

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO₂ / KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ANTİKANSER
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Onur ÖZGÜL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**OCAK
2016**

Tezin Başlığı : TiO_2 / Karbon Nanotüp Kompozitlerinin Sentezi ve Antikanser Etkinliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: **Onur ÖZGÜL**

Sınav Tarihi : 15.01.2016

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Funda OKUŞLUK



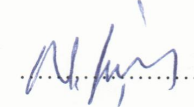
Prof.Dr. Sema ERDEMOĞLU



Doç.Dr. Süleyman KÖYTEPE



Doç.Dr. Nihat ŞİRECİ



Yrd.Doç.Dr. Sema VURAL



Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “*TiO₂/Karbon Nanotüp Kompozitlerinin Sentezi ve Antikanser Etkinliklerinin İncelenmesi*” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Onur ÖZGÜL

ÖZET

Doktora Tezi

TiO₂ / KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ANTİKANSER ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Onur ÖZGÜL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

82 + xi sayfa

2016

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Funda OKUŞLUK

TiO₂/Karbon nanotüp kompozitlerinin sentezi ve antikanser etkinliklerinin incelenmesi başlıklı bu tez kapsamında, farklı işlem parametrelerinde ve katkılama oranlarında, nano boyutta TiO₂ ve TiO₂/MWCNT nano kompozitleri hidrotermal yöntemle sentezlendi. Sentezlenen bu nanokompozitlerin XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET ve Zeta Sizer cihazları ile karakterizasyonları sağlandı. Daha sonra bu nano TiO₂ tozları ve TiO₂/MWCNT nano kompozitlerinin DMSO kullanılarak solleri hazırlandı. Bu soller MCF-7 (Meme Kanseri) hücreleri üzerine uygulanarak antikanser etkileri araştırıldı.

TiO₂' nin UV ışık altında antikanser etki gösterdiği bilinen bir olaydır. MWCNT' ler ise; üstün mekanik özelliklere ve yüksek elastiklik modülüne sahip, çok hafif ve bilinen en dayanıklı fiber malzeme olmalarına rağmen tek başlarına kullanıldıklarında hiçbir antikanser etki göstermezken bu tez çalışması ile MWCNT yapısına birde antikanserojen terapötik etki kazandırılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, MWCNT, Hidrotermal Sentez ve Antikanser Etki

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

TiO₂ / CARBON NANOTUBE COMPOSITS AND INVESTIGATION OF ANTICANCER EFFECTS

Onur ÖZGÜL

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Chemistry Department

82 + xi page

2016

Supervisor: Yrd.Doç.Dr. Funda OKUŞLUK

Within the context of this thesis, whose title is synthesis of TiO₂ /Carbon nanotube composites and investigation of anticancer effects, in different procedure parameters and contribution rates, TiO₂ and TiO₂/MWCNT, in nano measurement, composites were synthesised. The synthesised composites charecterization were realized by XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET and Zeta-Sizer equipments. After that, the soles of these TiO₂ flours and TiO₂/MWCNT nano composites were prepared. These soles were aplicated on MCF-7 (Breast Cancer) and anticancer attributions were investigated them.

It is know that. TiO₂ shows anticancer attributions under UV light. Though MWCNT' s has high mechanical properties, high elastic modüle, very light and the most durable fiber materials known, show no anticancer action when they used solely. But with this the study anticancer effect is given to MWCNT which has many unsurpassed properities.

