pürüzlülük faktöründe açıkça görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada en yüksek akım yoğunluğuna anataz nanopartikülleri ile ulaşılabildiği ve ayrıca küresel/eşeksenli nanopartiküllere kıyasla nanotel yapıları ile akım yoğunluğunun arttırılabileceği sonuçlarına varılmıştır.



Şekil 2.10. ZnO ve TiO₂ partikülleri kullanılarak elde edilen boya-hassasiyetli güneş hücrelerine ait pürüzlülük faktörünün bir fonksiyonu olarak elde edilen akım yoğunlukları ve hücrelerin performanslarının karşılaştırması [67]

2.3.5. Güneş kremi uygulaması

Titanyum dioksit malzemesinin son yıllarda en fazla kullanıldığı uygulama alanlarının başında kozmetik uygulamaları gelmektedir. Bu sektör içerisinde yer alan UV ışınlarına karşı koruyucu güneş kremleri, diş macunları, rujlar, tırnak

vernikleri ve göz farları gibi birçok üründe titanyum dioksit kullanılmaktadır [1,68]. Son yıllardaki çalışmalar özellikle eşsiz bant aralık enerjilerinden dolayı titanyum dioksit ve çinko oksit malzemelerinin güneş kremlerinde UV koruyucu madde olarak kullanımı üzerine gerçekleştirilmektedir.

2.3.5.1. UV-koruyucu etkisi ve koruma mekanizmaları

UV ışınları temel olarak güneş ışınlarının 100 ile 400 nanometre (nm) dalgaboyu aralığındaki ışınlarıdır. Bu spektrum ise genellikle UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (100-280 nm) olarak 3'e ayrılır [69,70]. UV ışınlarının en düşük dalgaboyu aralığına sahip UV-C ışınları ozon tabakası tarafından tamamen absorbe edilirler. UV-B ve UV-A ışınları ise sadece kısmi olarak absorbe olmakta ve büyük oranda dünya yeryüzüne ulaşmaktadırlar. UV-A ışınları, UV-B ışınlarına kıyasla 1000 kat daha yoğun olarak yeryüzüne ulaşmaktadır. UV ışınlarının insan derisi üzerindeki etkisi akut ve kronik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [71]. UV-B ışınlarından kaynaklanan güneş yanıkları ve UV-A ışınlarından kaynaklanan diğer yanıklar/kızarıklıklar (bronzlaşma etkisi) akut tipi etkiler olarak sınıflandırılır. UV ışınlarının yarattığı kronik etkiler ise derinin daha alt tabakasına etki edebilen UV-A ışınlarından dolayı oluşan malin melanoma (cilt kanseri) ve deri yaşlanmasıdır. Son yıllarda ozon tabakasının kalınlığının azalması da göz önünde bulundurulduğunda, yeryüzüne ulaşan UV ışınlarının şiddeti ve dolayısıyla insan sağlığı üzerinde yarattığı negatif etkiler hızla artacaktır. Bu nedenle hem UV-B hem de UV-A ışınlarının absorblanması sağlık açısından oldukça önemlidir.

Bu amaç doğrultusunda kullanılan güneş kremleri temel olarak organik (kimyasal) ve inorganik (fiziksel) güneş kremleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [72]. Organik güneş kremleri, UV ışınları ile etkileşimlerinde yapılarında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile UV ışınlarını absorblama mekanizmasına sahiptirler. Yaygın olarak kullanılan organik UV absorblayıcı malzemeler arasında p-aminobenzoik asit (PABA), oksibenzon (BZ-3), avobenzon ve dioksibenzon yer almaktadır. Ancak organik bileşenler kullanıldığında UV ışınlarının absorblanması kimyasal reaksiyonlar sonucu



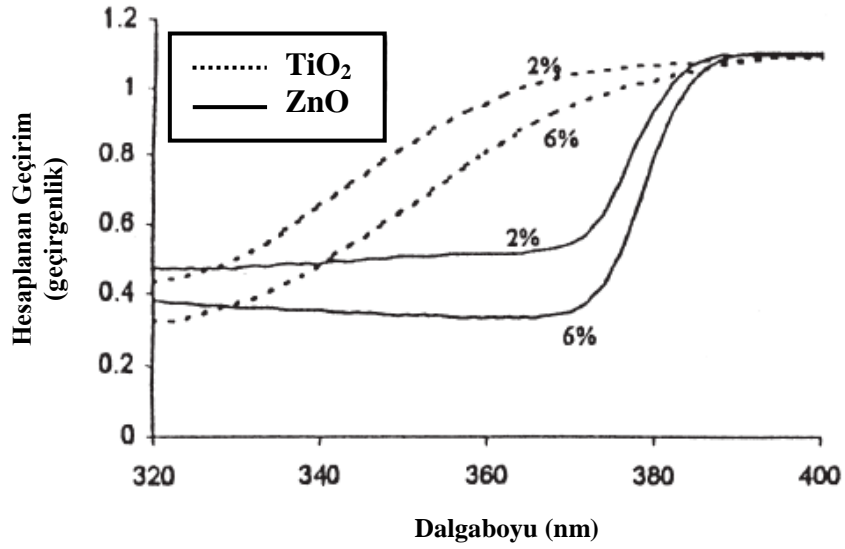
gerçekleştirdiğinden dolayı deride kızarıklık, kaşıntı ve yara gibi alerjik problemler meydana gelebilmektedir [73]. UV ışınları ile etkileşime girdiklerinde herhangi bir kimyasal bozunmaya uğramayan inorganik güneş kremleri ise organik güneş kremlerinin güvenli alternatifleri olarak son yıllarda dikkat çekmektedir. İnorganik güneş kremi içerikleri arasında çinko oksitten sonra en fazla bilinen ve kullanılan malzeme ise titanyum dioksittir.

UV ışınlarına karşı yüksek koruma etkisine sahip olan titanyum dioksit iki farklı mekanizma ile bu etkiyi gerçekleştirmektedir. Bu mekanizmalar absorblama ve saçılma olarak tanımlanmaktadır [39,70]. Titanyum dioksit malzemesi sahip olduğu bant aralık enerjisi ile UV ışınlarının geniş bir spektrumda absorblanmasını sağlamaktadır. Anataz ve rutil kristal formlarının bant aralık enerjileri sırasıyla 3.20 ve 3.02 eV olarak bilinmektedir. Bu enerji değerlerine karşılık gelen dalgaboyları Eşitlik 2.3'te gösterilen eşitlik ile hesaplanmıştır [74].

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{anataz}} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte E_g malzemenin bant aralık enerjisini, h Planck sabitini (4.13×10^{-15} eV.s), c ışığın hızını (3×10^8 m/s) ve λ malzemenin dalgaboyunu temsil etmektedir. Anataz ve rutil formlarının bant aralık enerjilerine karşılık gelen dalgaboyları sırasıyla 387 ve 410 nm olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre teorik olarak anataz ile 387 nm altında ve rutil ile 410 nm altında dalgaboyuna, dolayısıyla daha yüksek enerjiye sahip UV-A ve UV-B ışınları yüksek oranda absorblanabilir [75]. Pinnell ve arkadaşlarının inorganik güneş kremleri üzerine gerçekleştirdiği bir çalışmada [70], % 2 ile % 6 konsantrasyonlarda hazırlanan çinko oksit ve titanyum dioksit solüsyonlarının absorblama yetenekleri yansıtma spektroskopisi (DRS) ile incelenmiştir. Şekil 2.11'de 320 ile 400 nm dalgaboyu aralığında çinko oksit ve titanyum dioksit malzemelerine ait geçirim eğrileri gösterilmiştir. Bu sonuç ile birlikte çinko oksidin 320 ile 370 nm aralığında tam koruma sağladığı, titanyum dioksidin ise özellikle 350 nm üzerinde koruma derecesinin azaldığı ortaya konulmuştur. İki malzeme arasındaki bu fark tamamen bant aralık enerjileri arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. UV ışınlarının büyük bir bölümü bant aralığı absorpsiyonu ile elimine edilirken, bir bölümü ise





Şekil 2.11. % 2 ve % 6 konsantrasyonlarda uygulanan mikron boyutlu ZnO ve TiO₂ tozlarının 320-400 nm dalgaboyu aralığındaki geçirgenlik eğrileri [70]

UV ışınlarının titanyum dioksit partiküllerinden saçılması ile giderilmektedir. Bu sayede titanyum dioksit malzemesinin kullanıldığı inorganik güneş kremlerinde, organik güneş kremlerine kıyasla daha yüksek güneş koruma faktörü (SPF) elde edilmektedir [40,76].

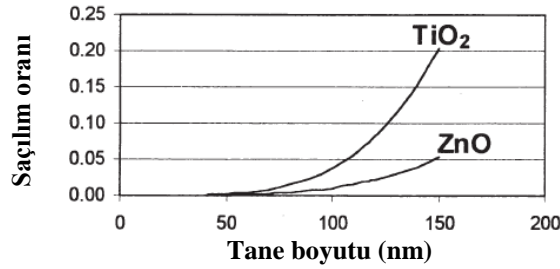
2.3.5.2. Beyazlık etkisi ve estetik görünüm

UV ışınlarını yüksek absorblama yeteneklerinden ve dolayısıyla yüksek koruma faktörü oluşturmalarından dolayı titanyum dioksit partikülleri fiziksel güneş kremlerinde kullanılmaktadır. Fakat mikron (> 1µm) veya mikron-altı (0.1-1 µm) boyuta sahip titanyum dioksit partikülleri içeren fiziksel güneş kremlerinin yarattığı ve beyazlık etkisi denilen bir problem ortaya çıkmaktadır [75,77]. Beyazlık etkisi diye adlandırılan problem, temel olarak tozun uygulandığı yerde beyaz lekeler bırakarak güneş kremi uygulamasında estetik açıdan sorunlar yaratan bir problemdir. Beyazlık etkisinin temel sebebi, gelen UV ışınlarının bir bölümünün yüksek kırınım indisine sahip titanyum dioksit partiküllerinden saçılmasıdır. Bu sebepten dolayı fiziksel güneş kremlerinde rutil yerine daha düşük kırınım indisine sahip anataz formu tercih edilmektedir. Saçılan ışığın şiddeti (I_s) ile tane boyutu arasındaki ilişki ise Mie teorisi (Eşitlik 2.4) ile

açıklanmaktadır [42,78]. Bu eşitlikte N , λ ve I_i sırasıyla partikül sayısı, gelen ışığın dalga boyu ve gelen ışığın şiddetini temsil etmektedir. Partiküllerin kırınım

$$I_s \sim \frac{Nd^6}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 I_i \quad (2.4)$$

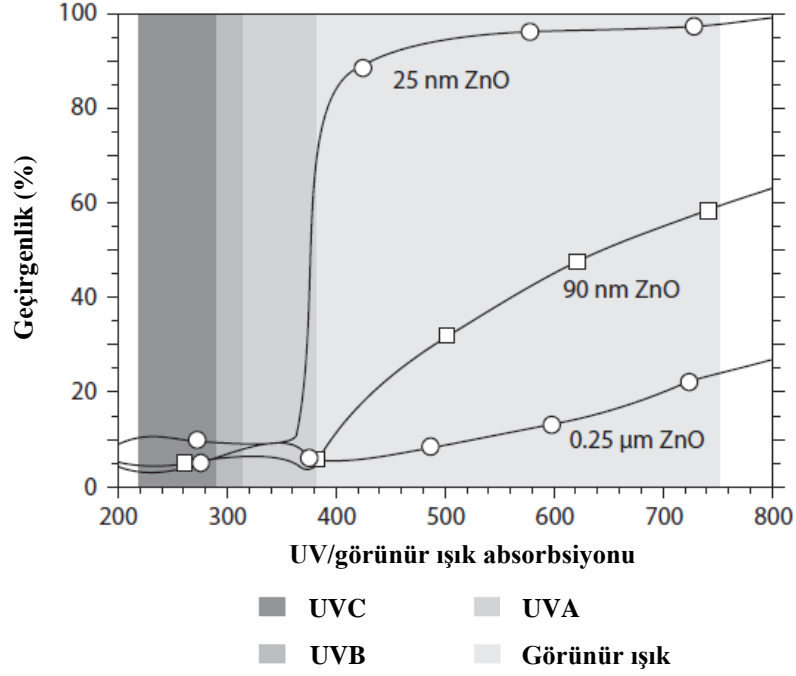
indisinin, matrisin kırınım indisine oranı ise m simgesi ile ifade edilmektedir. Mie teorisi ile tane boyutu azaldıkça, doğru orantılı olarak saçılan ışığın şiddetinin de azaldığı net olarak ortaya konulmaktadır. Şekil 2.12’de mikron-boyutlu titanyum dioksit ve çinko oksit partiküllerinin saçılma etkileri, malzemelerin kırınım indisleri temel alınarak karşılaştırılmıştır [70]. Çinko okside (2.0) göre daha yüksek kırınım indisine sahip titanyum dioksidin (2.5-2.7) ışığı 4-kat daha fazla



Şekil 2.12. Tane boyutuna ve kırınım indisine bağlı olarak TiO₂ ve ZnO partiküllerinin görünür spektrumdaki saçılım oranları [70]

saçtığı görülmektedir. Ayrıca tane boyutu mikron-altı aralıktan (~ 150 nm) nanometre aralığına düşürüldüğünde, saçılım oranının çok yüksek oranda azaldığı görülmektedir. Cross ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği diğer bir çalışmada [76] ise farklı tane boyutuna sahip çinko oksit partikülleri kullanılarak, tane boyutunun UV-absorbsiyonu ve transparanlık yani beyazlık problemi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Şekil 2.13). Nanoboyutlu ve mikron-altı boyutlu ZnO partiküllerinin UV ışınlarına karşı koruma özelliklerinin birbirine yakın olmasına karşın, nanoboyutlu partiküllerin kullanımı ile görünür spektrumda (400-700 nm) % 80’in üzerinde geçirgenlik elde edilmiştir. Dolayısıyla nanopartiküller kullanılarak beyazlık etkisinin ortadan kaldırılabilceği ve güneş kremi uygulamalarında estetik görünüm oluşturulabileceği kanıtlanmıştır. Bu sonuç temel olarak UV-ışınlarına karşı koruma mekanizmaları ile ilişkilidir. Tane boyutu azaldıkça UV-ışınlarına karşı dominant olan koruyucu mekanizma bant

aralığı absorpsiyonu olduğundan dolayı, nanopartiküllerin kullanımı ile hem UV ışınları yüksek oranda absorbe edilebilmekte hem de estetik olmayan görünüm ortadan kaldırılabilir.



Şekil 2.13. Sulu çözelti içerisindeki ZnO partiküllerinin UV/görünür ışık spektrumdaki yüzde geçirgenlik değerleri [76]

3. TİTANYUM DİOKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN KULLANIMINDA ORTAYA ÇIKAN PROBLEMLER

Nanoteknolojinin getirdiği yeniliklerin ve avantajların yanı sıra, bu teknoloji ile birlikte ortaya çıkan birçok belirsizlik ve risk bulunmaktadır. Nanomalzemeler ve nanopartiküllerin özellikle insan sağlığı ve çevre üzerinde negatif/toksik etkiler gösterebileceği görülmektedir [1,19,43,79,80]. Bu konuda gösterilebilecek en çarpıcı örneklerden birisi, 27 Mart 2006 tarihinde Almanya’da Kleinmann GmbH şirketi tarafından satışa sunulan Magic Nano isimli banyo temizleyicisinin bu tarihten üç gün sonra toplatılmasıdır [80]. Ürünü kullanan yaklaşık 80 kişinin akciğerlerde sıvı toplanması (ödem) gibi ciddi solunum problemleri ile karşılaşması bu ürünün toplatılmasına yol açmıştır. Diğer bir örnek ise Samsung şirketinin satışa sunduğu nanoboyutlu gümüş partikülleri kullanılarak anti-bakteriyel özellik kazandırılan Silver Nano isimli çamaşır makinesinin gelen tepkiler ve ortaya çıkan endişelerden dolayı 2005 yılında İsveç’te geçici süreyle piyasadan çekilmesidir. Günümüzde halen piyasada bulunan Silver Nano çamaşır makinesi kullanıldığı takdirde, doğrudan atık su sistemleri içerisine nanoboyutlu gümüş iyonları salınımı olacağından dolayı bu durumun çevre üzerindeki olası negatif etkilerinden endişe duyulmaktadır. Sonuç olarak güneş kremleri gibi birçok uygulamada avantaj sağlayan titanyum dioksit nanopartiküllerinin kullanımı ile de ortaya çıkan ciddi problemler bulunmaktadır.

3.1. Topaklanma (Aglomerasyon)

Malzemelerin tane boyutları mikron veya mikron-altı seviyeden nanometre seviyesine indiğinde, yüzey atomlarının sayısı arttığından dolayı yüzey aktiviteleri ve yüzey alanları yüksek oranda artmaktadır. Sahip oldukları yüksek yüzey enerjilerinden dolayı da nanopartiküllerin kontrolsüz olarak bir araya gelme eğilimleri oldukça yüksektir [81,82]. Bu problem topaklanma veya aglomerasyon olarak tanımlanmaktadır. Murdock ve arkadaşlarının gerçekleştirildiği bir çalışmada [83], dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi ile anataz kristal formuna sahip titanyum dioksit nanopartiküllerinin (< 100 nm) farklı çözücüler içerisindeki



aglomerasyonu incelenmiştir. 5 ile 100 nm tane boyutu aralığındaki farklı anataz nanopartiküllerinin tamamının, tüm çözeltiler içerisinde yüksek oranda topaklandıkları ortaya konulmuştur. Ortalama aglomere boyutunun ise bütün sistemler için 1.43 μm 'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Kontrolsüz topaklanma probleminin ortaya çıkardığı temel dezavantaj istenen malzeme özelliklerinin elde edilememesidir. Nanopartiküllerin malzeme özelliklerinde sağladığı avantajlar, nanopartiküllerin yüksek yüzey alanlarından dolayı rastgele bir araya gelerek oluşturdukları aglomereler ile ortadan kalkmaktadır. Dolayısıyla titanyum dioksit nanopartiküllerinin sağladığı avantajların korunması için kontrolsüz topaklanma engellenmeli ve yeni çözüm yaklaşımları ortaya konulmalıdır.

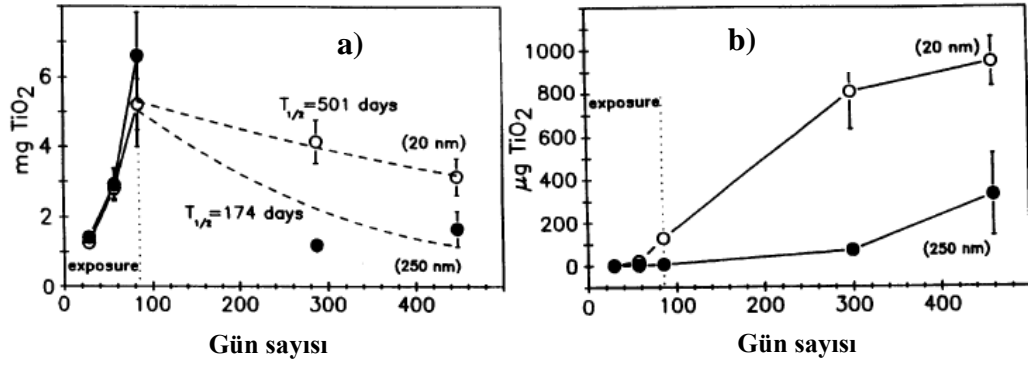
3.2. Toksik (Negatif) Etkileri

Topaklanma probleminin dışında nanopartiküllerin kullanımı ile ortaya çıkan en büyük problemlerin reaktif oksijen türlerinden kaynaklanan toksisite ve ayrıca deri penetrasyonu olduğu bilinmektedir. Düşük tane boyutu ve yüksek yüzey alanlarından dolayı hem kimyasal hem de biyolojik olarak daha aktif yapılar olarak tanımlanan nanopartiküllerin, insan sağlığı üzerindeki negatif etkilerinin ortaya konulması amacıyla gerçekleştirilen toksikoloji çalışmalarının sayısı son yıllarda artış göstermektedir.

3.2.1. Toksisite

Mikron boyutlu partiküllere kıyasla havada daha uzun süre asılı durumda kalabilen titanyum dioksit nanopartikülleri özellikle solunum yolu ile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilirler [1,84]. Oberdörster ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği öncü in-vivo (bir canlı organizma üzerinde) toksikoloji çalışmasında [85], anataz kristal formunda 20 ve 250 nm tane boyutuna sahip titanyum dioksit partiküllerinin erkek sıçanlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Erkek sıçanlar bu partiküllere toplam 12 hafta süresince, günde 6 saat ve haftada 5 gün süreyle maruz bırakılmıştır. İlk olarak titanyum dioksit partiküllerinin uygulandığı erkek sıçanların farklı akciğer bölmelerindeki TiO_2 yükleri/miktarları

belirlenmiştir (Şekil 3.1-a). 12 hafta maruz bırakıldıktan sonra tüm akciğerde belirlenen TiO₂-D (20 nm) miktarı 5.22 ± 0.75 mg iken, TiO₂-F (250 nm) miktarı 6.62 ± 1.22 mg'dır. Fakat Şekil 3.1'de de görüldüğü üzere, etkisinin yarısını kaybetmesi için gereken süre 20 nm boyuta sahip titanyum dioksit partikülleri için 501 gün iken, 250 nm boyuta sahip titanyum dioksit partikülleri için sadece 174 gündür. Dolayısıyla bu sonuç ile birlikte 20 nm boyuta sahip titanyum dioksit partiküllerinin akciğerlerde daha kalıcı toksik etki yarattığı ortaya konulmuştur.

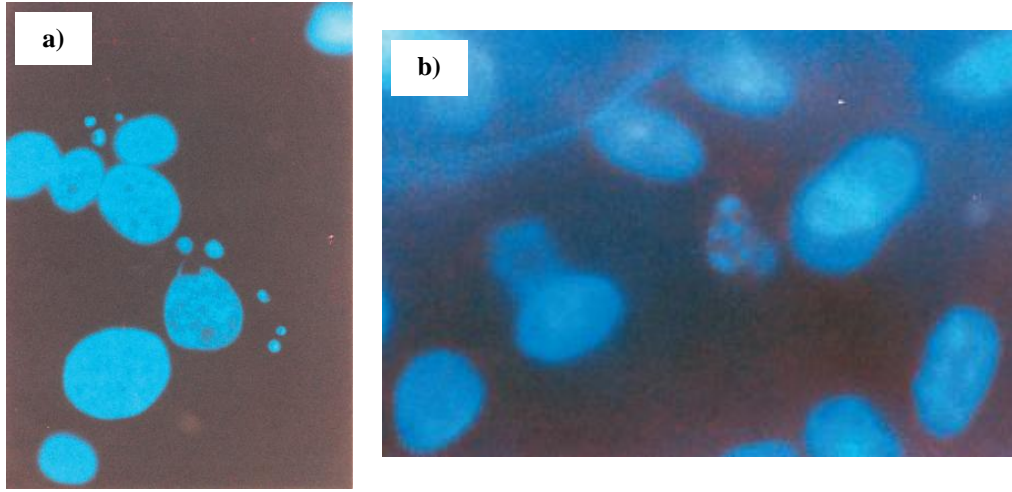


Şekil 3.1. 12 hafta süreyle 20 ve 250 nm tane boyutuna sahip anataz-TiO₂ partiküllerine maruz bırakılan erkek sıçanların a) akciğerlerinin farklı bölmelerinde ve b) lenf bezlerinde biriken TiO₂ miktarları [85]

Ayrıca bu çalışmada 250 nm boyuta sahip TiO₂ partiküllerine kıyasla, 20 nm boyuta sahip TiO₂ partiküllerinin daha yüksek oranda bölgesel lenf bezlerine geçtiği ortaya konulmuştur (Şekil 3.1-b). Bu sonuç, 20 nm boyuta sahip TiO₂ partiküllerinin dokular arasındaki boşluklara daha kolay girebildiğine işaret etmektedir. Sonuç olarak TiO₂ nanopartiküllerinin akciğerlerde daha fazla toksik etki yarattığı net olarak ortaya konulmuştur. Bu sonuçlar temel olarak artan yüzey alanı ve biyolojik aktivite ile açıklanmıştır.