Key Words: TiO₂, MWCNT, Hydrothermal Synthesis and Anticancer Effect

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasının yegâne sebeplerinden biri olan, bana inanan, güvenen ve sahip çıkan Sayın Hocam Prof.Dr. Şadiye ŞENER' e, benim için bir danışmandan çok daha ötesi olan, beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan, desteklerini hiç esirgemeyen ve benim için çok değerli olan danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Funda OKUŞLUK' a, özellikle deneysel aşamada benden hiçbir desteğini esirgemeyen Sayın Arş.Gör.Dr. F. Bilge EMRE' ye, hem bilimsel hemde manevi olarak çok desteğini gördüğüm Sayın Hocam Prof.Dr. Sema ERDEMOĞLU' na, çok yoğun olmasına rağmen beni hiçbir zaman geri çevirmeyen Sevgili Hocam Sayın Doç.Dr. Süleyman KÖYTEPE' ye, yardımına ihtiyaç duyduğum hiçbir konuda beni kırmayan Sayın Prof.Dr. Burhan ATEŞ' e, BET ölçümleri ile yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Funda ATALAY' a, sevgili dostum Yrd.Doç.Dr. Harun KAYA' ya, Hücre Kültürü çalışmalarını ile yardımcı olan Sevgi BALCIOĞLU' na, Arş.Gör. Ünzile KELEŞTEMUR' a, sevgili arkadaşım Gökhan KIRAT' a, bütün aşamalarda yanımda olan çok değerli dostlarım, Öğr. Gör. İdil KARACA AÇARI, Uzm.Dr. Canan ATEŞ GÜRİSOY' a ve Uzm. M. Burak KANDİ' ye,

Bana hayatımın her aşamasında, aldığım bütün kararlarda koşulsuzca destek olan ve sahip çıkan, desteklerini her an hissettiğim, çok sevdiğim ANNEM, BABAM ve ABİM' e,

Özellikle tezin yazımı aşamasında hep zamanlarından çaldığım ancak o küçük yaşlarına rağmen bana hep anlayış gösteren canım kızlarım ARSEN ve NAZ' a,

Yaşadığım bütün sıkıntılarda, karşılaştığım bütün zorluklarda bana her daim destek veren, her konuda anlayış gösteren ve yanımda olan sevgili eşim ÖZGE ÖZGÜL'e SONSUZ TEŞEKKÜRLER.

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç.....	2
1.2. Kapsam	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Nanoteknoloji	3
2.1.1. Nanoteknolojinin uygulama alanları	4
2.2. Titanyum dioksit.....	6
2.2.1. TiO ₂ ' nin fotokatalitik mekanizması	8
2.3. Karbon Nanotüpler	16
2.3.1. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması.....	21
2.3.1.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT).....	22
2.3.1.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT).....	23
2.3.2. Karbon nanotüplerin sentezlenme yöntemleri.....	25
2.3.2.1. Katı halde karbondan sentezlenenler.....	26
2.3.2.1.1. Ark Boşaltım Yöntemi.....	26
2.3.2.1.2. Lazerle Aşıdırma Yöntemi.....	27
2.3.2.1.3. Solar Fırın Yöntemi.....	27
2.3.2.2. Gaz halde karbondan sentezlenenler	27
2.3.2.2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD).....	27
2.3.2.2.2. Plazma-Destekli CVD.....	29
2.3.2.2.3. Termal CVD.....	29

2.3.2.2.4. Buhar Fazlı Büyüme	29
2.3.2.2.5. Alkol Kataliz CVD	30
2.3.2.2.6. Aerojel Destekli CVD	30
2.3.2.2.7. Lazer Desteli Termal CVD	31
2.3.2.3. Diğer sentezleme yöntemleri	31
2.3.2.3.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi	31
2.3.2.3.2. Elektroliz	33
2.3.2.4. Özel Sentez Yöntemleri	33
2.3.2.4.1. CoMoCat Prosesi	33
2.3.2.4.2. Yüksek Basıncılı CO Disproporsiyon Prosesi	33
2.3.2.4.3. Alev Sentezi	34
2.3.2.4.4. Sonochemical Sentezi	34
2.4. TiO ₂ -CNT Kompozitleri	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Materyal	38
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	38
3.1.2. Kullanılan cihazlar	39
3.1.2.1. X-ışını kırınım cihazı (XRD)	41
3.1.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) cihazı	41
3.1.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) cihazı	41
3.1.2.4. Spesifik Yüzey Alanı (BET) cihazı	42
3.1.2.5. Hücre Kültürü (Antikanser Etki)	42
3.2. Yöntem	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	48
4.1. X-ışını Kırınım Cihazı (XRD) Analizleri	48
4.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) Analizleri	55
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizleri	57
4.4. Partikül Boyut Dağılımı (Zeta-Sizer) Analizleri	60
4.5. Spesifik Yüzey Alanı (BET) Analizleri	62
4.6. Hücre Kültürü Analizleri	63