Rahman ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [86], 20 ve 200 nm tane boyutuna sahip TiO₂ partiküllerinin kromozomlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla Suriye hamster embriyo (SHE) hücrelerindeki mikroçekirdek (MN) oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca TiO₂ nanopartiküllerinin hücre ölümleri (apoptozis) üzerindeki etkisi incelenmiştir. 24 saat süreyle, 10 µg/cm² doz değerinde 20 nm boyuta sahip TiO₂ partiküllerine maruz bırakılan SHE hücrelerinde mikroçekirdek oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.2-a). Bu oluşum

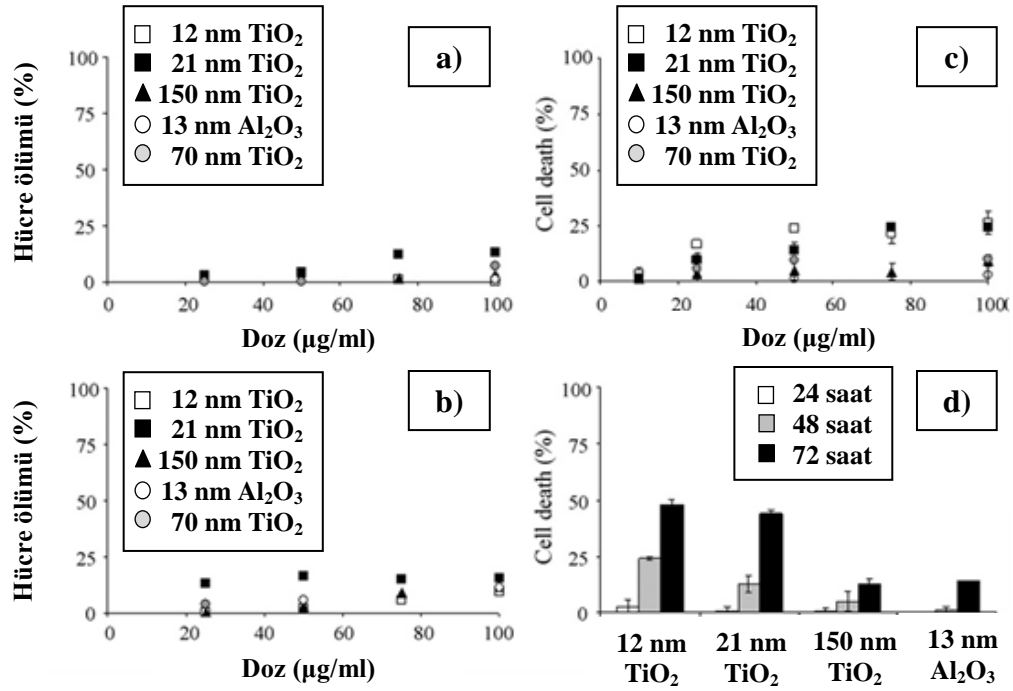
TiO₂ nanopartiküllerinin kansere yol açabilecek (kanserojen) potansiyele sahip olabileceğini göstermektedir. Bu koşullarda aynı hücrelerde apoptozis başlangıcı da görülmüştür (Şekil 3.2-b). Apoptozis başlangıcı temel olarak hücrelerde oksidan-aracılı DNA hasarının oluştuğuna işaret etmektedir. Oberdörster ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzer şekilde, bu çalışmada da TiO₂ nanopartiküllerinin daha fazla toksik etki yarattığı tespit edilmiştir. Simon-Deckers ve arkadaşlarının yaptığı bir in-vitro (hücreler üzerinde gerçekleştirilen) toksikoloji çalışmasında [87], nanopartiküllerin solunum yolu üzerindeki olası toksik etkileri incelenmiştir. A549 insan pnömositleri (akciğer



Şekil 3.2. 20 nm tane boyutuna sahip TiO₂ nanopartiküllerine (10 µg/cm²) 24 saat süreyle maruz bırakılan SHE hücrelerinde a) Mikroçekirdek (MN) oluşumu ve b) apoptozis başlangıcı [86]

epitel hücreleri) alüminyum oksit (Al₂O₃, 13 nm) nanopartikülleri, titanyum dioksit nanopartikülleri (12, 21, 70, 150 nm) ve çok duvarlı karbon nanotüplere (MWCNTs) maruz bırakılmıştır. 48 saat süreyle ve artan konsantrasyonlarda Al₂O₃ ve TiO₂ nanopartiküllerine maruz bırakılan A549 insan akciğer epitel hücrelerindeki ölüm oranları MTT, XTT ve LDH tahlilleri ile belirlenmiştir (Şekil 3.3). Bu tahliller ile birlikte belirlenen hücre ölümlerinin düşük seviyelerde (< % 25) olduğu gözlenmesine karşın, konsantrasyon arttıkça hücre ölümlerinin de arttığı açıkça görülmektedir. LDH ve XTT analiz sonuçlarına göre TiO₂ nanopartikülleri üzerine bir kıyaslama yapıldığında, sitotoksitesi en yüksek ve % 15 seviyesinde olan malzemenin 21 nm tane boyutuna sahip olan TiO₂

nanopartikülleri olduğu açıktır. MTT analizlerine göre ise toksisitesi en yüksek ve birbirine yakın iki malzemenin 12 ve 21 nm tane boyutuna sahip TiO₂ nanopartikülleri olduğu görülmektedir (Şekil 3.3-c). MTT analiz sonuçlarına göre titanyum dioksit malzemesi için tane boyutu azaldıkça toksisitenin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca hücrelerin nanopartiküllere maruz bırakılma süresi 24 saatten 48 ile 72 saate çıkarıldığında, hücre ölümlerinin % 50 seviyelerine kadar yükseldiği görülmüştür (Şekil 3.3-d).



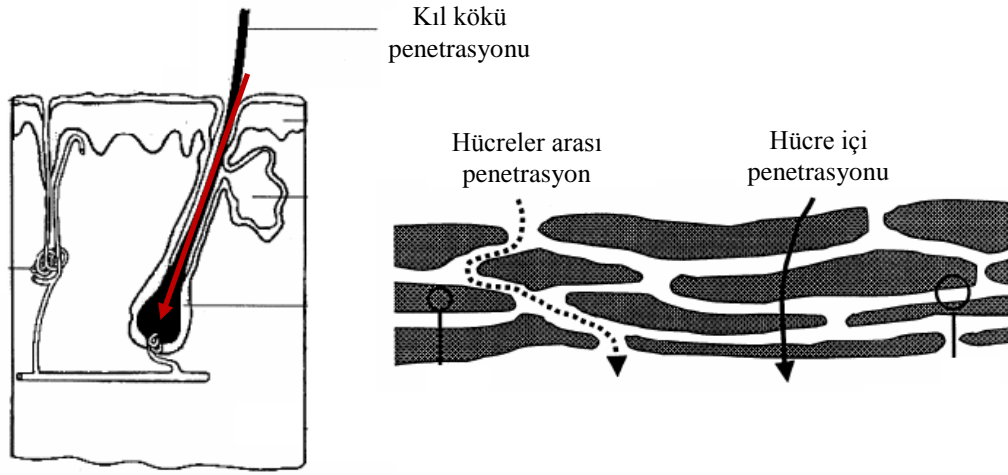
Şekil 3.3. 48 saat süre ve artan konsantrasyonlarda nanopartiküllere maruz bırakılan A549 hücrelerindeki a) LDH, b) XTT, c) MTT test yöntemleriyle ve d) 50 µg/mL konsantrasyonda, maruz bırakılma süresine (24, 48, 72 saat) bağlı olarak elde edilen ölüm yüzdeleri [87]

3.2.2. Deri penetrasyonu

Nanopartiküllerin solunum yolu ile insan sağlığına zarar verme potansiyelinin yüksek olduğu gerçekleştirilen çalışmalar ile net olarak ortaya konulmuştur. Fakat nanopartiküllerin insan derisi ile doğrudan temas halinde olduğu uygulamalarda farklı problemler ortaya çıkmaktadır. Nanopartiküllerin insan derisine ve buradan da özellikle kıl kökleri vasıtasıyla canlı hücrelere nüfuz

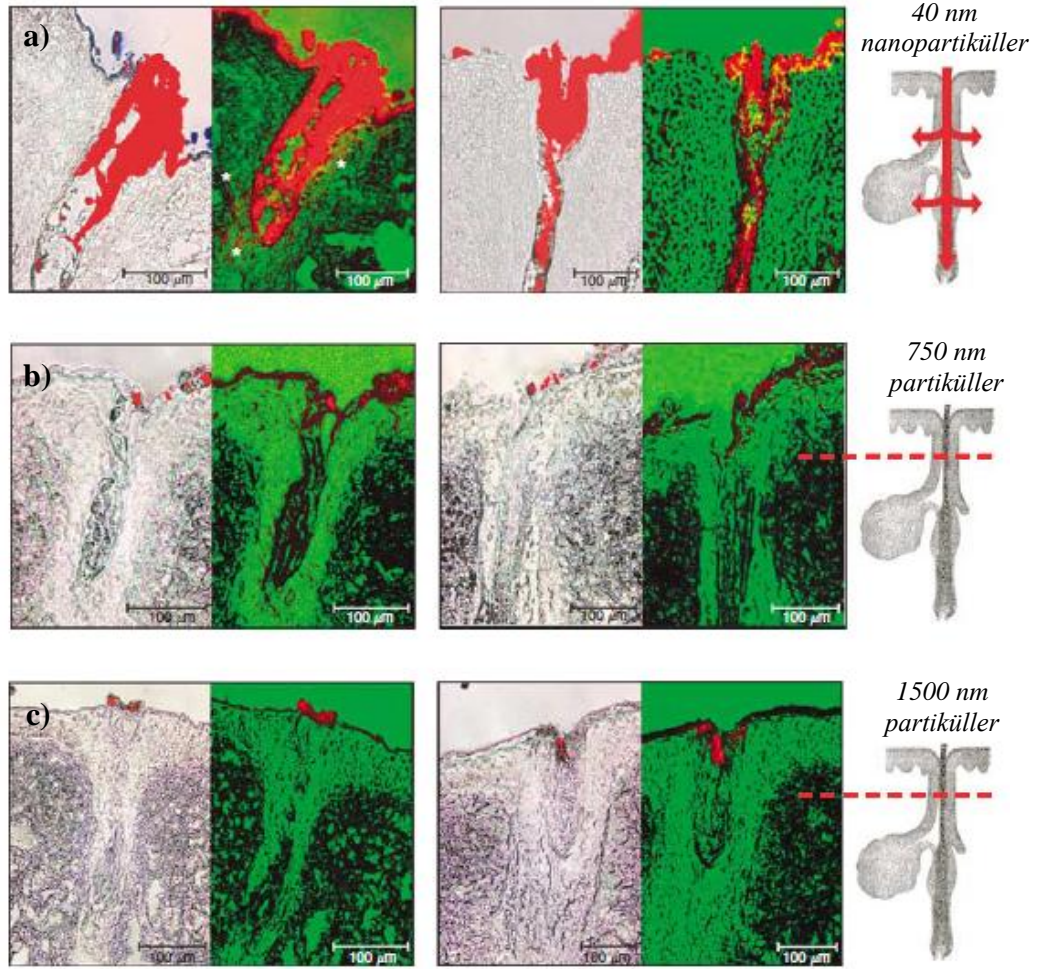
etmesi (penetrasyonu) nanopartiküllerin kullanımında ortaya çıkan en ciddi sorunlardan birisidir [88,89]. Kıl köklerinin dışında nanopartiküller ayrıca hücreler arası ve hücre içi yollarla da penetre olabilirler. Şekil 3.4'te nanopartiküllerin deriye penetre olabileceği üç farklı yol şematik olarak gösterilmiştir [90].

Nanopartiküllerin penetrasyonu üzerine gerçekleştirilen en önemli çalışmalardan birisi 2006 yılında Vogt ve arkadaşları [91] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 40, 750 ve 1500 nm tane boyutuna sahip partiküller insan deri hücrelerine uygulanmış ve bu partiküllerin penetrasyon profilleri incelenmiştir.



Şekil 3.4. Nanopartiküllerin deriye penetrasyon (nüfuz etme) yolları [90]

Lazer tarama mikroskobu ile incelendiğinde sadece 40 nm tane boyutuna sahip nanopartiküllerin kıl köklerinden içeriye penetre olduğu ve üst deri hücrelerine (Langerhans hücreleri) ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 3.5). Kıl köklerinin 80 ile 200 nm aralığında bir açıklığa sahip olduğu bilindiğinden dolayı bu aralığın altında tane boyutuna sahip bu nanopartiküller kıl kökleri yoluyla deriye nüfuz etmektedirler. Bu sebepten dolayı 750 ve 1500 nm tane boyutuna sahip partiküller deriye bu yolla penetre olamamaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada sadece nanopartiküllerin kıl kökleri aracılığıyla deriye penetre olabileceği ve dolayısıyla insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yaratacağı net olarak ortaya konulmuştur. Benzer bir çalışmada, insan deri hücreleri kullanılarak metalik nanopartiküllerin bu hücrelere penetrasyonu, hazırlanan kararlı solüsyonlar hücrelere uygulanarak



Şekil 3.5. İnsan deri hücrelerine uygulanan a) 40 nm, b) 750 nm ve c) 1500 nm tane boyutuna sahip partiküllerin lazer tarama mikroskobu ile görüntülenen kıl kökü penetrasyon profilleri [91]

değerlendirilmiştir [92]. Bu kapsamda, sentezlenen 10 nm'nin altında tane boyutuna sahip maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve demir (Fe) nanopartikülleri kullanılmış ve gerçekleştirilen çalışma ile nanopartiküllerin hem kıl köklerine hem de derinin üst katmanlarına penetre olabileceği gösterilmiştir. Fakat nanopartiküllerin deriye penetre olabileceğini ortaya koyan bu çalışmalar, literatürdeki bazı çalışmalar ile ters düşmektedir [93,94]. Mavon ve arkadaşları 2007 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada [95] deri katmanlarına titanyum dioksit nanopartiküllerinin penetre olmadığını geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve x-ışınları emisyon teknikleri ile belirlemiştir.

Sonuç olarak bu çalışmalar nanopartiküllerin deriye penetre olma olasılığının yüksek olduğunu göstermesine karşın, kesin ve tutarlı sonuçların elde

edilmesi amacıyla bu konu üzerinde daha fazla çalışmanın gerçekleştirilmesi gerekliliği de ortaya konulmuştur. Ayrıca nanopartiküllerin negatif ve toksik etkileri genel olarak değerlendirildiğinde, var olan ve potansiyel negatif etkilerin azaltılması veya ortadan kaldırılması için malzemelerin sentezi kapsamında yeni çözüm yaklaşımları getirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

4. ŞEKİL – BOYUT KONTROLÜNÜN ÖNEMİ VE TİTANYUM DİOKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

Nanopartiküllerin yarattığı toksik etkilerin azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması amacıyla literatürde temel olarak sadece bir yaklaşım ortaya konulmaktadır. Bu yaklaşım organik, polimerik veya seramik bir malzeme ile nanopartiküllerin yüzeylerinin kaplanmasını öngörmektedir [1,96-98]. Bununla birlikte nanopartiküllerin sahip olduğu yüksek yüzey enerjisinin etkisinin azaltılması ve yüzeyde gerçekleşebilecek olası reaksiyonların engellenmesi hedeflenmektedir. Titanyum dioksit partiküllerinin örnek olarak alümina (Al_2O_3) veya silisyum dioksit (SiO_2) gibi malzemeler ile kaplanarak fotokatalitik özelliğinin azaltılması ve serbest radikallerin oluşumunun engellenmesi düşünülmektedir. Fakat bu durumda titanyum dioksit nanopartiküllerin sağladığı ileri malzeme özellikleri büyük ölçüde yitirilmektedir [88]. Dolayısıyla titanyum dioksit nanopartiküllerinin farklı malzemeler ile kaplanması yerine, daha az toksik özellik gösterebilecek yapıların şekil ve boyut kontrollü olarak sentezlenmesi bu konuda oldukça iyi bir alternatif yol oluşturabilecektir.

Nanopartiküllerin şekil ve boyut kontrollü olarak sentezlenmesi, büyüme mekanizmaları temel alınarak iki farklı yaklaşım ile gerçekleştirilebilir. Adair ve Suvacı [99] tarafından ortaya konulan bu yaklaşımlar büyüme kontrollü ve çekirdek (template) kontrollü sentez yöntemlerini kapsamaktadır. Büyüme kontrollü sentezler genel olarak sulu/susuz çözeltilerden çöktürme ve ardından homojen çekirdeklenme işlemleri ile gerçekleşmektedir. Büyüme kontrollü sentez yöntemlerinin önde gelenleri sol-jel, hidrotermal, solvotermal ve polyol teknikleridir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar başlangıç maddesi, organik ilaveler, bu malzemelerin konsantrasyonları ve reaksiyon koşullarının (sıcaklık, basınç, vs.) kontrol edilmesi ile farklı şekil ve boyutlarda partiküllerin sentezlenebileceğini göstermiştir [100-102]. İkinci yaklaşım olan çekirdek kontrollü sentez yöntemlerinde ise bir çekirdek malzemesi kullanılarak partiküllerin istenilen şekilde heterojen çekirdeklenme ile büyümesi amaçlanmaktadır. Basit yüzey aktif maddelerin (surfactant) koloidal olarak toplanmış (agreg) formları olan miseller en yaygın olarak kullanılan çekirdek



malzemesidir [103]. Bu yaklaşımların haricinde, nanopartiküllerin şekil ve boyut kontrollü olarak sentezi konusunda son yıllarda yapılan sınıflandırmalardan birisi de kullanılan çözeltilerin türüne bağlı olarak yapılmaktadır. Şekil ve boyut kontrolü için en etkili yöntemler olduğu bilinen çözelti teknikleri, temel olarak sulu ve susuz sentez yöntemleri olarak iki gruba ayrılmaktadır [104]. Yaygın olarak kullanılan sulu çözelti sentez yöntemlerinde çöktürülen başlangıç kaynakları çoğunlukla amorf yapıdadır. Bu nedenden dolayı kristalleşmeyi sağlamak için ikinci aşama olarak ısı işleme ihtiyacı duyulmaktadır. Bu gibi ek ısı işlemleri genellikle tane büyümesi veya tane morfolojisinin bozulması gibi sonuçlar doğurmaktadır. Ayrıca süreç parametrelerinin (pH, hidroliz hızı, konsantrasyon, vs.) kontrolünün zor olması da yine sulu çözelti sentez yöntemlerinin dezavantajları arasında yer almaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı sulu çözelti sistemlerinde, partiküllerin şekil ve boyut kontrollü olarak sentezinde sorunlarla karşılaşmaktadır [105]. Bu noktada susuz yani organiklerin kullanımı ile gerçekleştirilen sentez yaklaşımları önemli bir açığı kapatmaktadır. Özellikle son yıllarda şekil ve boyut kontrollü toz sentezi çalışmalarında bu alternatif yöntemlerin kullanımı gittikçe artmaktadır. Organik malzemelerin koordinasyon özelliklerinden dolayı kristal büyümesinin daha kolay kontrol edilmesi avantajı, bu yöntemler ile birlikte tane boyutu, morfoloji, kristallik ve yüzey özelliklerinin de daha iyi şekilde kontrol edilmesini sağlamaktadır [104,106]. Ayrıca sulu çözelti sistemlerinin aksine, süreç parametrelerindeki küçük değişiklikler bu yöntemler ile elde edilen yapılarda büyük değişikliklere yol açmamakta, dolayısıyla daha kararlı yapılar elde edilmektedir. Bu avantajlar temel olarak çözücü, organik ligand molekülleri ve yüzey aktif maddeler gibi organik bileşenlerin reaksiyon ortamındaki rolünün bir sonucu olarak oluşmaktadır. Ayrıca bu bileşenler oksit oluşumu için oksijen kaynağı görevi görmektedirler.

Şekil ve boyut kontrollü partiküllerin sentezlenmesinde önemli avantajlar sağladığı açıkça görülen susuz çözelti yöntemleri, çözücü-kontrollü (solvent-controlled) ve yüzey aktif madde-destekli (surfactant-assisted) teknikler olarak ikiye ayrılmaktadır [107]. Yüzey aktif madde destekli sentez yöntemleri, başlangıç kaynaklarının (precursor) stabilize edici ligand yapılarının varlığında, 250 ile 350°C sıcaklık aralığında oksidik bileşik formuna dönüşümünü

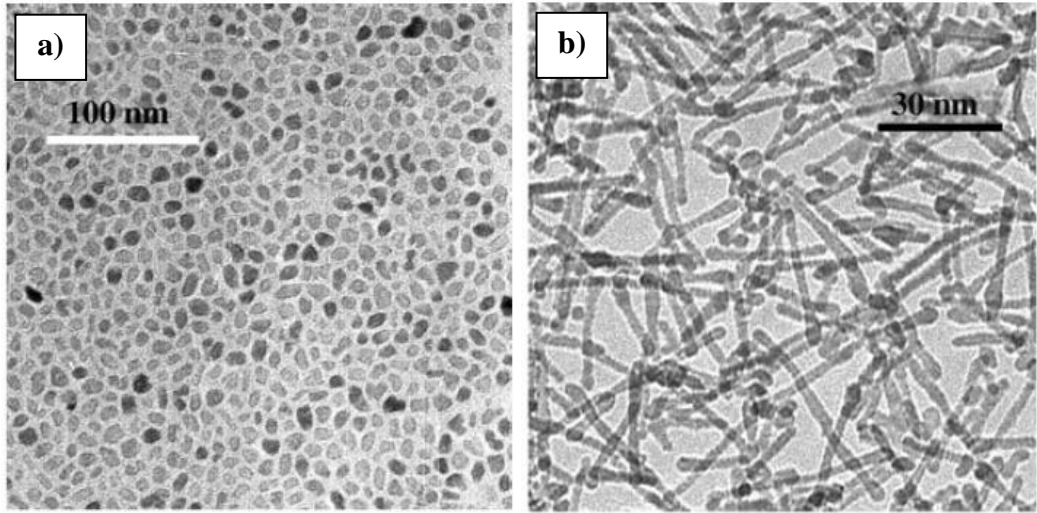
içermektedir. Yaygın organik çözücülerin sentezlerde kullanımı ise yüzey aktif maddelere karşı mükemmel bir alternatif oluşturmaktadır. Çözücü-kontrollü sentez yöntemleri ise bir metal oksit veya metal alkoksit (alkoxide) başlangıç kaynağı ile bir organik çözücünün reaksiyonunu kapsamaktadır. Organik çözücüler temel olarak tane büyümesini kontrol eden ve reaksiyona giren bileşenlerdir. Ayrıca yüzey aktif madde içermeyen ortamlarda gerçekleştirilen sentezlerden dolayı yüksek saflıkta nanopartiküllerin kontrollü olarak üretimi mümkün olmaktadır. Çizelge 4.1’de her iki yöntemin de artıları ve eksileri detaylı olarak listelenmiştir [107,108]. Çözücü-kontrollü sistemlerde sentez sıcaklığı genellikle 50 ile 200°C arasında değişmektedir. Bu sistemlerin yüzey aktif madde destekli sistemlere kıyasla en önemli avantajlarından birisi de toksik özellik göstermeyen organik çözücülerin kullanılmasıdır.

Çizelge 4.1. Yüzey aktif madde-destekli ve çözücü kontrollü susuz çözelti yöntemlerinin artıları ve eksileri [107,108]

Yüzey aktif madde-destekli sentez yaklaşımları	Çözücü-kontrollü sentez yaklaşımları
<p><u>Artıları</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Mükemmel kristal boyut kontrolü • Dar tane boyut dağılımı • İyi morfoloji kontrolü • Düşük aglomerasyon eğilimi 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek saflık • Toksik olmayan çözücüler • Basit ve tekrarlanabilir süreç • Nanoboyut seviyesine ulaşılabilirlik
<p><u>Eksileri</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Büyük oranda organik safsızlıklar • Yüzey aktif maddelerin toksisitesi • Nanoboyut seviyesine kısıtlı ulaşılabilirlik • Kompleks reaksiyon karışımları ve süreçleri 	<ul style="list-style-type: none"> • Kristal boyut ve şeklinin daha az kontrolü • Geniş tane boyut dağılımı • Aglomere oluşumu

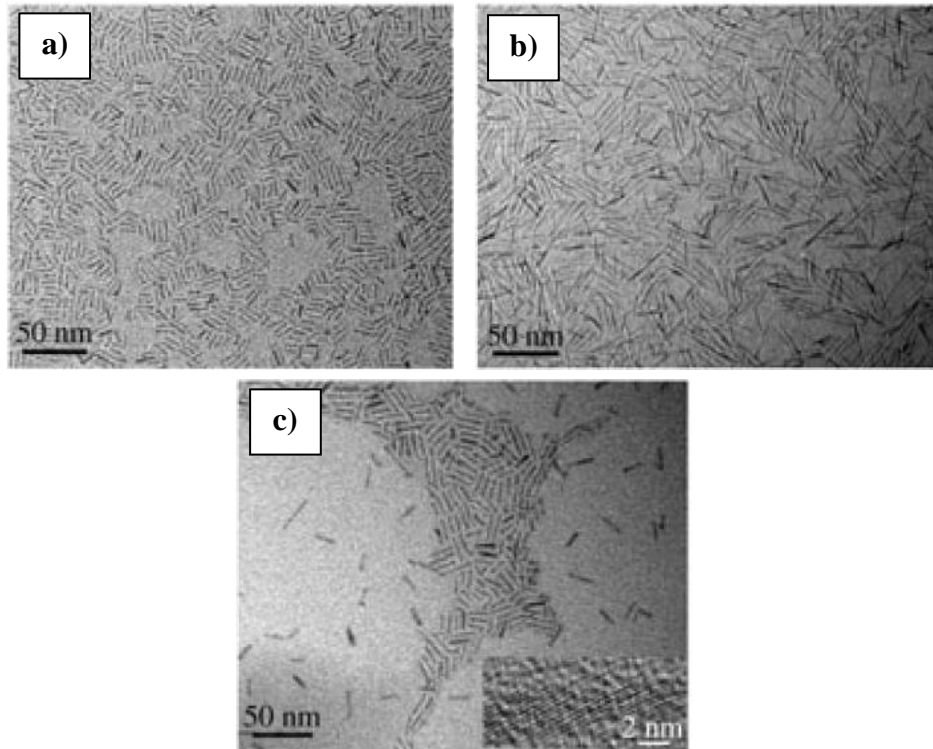
4.1. Yüzey Aktif Madde-Destekli Yöntemler ile Titanyum Dioksit Nanopartiküllerinin Sentezi

Yüzey aktif maddelerin kullanımı ile farklı şekil ve boyutlarda titanyum dioksit partiküllerinin sentezi özellikle dar tane boyut dağılımı ve düşük aglomerasyon elde etmek amacıyla büyük önem taşımaktadır. Li ve arkadaşları [109] gerçekleştirdikleri çalışmada reaksiyon sıcaklığı, konsantrasyon ve reaksiyon süresi gibi parametreleri kontrol ederek solvotermal yöntem ile titanyum dioksit nanopartiküllerinin ve nano-çubuklarının (nanorod) oluşum mekanizmalarını incelemiştir. Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak titanyum bütoksit ($Ti(OBu)_4$), çözücü ve koordinasyon yüzey aktif maddesi olarak da linoleik asit (LA) kullanılmıştır. Hazırlanan çözücü ve yüzey aktif maddeleri içeren karışıma yavaşça titanyum bütoksit çözeltisi ilave edilmiştir. Son olarak bu çözelti otoklava beslenmiş ve $150^{\circ}C$ 'de farklı sürelerle solvotermal sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen titanyum dioksit nanopartikülleri ile nano-çubuk yapılarına ait geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.1'de görülmektedir. TiO_2 nanopartiküllerin küresel morfolojide ve ortalama 12 nm tane



Şekil 4.1. Solvotermal sentez yöntemi ve yüzey aktif madde-destekli yaklaşım ile sentezlenen anataz kristal formunda titanyum dioksit a) nanopartikülleri ve b) nano-çubuklarının TEM görüntüleri [109]

boyutuna sahip, TiO_2 nano-çubuklarının ise ortalama genişliklerinin 3.3 nm ve uzunluklarının 25 nm olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, linoleik asidin özellikle titanyum dioksit nano-çubukların sentezlenmesinde yüzey aktif madde görevi gördüğü ve anizotropik kristal büyümesini sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca linoleik asit büyüyen titanyum dioksit partiküllerinin yüzeyini örttüğünden dolayı, aglomerasyon problemi de ortadan kaldırılmıştır. Benzer bir yaklaşım kullanılarak Zhang ve arkadaşları [110] tarafından titanyum dioksit nano-çubuklarının sentez çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada öncelikle 1-octadecene organik çözücüsü içerisinde titanyum izopropoksit ve oleik asit ısıtılmıştır. Sonucunda oluşan titanyum karboksilat kompleksi içeren çözelti 260°C sıcaklığa ısıtılmış ve oleylamin ilavesi yapılmıştır. Gerçekleşen oleik asit ve oleylamin yüzey aktif maddeleri-destekli aminoliz reaksiyonu sonucu titanyum dioksit nano-çubukları elde edilmiştir (Şekil 4.2). Yüzey aktif madde görevi gören oleylamin miktarına bağlı olarak, titanyum dioksit nano-çubuklarının uzunluklarının 12 ile 30 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. TiO_2 nano-çubuklarının ortalama çaplarının da



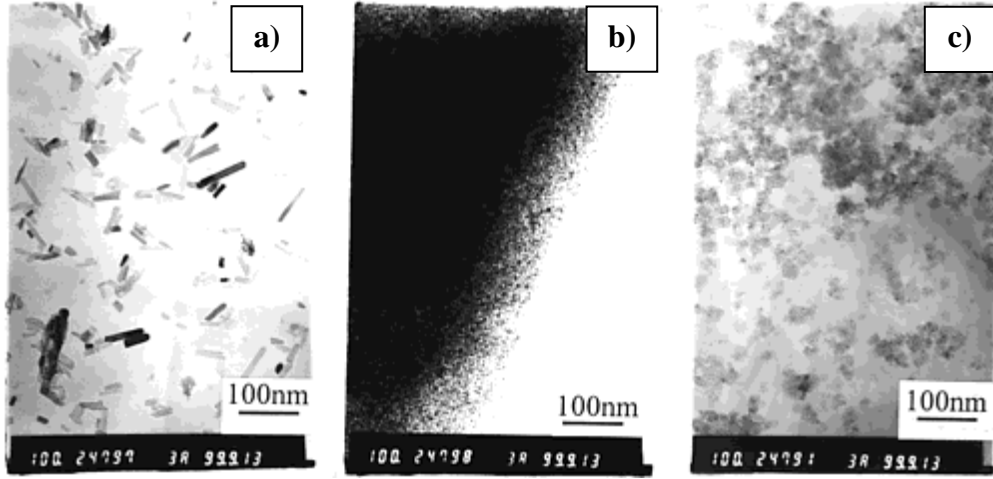
Şekil 4.2. Oleylamin (OA) maddesi ile kontrollü olarak sentezlenen a) 12 nm (1 mmol OA ile), b) 30 nm (2 mmol OA ile) ve c) 16 nm (3 mmol OA ile) uzunluğa sahip anataz kristal formunda TiO_2 nano-çubuklarının TEM görüntüleri [110]

2 nm olduğu ortaya konulmuştur. Yüksek kaynama noktası avantajı ile oleylamin maddesinin anizotropik büyümeyi ve elde edilen çubuksu yapıların boyutlarının daha kolay kontrol edilmesini sağladığı kanıtlanmıştır. Literatürde bu çalışmalar ile benzer olarak yüzey aktif madde-destekli yaklaşım ile gerçekleştirilen birçok çalışmada, yine yüzey aktif maddelerin şekil ve boyut kontrolünde ne derece avantaj sağladığını gösteren ortak sonuçlar elde edilmiştir [111,112].