4.6.1. MTT Testi.....	63
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	67
6. KAYNAKLAR.....	69
7. ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Anataz ve Rutil formlarındaki TiO_2 yapılarının birim hücreleri, bağ açıları, bağ uzunlukları ve geometrik yapıları	11
Şekil 2.2.	Rutil, Anataz ve Brokit formlarının 10Dq aralık değerleri	12
Şekil 2.3.	TiO_2 ' nin UV ışığı altındaki etkileşimi	13
Şekil 2.4.	SWCNT ve MWCNT' nin çap değerleri	21
Şekil 2.5.	SWCNT' lerin 3D görüntüleri	23
Şekil 2.6.	İçerisinden nano tel geçirilmiş çok duvarlı bir karbon nanotüpün görünümü	24
Şekil 3.1.	Hidrotermal sentez şeması	47
Şekil 4.1.	Anataz formunda ve saf nano TiO_2 ' nin XRD toz kırınım deseni	48
Şekil 4.2.	Asit olarak H_2SO_4 ve HNO_3 kullanıldığında elde edilen TiO_2 ' lerin XRD toz kırınım desenlerinin karşılaştırılması	49
Şekil 4.3.	HNO_3 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,02 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	50
Şekil 4.4.	HNO_3 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,04 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	50
Şekil 4.5.	HNO_3 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,005 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	51
Şekil 4.6.	HNO_3 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,0025 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	51
Şekil 4.7.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,02 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	52
Şekil 4.8.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,04 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	52
Şekil 4.9.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,005 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	53
Şekil 4.10.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,0025 olan kompozitin XRD toz kırınım deseni	53
Şekil 4.11.	HNO_3 - TiO_2 ve HNO_3 - TiO_2 -MWCNT' nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	55
Şekil 4.12.	H_2SO_4 - TiO_2 , MWCNT ve H_2SO_4 - TiO_2 -MWCNT' nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	56

Şekil 4.13.	Nano boyuta sahip saf anataz TiO_2 ve TiO_2 -CNT kompozitinin taneciklerine ait SEM ve SEM-EDX görüntüleri	58
Şekil 4.14.	TiO_2 -MWCNT nano kompozitinin içerdiği elementlerin % dağılımlarının EDX fotoğrafı	59
Şekil 4.15.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,01 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği	60
Şekil 4.16.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,02 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği	60
Şekil 4.17.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,04 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği	61
Şekil 4.18.	H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,005 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği	61
Şekil 4.19.	TiO_2 yüzeyindeki aktif oksijen türlerinin görünümü	65

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1.	TiO ₂ ' nin kristal fazlarının özellikleri	10
Tablo 2.2.	Çeşitli malzemelerin ısı iletkenlikleri	20
Tablo 3.1.	Sentez aşamasında kullanılan kimyasal malzemeler	38
Tablo 3.2.	Antikanser etkinin ölçülmesi aşamasında kullanılan kimyasal maddeler	38
Tablo 3.3.	Deneysel aşamada ve hücre kültürü çalışmalarında kullanılan cihazların isimleri, modelleri ve kullanım amaçları	39
Tablo 3.4.	HNO ₃ , Titanyum(IV)izopropoksit, deiyonize su, izopropil alkol ve MWCNT' nin kullanım miktarları ve % oranları	45
Tablo 3.5.	H ₂ SO ₄ , Titanyum(IV)izopropoksit, deiyonize su, izopropil alkol ve MWCNT' nin kullanım miktarları ve % oranları	46
Tablo 4.1.	TiO ₂ -MWCNT nano kompozitinin içerdği elementlerin % dağılım oranları	59
Tablo 4.2.	Saf nano TiO ₂ , saf MWCNT ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin BET sonuçları	62
Tablo 4.3.	Saf nano TiO ₂ , saf MWCNT ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin IC ₅₀ değerleri	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi
XRD	X-ışını difraksiyonu
BET	Yüzey alanı
UV	Ultraviyole
E171	Titanyum dioksitin gıda kodu
n	Refraktif İndeks
·OH_{ads}	Hidroksil radikali
TPa	Elastik modül birimi
CNT	Karbon nano tüp
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
GPa	Çekme dayanım birimi
W/mK	Isıl iletkenlik birimi
d	Karbon nanotüpün çapı
RCS	Radar Cross Section
CNTFETs	Karbon nanotüp temelli alan etkili transistörler
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
MCF-7	Meme kanseri hücresi
IC₅₀	Hücrelerin yarılanma süresi
rpm	Dakika başına devir sayısı

1. GİRİŞ

Fujishima ve Honda'nın titanyum dioksit (TiO_2) yüzeylerinde suyun elektrokimyasal foto-uyarımlı bozunması üzerine 1972 yılında yayınladıkları raporlarından günümüze kadar geçen süre zarfında, bu metal oksitin kirlenmiş su ve havadaki istenmeyen zararlı organik bileşikleri parçalamak üzere bir fotokatalizör olarak kullanımına ilişkin çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır [1-3]. Fotokatalitik ve süperhidrofilik özellikleri dikkate alındığında, TiO_2 'nin sadece zararlı kimyasal maddeleri fotokimyasal olarak parçalamada değil, aynı zamanda sterilizasyonda, kendi kendini temizlemede ve bakteri/virüsleri yok etmede de etkili olduğu ispatlanmıştır [4-5]. Ayrıca, TiO_2 'nin nanoparçacıklarının bazı hücre türlerini bölerek öldürdüğü belirtilmektedir [6-8]. TiO_2 'nin karanlıkta in vivo ve in vitro ortamda toksik etki göstermezken, kanser hücrelerini öldürmesi ve fotokatalitik özellik göstermesi ilginçtir [9-10]. TiO_2 nanoparçacıkları UV ışığa maruz bırakıldığında oluşan elektron ve boşluklar, oksijen ve su ile tepkimeye girerek reaktif oksijenli türler oluştururlar. Oluşan bu reaktif oksijen türlerinin mikroorganizmaların inaktivasyonunda, zararlı kimyasal maddelerin degradasyonunda ve hatta bazı kanser hücrelerinin yok edilmesinde etkili olduğu ortaya konmuştur [11-12]. Bununla birlikte, fotokataliz uygulamalarında çözülmeye ihtiyaç duyulan bazı problemler vardır. Fotokatalitik bozunma proseslerin birçoğunda, fotonik yani kuantum verimi nispeten düşüktür, ayrıca TiO_2 nano parçacıklar üzerinden yürüyen tepkimeler sadece UV ışıkla indüklenir. Bu durum fotokatalizörün görünür ışık altındaki uygulamalarını sınırlamaktadır. Bundan dolayı, TiO_2 nano parçacıklarının fotokatalitik aktivitelerinin geliştirilmesi için metal yükleme, ortak katalizör kullanma, metal/ametalliyonlarıyla katkılama gibi çeşitli metotlar uygulanmıştır [13-16]. Özellikle, kontrol edilebilir yapısal ve elektriksel özelliklere sahip olmalarından dolayı karbonlu materyaller modifiye edici olarak önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Bu materyallerden karbon siyahı, grafit, aktif karbon gibi alışılmış karbonlu materyaller, metal oksit desteği olarak heterojen katalizde uzun süre kullanılmaktadır. Bununla birlikte karbon nanotüp, fulleren, grafen gibi yeni nano yapıları karbonların bu alanda yeni olanaklar sunması beklenmektedir [17-19]. Karbon nanotüpleri, çeşitli alanlarda kullanılan materyallerin özelliklerini iyileştirmek için katkı maddesi olarak, eczacılık ve tıbbi alanlarda ise daha ziyade