4.2. Çözücü-Kontrollü Yöntemler ile Titanyum Dioksit Nanopartiküllerinin Sentezi

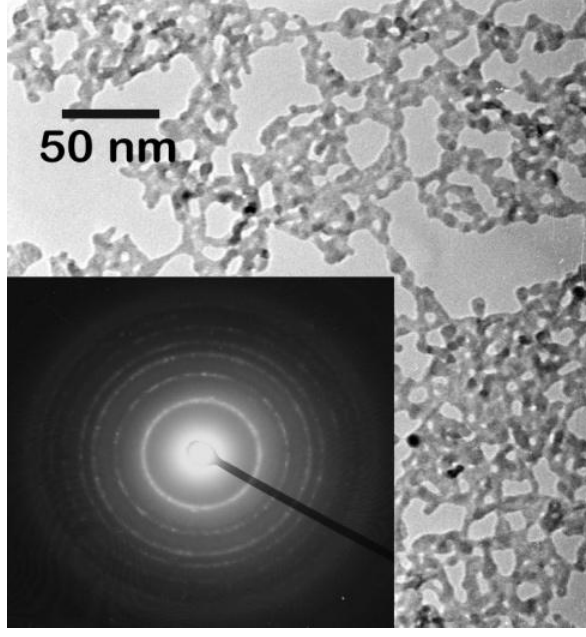
Tane büyümesini kontrol eden ve reaksiyona giren bileşenler olan aldehytlar, ketonlar ve alkoller gibi organik çözücülerin kullanımı ile son yıllarda yüzey aktif maddelere önemli bir alternatif oluşturulmuştur [105,107]. Çözücü-kontrollü yaklaşımlar ile yüksek saflıkta titanyum dioksit nanopartiküllerinin sentezi üzerine gerçekleştirilen birçok çalışma bulunmaktadır. En yaygın olarak kullanılan yöntemin glikotermal sentez olduğu bilinmektedir [113]. 1991 yılında Inoue tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada etilen glikol, 1,4-butanediol, 2-bütanol ve toluen gibi farklı organik çözücüler kullanılarak titanyum dioksit partikülleri sentezlenmiştir. 200° ile 300°C arasında gerçekleştirilen solvotermal çalışmalarda yüksek yüzey alanlarına (42-250 m²/g) sahip anataz kristal formunda titanyum dioksit partikülleri elde edilmiştir. Aynı sentez koşullarında, farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilen sentezler sonucunda çözücü türüne bağlı olarak partiküllerin yüzey alanlarının değıştiği belirlenmiştir. 2001 yılında Wang ve arkadaşları [114] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise farklı alkol ortamlarında anataz ve rutil kristal formlarında titanyum dioksit partikülleri sentezlenmiştir. Etanol-asetik asit, etilen glikol-asetik asit ve gliserol-asetik asit alkol karışımları çözelti olarak kullanılarak, 100° ile 150°C sıcaklık aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'te çubuksu ve küresel morfolojilerde elde edilen TiO₂ partiküllerinin TEM görüntüleri gösterilmiştir. Etanol-asetik asit çözücü sistemi ile çubuksu morfoloji (10 x 70 nm), diğer çözücü sistemleri ile de küresel morfoloji (~ 6 nm) elde edilmiştir. Çalışma sonucunda özellikle morfoloji ve tane boyutunun çözücü ortamı ve reaksiyon sıcaklığı ile kontrol edilebileceği





Şekil 4.3. Çözücü-kontrollü yaklaşım ile farklı çözücü ortamlarında, 150°C’de sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin TEM görüntüleri: a) etanol-asetik asit çözücü ortamında elde edilen rutil nano-çubukları, b) etilen glikol-asetik asit çözücü ortamında elde edilen anataz küresel partikülleri ve c) gliserol-asetik asit çözücü ortamında elde edilen rutil küresel partikülleri [114]

ortaya konulmuştur. Ayrıca çözücülerin yapısındaki hidroksil içeriği arttıkça, elde edilen yapının kristalliğinin azaldığı belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise susuz sol-jel tekniği ile anataz titanyum dioksit nanopartiküllerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir [115]. Sentez kapsamında başlangıç titanyum kaynağı olarak titanyum tetraklorür (TiCl₄), organik çözücü olarak da benzil alkol kullanılmıştır. Sentez sonrasında yüksek kristalliğe sahip anataz kristal formunda TiO₂ nanopartikülleri elde edilmiştir. Şekil 4.4’te çözücü-kontrollü sol-jel tekniği ile elde edilen eşeksenli ve ortalama 10 nm tane boyutuna sahip anataz TiO₂ nanopartiküllerinin TEM ve elektron difraksiyon görüntüleri gösterilmiştir. Bu çalışma ile birlikte benzil alkol çözücüsünün nanopartiküllerin sentezlenmesinde çok önemli bir rol oynadığı ve şekil/boyut kontrolü sağladığı ortaya konulmuştur. Literatürde çözücü-kontrollü yaklaşımlar ile titanyum dioksit partiküllerinin sentez çalışmaları incelendiğinde, elde edilen yapıların çoğunlukla yüksek saflıkta ve küresel morfolojide olduğu görülmektedir [108].



Şekil 4.4. Çözücü-kontrollü sol-jel tekniği ile elde edilen TiO₂ nanopartiküllerinin TEM ve elektron difraksiyon görüntüleri [115]

5. AMAÇ

Literatür özetinde yer alan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde özellikle inorganik güneş kremleri gibi doğrudan insan derisi ile etkileşim içerisinde olan uygulamalar için farklı yaklaşımların ortaya konulduğu görülmektedir. Temel olarak beyazlık etkisinin ortadan kaldırılması ve ultraviyole ışınlarına karşı geniş bir spektrumda koruma sağlanabilmesi amacıyla nanoboyutlu anataz kristal formunda titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) partiküllerinin kullanımının avantajlı olduğu gözlenmektedir. Ancak nanoboyut seviyesine inildiğinde topaklanma, toksisite ve deriye nüfuz etme gibi üç temel sorun ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak nanoboyut seviyesinde uygulama açısından elde edilen avantajları kaybetmeden, daha az toksik özellik gösterebilecek malzeme yapılarının geliştirilmesi ve üretilmesi gerekmektedir.

Bu konuda daha önce grubumuzda Prof. Dr. Ender Suvacı danışmanlığında, sırasıyla M. Ozan Özer [116] tarafından “Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Solvotermal Yöntemle Sentezlenmesi” ve A. Gürkan Yılmazoğlu [117] tarafından “Süreç Parametrelerinin Çok Kristalli Plaka Şekilli ZnO Tanelerinin Oluşumuna Etkileri” başlıklı yüksek lisans tez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda geliştirilen yeni yaklaşım ile birlikte, nanoboyutlu ZnO partikülleri solvotermal sentez yöntemi ile kontrollü olarak bir araya getirilerek mikron boyutunda plakalar elde edilmiştir. Bu çalışmada ise geliştirilen yaklaşım kullanılarak şekil ve boyut kontrollü TiO_2 tozlarının solvotermal yöntem ile sentezlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın temel amaçları, süreç parametrelerinin (başlangıç titanyum kaynağı, karıştırma hızı, sentez sıcaklığı, vs.) toz özelliklerine etkilerinin incelenmesi, nanoboyutlu TiO_2 partiküllerinin bir araya getirilerek mikron boyutunda yapıların elde edilmesi ve TiO_2 sistemi üzerine yeni bir anlayışın geliştirilmesidir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada solvotermal sentez yöntemi kullanılarak ve süreç parametreleri kontrol edilerek şekil ve boyut kontrollü titanyum dioksit (TiO_2) tozları elde edilmeye çalışıldı. Bu kapsamda Taylor ve Brock [118] ile Yılmazoğlu [117]'nin yaptığı çalışmalar temel alınarak sentez çalışmaları gerçekleştirildi. Deneysel çalışmalarda başlangıç titanyum kaynakları olarak anataz kristal formunda titanyum dioksit (TiO_2 , Merck, Darmstadt, Almanya), titanyum oksisülfat hidrat ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haen, Hanover, Almanya) ve hazırlanan titanyum oksihidroksit ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) tozları kullanıldı. Çözücü-kontrollü yaklaşım ile gerçekleştirilen bu deneylerde organik yapıda ve üç-dişli (tridentate) ligand olan gliserol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Detsan, Eskişehir) çözücü olarak kullanıldı. Sentez çalışmalarında titanyum kaynaklarının gliserol çözücüsüne molce oranları 1:9 ile 1:15 olarak kullanıldı.

Üç farklı başlangıç kaynağından birisi olan $\text{TiO}(\text{OH})_2$ tozu bu çalışmada doğrudan çöktürme yöntemi ile üretildi. Bu kapsamda öncelikle $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi 1.0 M olarak hazırlandı ve manyetik karıştırıcıda¹ saf su içerisinde tamamen çözüneneye kadar karıştırıldı. Hazırlanan 2.0 M potasyum hidroksit (KOH, Merck) çözeltisi ilave edilerek, sistem pH'ı 8.3 ile 8.5 aralığına çekildi². Bu ilave ile birlikte çözeltinin bulandığı ve oda sıcaklığında hidroksit çöktürme işleminin gerçekleştiği gözlemlendi. İlavenin ardından manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılarak hem çöktürme işlemi tamamlandı hem de sistemin homojenliği sağlandı. Daha sonra hem safsızlıkların giderilmesi hem de çöktürülen hidroksit jelinin sistemden ayrıştırılması için santrifüj işlemi³ gerçekleştirildi. Santrifüj işlemi saf su kullanılarak 3000 rpm'de, 10'ar dakika süre ile 5 kez tekrarlandı. Son olarak elde edilen hidroksit jeli etüvde⁴ 80°C sıcaklıkta kurutuldu.

¹ Isıticılı manyetik karıştırıcı, Barnstead Thermolyne, Cimarec, A.B.D.

² pH-iletkenlik ölçer, Thermo Electron Corporation, Orion 4 Star, A.B.D.

³ Santrifüj, Hettich Zentrifugen, Universal 32, Almanya

⁴ Etüv, Nüve, KD 200, Türkiye

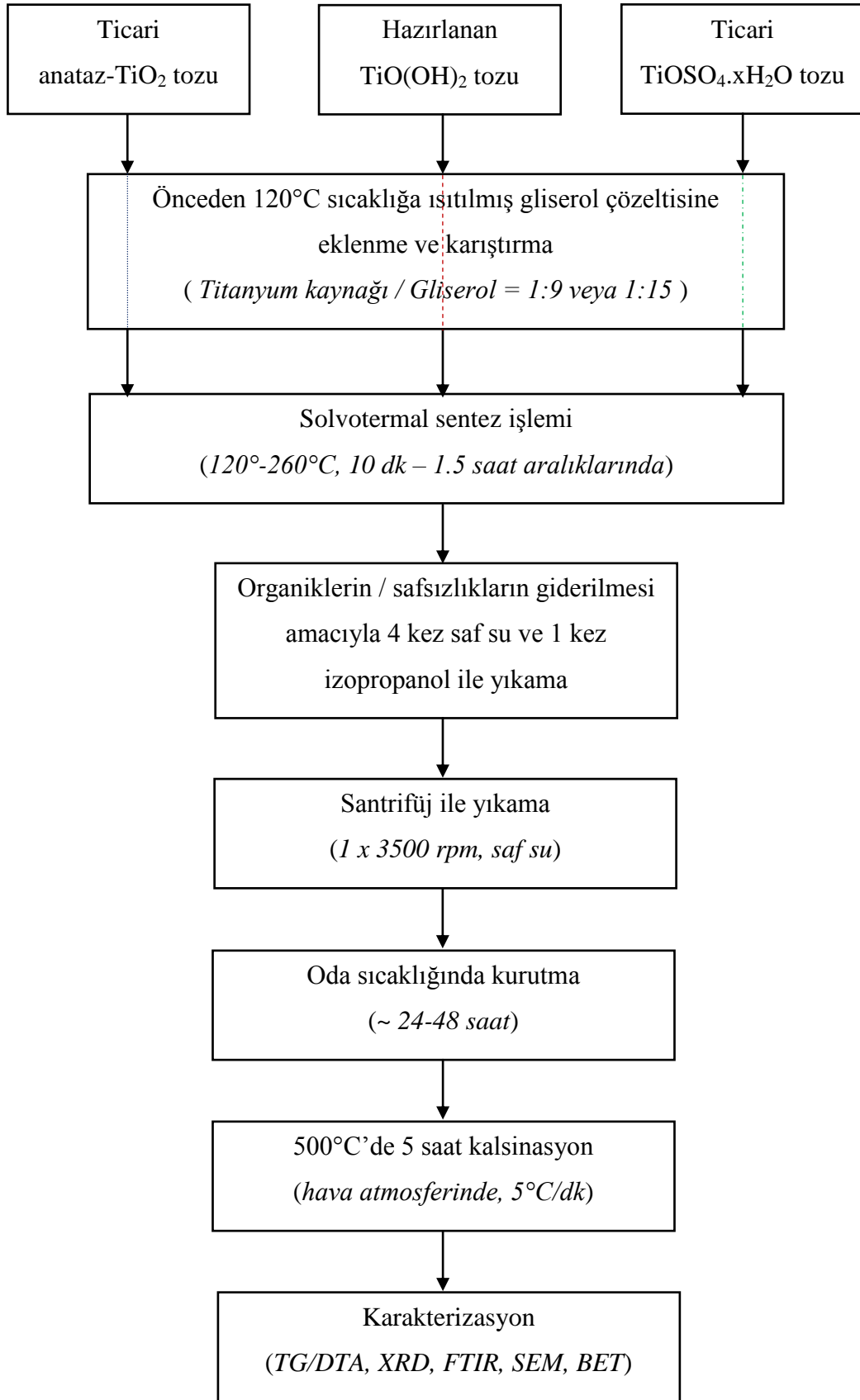


Farklı titanyum kaynakları ve gliserol çözücüsü ile gerçekleştirilen solvotermal sentez çalışmalarına ait deneysel akım şeması Şekil 6.1'de sunulmuştur. Solvotermal sentez işleminin birinci basamağında sistemde çözücü olarak görev alan gerekli miktarda (150-250 g) ve molaritede gliserol 120°C sıcaklığa ısıtıldı. Isıtma işlemi ile eş zamanlı olarak mekanik karıştırıcı⁵ ile karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Sıcaklık 120°C'ye ulaştığında gerekli miktarda başlangıç titanyum kaynağı sisteme ilave edildi ve elde edilen çözelti başlangıç titanyum kaynağına bağlı olarak ya 120°C sıcaklıkta sabit tutuldu ya da hızlı şekilde (~ 5°C/dakika ısıtma hızı ile) 260°C'ye ısıtıldı. Bu sıcaklıklarda farklı sürelerle solvotermal sentez gerçekleştirildi. Ayrıca karıştırma hızı, sentez sıcaklığı ve sentez süresi gibi süreç parametreleri değiştirilerek, toz özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirildi. Sentez işlemleri sonrası safsızlıklar ile sistemde kalan gliserolün uzaklaştırılması amacıyla 4 kez saf su ve 1 kez izopropanol (C₃H₈O₃, Riedel-de Haen) ile karıştırılarak yıkama işlemi gerçekleştirildi. Ardından santrifüj işlemi ile hem son yıkama aşaması gerçekleştirildi hem de sentezlenen tozların ayrıştırılması sağlandı. Yıkama işlemi sonrası solvotermal sentez yöntemi ile sentezlenen tozlar oda sıcaklığında portatif çeker ocakta kurutuldu. Sentezlenen tozların kararlı anataz kristal formuna dönüşümü için gerekli kalsinasyon eğrisinin oluşturulması amacıyla termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA)⁶ teknikleri kullanılmıştır. TG/DTA analiz sonuçlarına göre solvotermal sentez yöntemi ile üretilen tozlar 500°C sıcaklığında 5 saat süreyle kutu tipi yüksek sıcaklık fırınında⁷ kalsine edilmiştir.

⁵ Mekanik karıştırıcı, Heidolph, RZR 2020, Almanya

⁶ TG/DTA cihazı, Netzsch, STA 409 PG, Almanya

⁷ Kutu-tipi fırın, Carbolite, CWF 1100, Almanya



Şekil 6.1. Solvotermal yöntem ile TiO₂ toz sentezinde kullanılan akım şeması

Solvotermal yöntemle sentezlenen ve ardından kalsine edilen tozların faz analizi x-ışını difraktometresinde (XRD)⁸ Cu K α ışınımları kullanılarak 10° ile 70° aralığında ve 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirildi. Tozların yapıları içerisindeki bağların belirlenmesi ve yapıları hakkında daha fazla bilgi edinilmesi amacıyla Fourier dönüşümü infrared (FTIR) spektroskopisi⁹ çalışmaları gerçekleştirildi. Bu kapsamda 0.0004 g toz, 0.1996 g potasyum bromür (KBr, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Almanya) tozu ile karıştırılarak yarı şeffaf FTIR peletleri hazırlandı. Tozların ortalama tane boyutu, tane boyut dağılımı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskoplarında^{10,11} ikincil elektron dedektörü kullanılarak analiz edildi. Ayrıca Anadolu Üniversitesi Elektron Mikroskobu grubunun desteği ile bazı tozların detaylı olarak incelemesi geçirimli elektron mikroskobu (TEM)¹² ile gerçekleştirildi. Farklı başlangıç tozları ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda üretilen tozların içerisindeki safsızlıklar x-ışını floresans (XRF)¹³ tekniği ile incelendi. Üretilen tozların spesifik yüzey alanı (SSA), Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu temel alınarak spesifik yüzey alanı ölçüm cihazı¹⁴ ile ölçüldü. BET analizi öncesinde ise 200°C sıcaklıkta 2 saat süreyle tozların nemleri vakum altında uzaklaştırıldı. Ölçümlerde ise adsorbe edici gaz olarak azot (N₂) kullanıldı. Bütün tozların küresel şekle ve aynı tane boyutuna sahip oldukları varsayılarak, tozların spesifik yüzey alanlarından eşdeğer küresel çapları ilişkili formül (Eşitlik 6.1) kullanılarak hesaplandı. Bu eşitlikte d, eşdeğer

$$d = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (6.1)$$

küresel çapı, S, tozun spesifik yüzey alanını ve ρ , tozun teorik yoğunluğunu ifade etmektedir. Üretilen tozların birincil tane boyutları ise XRD sonuçları üzerinden

⁸ XRD, Rigaku, Rint 2200, Japonya

⁹ FTIR, Bruker, Tensor 27, Almanya

¹⁰ SEM, Zeiss, EVO 50 EP, Almanya

¹¹ SEM, Zeiss, SUPRA 50 V, Almanya

¹² TEM, Jeol, JEM 2100F, Japonya

¹³ XRF, Rigaku, ZSX Primus, Japonya

¹⁴ BET, QuantaChrome Instruments, Autosorb-1, A.B.D.



ve pik genişliklerine göre Scherrer eşitliği [119] (Eşitlik 6.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte D , birincil tane boyutunu, λ , $\text{CuK}\alpha$ ışınının dalgaboyunu (1.542 Å), β , anataza ait (101) pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM) ve θ ise (101) pikinin olduğu açığı temsil etmektedir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.2)$$

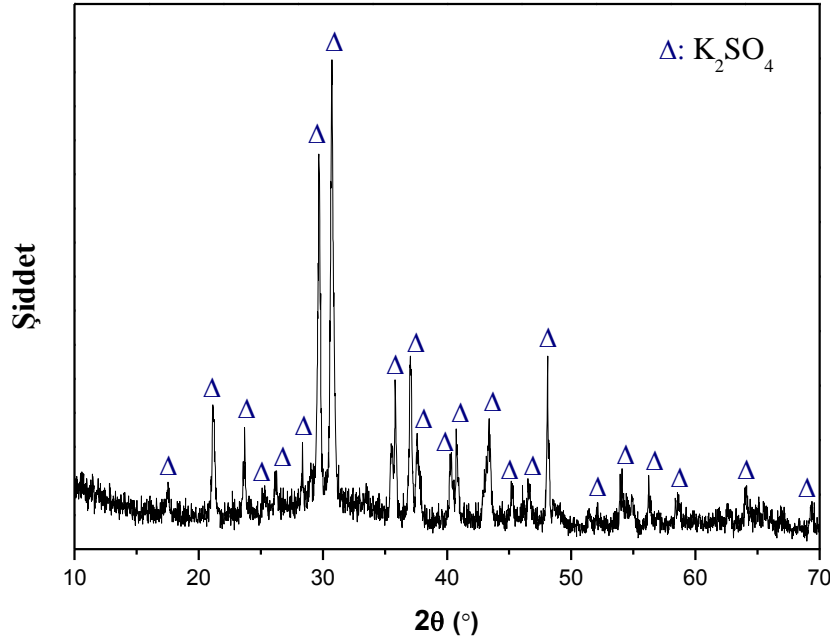
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında geliştirilen solvotermal yöntem ile şekil ve boyut kontrollü TiO_2 tozlarının sentezi çalışmalarında öncelikli olarak başlangıç titanyum kaynaklarının faz dönüşümü ve tane morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı titanyum kaynakları ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında ise sentez sıcaklığı, sentez süresi ve karıştırma hızı gibi süreç parametrelerinin toz özelliklerine etkileri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak da olası sentez mekanizması deneysel gözlemlere ve elde edilen sonuçlara dayanılarak ortaya konulmuştur.

7.1. Başlangıç Titanyum Kaynaklarının Karakterizasyonu

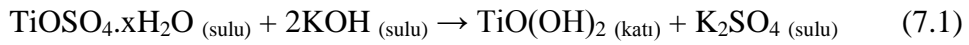
Solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan anataz kristal formunda titanyum dioksit (TiO_2) ile titanyum oksisülfat hidrat ($TiOSO_4 \cdot xH_2O$) tozları ticari başlangıç tozlarıdır. Bu tozların haricinde deneysel çalışmalar bölümünde de belirtildiği üzere, bu çalışmada belirlenen çöktürme koşullarında daha az kararlı bir titanyum hidroksit (Ti-OH) tozunun elde edilmesi amaçlanmıştır. Çöktürülen titanyum hidroksit tozunun yapısının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD çalışmasının sonucu Şekil 7.1'de sunulmuştur. XRD deseninde görülen tüm piklerin tamamen potasyum sülfat (K_2SO_4) malzemesine ait olduğu belirlenmiştir. KOH ilavesi ile yapılan çöktürme işleminin ardından gerçekleştirilen yıkama işlemlerinin bir sonucu olarak, XRD desenindeki tüm pikler tozların yüzeyinde kalan K_2SO_4 tozlarıdır. Bu sonuç bir anlamda çöktürmenin gerçekleştiği pH = 8.3 ile 8.5 aralığında amorf yapıda titanyum oksihidroksit tozunun elde edildiğini göstermektedir. Şekil 7.2'de ise çöktürme tozunun yapısının daha net olarak ortaya konulması amacıyla gerçekleştirilen FTIR spektroskopi sonucu gösterilmiştir. FTIR kimyasal analiz sonucuna göre 3000 ile 3653 cm^{-1} dalgaboyu arasındaki geniş pikin hidroksil (OH) grubuna ait O-H gerilme (stretching) titreşimine karşılık geldiği tespit edilmiştir [120]. 1642 cm^{-1} dalgaboyundaki absorpsiyon ise O-H eğilme (bending) titreşimine aittir. Ti-O gerilme titreşimine karşılık gelen dalgaboyları ise 795 ve 620 cm^{-1} olarak belirlenmiştir [121,122].