hastalıkların tedavisi (özellikle kanser ilacı taşıyıcı sistemlerinde) ve teşhisinde yer alan sistemlerde kullanılmaktadır [20-23].

Karbon nanotüpler, elektron depolama kapasitesi yüksek materyallerdir. Bu özellikleri nedeniyle, TiO_2 ile yaptıkları nanokompozitlerinde ve/veya karışımlarında foto-uyarılmış elektronları tutarak elektron-boşluk çiftinin yeniden kombinasyonunu engelleyip fotokatalizörün etkinliğini artırabilirler. Ayrıca, karbon nanotüpler büyük yüzey alanı ve adsorplama kapasitesine sahip olduklarından, TiO_2 nanoparçacıklarına büyük yüzey alanı desteği sağlayarak da fotokatalitik etkinliğin artmasını sağlayabilir. Literatür araştırması yapıldığında karbon nanotüp/ TiO_2 kompozitlerin daha çok organik kirlilik degradasyonunda kullanıldığı, buna karşın antikanser etkinliğiyle ilgili sınırlı sayıda çalışma yapıldığı görülmektedir [24-25].

1.1. Amaç

Bu çalışmanın amacı, karbon nanotüpün katılması ve kompozit içindeki miktarının değiştirilmesi sonucu TiO_2 'nin yapısında ne gibi değişiklikler meydana getireceğini ortaya koymak, elde edilen kompozitlerin yapısını karakterize etmek ve kanser hücrelerini yok etme etkinliğini araştırmaktır.

1.2. Kapsam

Kompozitler hidrotermal yöntemle sentezlenecektir. Bu yöntem, metal oksitin basınç altında, nispeten düşük bir sıcaklıkta kristalizasyonunu içeren bir yöntemdir.

Sentezlenen kompozitler XRD, FT-IR, SEM-EDX, TG-DTA ve BET cihazları ile karakterize edilecektir. Model olarak seçilecek bir tür kanser hücrelerine karşı etkinlikleri [3-(4,5-dimetil-2-tiazol)-2,5-difenil-2H-tetrazolyum bromid] (MTT) testi yönteminden yararlanılarak tespit edilecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Nanoteknoloji ve Tarihçesi

Nano-parçacıklar adlarından da anlaşılacağı üzere nanometre boyutunda olan malzemelerdir. Nanometre metrenin milyarda birine karşılık gelmektedir. Bu ölçekte gerçekleştirilen tüm faaliyetler nanoteknoloji kapsamında değerlendirilmektedir. Bu nano-parçacıklar normal boyutlardaki parçacıklarından daha üstün bazı özelliklere sahip olabilmeleri nedeni ile son yıllarda normal malzemelere oranla daha fazla tercih edilmektedir. Hayatımızın her anına ve her alanına girmeye başlayan ve hızla yaygınlaşan uygulamaları içermektedir. Yapı, otomotiv, enerji, iletişim, tekstil, gıda, ambalaj, elektronik, spor malzemeleri ve biyomedikal uygulamalar nanoteknolojinin kullanıldığı sektör ve uygulamalardır. Bu uygulamaların tamamı daha hafif, daha dayanıklı, daha ekonomik yatırımlı, daha kolay üretilen malzeme ve sistemlerin hedeflendiği uygulamalardır. Nanoteknoloji artık günlük hayatımızda ki yerini almış vaziyettedir ve bu alan her geçen gün biraz daha artmaktadır. Bu yeni teknoloji ile üretilen nano-parçacıklar günlük olarak kullandığımız kozmetiklerden boyalara, ilaç sanayisinden ev aletlerine kadar pek çok üründe kullanılmaktadır, bu kadar çok kullanım alanı bulmasından dolayı artık bu nano-parçacıkların insan sağlığına, diğer canlılara ve doğaya zarar verip vermediği konusu tartışılmakta ve çalışmalar bu alanlarda yoğunlaşmaktadır [26-29].