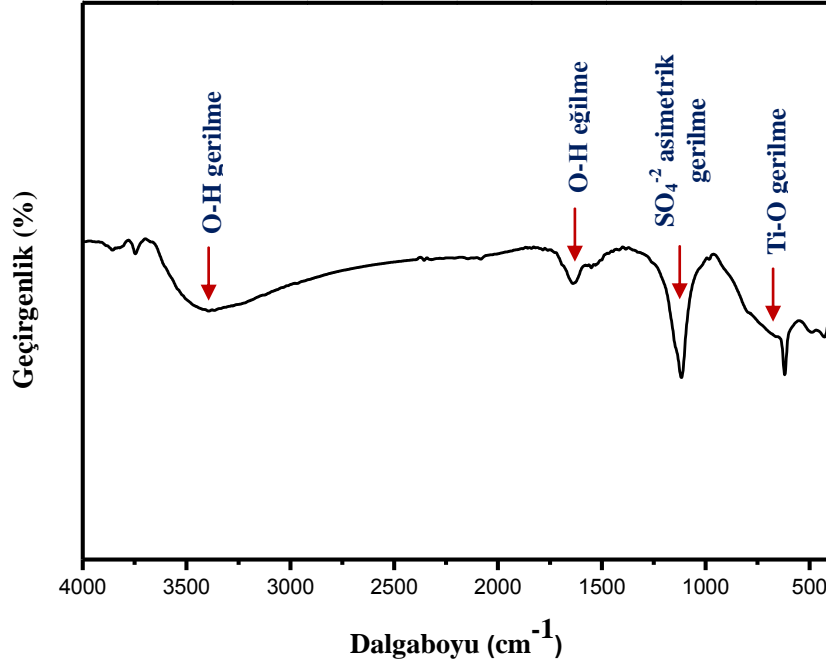


Şekil 7.1. Doğrudan çöktürme yöntemi kullanılarak 1.0 M $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisinden 2.0 M KOH ilavesi ile pH = 8.3-8.5 aralığında çöktürülen tozun XRD deseni

Ayrıca 1100 cm^{-1} dalgaboyuna karşılık gelen absorpsiyon bandı ise çöktürme aşamasından geriye kalan K_2SO_4 yapısına ait SO_4^{2-} asimetrik gerilme titreşimini temsil etmektedir [123]. Sonuç olarak O-H ve Ti-O titreşimlerinin yarattığı karakteristik absorpsiyonlar, çöktürülen tozun titanyum oksihidroksit ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) formunda olduğuna işaret etmektedir. XRD ve FTIR analiz sonuçları ile oluşumu kanıtlanan amorf $\text{TiO}(\text{OH})_2$ yapısının olası oluşum reaksiyonu Eşitlik 7.1’de gösterilmiştir. Bu sonuçlar ayrıca Choy ve arkadaşlarının [124] gerçekleştirdiği

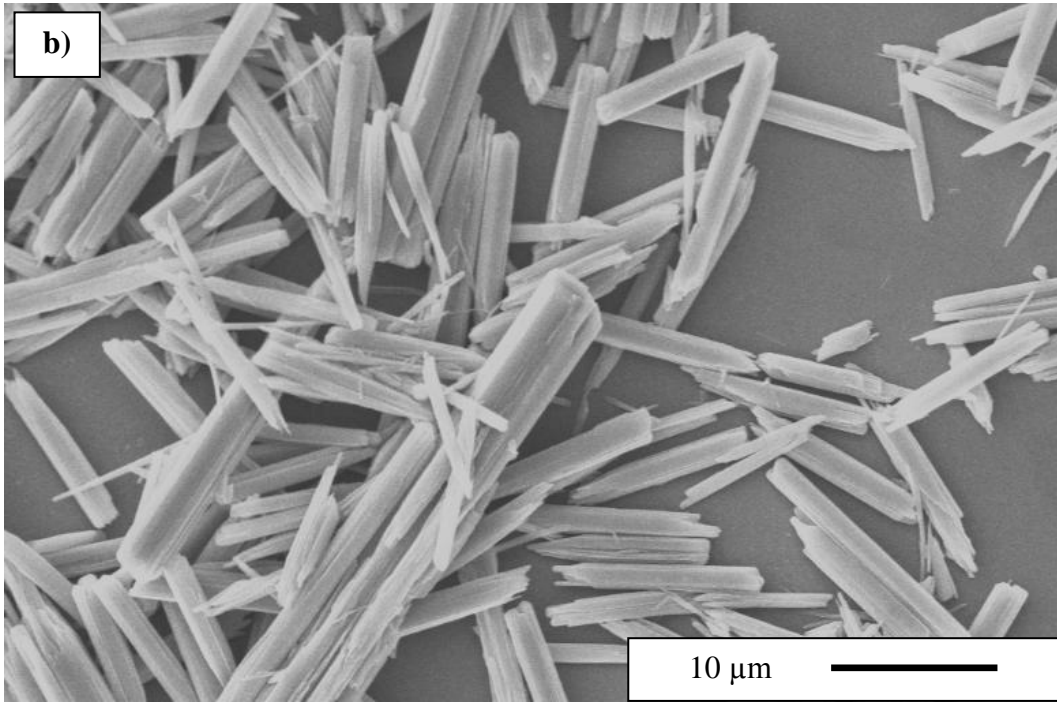
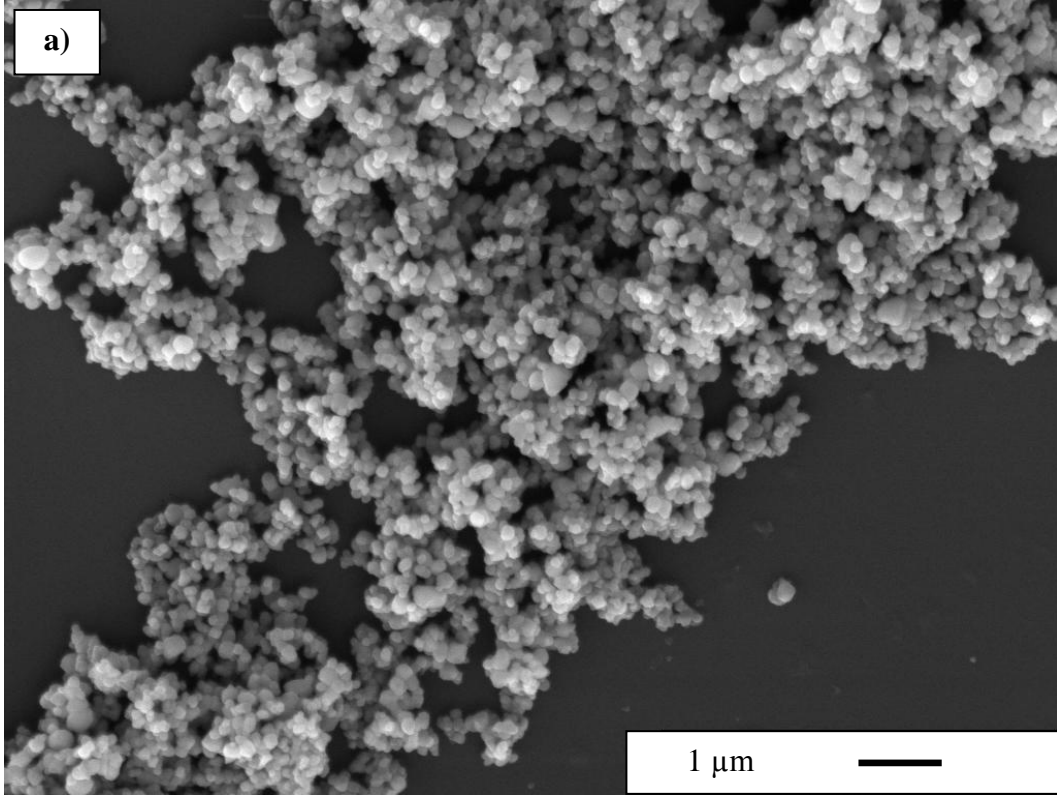


teorik çalışma ile tamamen tutarlıdır. Bu çalışmada termodinamik denge sabitleri kullanılarak Ti^{+4} - H_2O sistemlerinin çözünürlüğü üzerine teorik bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda da $\text{TiO}(\text{OH})_2$ yapısının katı faz olarak çökmesinin pH = 7.0’nin üzerinde olası olduğu net olarak ortaya konulmuştur. Choy ve arkadaşlarının ortaya koyduğu bu teorik çalışma da sonuç olarak elde edilen yapının $\text{TiO}(\text{OH})_2$ olduğunu desteklemektedir.

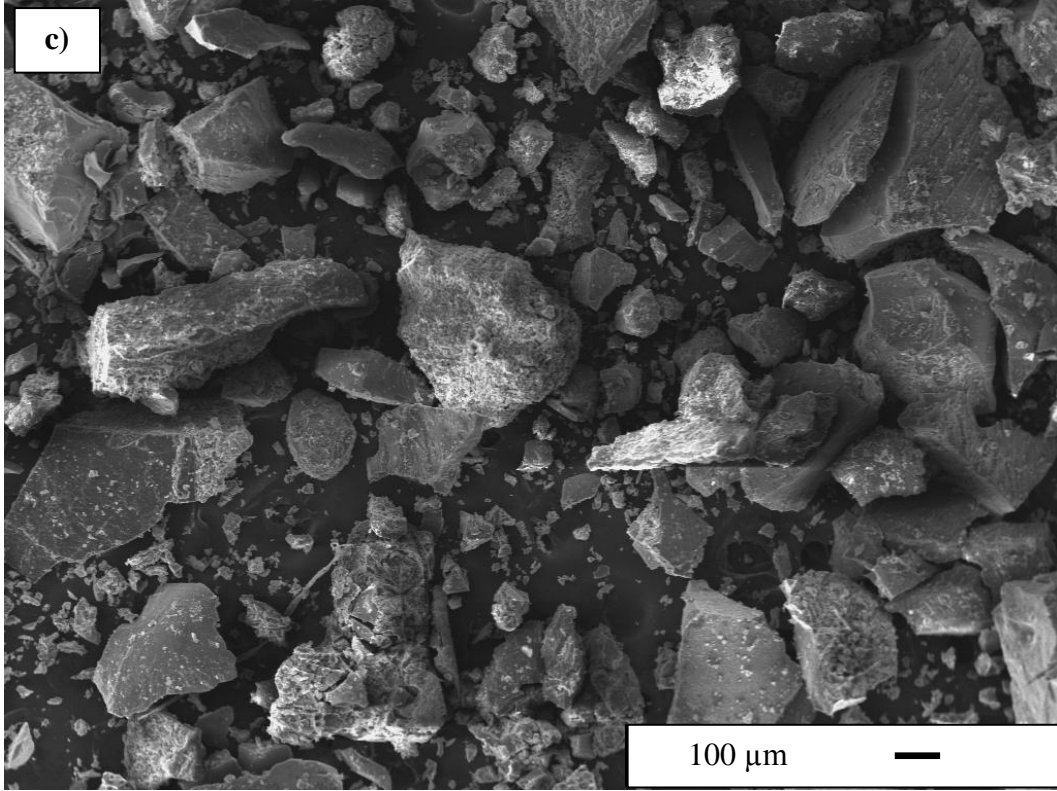


Şekil 7.2. Doğrudan çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf yapıda TiO(OH)_2 tozunun FTIR spektroskopi sonucu

Yapıları bilinen ticari anataz- TiO_2 ve $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları ile birlikte yapısı XRD ve FTIR analizleri ile belirlenen TiO(OH)_2 tozunun morfolojisi ve ortalama tane boyutu taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Başlangıç titanyum kaynaklarının SEM görüntüleri Şekil 7.3'te sunulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde anataz- TiO_2 tozlarının eşeksensli morfolojide ve ortalama tane boyutunun 0.18 ile 0.36 μm arasında olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.3-a). Ticari $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozlarının ise çubuksu şekle sahip oldukları ortaya konulmuştur. Çubuksu $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozlarının ortalama uzunluklarının ise 24 μm olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.3-b). Doğrudan çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf yapıda TiO(OH)_2 tozlarının ise belli bir düzenli morfolojide oluşmadığı gözlenmektedir. Çöktürme sonrası büyük bloklar şeklinde oluşan titanyum oksihidroksit tozları bilindiği üzere yöntemden dolayı kontrolsüz olarak oluşmaktadır.



Şekil 7.3. Solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan a) ticari anataz-TiO₂, b) ticari TiOSO₄.xH₂O ve c) çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf TiO(OH)₂ başlangıç tozlarının SEM görüntüleri



Şekil 7.3. (Devam) Solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan a) ticari anataz-TiO₂, b) ticari TiOSO₄.xH₂O ve c) çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf TiO(OH)₂ başlangıç tozlarının SEM görüntüleri

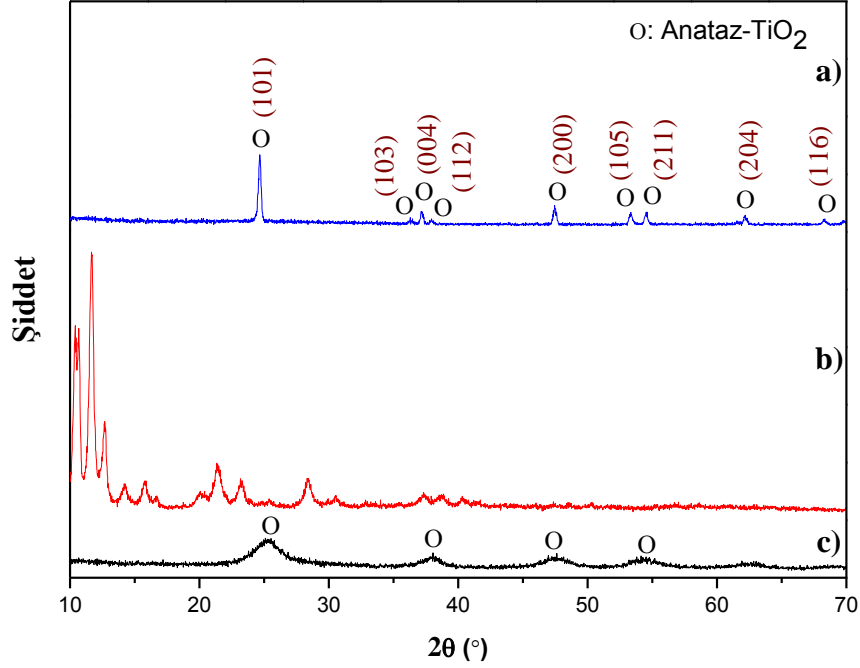
7.2. Farklı Titanyum Kaynakları ile Solvotermal Sentez Çalışmaları

Literatür özetinde de yer aldığı şekilde susuz çözelti-kontrollü sentez yöntemlerinde elde edilen tozların tane boyutlarının, boyut dağılımlarının ve morfolojilerinin kullanılan başlangıç kaynağı ve organik çözücü türüne bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu çalışmada üç-dişli ligand yapısına sahip olan gliserol (C₃H₅(OH)₃) üç hidroksit grubu içeren bir organik çözücü olarak kullanılmıştır. Yüksek koordinasyon yeteneğine sahip olan gliserolün çeşitli şelat (chelating) ve köprü yapıları oluşturabileceği bilinmektedir [125]. Gliserol çözücü ile gerçekleştirilen solvotermal çalışmalarda öncelikle titanyum kaynaklarının faz gelişimi ve tane morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

7.2.1. Faz gelişimi üzerindeki etkileri

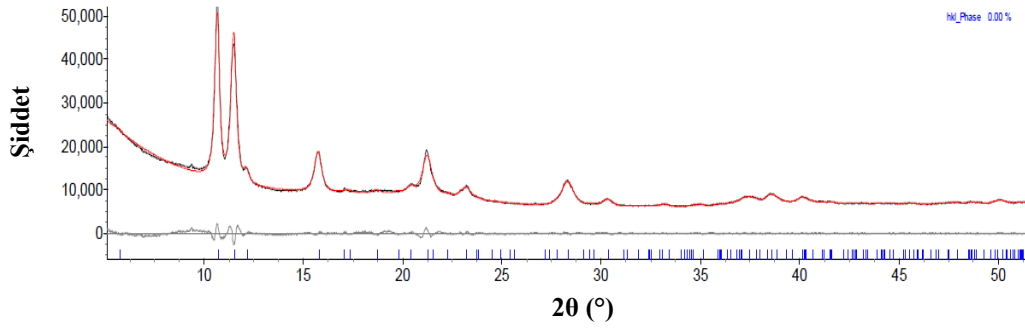
Solvotermal sentez çalışmalarında ilk olarak gliserol organik çözücüsü 120°C'ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta koordinasyon yeteneği artan ve daha akışkan hale gelen gliserol çözücüsü içerisine başlangıç titanyum kaynakları eklenmiş ve ardından Şekil 6.1'de gösterilen deneysel akım şemasına göre üç farklı başlangıç tozu için sürece devam edilmiştir. Ticari anataz-TiO₂ ile çöktürme yöntemiyle elde edilen TiO(OH)₂ tozları 260°C, ticari TiOSO₄.xH₂O tozu ise 120°C sıcaklıkta gliserol ile reaksiyona maruz bırakılmıştır. Titanyum oksisülfat tozu ile gliserol karışımının yüksek sıcaklığa ısıtılamamasının temel sebebi, tozun içerdiği düşük miktarda serbest sülfonik asit (H₂SO₄) ile gliserolün olası reaksiyonudur.

Farklı titanyum kaynakları ve gliserol çözücüsü ile gerçekleştirilen solvotermal sentez çalışmaları sonucu elde edilen tozlara ait XRD analiz sonucu Şekil 7.4'te gösterilmiştir. Anataz kristal formundaki ticari TiO₂ tozunun gliserol ile etkileşimi sonrasında herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiştir (Şekil 7.4-a). Bu sonuç, yüksek kristallığe sahip kararlı yapıda anataz-TiO₂ malzemesinin bu koşullarda parçalanmadığını ve dolayısıyla kısmen deproton olmuş gliserol ile reaksiyona girmediğini açıkça ortaya koymuştur. Amorf yapıda TiO(OH)₂ tozunun ise gliserol çözücüsü ile 120° ile 260°C arasında reaksiyona girdiği görülmektedir (Şekil 7.4-b). Elde edilen XRD deseni kristallografik veritabanı ile çözümlenememiştir. Bu da TiO(OH)₂ ile gliserolün reaksiyonu sonucu yeni bir titanyum-gliserol kompleksinin oluştuğuna işaret etmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, elde edilen bu metal-organik kompleksi ile Das ve arkadaşlarının [122] literatürde ilk kez ortaya koyduğu titanyum gliserolat (TiGly) kompleksinin benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu çalışmada titanyum (IV) bütoksit ve gliserolün kimyasal reaksiyonu sonucu titanyum gliserolat kompleksi elde edilmiştir. Şekil 7.4-b'de gösterilen XRD deseni ile literatürdeki bu çalışmada gösterilen monoklinik yapıda olan titanyum gliserolat yapısına ait XRD deseni (Şekil 7.5) karşılaştırıldığında, 10° ile 25° arasındaki 7 pikin ve 25° ile 40° arasındaki 4 pikin birbiriyle tamamen örtüştüğü (uyuştuğu) kesin olarak tespit



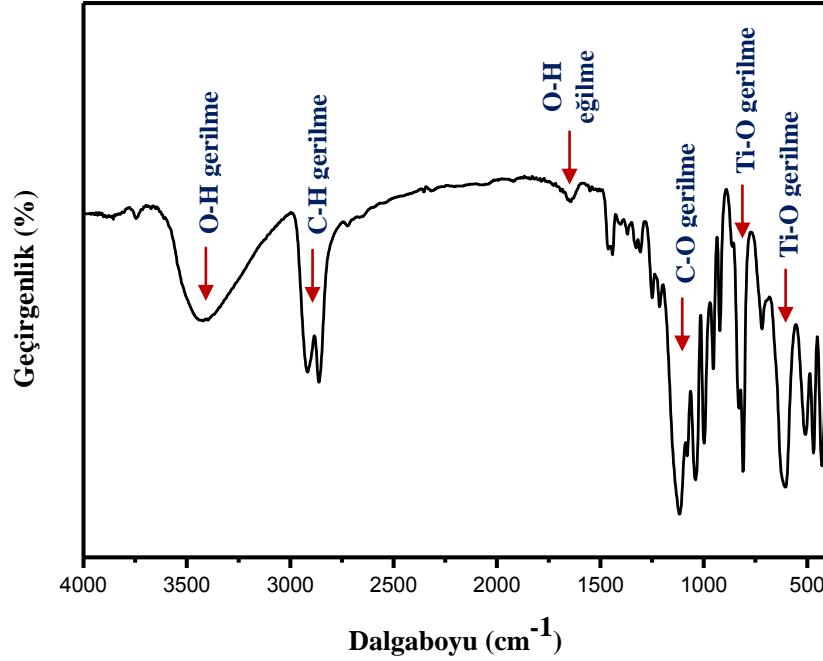
Şekil 7.4. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsünün sırasıyla a) anataz-TiO₂, b) TiO(OH)₂ ve c) TiOSO₄.xH₂O titanyum kaynakları ile kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen tozların XRD deseni

edilmiştir. Sonuç olarak amorf ve kararsız yapıdaki TiO(OH)₂ tozu ile gliserolün kimyasal reaksiyonu sonucu yüksek kristallığe sahip titanyum gliserolat yapısı elde edilmiştir. XRD grafiğinden de görüldüğü üzere TiOSO₄.xH₂O başlangıç tozu ile solvotermal sentez gerçekleştirildiğinde düşük kristallığe sahip anataz kristal formunda TiO₂ tozu elde edilmiştir (Şekil 7.4-c). Bu sonuç, 120°C sıcaklıkta ve 90 dakika sentez süresi sonunda TiOSO₄.xH₂O yapısının doğrudan TiO₂ kimyasal formuna dönüşmeye başladığını göstermektedir. Buradan yola çıkılarak, başlangıç tozunun içerdiği serbest sülfonik asit ve meydana getirdiği asidik sistem pH'ından dolayı gliserol ile titanyum oksisülfat tozunun reaksiyona girmediği belirtilebilir. Bilindiği üzere gliserol de asidik koşullarda deprotone olamamakta ve aktif hale geçememektedir. Buna benzer olarak, Li ve arkadaşları [126] yaptıkları bir solvotermal sentez çalışmasında TiOSO₄ tozu ile gliserolün 110°C sıcaklıkta, sistemde etanol olmadığı durumda reaksiyona girmediğini göstermiştir. XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde bir metal-organik kompleksinin oluşabilmesi için hem kullanılan başlangıç kaynağının parçalanması hem de organik çözücünün deprotone olması gerektiği ortaya konulmuştur.



Şekil 7.5. Das ve arkadaşlarının literatürde ilk kez ortaya koyduğu titanyum gliserolata ait yapının (Uzay grubu P_2/c ; $a = 8.37515 \text{ \AA}$, $b = 15.33781 \text{ \AA}$, $c = 5.57151 \text{ \AA}$, $\beta = 99.824^\circ$) Pawley tekniği ile fit edilmiş 5° ile 50° arasındaki XRD deseni [122]

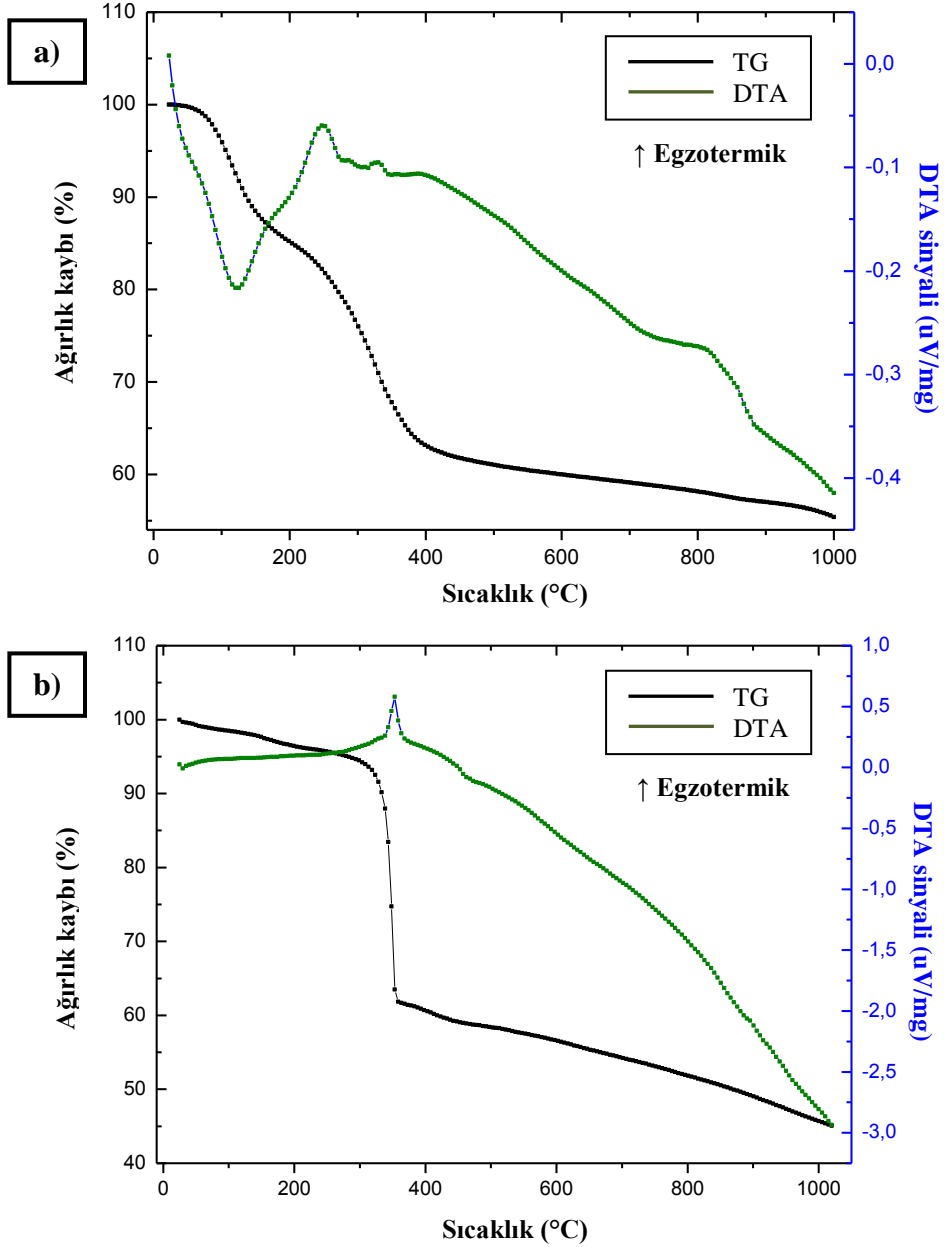
$TiO(OH)_2$ başlangıç titanyum kaynağı ile gerçekleştirilen solvotermal sentez sonucunda elde edilen titanyum gliserolat kompleksinin yapısı hakkında daha fazla bilgi edinmek amacıyla FTIR spektroskopisi yapılmıştır. Şekil 7.6’da sentez sonrası elde edilen bu komplekse ait FTIR spektroskopi sonucu sunulmuştur. 3000 ile 3600 cm^{-1} dalgalı boyları arasındaki geniş absorpsiyon pikinin O-H gerilme titreşimine karşılık geldiği belirlenmiştir. Ayrıca 1646 ve 1445 cm^{-1} dalgalı boylarındaki absorpsiyonların da O-H eğilme titreşimini tanımladığı tespit edilmiştir. Alifatik (aliphatic) C-H gerilme bandına karşılık gelen absorpsiyon piklerinin 2918 ve 2863 cm^{-1} dalgalı boyunda yer aldığı gözlenmiştir. C-O gerilme titreşimini tanımlayan absorpsiyon piklerinin ise 1118 ve 1041 cm^{-1} dalgalı boylarında olduğu belirlenmiştir. 811 ve 610 cm^{-1} dalgalı boyu değerlerindeki titreşimlerin ise Ti-O gerilme bandını temsil ettiği bilinmektedir. Sonuç olarak, FTIR spektroskopisi bu yapıda Ti-O, O-H, C-H ve C-O bağlarının olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Böylelikle XRD analiz sonuçları ile tutarlı şekilde titanyum gliserolat (TiGly) yapısının elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 7.6. Solvotermal sentez yöntemi ile amorf yapıda $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ve gliserolün kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen titanyum gliserolat (TiGly) tozunun FTIR spektroskopi sonucu

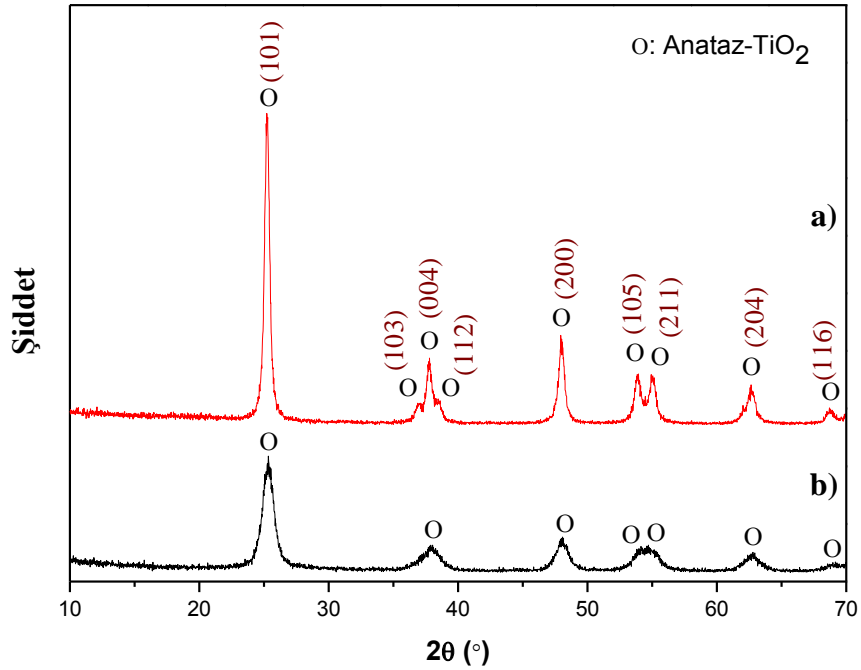
Solvotermal sentez işlemi sırasında yapısında herhangi bir kimyasal değişim olmayan anataz kristal formundaki TiO_2 tozu kararlı yapıda olduğundan dolayı kalsine edilmemiştir. Fakat $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{TiO}(\text{OH})_2$ başlangıç kaynakları kullanılarak elde edilen tozların termal analizleri yapılarak hem ağırlık kayıpları hem de reaksiyonların (dönüşümlerin) gerçekleştiği sıcaklıklar incelenmiştir. Şekil 7.7’de düşük kristalli anataz TiO_2 ve TiGly tozlarının 1000°C sıcaklıktaki termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri sunulmuştur. $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ başlangıç kaynağı kullanılarak sentez sonrası elde edilen düşük kristalli anataz- TiO_2 tozundaki ağırlık kaybı % 44.6 iken, TiGly tozunda bu değer % 54.9’dur. Dolayısıyla TiGly metal-organik kompleks yapısındaki ağırlık kaybının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Düşük kristalli anataz- TiO_2 tozuna ait DTA eğrisi incelendiğinde 122.5°C sıcaklığa (endotermik pik) kadar olan % 27’lik ağırlık kaybı, toza fiziksel olarak bağlı olan su moleküllerinin uzaklaşması ile açıklanmıştır (Şekil 7.7-a). 248.8°C sıcaklıkta ise egzotermik pik oluşumu gözlenmiştir. Kimyasal dönüşümün gerçekleşmeye başladığı sıcaklık olarak değerlendirilen bu pikin ardından ikinci egzotermik pik ise 838.1°C ’de gözlenmiştir. Bu sıcaklığın ardından gözlenen % 2.3’lük ağırlık kaybının yapı

içerisinde uzaklaşmayan sülfat kalıntısı olabileceği düşünülmektedir. Titanyum gliserolat tozuna ait DTA eğrisi incelendiğinde ise sadece 352.9°C sıcaklıkta kuvvetli bir egzotermik pik gözlenmiştir (Şekil 7.7-b). Burada organiklerin oksidasyonu (uzaklaşması) gerçekleştiğinden dolayı sistemde % 32.8'lik bir ağırlık kaybı gözlenmiştir.



Şekil 7.7. Gliserol organik çözücüsünün sırasıyla TiOSO₄.xH₂O ve TiO(OH)₂ başlangıç kaynakları ile reaksiyonu sonucu elde edilen a) düşük kristalli anataz-TiO₂ ve b) titanyum gliserolat (TiGly) tozlarının TG ve DTA analiz sonuçları

TG/DTA analiz sonuçları ve literatürde yer alan anataz dönüşüm sıcaklıkları [127,128] değerlendirilerek sentezlenen tozlar için uygun kalsinasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Düşük kristalli anataz-TiO₂ ve titanyum gliserolat tozları için özellikle literatür referans alınarak kalsinasyon sıcaklığı 500°C olarak belirlenmiştir. Fakat Şekil 7.7-b’de görüldüğü üzere TiGly yapısı içerinden organiklerin uzaklaşması için ideal sıcaklık 350°C’dir. Bu veri göz önünde bulundurularak, TiGly tozlarının kalsinasyon işlemi önce 350°C’ye çıkılarak bir saat süreyle beklenmiş ve ardından 500°C tepe sıcaklığında işlem tamamlanmıştır. Şekil 7.8’de kalsinasyon sonrası elde edilen tozların XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. TiOSO₄.xH₂O başlangıç tozu kullanılarak elde edilen düşük kristalli anataz-TiO₂ ve TiO(OH)₂ kaynağı kullanılarak elde edilen TiGly



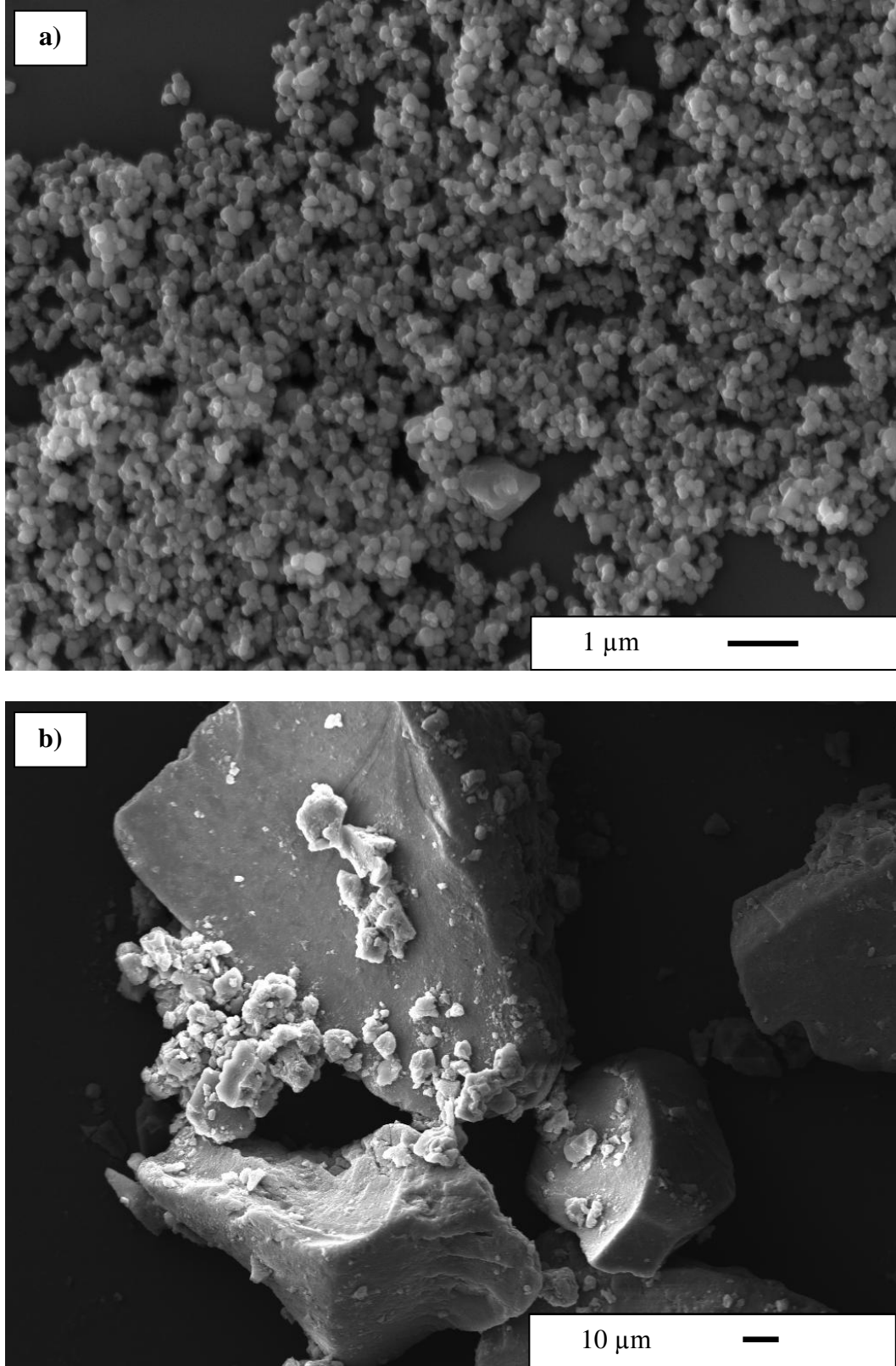
Şekil 7.8. Solvotermal sentez yöntemi ile elde edilen a) titanyum gliserolat (TiGly) ve b) düşük kristalliğe sahip anataz-TiO₂ tozlarının 500°C’de kalsinasyonu ile elde edilen anataz tozlarının XRD deseni

tozlarının kalsinasyonu sonucu, tozların tamamen anataz kristal formuna (#00-021-1272) dönüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca Eşitlik 6.2’de gösterilen Scherrer eşitliği kullanılarak kalsinasyon sonrası elde edilen anataz tozlarının birincil tane (kristal) boyutları hesaplanmıştır. TiOSO₄.xH₂O ve TiO(OH)₂ başlangıç titanyum

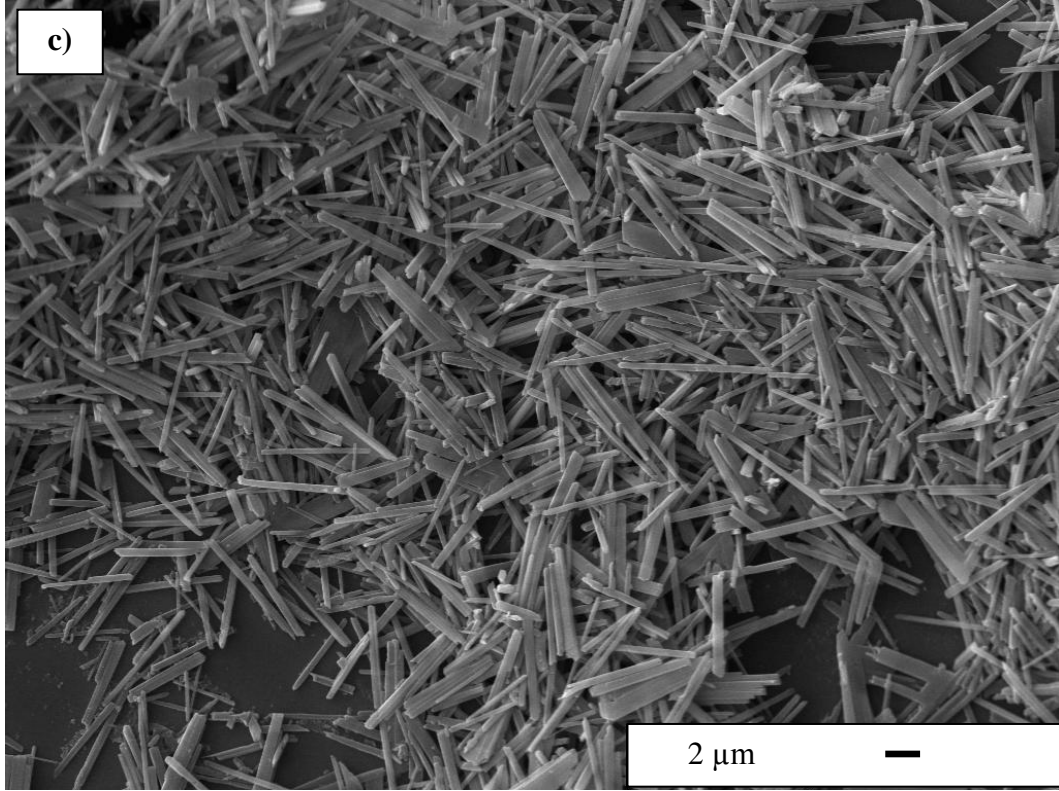
kaynakları kullanılarak elde edilen anataz-TiO₂ tozlarının birincil tane boyutları sırasıyla 16.6 ve 30.8 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu tozların XRF analizleri ile belirlenen saflık değerleri aynı sırayla % 94.4 ve % 99.6'dır.

7.2.2. Tane morfolojisi (şekli) üzerindeki etkileri

Farklı titanyum kaynaklarının faz gelişimi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesinin ardından, bu başlangıç kaynaklarının tane morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Solvotermal sentez sonrası elde edilen tozların mikroyapıları incelenerek, titanyum kaynaklarının tane morfolojisi üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 7.9'da anataz-TiO₂, TiOSO₄.xH₂O ve TiO(OH)₂ kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen solvotermal sentez çalışmaları sonrası elde edilen tozların SEM görüntüleri sunulmuştur. 260°C sıcaklıkta kararlı yapısından dolayı parçalanamayan anataz-TiO₂ tozu gliserol ile reaksiyona girmediğinden, tane morfolojisinde de herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 7.9-a). 24 µm ortalama uzunlukta çubuksu şekle sahip ticari TiOSO₄.xH₂O tozlarının 120°C'de gliserol ile fiziksel etkileşimi sonrasında büyük boyutlu ve düzensiz plaka şekilli (blok) tozlar elde edilmiştir (Şekil 7.9-b). Büyük bloklar şeklinde elde edilen bu tozların oluşumu ve çubuksu şekilden başlayarak gerçekleşen morfoloji değişimi Chen ve arkadaşlarının [129] TiOSO₄ çalışması ile benzerlik göstermektedir. Bu çalışmada, dağıtıcı olarak görev alan dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsünün yokluğunda TiOSO₄ ile gliserolün reaksiyonu sonucunda sadece büyük blokların (kontROLSÜZ plaka şekilli) oluştuğu gösterilmiştir. Doğrudan çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf yapıda TiO(OH)₂ tozu ile gliserol çözücüsünün 260°C'deki kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan titanyum gliserolat (TiGly) tozlarının ise çubuksu şekilde ve kontrollü olarak elde edildiği açıkça görülmektedir (Şekil 7.9-c). Sentezlenen çubuksu TiGly tozlarının ortalama uzunluğu 5 ile 9 µm arasında, ortalama genişliği ise 0.4 µm'dir. Ayrıca çubuksu şekle sahip TiGly tozlarının kalınlıklarının nanometre seviyesinde olduğu da net olarak SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.

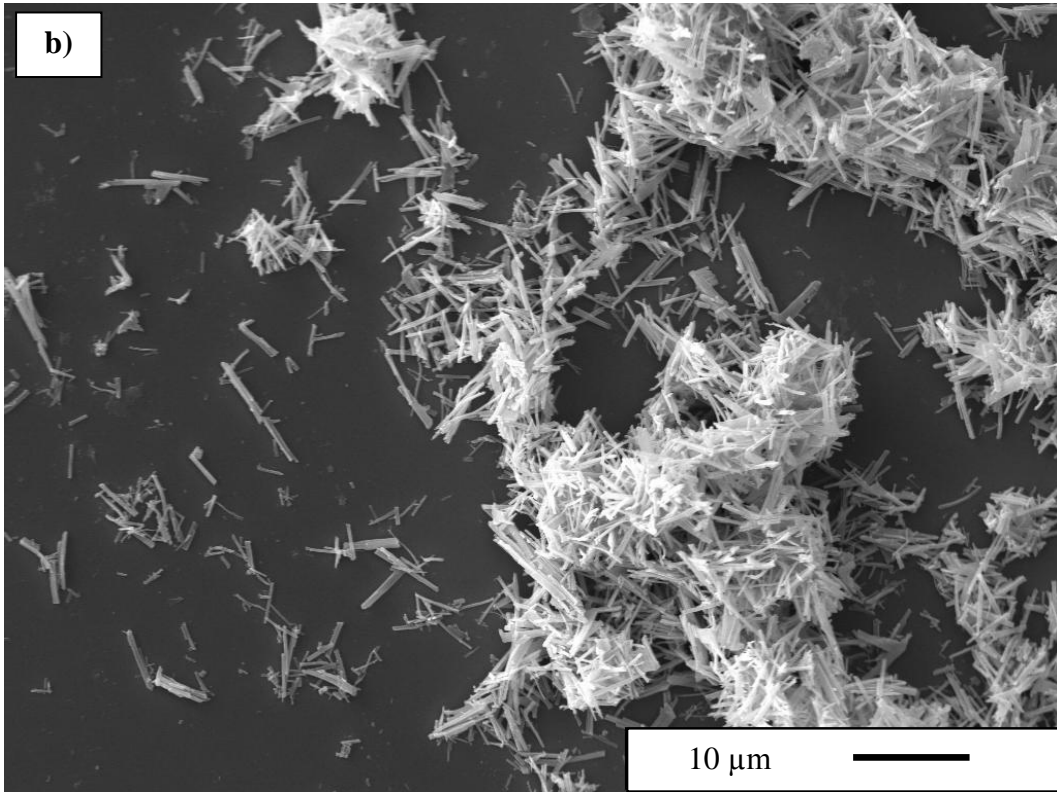
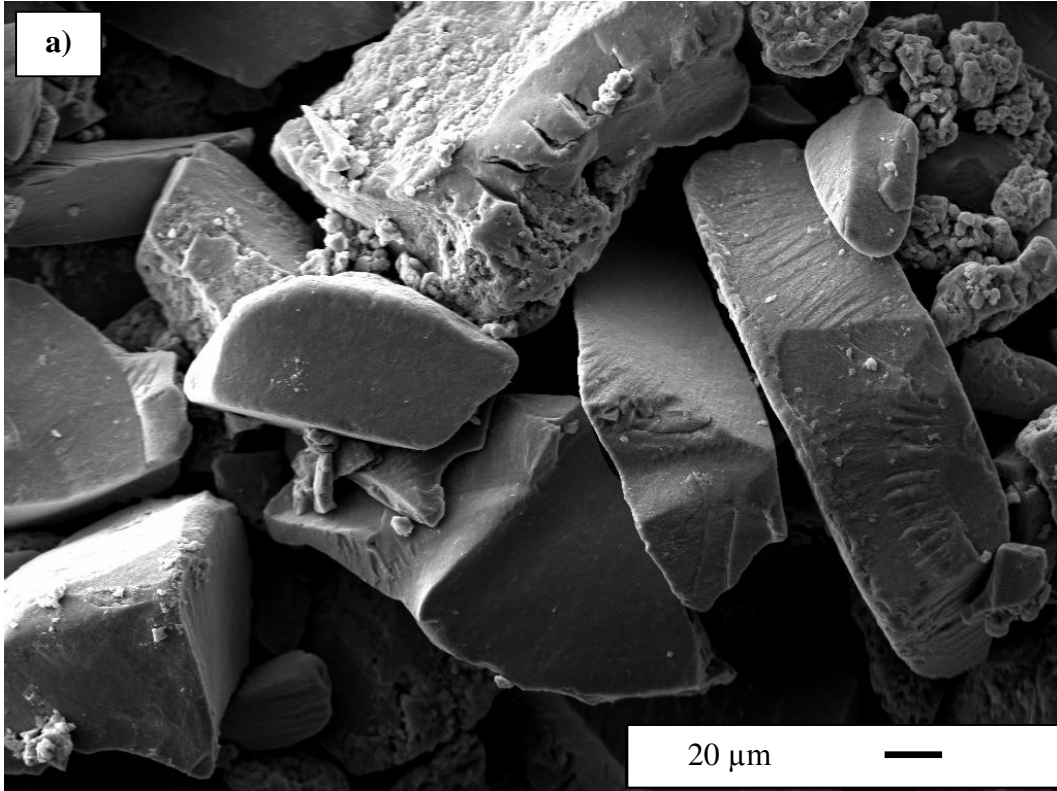


Şekil 7.9. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile a) anataz-TiO₂, b) TiOSO₄.xH₂O ve c) TiO(OH)₂ tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların SEM görüntüleri



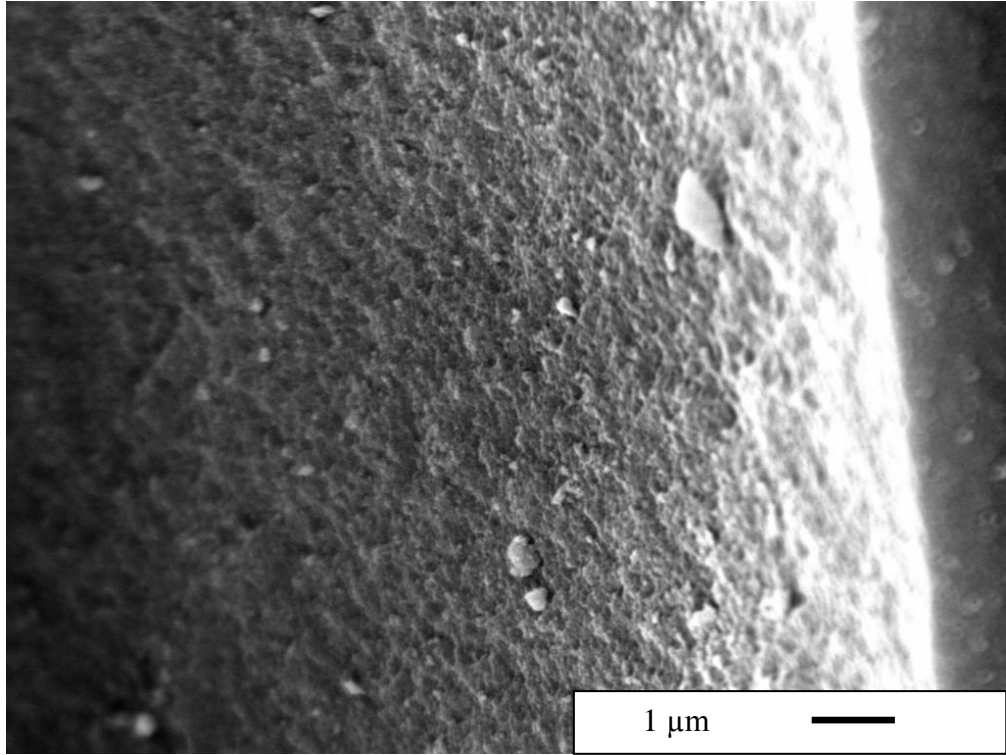
Şekil 7.9. (Devam) Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile a) anataz-TiO₂, b) TiOSO₄.xH₂O ve c) TiO(OH)₂ tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların SEM görüntüleri

Solvotermal sentez çalışmalarında, anataz-TiO₂, TiOSO₄.xH₂O ve TiO(OH)₂ başlangıç kaynaklarının kullanımı ile elde edilen tozların SEM görüntüleri yukarıda değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre sadece doğrudan çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf yapıda TiO(OH)₂ tozunun gliserol ile reaksiyonu sonucunda kontrollü olarak çubuksu TiGly tozlarının oluştuğu açıktır. Gliserol ile etkileşimlerinde başlangıç kimyasal kompozisyonları değişerek, düşük kristalli anataz-TiO₂ ve TiGly formunda oluşan tozların kalsine edildikten sonraki mikroyapıları Şekil 7.10'da sunulmuştur. Kalsinasyon sonrası anataz formunda elde edilen bu tozlar incelendiğinde morfolojilerinde değişiklik görülmemektedir. Fakat çubuksu TiGly tozlarının anataz formuna dönüşümü sırasında topaklanma eğiliminde oldukları belirlenmiştir (Şekil 7.10-b). Bu sorun kalsinasyon sırasında alümina kalsinasyon botuna konulan ve birbirine yakın konumda bulunan tozların, organik bileşenlerin uzaklaşması (yanması) sırasında belli bölgelerdeki ani ısı artışlarından kaynaklı olarak topaklanmaya gitmeleri ile açıklanmıştır.