Nanoteknolojiyi besleyen ilk kavramlar, ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından atomların direkt kontrolü aracılığıyla bir sentezin olasılığından bahsettiği konuşması “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” sırasında tartışılmıştır. “Nanoteknoloji” terimi ilk kez 1974’ de Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır [30].

Nanopartikülleri bu kadar eşsiz kılan en önemli özellikleri, maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve farklı görevler üstlenmeleridir. İkinci özellikleri ise yüzey alanı / hacim oranının mikropartiküllere göre çok yüksek olması, hem *in vitro* hem de *in vivo* çalışmalarda daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır [27]. National Nanotechnology Initiative, nanoteknolojiyi “ en az bir boyutunun büyüklüğü 1’ den 100 nanometreye kadar olan maddenin kontrolü” olarak tanımlar. Bu tanım belirli bir teknolojik amaçtan çok,

verilen büyüklük sınırının altında oluşan maddenin özel niteliklerini ele alan tüm teknoloji ve araştırma türlerini kapsayan bir araştırma kategorisine dönüşmüştür [30].

Nanoteknoloji ile ilgili olarak, en önemli gelişmeler genel anlamda hastalıkların teşhis ve tanısında kullanılan sistemlerdedir. Bu sistemler içerisinde üzerinde en çok yoğunlaşılan ve nanoteknolojinin biyomedikal uygulamaları olarak adlandırılacak uygulamalar yeni nesil görüntüleme sistemleri, kanser hastalıkları, kardiyolojik, ortopedik ve enfeksiyon hastalıklarının teşhis ve tedavilerinde kullanılan sistemlerdir [27].

Nanomateriyaller alanı, nano-ölçek boyutlarında çalışan ya da bu materyalleri geliştiren alt alanlar içerir [30]. Bu alanlar; nanoçubuklar, nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır [27, 31, 32]. Bu malzemelerin temel avantajları, geleneksel malzemelerde bulunmayan, son derece eşsiz termal, mekanik, elektronik ve biyolojik özellikleridir [33-37]. Bu maddelerin olağanüstü tanıma yetenekleri ile bu eşsiz özellikleri birleştirilerek [38] fizik, kimya, biyoloji, mühendislik genelinde yeni uygulamalar ve bilgisayar bilimi sistemlerinde büyük ölçüde geliştirilmiş çalışmalar elde edilmiştir [39]. Yüksek mekanik mukavemet ve düşük ağırlıkları dışında, nanomateriyallerin olağanüstü özelliklerinin çoğu yüzey özelliklerine bağlıdır. Bunlar; yüzey alanı, pürüzlülük, enerjileri ve elektron dağılımlarıdır [40]. Nanomateriyallerin imalat yöntemleri üzerinde de nanoparçacıkların geometrik yapılarının ve büyüklüklerinin çok fazla önemi vardır [41]. Bu özellikler hidrojen bağları, $\pi - \pi$ etkileşimleri, yönelme bağları, dağılım kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler ile kombine edildiği zaman nanomateriyallerin seçiciliğini ve stabilitesini etkileyebilirler [42].

Sonuç olarak, nanomalzemelerin ayırma [43-46] ve algılamada ki [47-52] ayırt edici özellikleri, kimyada büyük ilgi uyandırmıştır [53-56].