Şekil 7.10. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile a) $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ ve b) $TiO(OH)_2$ tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların $500^\circ C$ 'de kalsinasyonu ile üretilen anataz- TiO_2 tozlarının SEM görüntüleri

Ticari titanyum oksisülfat tozlarının gliserol ile 120°C'deki reaksiyonu sonucu elde edilen düşük kristalli anataz tozlarının 500°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen blok şeklindeki tozların tek kristal mi yoksa çok kristalli mi oldukları Şekil 7.10-a'da gösterilen SEM görüntüsünde ortaya konulamamıştır. Bu sebepten dolayı bu blokların yan kesit bölgesi incelenmiş ve büyük blok şekilli tozların yapıları hakkında detaylı bilgi edinilmiştir (Şekil 7.11). SEM görüntüsüne göre büyük blok şeklindeki partiküllerin tabakalı yapıda ve çok kristalli oldukları belirlenmiştir. Blok yapılarını oluşturan birincil partiküllerin ortalama tane boyutlarının ise XRD deseni üzerinden Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan değer olan 16.6 nm olduğu düşünülmektedir.



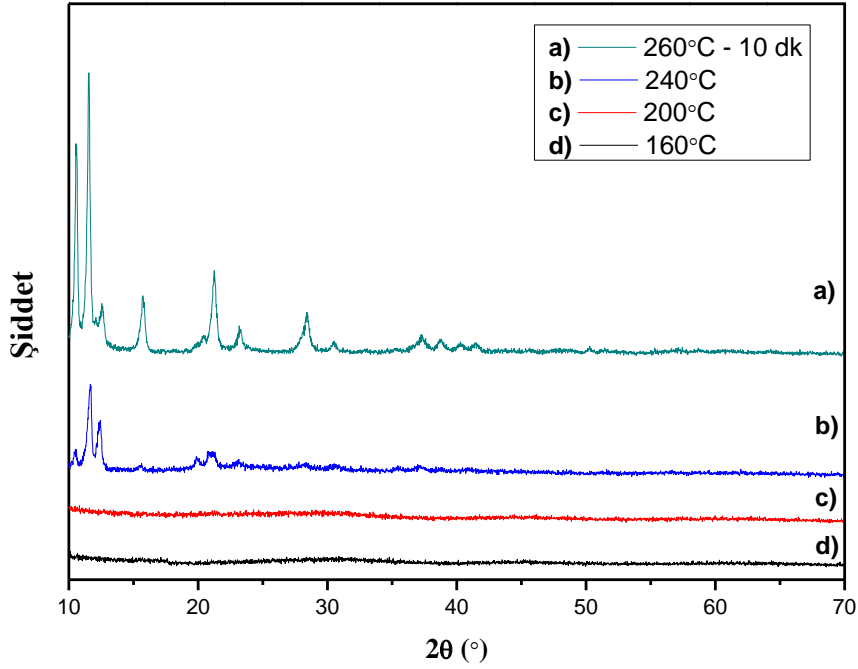
Şekil 7.11. Solvotermal sentez yönteminde gliserol çözücüsü ile $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozlarının reaksiyonu sonucu elde edilen tozların 500°C'de kalsinasyonu ile üretilen büyük blok şekilli anataz- TiO_2 tozlarının yan kesit bölgesinin SEM görüntüsü

7.3. Çubuksu Şekle Sahip Anataz Tozlarının Oluşumu ve Süreç Parametrelerinin Toz Özelliklerine Etkisi

Farklı titanyum kaynakları ile gerçekleştirilen solvotermal sentez çalışmalarının sonuçları, sadece amorf yapıda $TiO(OH)_2$ tozu kullanılarak kontrollü şekilde ve homojen olarak çubuksu morfolojide anataz tozlarının elde edilebileceğini göstermiştir. Bu sonuç doğrultusunda, süreç parametrelerinin bu tozlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentez sıcaklığı, sentez süresi ve karıştırma hızı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Yapılan değerlendirmeler ile birlikte deneysel gözlemler ve sonuçlara dayanılarak çubuksu şekle sahip tozların oluşum mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

7.3.1. Sentez sıcaklığının faz dönüşümü üzerindeki etkisi ve reaksiyon mekanizmalarının yorumlanması

Sentez sıcaklığının faz dönüşümüne etkisinin incelenmesi amacıyla kesikli olarak gerçekleştirilen sentez işlemleri sırasında $160^{\circ}C$, $200^{\circ}C$, $240^{\circ}C$ ve $260^{\circ}C$ sıcaklıklarda numuneler alınmıştır. Alınan numuneler dörder kez saf su ile yıkanmış ve ardından oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil 7.12'de alınan numunelere ait XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. $160^{\circ}C$ ve $200^{\circ}C$ sıcaklıklarda alınan numunelere ait XRD desenlerine göre, bu sıcaklık aralığında yapının halen amorf olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla amorf yapıdaki $TiO(OH)_2$ tozu ile gliserolün bu sıcaklık aralığında henüz reaksiyona girmediği açıktır. Oluşan partiküllerin tekrar çökmeye başladığı sıcaklık olan $240^{\circ}C$ 'de ise $TiO(OH)_2$ tozu ile gliserolün reaksiyona girerek bir metal-organik kompleksi oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 7.12-b). Sonuç olarak sıcaklık $260^{\circ}C$ 'ye ulaştığında ve bu noktada 10 dakika süreyle sentez gerçekleştirildiğinde yüksek kristallığe sahip titanyum gliserolat (TiGly) yapısının oluştuğu belirlenmiştir. Bölüm 7.2.1'de yer alan Şekil 7.4-b ve Şekil 7.6'da da TiGly yapısının oluşumu doğrulanmıştır.



Şekil 7.12. Sentez sıcaklığının faz dönüşümüne etkisi: a) 260°C sıcaklıkta 10 dakika sonunda, b) 240°C sıcaklıkta, c) 200°C sıcaklıkta ve d) 160°C sıcaklıkta alınan numunelerin XRD deseni

Sentez sıcaklığının faz dönüşümüne etkisinin XRD analizlerinin sonuçları ile belirlenmesinin ardından, literatürde daha önce detaylı olarak açıklanmayan Ti^{+4} ile gliserol arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması irdelenmeye çalışılmıştır. Solvotermal sentez çalışmalarında önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, öncelikli olarak gliserol organik çözücüsü 120°C'ye ısıtılmıştır. Buradaki amaç temel olarak gliserolün aktifleşmesini ve tozun akışkan hale gelen gliserol içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamaktır. Fakat literatürdeki çalışmalar [125,130] incelendiğinde, gliserolün reaksiyona girebilmesi ve bir kompleks oluşturabilmesi için yapısında yer alan protonlarının (H^+) bir kısmını veya tamamını kaybetmesi gerektiği görülmektedir. Bu işlem deprotonasyon (deprotonation) olarak tanımlanmaktadır. Ketchie ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada [131], ayrışma sabiti (pKa) 14.15 olan gliserolün deprotone olabilmesi için güçlü bir baza ihtiyaç olduğu, dolayısıyla da bazik bölgede çalışmak gerektiği ortaya konulmuştur. Ayrışma sabiti, bir bileşiğin kendini oluşturan parçalara ayrışması için gerçekleşecek olan bir kimyasal reaksiyonun denge sabiti olarak tanımlanmaktadır [132]. Örnek olarak yarı yarıya (% 50) ayrılan bir asit sisteminde pH değeri ile asidin pKa'sı birbirine eşittir

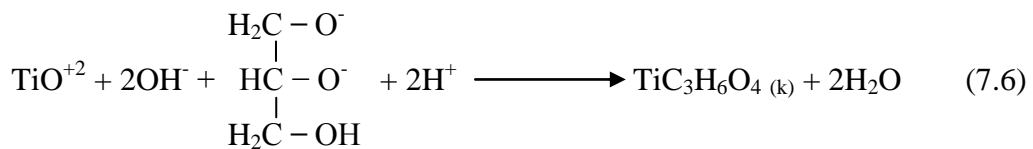
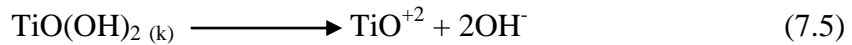
(Eşitlik 7.2, 7.3 ve 7.4). Gerçekleştirdiğimiz solvotermal sentez çalışmalarında hem gliserolün deproton olmaması hem de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ tozunun çözünmemesinden (ayrışmamasından) dolayı 160° ile 200°C arasında tamamen amorf bir yapı görülmektedir (Şekil 7.12). Bu sıcaklıklarda halen amorf titanyum oksihidroksit tozunun gliserol içerisinde sadece dağıldığı veya karıştığı ortaya konulmuştur. 200° ile 240°C arasında ise yarı berrak çözelti oluşumu gözlenmiş ve bu oluşum



$$\text{Denge sabiti} = K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (7.3)$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = \text{pH} + \log[\text{HA}] - \log[\text{A}^-] \quad (7.4)$$

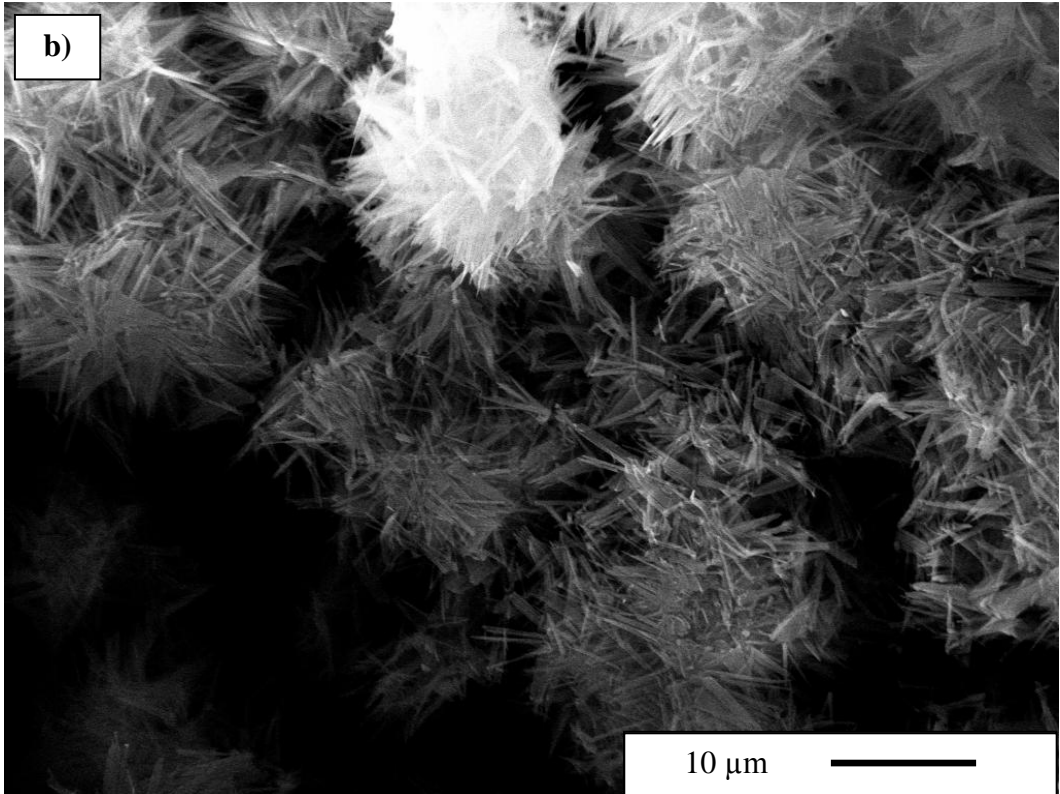
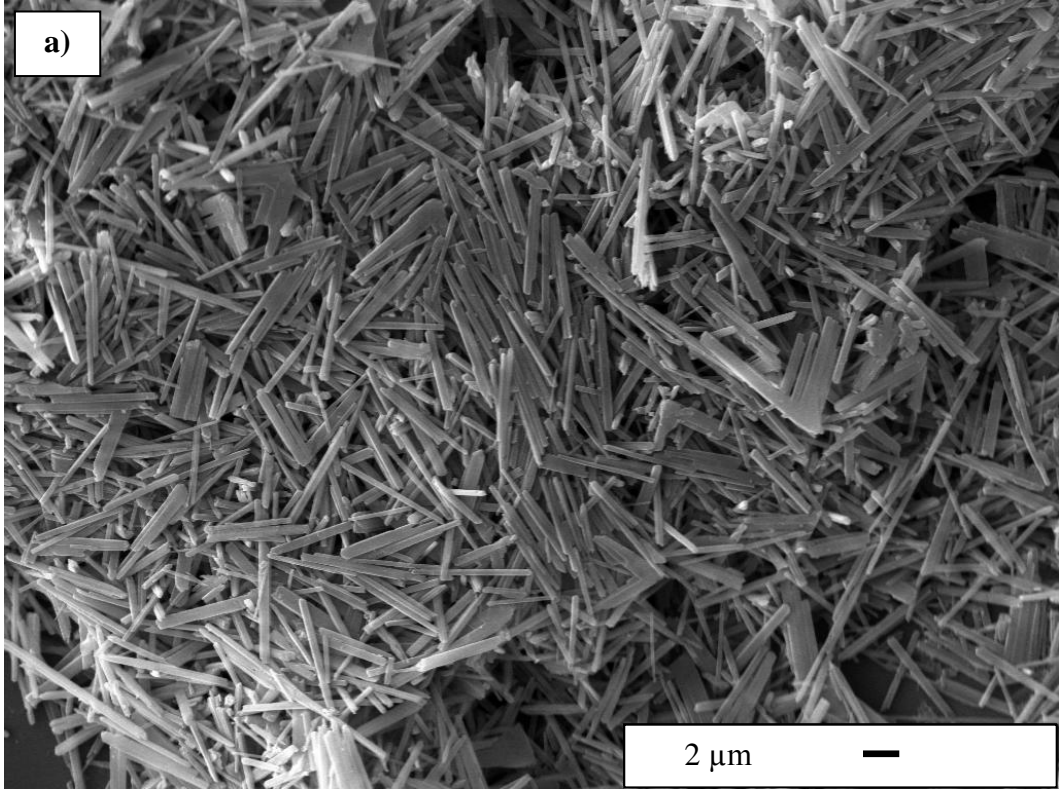
TiGly kompleksinin oluşmaya başladığını işaret etmiştir. Bu deneysel gözlem ise Şekil 7.12-b’de gösterilen XRD deseni ile net olarak doğrulanmıştır. Bu sıcaklık aralığında $\text{TiO}(\text{OH})_2$ yapısı parçalanmış (Eşitlik 7.5) ve yapıdan kopan OH^- iyonları sistemin pH değerinin bazik bölgeye kaymasını sağlamıştır. Dolayısıyla gliserolün kısmi veya tamamen deproton olabilmesi için gereken koşul bu şekilde sağlanmıştır. Ayrıca sentez sıcaklığı 160°C ’ye ulaştığında sistem pH’ının 5’den yaklaşık olarak 8’e yükseldiği, dolayısıyla da gliserolün deprotonasyon derecesi üzerinde sentez sıcaklığının fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. $\text{TiO}(\text{OH})_2$ yapısının parçalanması ile birlikte gliserolün iki protonunu (H^+) kaybettiği ve TiO^{+2} ile reaksiyona girerek titanyum gliserolat (TiGly) yapısını oluşturduğu (Eşitlik 7.6) düşünülmektedir. Bu eşitlikte gösterilen $\text{TiC}_3\text{H}_6\text{O}_4$ bileşiği ise TiGly yapısı için teorik olarak öngörülen kompozisyonudur.



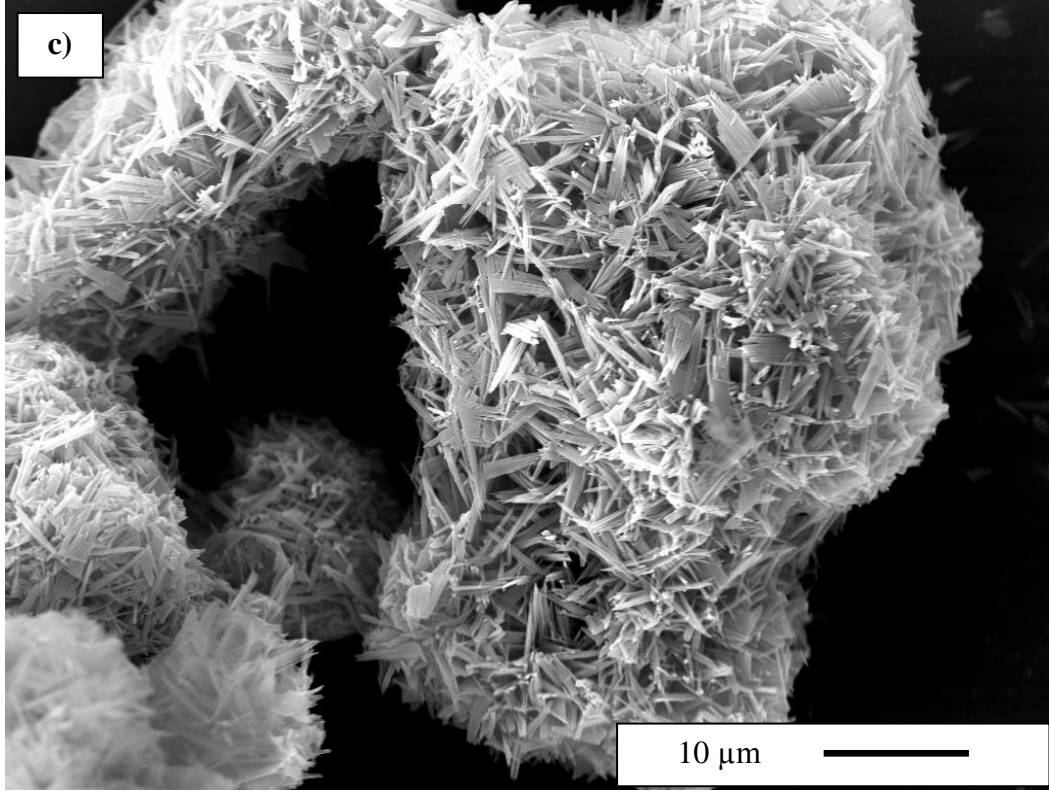
Sentezin devamında ise 200° ile 240°C arasında oluşan titanyum gliserolat tozlarının, 250° ile 260°C arasında tekrar çökmeye başladığı gözlenmiştir. Dolayısıyla bu sıcaklık aralığında TiGly partikülleri tekrar çökmeye başlamakta ve ardından 260°C sıcaklıkta 10 dakika süreyle büyüme davranışı (particle growth) göstermektedirler. Sonuç olarak TiGly oluşumunun çözünme-tekrar çökme (dissolution-reprecipitation) mekanizması ile gerçekleştiği söylenebilir.

7.3.2. Sentez süresinin tane morfolojisi üzerindeki etkisi

Sentez sıcaklığının faz dönüşümü üzerindeki etkisi incelendikten ve reaksiyon mekanizması detaylı olarak açıklandıktan sonra sentez süresinin tane morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda diğer tüm süreç parametreleri sabit tutularak, 260°C sıcaklıkta sırasıyla 10, 30 ve 40 dakika sürelerle solvotermal sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.13’de farklı sentez sürelerinde elde edilen TiGly tozlarına ait SEM görüntüleri gösterilmiştir. SEM görüntülerine göre sentez süresi arttıkça, oluşan çubuksu şekle sahip partiküllerin yüksek oranda topaklanma eğiliminde olduğu net olarak ortaya konulmuştur. 10 dakika sentez süresinde homojen olarak dağılmış çubuksu partiküller elde edilirken, sentez süresi 30 ve 40 dakikaya çıkartıldığında çubuksu partiküllerin bir araya gelmesi ile oluşan küresel şekilde topakların oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuç sentezde kullanılan fazla (excess) gliserol çözücüsü ile ilişkilendirilmiştir. Solvotermal sentez çalışmalarında kullanılan 250 g gliserolün reaksiyona girmeyen yaklaşık 100 g’lık bölümü, sadece karıştırma ve dağıtma ortamı olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla sentezin ilk 10 dakikalık bölümünde oluşan çubuksu partiküllerin, sentez süresi arttıkça fazla gliserol içerisinde karışarak topaklanmaya gittikleri düşünülmektedir.



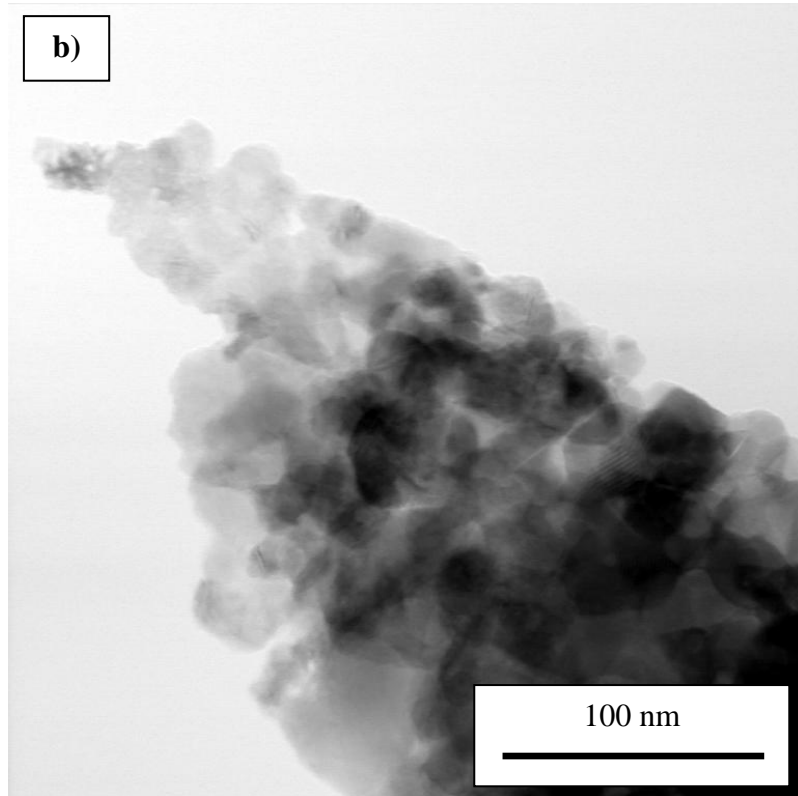
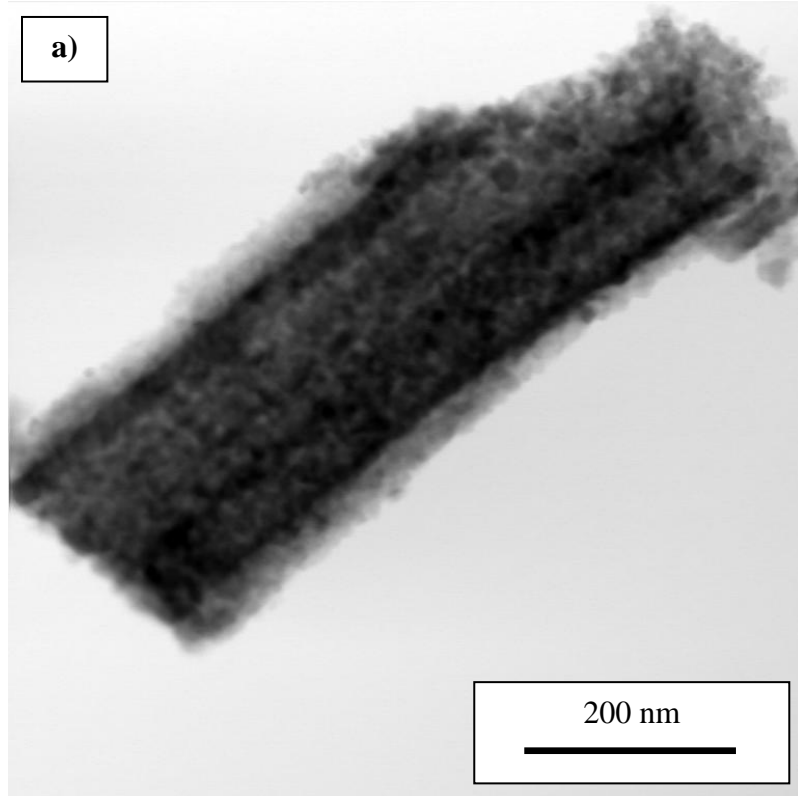
Şekil 7.13. Sentez süresinin oluşan TiGly tozlarının morfolojisi üzerindeki etkisi: a) 10 dk, b) 30 dk ve c) 40 dk