2.1.1. Nanoteknolojinin uygulama alanları

Ekonomistler nanoteknolojinin yeni bir bilgi devrimi ve yeni bir sanayi olarak 21. Yüzyıla damgasını vuracağına inanıyorlar. Yakın bir gelecekte, bir ülkenin nanoteknolojideki seviyesi o ülkenin gücü hakkında belirleyici bir gösterge olacaktır. Nanoteknolojinin öncelikle biyoteknoloji ve malzeme alanlarında gelişeceği, ancak

15-20 yıl sonra özellikle moleküler elektronikte de ağırlığını hissettireceği beklenmektedir [57]. Nanoteknolojinin kanserde kullanımı, moleküler tanı, moleküler görüntüleme ve hedeflendirilmiş ilaç tedavisi için mühendislik ve tıptaki incelemelerin temelini oluşturmaktadır. Altın nanopartikülleri ve demir oksit nanopartikülleri diğer nanopartiküllerde mevcut olmayan manyetik, optik ve yapısal özelliklere sahiptir. Monoklonal antikolarlar, peptitler ve küçük moleküller gibi tümöre hedeflendirilmiş ligantlarla bağlandığında, nanopartiküller tümör antijenlerine veya tümör damarlarına yüksek duyarlılıkta ve spesifikle hedeflendirilmek için kullanılabilir. Nanopartiküller, multiple teşhis ve terapötik (antikanser) maddelerin bağlanması için geniş yüzey alanına ve fonksiyonel gruplara sahiptirler [27]. Nanopartiküllerin sık kullanıldığı alanlardan biri de gen tedavisidir. Nanopartiküllerin gen tedavisinde kullanılması ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar uzun ekspresyon süreleri ve yüksek transfeksiyon etkinliği sağlandığına ilişkindir. Nanomalzemelerin olağanüstü özelliklerine hemen hemen her alanda; savunma sanayinde, tekstilde, otomotiv sanayinde, inşaatta, yeni tedavi yöntemlerinde ve ilaç sanayinde ihtiyaç duyulmaktadır.. Sürtünmesiz yüzeyler sayesinde taşıtlarda motor yağı değişimi olmayacak, kir tutmayan kumaşlar belki çamaşır makinelerini ortadan kaldırabilecek, binalardaki betonarme kolonların kesitleri küçülüp elastik özellikler kazandırılabilir; bu sayede depremlerin binalarımıza daha az zarar vermesi sağlanabilecektir [57].

Nanoteknoloji gıda ve tarım da geniş çalışma alanları bulmaktadır. Özellikle, biyoanalitik sensörlerde nano ölçekli malzemeler yardımıyla, tarım ve gıda sistemlerinde ki çok düşük miktarlarda ki kontaminasyonların, patojenlerin veya virüslerin tespit edilmesi mümkün olabilecektir. Ayrıca gıda sektöründe; gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılacak bu sistemler sayesinde gıda ürünlerinin mikrobiyal kontaminasyonunun önceden tespiti ve kendi kendini koruma mekanizmaları yardımıyla önlenmesi sağlanabilecektir. Nanoteknoloji sayesinde yeni bir malzeme buluşuyla doğada var olan bazı malzemelerin kullanılması suretiyle nano ölçekte farklı özellikler gösteren kompozit malzemelerin kullanımı mümkün olabilecektir. Bunlar arasında azalan ağırlık, saydamlık, dayanıklılık özelliklerini gösteren malzemeler, giyenin sağlık durumu ile ilgili uyarılar veren akıllı kumaşlar geliştirilmeye çalışılmaktadır [27, 57]. Bütün bu gelişmeler düşünüldüğünde nano materyallerin potansiyel uygulamaları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Kendi kendini temizleme; dış cephelerin yüzeylerinin küf ve mantarlardan korunmasında kullanılır.
- Hava temizliği; filtre, kanal, UV hava temizleme cihazlarında kullanılır.
- Bakterilere karşı; H5N1, SARS, MRSA salgınlarından koruma, su baskını ve deprem gibi olaylardan sonra oluşabilecek olası hastalıkları önleme, hastanelerde ve tuvaletlerde bakteri önleyici uygulamalarda kullanılır.
- Küf ve yosunlara karşı; sıva, beton, tahta, mermer, granit, metal, boya, panel gibi maddelerin korunması ile ilgili uygulamalarda kullanılır.
- Koku giderme; sigara, çöp ve evcil hayvan kokularını gidermeye dönük uygulamalarda kullanılır.
- Su arıtma; evlerde kullanılan sularda suyun arıtımına başlandığı ilk safhada, baskı ve boya endüstrilerinde, liman ve deniz suyu kirlenmelerinde yaygın olarak kullanılır [58].