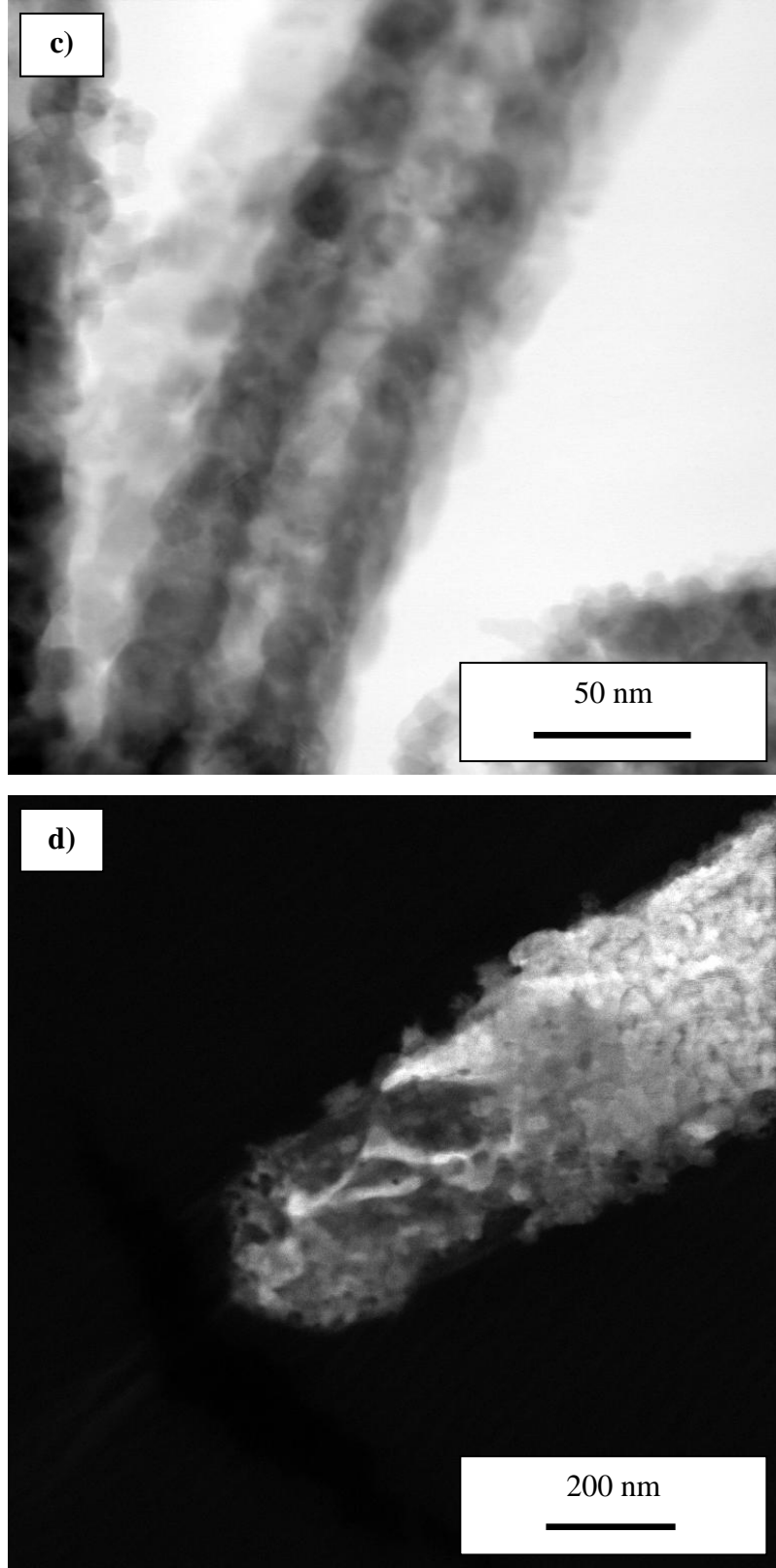
Şekil 7.13. (Devam) Sentez süresinin oluşan TiGly tozlarının morfolojisi üzerindeki etkisi: a) 10 dk, b) 30 dk ve c) 40 dk

7.3.3. Çubuksu şekle sahip tozların oluşumu ve büyüme davranışı

Öncelikle sentez süresi ve sıcaklığının tane morfolojisi ile faz dönüşümü üzerindeki etkileri incelenerek gerçekleşen sentez mekanizması ve titanyum gliserolat (TiGly) yapısının oluşumu detaylı olarak ortaya konulmuştur. Bu çalışmaların ardından çubuksu şekilde oluşan titanyum gliserolat partiküllerinin büyüme davranışının incelenmesi ve yapının çok kristalli mi yoksa tek kristalli mi olduğunun kesin olarak belirlenmesi amacıyla geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. TEM kullanılarak TiGly tozlarının kalsinasyonu sonrası elde edilen anataz kristal formunda TiO_2 tozlarının parlak alan (bright-field) ve karanlık alan (dark-field) taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri alınmıştır. Şekil 7.14'de çubuksu şekle sahip anataz- TiO_2 tozlarına ait STEM görüntüleri sunulmuştur. STEM görüntülerine göre ligand görevi görmekte

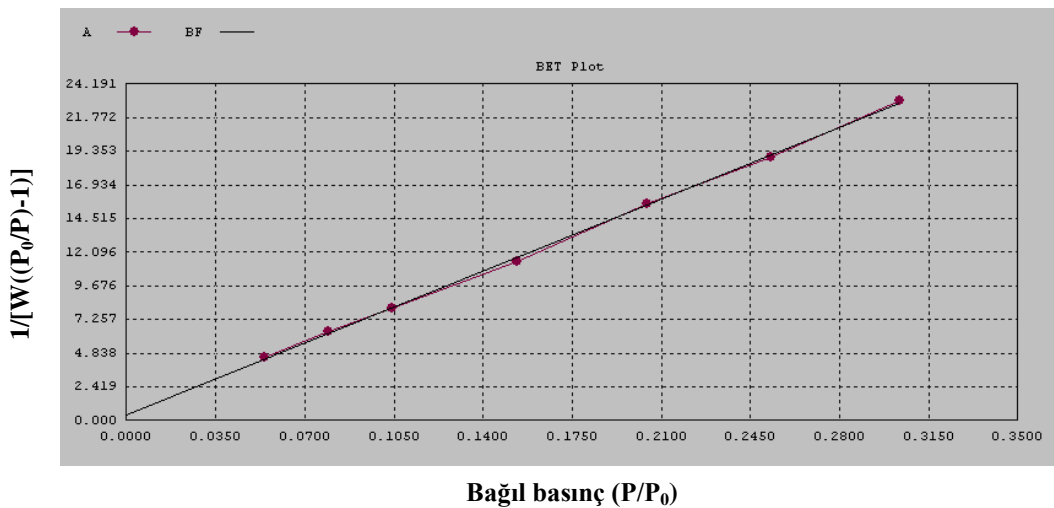


Şekil 7.14. TiGly tozlarının 500°C’de kalsinasyonu ile elde edilen anataz-TiO₂ tozlarının a-b-c) parlak-alan ve d) karanlık-alan taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri



Şekil 7.14. (Devam) TiGly tozlarının 500°C’de kalsinasyonu ile elde edilen anataz-TiO₂ tozlarının a-b-c) parlak-alan ve d) karanlık-alan taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri

olan gliserolün, titanyum kaynağı ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) ile reaksiyona girerek sistemin zincir şeklinde büyüme davranışı göstermesini sağladığı görülmektedir. Sahip olduğu hidroksil gruplarından dolayı 3-dişli ligand olarak tanımlanan gliserolün titanyum (Ti^{4+}) katyonu ile etkileşime geçerek, zincir şeklinde büyüme sağlayabileceği belirlenmiştir. Literatürde Das ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışma [122] incelendiğinde ise bu büyüme davranışını destekleyici görüşün ortaya konulduğu görülmüştür. Ayrıca STEM görüntüleri ile bu çalışmada geliştirilen solvotermal yöntem ve takip eden kalsinasyon işlemi ile elde edilen anataz kristal formundaki TiO_2 tozlarının çok kristalli (polycrystalline) yapıda oldukları ve kontrollü olarak elde edildikleri açıkça ortaya konulmuştur. Şekil 7.8'de gösterilen XRD analiz sonucuna göre bu tozların birincil tane boyutları 30.8 nm olarak belirlenmişti. Bunun dışında ayrıca anataz- TiO_2 tozlarının yüzey alanları BET tekniği ile ölçülmüştür. Elde edilen 7-noktalı BET analiz sonucu, çubuksu anataz tozlarının spesifik yüzey alanının $46.96 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu göstermiştir (Şekil 7.15). Bütün tozların küresel şekle ve aynı tane boyutuna sahip oldukları varsayılarak, spesifik yüzey alanından ortalama tozların eşdeğer küresel çapı ilişkili formül (Eşitlik 6.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlik kullanılarak anataz- TiO_2 tozlarının ortalama eşdeğer küresel çapı 32.8 nm olarak hesaplanmıştır. XRD ve BET analiz sonuçları kullanılarak belirlenen birincil tane boyutu değerleri birbirleriyle tutarlıdır.

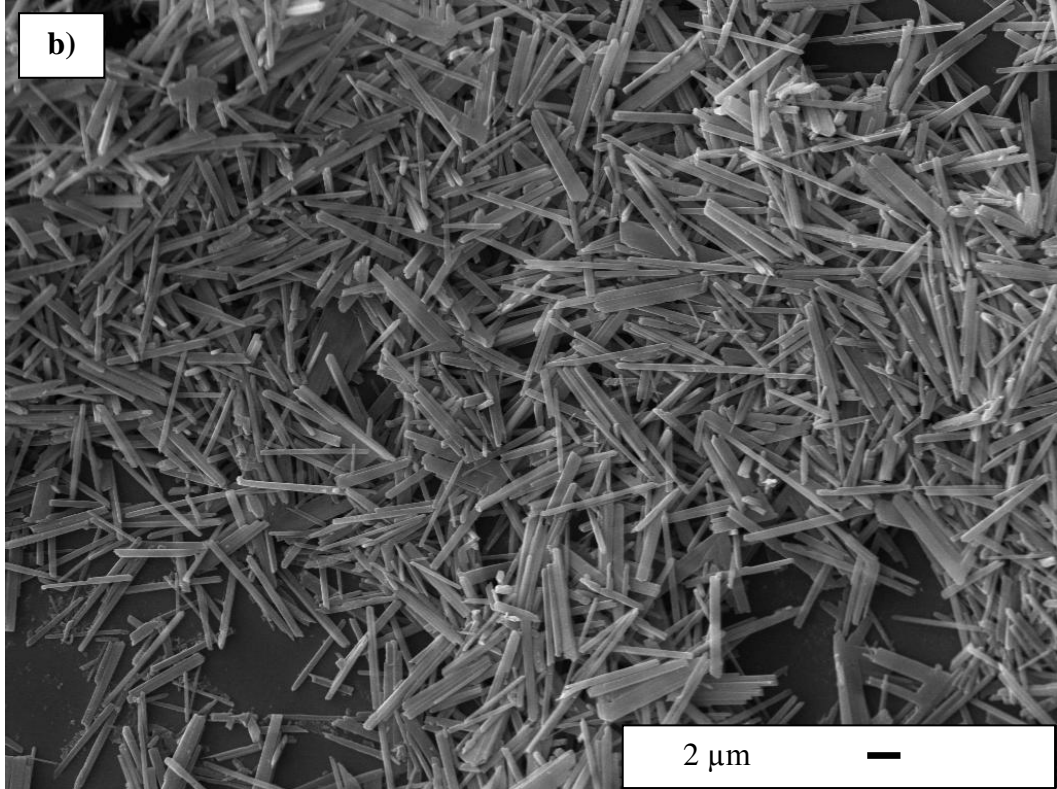
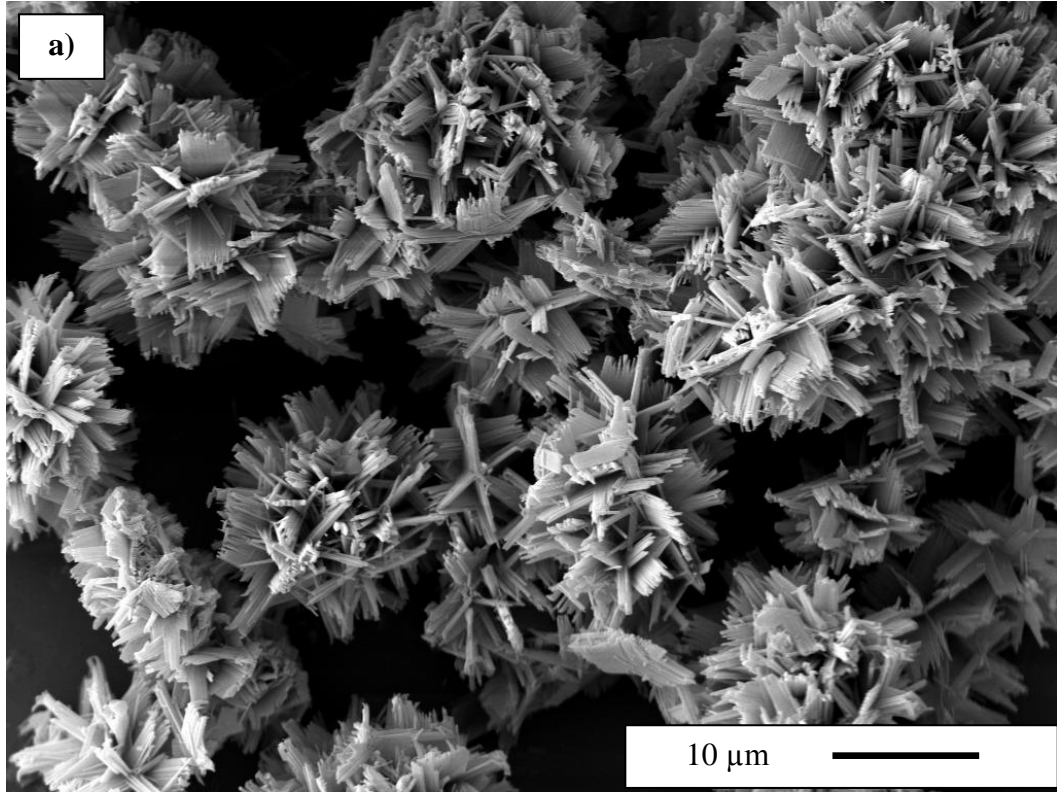


Şekil 7.15. Solvotermal sentez yöntemi ve takip eden kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen çubuksu anataz- TiO_2 tozlarının yüzey alanı (BET) eğrisi

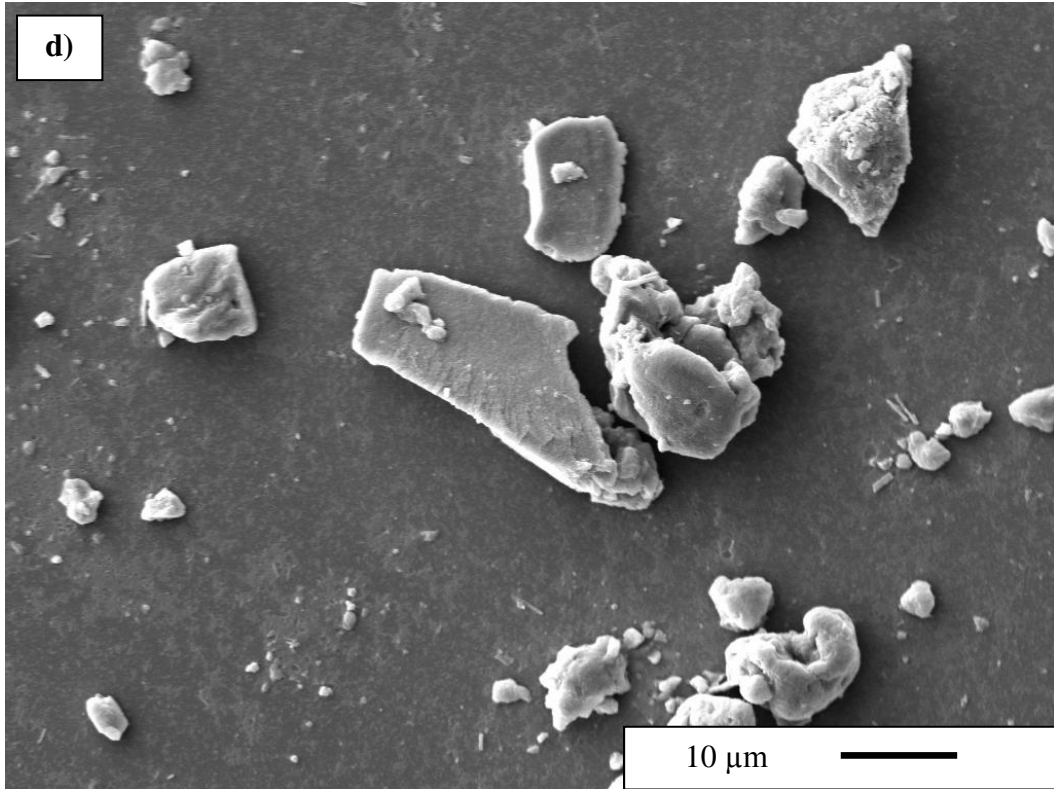
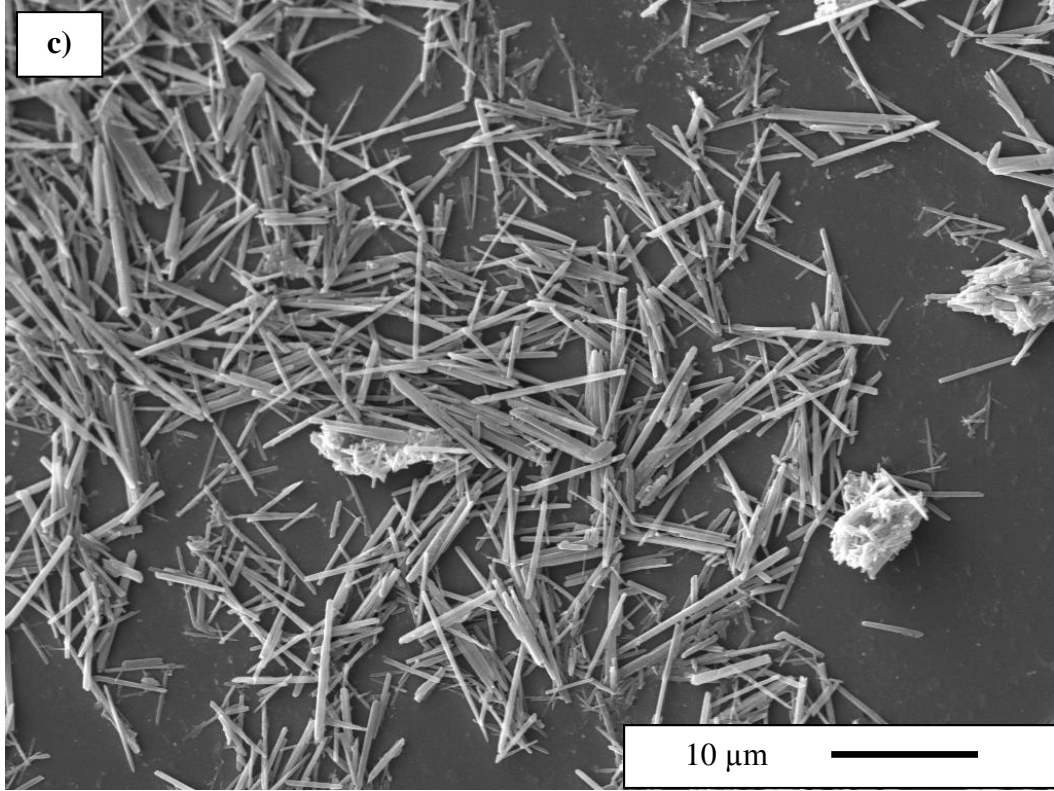
7.3.4. Karıştırma hızının tane morfolojisi üzerindeki etkisi

Literatürde gerçekleştirilen bazı çalışmalar [99,133,134] incelendiğinde, karıştırma hızının oluşan tozların şekli üzerindeki en önemli parametrelerden birisi olduğu ortaya konulmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda solvotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda karıştırma hızının etkisi üzerinde de durulmuştur. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla, başlangıç çalışmalarında elde edilen sonuçlar temel alınarak 500 rpm (devir/dakika) değerinin altında ve üzerinde karıştırma hızları seçilmiştir. Kullanılan karıştırma hızı değerleri sırasıyla 400, 500, 550 ve 650 rpm'dir. Karıştırma hızının şekil üzerindeki etkisinin net olarak incelenebilmesi amacıyla başlangıç $TiO(OH)_2$ toz miktarı, gliserol miktarı (toz/gliserol mol oranı), sentez sıcaklığı ve sentez süresi sabit tutulmuştur. Karıştırma hızının oluşan tozların şekli üzerindeki etkisi, doğrudan sentez sonrası elde edilen (kalsinasyon öncesi) tozlar kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7.16'da bu tozlara ait SEM görüntüleri gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, çubuksu şekle sahip tane morfolojisinin sadece 500 ile 550 rpm karıştırma hızlarında homojen olarak elde edildiği görülmektedir. Karıştırma hızı olarak 400 rpm kullanıldığında ise çubuksu tozların bir araya gelmesinden dolayı yüksek oranda topakların oluştuğu tespit edilmiştir. Düşük karıştırma hızından dolayı titanyum hidroksit tozlarının hidrodinamik olarak gliserol içerisinde homojen olarak karışmadığı ve taneler arası etkileşimlerin gerçekleşmesinden dolayı da çekirdeklenme sırasında oluşan partiküllerin aglomere halde olduğu düşünülebilir. Dolayısıyla çekirdeklenme sırasında oluşan bu partiküller büyüme sonrasında yaklaşık 10-15 μm çapında büyük topaklar olarak elde edilmektedir (Şekil 7.16-a). 650 rpm karıştırma hızı seviyesinde gerçekleştirilen solvotermal sentez çalışması sonucunda elde edilen partiküllerin ise tamamen türbülanslı akıştan (turbulent flow) kaynaklı olarak herhangi bir şekilde oluşmadan, daha sentezin ilk aşamalarında topaklanmaya gittikleri şeklinde bir hipotez ortaya konulabilir (Şekil 7.16-d). Türbülanslı akışın sonucunda bu sistem içerisinde hidrodinamik olarak homojen bir karışma olması



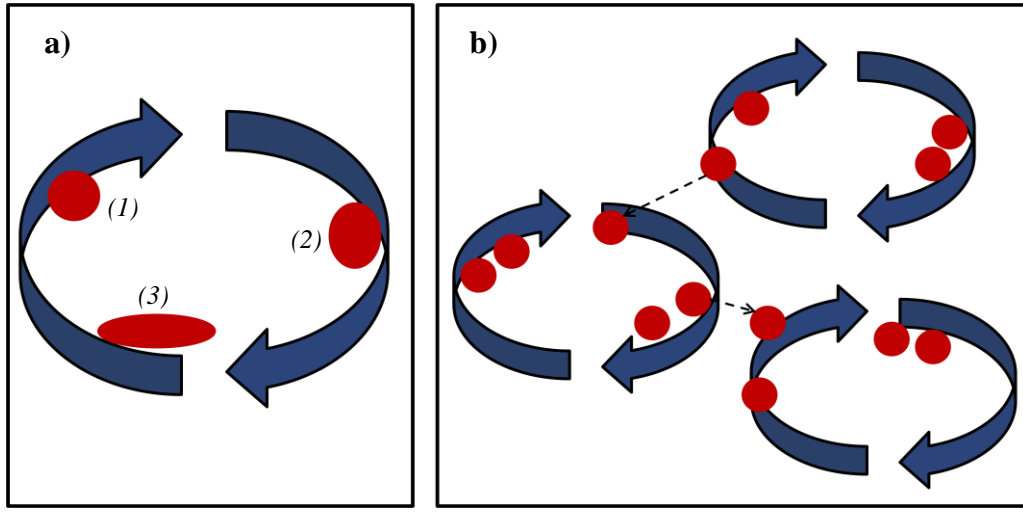


Şekil 7.16. Karıştırma hızının tane morfolojisi üzerindeki etkisi: a) 400 rpm, b) 500 rpm, c) 550 rpm ve d) 650 rpm



Şekil 7.16. (Devam) Karıştırma hızının tane morfolojisi üzerindeki etkisi: a) 400 rpm, b) 500 rpm, c) 550 rpm ve d) 650 rpm

mümkün olmadığından, farklı bölgelerde birbirini etkileyebilecek karışma bölgeleri oluşmaktadır [135]. Oluşan küçük karışma bölgeleri içerisinde partiküller arasındaki mesafe daha az olduğundan, dolayısıyla topaklanma olasılığı da daha yüksektir (Şekil 7.17). Bu sebepten dolayı belli bir karıştırma hızının üzerinde çubuk veya başka herhangi bir morfolojide partiküllerin elde edilemeyeceği açıktır.



Şekil 7.17. Sıvı-katı örnek sistemlerde karıştırma hızının etkisi: a) optimum karıştırma hızı aralığında gerçekleşen hidrodinamik olarak homojen karışma ve morfoloji değişimi (1 → 3) ve b) yüksek karıştırma hızlarında türbülanslı akıştan dolayı farklı karışma bölgelerinin oluşması ve topaklanma eğilimi

Şekil 7.16'da gösterilen SEM görüntülerine göre çubuksu şekle sahip partiküllerin oluşumu için uygun (optimum) karıştırma hızı aralığının 500-550 rpm olduğu net olarak ortaya konulmuştur. 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak elde edilen çubuksu şekle sahip partiküllerin uzunluklarının $\sim 5-9 \mu\text{m}$, genişliklerinin ise $\sim 300-350 \text{ nm}$ olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızı 550 rpm değerine çıkartıldığında ise oluşan partiküllerin uzunluklarının $\sim 7-13 \mu\text{m}$ ve genişliklerinin $\sim 350 \text{ nm}$ olduğu SEM görüntülerine göre belirlenmiştir. Dolayısıyla tespit edilen optimum karıştırma hızı aralığının içerisinde kalmak şartıyla, karıştırma hızının artırılması ile birlikte çubuksu şekle sahip partiküllerin uzunluklarının kontrollü olarak artırılabilceği net olarak ortaya konulmuştur.

8. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, geliştirilen solvotermal yöntem kullanılarak gliserol organik çözücüsü içerisinde öncelikle üç farklı başlangıç titanyum kaynağının faz gelişimi ve tane morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kontrollü olarak, tasarlanmış çubuksu şekle sahip anataz kristal formunda titanyum dioksit tozlarının üretiminin sadece doğrudan çöktürme yöntemi ile elde edilen amorf yapıda titanyum oksihidroksit başlangıç tozu kullanılarak mümkün olduğu gösterilmiştir. Şekil ve boyut kontrollü toz sentezinin sağlanabilmesi için uygun koşullarda hem gliserol organik çözücüsünün deproton olmaları hem de kullanılan başlangıç titanyum kaynağının parçalanması (ayrışması) gerekliliği ortaya konulmuştur. Deneysel sonuçlara göre başlangıç titanyum kaynağının kristallik derecesinin ayrışma işlemi için etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir. Uygun koşulların sağlanması ile bu çalışmada 5-9 µm uzunluğa, ~ 350 nm genişliğe ve nanometre seviyesinde de kalınlığa sahip şeffaf, çubuksu şekle sahip anataz kristal formunda titanyum dioksit tozları kontrollü olarak elde edilmiştir. Çubuksu morfolojideki bu tozların çok kristalli ve birincil tane boyutunun 30.8 nm olduğu da net olarak ortaya konulmuştur.

Ayrıca bu çalışmada sentez sıcaklığı, sentez süresi ve karıştırma hızı gibi süreç parametrelerinin çubuksu şekle sahip tozların sentezinde faz dönüşümü ve tane morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre sentez sıcaklığının 260°C olması gerektiği tespit edilmiştir. Solvotermal sentez sonrası elde edilen tozların çözünme-tekrar çökme mekanizması ile titanyum gliserolat (TiGly) formunda oluştuğu belirlenmiştir. Diğer taraftan sentez süresi arttıkça, tozların küresel şekilde topaklanmaya gittikleri sonucuna varılmıştır. Kontrollü olarak çubuksu morfolojide tozların sentezlenmesi için en önemli parametrelerden birisinin karıştırma hızı olduğu gözlemlenmiştir. Düşük karıştırma hızlarında (< 500 rpm), başlangıç tozlarının gliserol içerisinde hidrodinamik olarak karışmamasından ve taneler arası etkileşimlerden dolayı yüksek oranda topaklanmaya gittikleri belirlenmiştir. Yüksek karıştırma hızlarında (> 550 rpm) ise tamamen türbülanslı akıştan kaynaklı olarak farklı bölgelerde birbirini etkileyebilecek karışma bölgeleri oluştuğu, sonuç olarak da



herhangi bir morfolojide tozların elde edilemediği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, uygun başlangıç kaynağı ve organik çözücünün seçilmesinin ardından süreç parametreleri de etkin olarak kontrol edildiğinde nanoboyutlu birincil tanelerden oluşan, tasarlanmış şekle sahip tozların kontrollü olarak üretimi mümkün olacaktır.

Kontrollü olarak titanyum dioksit tozlarının sentezi üzerine gerçekleştirilen bu çalışmanın ardından, farklı morfolojilerde (küresel, plaka, vs.) tozların üretimi için öncelikle farklı organik çözücüler ve başlangıç kaynakları ile solvotermal sentez çalışmaları gerçekleştirilmelidir. Ayrıca bazı kalsinasyon işlemlerinde karşılaşılan topaklanma probleminin giderilmesi amacıyla rulolu fırında denemeler yapılmalıdır. Sahip oldukları yüksek yüzey alanlarından ve tasarlanmış şekillerinden dolayı özellikle yüksek fotokatalitik aktivite gerektiren çevresel uygulamalar ve ayrıca boya-hassasiyetli güneş hücreleri gibi farklı uygulama alanlarında kullanılacak çubuksu morfolojide anataz tozlarının optik, fotokatalitik ve elektriksel özelliklerinin ölçümü yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Nohynek, G.J., Lademann, J., Ribaud, C. ve Roberts, M.S., “Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety”, *Critical Reviews in Toxicology*, **37**, 251-277, 2007.
- [2] Morganti, P., Yuanhong, L. ve Morganti, G., “Nano-structured products: technology and future”, *J. Appl. Cosmetol.*, **25**, 159-176, 2007.
- [3] Maynard, A.D., *Nanotechnology: A Research strategy for addressing risk*, Project on Emerging Nanotechnologies Report, PEN 3, Washington, USA, 2006.
- [4] Feynmann, R.P., “There’s plenty of room at the bottom”, *Engineering and Science*, **23** (5), 22-36, 1960.
- [5] Hochella, M.F., “There’s plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66** (5), 735-743, 2002.
- [6] McCray, W.P., “MBE deserves a place in the history books”, *Nature Nanotechnology*, **2**, 259-261, 2007.
- [7] Taniguchi, N., “On the basic concept of nanotechnology”, Proc. ICPE, Tokyo, Part II, 18-23, 1974.
- [8] Drexler, K.E., “Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation”, Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS) of the USA, 78 (9), 5275-5278, 1981.
- [9] Binnig, G. ve Rohrer, H., *Scanning tunneling microscope*, A.B.D. Patent No: 4343993, 1982.
- [10] Kroto, H.W., Heath, J.R., O’Brien, S.C., Curl, R.F. ve Smalley, R.E., “C₆₀: Buckminsterfullerene”, *Nature*, **318**, 162-163, 1985.
- [11] Binnig, G., Quate, C.F. ve Gerber, C., “Atomic force microscope”, *Phys Rev Lett.*, **56** (9), 930-933, 1986.
- [12] Eigler, D.M. ve Schweizer, E.K., “Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope”, *Nature*, **344**, 524-526, 1990.
- [13] Lorente, N., Rurali, R. ve Tang, H., “Single-molecule manipulation and chemistry with the STM”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, 1049-1074, 2005.

- [14] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- [15] Bhushan, B., “Introduction to Nanotechnology”, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3rd Edition, Springer-Verlag, Heidelberg, Almanya, 1-13, 2010.
- [16] Grassian, V.H., “When size really matters: Size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18303-18313, 2008.
- [17] Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., Thomas, P.J. ve Edwards, P.P., “Size-dependent chemistry: Properties of nanocrystals”, *Chem. Eur. J.*, **8** (1), 28-35, 2002.
- [18] Lai, S.L., Guo, J.Y., Petrova, V., Ramanath, G. ve Allen, L.H., “Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements”, *Physical Review Letters*, **77** (1), 99-102, 1996.
- [19] Helland, A., *Nanoparticles: A closer look at the risks to human health and the environment*, The International Institute for Industrial Environmental Economics (IIIEE) Reports, 5, Lund, İsveç, 2004.
- [20] Carter, C.B. ve Norton, M.G., “Introduction”, *Ceramic Materials – Science and Engineering*, Springer Science + Business Media LLC, New York, A.B.D., 3-14, 2007.
- [21] Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., “Titanium dioxide photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21, 2000.
- [22] Mo, S-D. ve Ching, W.Y., “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite”, *Physical Review B*, **51** (19), 13023-13032, 1995.
- [23] Diebold, U., “The surface science of titanium dioxide”, *Surface Science Reports*, **48**, 53-229, 2003.
- [24] Nelson, K.L., *Enhanced performance and functionality of titanium dioxide papermaking pigments with controlled morphology and surface coating*, Doktora Tezi, Georgia Teknoloji Enstitüsü, Kimya ve Biyomoleküler Mühendisliği, Atlanta, 2007.

- [25] Morales, W.A., *Combustion synthesis and doping of titanium dioxide*, Yüksek Lisans Tezi, Texas Üniversitesi, Kimya, Arlington, 2007.
- [26] Perera, J.H.S.A.A., *Solid-state and solvothermal metathesis synthesis of titanium dioxide and layered metal oxyhalides*, Doktora Tezi, University of Iowa, Chemistry, Iowa City, 2007.
- [27] Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177, 2004.
- [28] Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K. ve Raj, B., “Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy”, *Current Science*, **90** (10), 1378-1383, 2006.
- [29] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M. ve Sorrell, C.C., “Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: III. Mobility of electronic charge carriers”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 1069-1087, 2003.
- [30] Nowotny, J., Radecka, M. ve Rekas, M., “Semiconducting properties of undoped TiO₂”, *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (6), 927-937, 1997.
- [31] Seeley, Z.M., *Titanium dioxide-based carbon monoxide gas sensors: Effects of crystallinity and chemistry on sensitivity*, Doktora Tezi, Washington Devlet Üniversitesi, Malzeme Bilimi, Washington, 2009.
- [32] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M. ve Sorrell, C.C., “Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 1057-1067, 2003.
- [33] Nowotny, M.K., Sheppard, L.R., Bak, T. ve Nowotny, J., “Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5275-5300, 2008.
- [34] Moulson, A.J. ve Herbert, J.M., “Dielectrics and insulators”, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, İngiltere, 290-293, 2003.
- [35] Nowotny, J., Bak, T. ve Burg, T., “Electrical properties of polycrystalline TiO₂ at elevated temperatures. Electrical conductivity”, *Phys. Stat. Sol. B*, **244** (6), 2037-2054, 2007.

- [36] Hippel, A.V., Breckenridge, R.G., Chesley, F.G. ve Tisza, L., “High dielectric constant ceramics”, *Industrial and Engineering Chemistry*, **38** (11), 1097-1109, 1946.
- [37] Bally, A., *Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films*, Doktora Tezi, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), Fizik, Lausanne, 1999.
- [38] Serpone, N., Dondi, D. ve Albini, A., “Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products”, *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 794-802, 2007.
- [39] Dransfield, G.P., “Inorganic sunscreens”, *Radiation Protection Dosimetry*, **91** (1-3), 271-273, 2000.
- [40] More, B.D., “Physical sunscreens: On the comeback trail”, *Indian J Dermatol Venereol Leprol*, **73** (2), 80-85, 2007.
- [41] Erdem, A., *Short-term toxicity of photocatalytic titanium dioxide to bacteria under ambient conditions*, Doktora Tezi, Delaware Üniversitesi, İnşaat ve Çevre Mühendisliği, Delaware, 2008.
- [42] Murphy, G.M., “Sunblocks: Mechanisms of action”, *Photodermatol Photoimmunol Photomed*, **15**, 34-36, 1999.
- [43] Theogaraj, E., Riley, S., Hughes, L., Maier, M. ve Kirkland, D., “An investigation of the photo-clastogenic potential of ultrafine titanium dioxide particles”, *Mutation Research*, **634**, 205-219, 2007.
- [44] Chen X. ve Mao, S.S., “Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications”, *Chem. Rev.*, **107**, 2891-2959, 2007.
- [45] Lee, D-D. ve Lee, D-S., “Environmental gas sensors”, *IEEE Sensors Journal*, **1** (3), 2001.
- [46] Taguchi, N., Japonya Patent No: 45-38200, 1962.
- [47] Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. ve Nagatani, M., “A new detector for gaseous components using semiconductor thin films”, *Anal. Chem.*, **34** (11), 1502, 1962.

- [48] Bogdanov, P., Ivanovskaya, M., Comini, E., Faglia, G. ve Sberveglieri, G., “Effect of nickel ions on sensitivity of In₂O₃ thin film sensors to NO₂”, *Sensors and Actuators B*, **57**, 153-158, 1999.
- [49] Mandelis, A. ve Christofides, C., “Bulk conductivity sensors”, *Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices*, John Wiley & Sons Ltd, NewYork, A.B.D., 47-56, 1993.
- [50] Savage, N.O., Akbar, S.A. ve Dutta, P.K., “Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor”, *Sensors and Actuators B*, **72**, 239-248, 2001.
- [51] Ruiz, A., Dezanneau, G., Arbiol, J., Cornet, A. ve Morante, J.R., “Study of the influence of the Nb content and sintering temperature on TiO₂ sensing films”, *Thin Solid Films*, **436**, 90-94, 2003.
- [52] Teleki, A., Bjelobrk, N. ve Pratsinis, S.E., “Flame-made Nb- and Cu-doped TiO₂ sensors for CO and ethanol”, *Sensors and Actuators B*, **130**, 449-457, 2008.
- [53] Bhawe, R., *Synthesis and photocatalysis study of brookite phase titanium dioxide nanoparticles*, Doktora Tezi, Clemson Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Clemson, 2007.
- [54] Chen, M., *The adsorption of acid dispersants on titanium dioxide pigments with different inorganic oxide treatments*, Doktora Tezi, Kuzey Dakota Devlet Üniversitesi, Tarım ve Uygulamalı Bilim: Polimerler ve kaplamalar, Kuzey Dakota, 1996.
- [55] Yang, H., *Characterization of the adsorption of dispersants and surfactants onto rutile titanium dioxide pigments by a filtered flow cell method*, Doktora Tezi, Kuzey Dakota Devlet Üniversitesi, Tarım ve Uygulamalı Bilim: Polimerler ve kaplamalar, Kuzey Dakota, 1997.
- [56] Khataee, A.R. ve Kasiri, M.B., “Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes”, *Journal of Molecular Catalysis A*, **328**, 8-26, 2010.
- [57] Fujishima, A. ve Honda, K., “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, **238**, 37-38, 1972.

- [58] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N. ve Komine, T., “Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders”, *Applied and Environmental Microbiology*, **54** (6), 1330-1333, 1988.
- [59] Matsunaga, T. ve Okochi, M., “TiO₂-mediated photochemical disinfection of Escherichia coli using optical fibers”, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 501-505, 1995.
- [60] Ireland, J.C., Klostermann, P., Rice, E.W. ve Clark, R.M., “Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation”, *Applied and Environmental Microbiology*, **59** (5), 1668-1670, 1993.
- [61] O'Regan, B. ve Gratzel, M., “A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature*, **353**, 737-740, 1991.
- [62] Song, M.Y., Ahn, Y.R., Jo, S.M., Kim, D.Y. ve Ahn, J-P., “TiO₂ single-crystalline nanorod electrode for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells”, *Applied Physics Letters*, **87**, 113113, 2005.
- [63] Kuang, D., Brillet, J., Chen, P., Takata, M., Uchida, S., Miura, H., Sumioka, K., Zakeeruddin, S.M. ve Gratzel, M., “Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells”, *ACS Nano*, **2** (6), 1113-1116, 2008.
- [64] Gratzel, M., “Photoelectrochemical cells”, *Nature*, **414**, 338-344, 2001.
- [65] Gratzel, M., “Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164**, 3-14, 2004.
- [66] Shao, F., Sun, J., Gao, L., Yang, S. ve Luo, J., “Template-free synthesis of hierarchical TiO₂ structures and their application in dye-sensitized solar cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2148-2153, 2011.
- [67] Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R. ve Yang, P., “Nanowire dye-sensitized solar cells”, *Nature Materials*, **4**, 455-459, 2005.
- [68] Defossez, B. ve Rossignol, S., *Cosmetic make-up composition containing a transparent titanium oxide and silicon oxide pigment*, A.B.D. Patent No: 5486354, 1996.
- [69] Popov, A.P., Priezhev, A.V., Lademann, J. ve Myllyla, R., “Effect of multiple scattering of light by titanium dioxide nanoparticles implanted into a

superficial skin layer on radiation transmission in different wavelength ranges”, *Quantum Electronics*, **37** (1), 17-21, 2007.

- [70] Pinnell, S.R., Fairhurst, D., Gillies, R., Mitchnick, M.A. ve Kollias, N., “Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide”, *Dermatol Surg*, **26** (4), 309-314, 2000.
- [71] Diffey, B., “Climate change, ozone depletion and the impact on ultraviolet exposure of human skin”, *Physics in Medicine and Biology*, **49**, R1-R11, 2004.
- [72] Gonzalez, S., Fernandez-Lorente, M. ve Gilaberte-Calzada, Y., “The latest on skin photoprotection”, *Clinics in Dermatology*, **26**, 614-626, 2008.
- [73] Maier, T. ve Korting, H.C., “Sunscreens – Which and what for?”, *Skin Pharmacol Physiol*, **18**, 253-262, 2005.
- [74] Dillman, N.G., *Photodetector responsive to light intensity in different spectral bands*, A.B.D. Patent No: 3478214, 1969.
- [75] Innes, B., Tsuzuki, T., Dawkins, H., Dunlop, J., Trotter, G., Nearn, M.R. ve McCormick, P.G., “Nanotechnology and the cosmetic chemist”, *Cosmetics, aerosols and toiletries in Australia*, **15** (5), 10-24, 2002.
- [76] Cross, S.E., Innes, B., Roberts, M.S., Tsuzuki, T., Robertson, T.A. ve McCormick, P., “Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: In-vitro assessment of a novel micronized zinc oxide formulation”, *Skin Pharmacol Physiol*, **20**, 148-154, 2007.
- [77] Villalobos-Hernandez, J.R. ve Müller-Goymann, C.C., “Sun protection enhancement of titanium dioxide crystals by the use of carnauba wax nanoparticles: The synergistic interaction between organic and inorganic sunscreens at nanoscale”, *International Journal of Pharmaceutics*, **322**, 161-170, 2006.
- [78] Sinclair, D. ve La Mer, V.K., “Light scattering as a measure of particle size in aerosols. The production of monodisperse aerosols”, *Chem. Rev.*, **44** (2), 245-267, 1949.
- [79] Tsuji, J.S., Maynard, A.D., Howard, P.C., James, J.T., Lam, C-W., Warheit, D.B. ve Santamaria, A.B., “Research strategies for safety evaluation of

nanomaterials, Part IV: Risk assessment of nanoparticles”, *Toxicological Sciences*, **89** (1), 42-50, 2006.

- [80] Stern, S.T. ve McNeil, S.E., “Nanotechnology safety concerns revisited”, *Toxicological Sciences*, **101** (1), 4-21, 2008.
- [81] Shao, Y., Yin, G. ve Gao, Y., “Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources*, **171**, 558-566, 2007.
- [82] Zhu, H.Y., Orthman, J.A., Li, J-Y., Zhao, J-C., Churchman, G.J. ve Vansant, E.F., “Novel composites of TiO₂ (anatase) and silicate nanoparticles”, *Chem. Mater.*, **14**, 5037-5044, 2002.
- [83] Murdock, R.C., Braydich-Stolle, L., Schrand, A.M., Schlager, J.J. ve Hussain, S.M., “Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique”, *Toxicological Sciences*, **101** (2), 239-253, 2008.
- [84] Oberdörster, G., Oberdörster, E. ve Oberdörster, J., “Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles”, *Environmental Health Perspectives*, **113** (7), 823-839, 2005.
- [85] Oberdörster, G., Ferin, J. ve Lehnert, B.E., “Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury”, *Environmental Health Perspectives*, **102** (5), 173-179, 1994.
- [86] Rahman, Q., Lohani, M., Dopp, E., Pemsel, H., Jonas, L., Weiss, D.G. ve Schiffmann, D., “Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts”, *Environmental Health Perspectives*, **110** (8), 797-800, 2002.
- [87] Simon-Deckers, A., Gouget, B., Mayne-L’Hermite, M., Herlin-Boime, N., Reynaud, C. ve Carriere, M., “In vitro investigation of oxide nanoparticle and carbon nanotube toxicity and intracellular accumulation in A549 human pneumocytes”, *Toxicology*, **253**, 137-146, 2008.
- [88] Nel, A., Xia, T., Madler, R. ve Li, N., “Toxic potential of materials at the nanolevel”, *Science*, **311**, 622-627, 2006.

- [89] Hoet, P.H.M., Brüske-Hohlfeld, I. ve Salata, O.V., “Nanoparticles – known and unknown health risks”, *Journal of Nanobiotechnology*, **2** (1), 12-27, 2004.
- [90] Gupta, P.N., Singh, P., Mishra, V., Jain, S., Dubey, P.K. ve Vyas, S.P., “Topical immunization: Mechanistic insight and novel delivery systems”, *Indian Journal of Biotechnology*, **3**, 9-21, 2004.
- [91] Vogt, A., Combadiere, B., Hadam, S., Stieler, K.M., Lademann, J., Schaefer, H., Autran, B., Sterry, W. ve Blume-Peytavi, U., “40 nm, but not 750 or 1,500 nm nanoparticles enter epidermal CD1a+ cells after transcutaneous application on human skin”, *Journal of Investigative Dermatology*, **126**, 1316-1322, 2006.
- [92] Baroli, B., Ennas, M.G., Loffredo, F., Isola, M., Pinna, R. ve Lopez-Quintela, M.A., “Penetration of metallic nanoparticles in human full-thickness skin”, *Journal of Investigative Dermatology*, **127**, 1701-1712, 2007.
- [93] Gamer, A.O., Leibold, E. ve Ravenzwaay, B.V., “The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin”, *Toxicology in Vitro*, **20**, 301-307, 2006.
- [94] Tan, M-H., Commens, C.A., Burnett, L. ve Snitch, P.J., “A pilot study on the percutaneous absorption of microfine titanium dioxide from sunscreens”, *Australasian Journal of Dermatology*, **37** (4), 185-187, 1996.
- [95] Mavon, A., Miquel, C., Lejeune, O., Payre, B. ve Moretto, P., “In vitro percutaneous absorption and in vivo stratum corneum distribution of an organic and a mineral sunscreen”, *Skin Pharmacol Physiol*, **20**, 10-20, 2007.
- [96] Warheit, D.B., “Nanoparticles: health impacts?”, *Materials Today*, **7** (2), 32-25, 2004.
- [97] Wakefield, G., Lipscomb, S., Holland, E. ve Knowland, J., “The effects of manganese doping on UVA absorption and free radical generation of micronised titanium dioxide and its consequences for the photostability of UVA absorbing organic sunscreen components”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **3**, 648-652, 2004.
- [98] Schins, R.P.F., Duffin, R., Höhr, D., Knaapen, A.M., Shi, T., Weishaupt, C., Stone, V., Donaldson, K. ve Borm, P.J.A., “Surface modification of quartz

inhibits toxicity, particle uptake, and oxidative DNA damage in human lung epithelial cells”, *Chem. Res. Toxicol.*, **15**, 1166-1173, 2002.

- [99] Adair, J.H. ve Suvacı, E., “Morphological control of particles”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **5**, 160-167, 2000.
- [100] Sun, Y. ve Xia, Y., “Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles”, *Science*, **298**, 2176-2179, 2002.
- [101] Sugimoto, T., Itoh, H. ve Mochida, T., “Shape control of monodisperse hematite particles by organic additives in the gel-sol system”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, 42-52, 1998.
- [102] Liao, D.L. ve Liao, B.Q., “Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **187**, 363-369, 2007.
- [103] Jana, N.R., Gearheart, L. ve Murphy, C.J., “Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template”, *Adv. Mater.*, **13** (18), 1389-1393, 2001.
- [104] Niederberger, M., Garnweitner, G., Buha, J., Polleux, J., Ba, J. ve Pinna, N., “Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents”, *J Sol-Gel Sci Techn*, **40**, 259-266, 2006.
- [105] Garnweitner, G. ve Niederberger, M., “Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (6), 1801-1808, 2006.
- [106] Jun, Y-W., Lee, J-H., Choi, J-S. ve Cheon, J., “Symmetry-controlled colloidal nanocrystals: Nonhydrolytic chemical synthesis and shape determining parameters”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14795-14806, 2005.
- [107] Niederberger, M. ve Pinna, N., “Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry”, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer-Verlag, London, İngiltere, 7-18, 2009.
- [108] Pinna, N. ve Niederberger, M., “Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (29), 5292-5304, 2008.

- [109] Li, X-L., Peng, Q., Yi, J-X., Wang, X. ve Li, Y., “Near monodisperse TiO₂ nanoparticles and nanorods”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2383-2391, 2006.
- [110] Zhang, Z., Zhong, X., Liu, S., Li, D. ve Han. M., “Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio”, *Angew. Chem.*, **117**, 3532-3536, 2005.
- [111] Cozzoli, P.D., Kornowski, A. ve Weller, H., “Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14539-14548, 2003.
- [112] Koo, B., Park, J., Kim, Y., Choi, S-H., Sung, Y-E. ve Hyeon, T., “Simultaneous phase- and size-controlled synthesis of TiO₂ nanorods via non-hydrolytic sol-gel reaction of syringe pump delivered precursors”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 24318-24323, 2006.
- [113] Inoue, M., “Glycothermal synthesis of metal oxides”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 1291-1303, 2004.
- [114] Wang, C., Deng, Z-X. ve Li, Y., “The synthesis of nanocrystalline anatase and rutile titania in mixed organic media”, *Inorg. Chem.*, **40**, 5210-5214, 2001.
- [115] Wang, J., Polleux, J., Lim, J. ve Dunn, B., “Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14925-14931, 2007.
- [116] Özer, M.O., *Şekil ve boyut kontrollü çinko oksit tozunun solvothermal yöntemle sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği, Eskişehir, 2006.
- [117] Yılmazoğlu, A.G., *Süreç parametrelerinin çok kristalli plaka şekilli ZnO tanelerinin oluşumuna etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler – Nanoteknoloji, Eskişehir, 2009.
- [118] Taylor, R.M. ve Brock, A.J., *Pharmaceutical compound zinc glycerolate complex prepared by reacting zinc oxide and glycerol*, A.B.D. Patent No: 4544761, 1985.
- [119] Cullity, B.D. ve Stock, S.R., “Structure of polycrystalline aggregates”, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd Edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey, A.B.D., 385-432, 2001.

- [120] Coates, J., “Interpretation of infrared spectra: A practical approach”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, İngiltere, 10815-10837, 2000.
- [121] Thongtem, T. ve Thongtem, S., “Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder prepared by the citrate and oxalate coprecipitation processes”, *Ceramics International*, **30** (7), 1463-1470, 2004.
- [122] Das, J., Freitas, F.S., Evans, I.R., Nogueira, A.F. ve Khushalani, D., “A facile nonaqueous route for fabricating titania nanorods and their viability in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells”, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4425-4431, 2010.
- [123] Dhandapani, M., Thyagu, L., Prakash, P.A., Amirthaganesan, G., Kandhaswamy, M.A. ve Srinivasan, V., “Synthesis and characterization of potassium magnesium sulphate hexahydrate crystals”, *Cryst. Res. Technol.*, **41** (4), 328-331, 2006.
- [124] Choy, J-H. ve Han, Y-S., “Citrate route to the piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ oxide”, *J. Mater. Chem.*, **7** (9), 1815-1820, 1997.
- [125] Naumov, N.G., Tarasenko, M.S., Virovets, A.V., Kim, Y., Kim, S-J. ve Fedorov, V.E., “Glycerol as ligand: The synthesis, crystal structure, and properties of compounds $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006** (2), 298-303, 2006.
- [126] Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Zhang, D., Li, G., Huo, Y., Li, H. ve Lu, Y., “Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (27), 8406-8407, 2007.
- [127] Zhang, J., Li, M., Feng, Z., Chen, J. ve Li, C., “UV Raman spectroscopic study on TiO_2 . I. Phase transformation at the surface and in the bulk”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 927-935, 2006.
- [128] Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M. ve Li, C., “Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO_2 ”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1766-1769, 2008.
- [129] Chen, Y., Tian, G., Ren, Z., Tian, C., Pan, K., Zhou, W. ve Fu, H., “Solvothermal synthesis, characterization, and formation mechanism of a

single-layer anatase TiO₂ nanosheet with a porous structure”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011** (5), 754-760, 2011.

- [130] Ruppert, A.M., Meeldijk, J.D., Kuipers, B.W.M., Erne, B.H. ve Weckhuysen, B.M., “Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: New mechanistic aspects and related colloidal particle formation”, *Chem. Eur. J.*, **14**, 2016-2024, 2008.
- [131] Ketchie, W.C., Murayama, M. ve Davis, R.J., “Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts”, *Topics in Catalysis*, **44** (1-2), 307-317, 2007.
- [132] Lide, D.R., “Dissociation constants of organic acids and bases”, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition, CRC Press - Taylor & Francis Group, Florida, A.B.D., 43, 2010.
- [133] Bell, N.S., Cho, S-B. ve Adair, J.H., “Size control of α -alumina particles synthesized in 1,4-butanediol solution by α -alumina and α -hematite seeding”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (6), 1411-1420, 1998.
- [134] Cho, S-B., *Size and shape control of alpha-alumina particles precipitated from 1,4-butanediol solution*, Doktora Tezi, Florida Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Florida, 1996.
- [135] Kruis, F.E. ve Kusters, K.A., “The collision rate of particles in turbulent flow”, *Chem. Eng. Comm.*, **158**, 201-230, 1997.