2.2. Titanyum dioksit

Titanyum dioksit beyaz, sentetik ve inorganik bir maddedir. Oda sıcaklığında katıdır. Titanyum dioksit aynı zamanda E171 gıda katkı maddesi koduyla bilinen bir gıda renklendiricisidir ve nem tutucu özelliğe de sahiptir. Diş macunu, sabun, tuz, un, şeker, sakız, beyaz leblebi, deterjanlar, vitaminler, şekerlemeler, karbonatlar, kimyasal ilaçlar, kabartma tozları gibi beyaz olan birçok ürün de titanyum dioksite rastlanmaktadır [28, 59, 60, 61].

Titanyum dioksit kişisel bakım ürünlerinde ve renkli kozmetiklerde, özellikle far, oje ve dudak ürünlerinde renk ayarlaması yapmak, istenilen renk tonunu ayarlamak ve ürünün opaklığını arttırarak saydamlığını azaltmak amacıyla çok miktarda kullanılmaktadır. Titanyum dioksit çok yüksek bir refraktif indekse ($n: 2,4$) sahiptir. Sahip olduğu bu yüksek indeks değeri ve parlak beyazlık sebebiyle, pigmentler için etkili bir opaklaştırıcı olmaktadır. Sahip olduğu bu opaklayıcı özellik özellikle soslarda ve peynir gibi yağ oranı düşük gıdalarda yağdan kaynaklanan opak görünümü taklit etmek amacıyla önemli miktarda kullanılmaktadır. Titanyum dioksit gibi renk maddeleri, ortama çözülmeyen pigmentler dispers ederek gıdaları boyamaktadır. Bu maddeler, topaklanma eğiliminde olduklarından bunlar iyice dispers edilmezse, renk yoğunluğunda bazı zayıflıklar gözlenebilmektedir. Bu sorundan dolayı gıda firmaları, titanyum dioksiti seker şurubu, yağ, propilen glikol,

veya su içinde dispers ederek kullanılmaktadırlar. Sahip olduğu dispersiyon ve optik özelliklerden dolayı boyalar için harika bir katkı maddesidir [61, 62, 63].

Titanyumdioksitin boyar madde olarak kullanımı dışında daha birçok uygulama alanı vardır. Titanyum dioksit özellikle ışığı emici, yansıtıcı ve dağıtıcı özelliklerinden dolayı ürünleri UV ışınlarından koruyabilmektedir bu nedenle güneş koruyucu ürünlerin içerisinde derimizi UV ışınlarından koruması için yüksek miktarda kullanılmaktadır. Cildi UVA ve UVB radyasyonundan korur ve cildi tahriş etme riski yoktur. Işığa karşı olan yüksek reaksiyonundan dolayı çok miktarda hidroksil radikalleri üreterek, organik maddelerin oksidasyonunu, çoğu bakterinin sterilize edilmesini ve havanın kirliliklerden arınmasını sağlar. Titanyum dioksit tüm bunları, kendi yapısı bozulmadan yapmaktadır. Katalizör olarak kullanıldığında da fiziksel ve kimyasal olarak emniyetlidir [28, 61, 64].

Titanyumdioksit nano kristalleri, fotokataliz özelliği de taşırlar. Fotokataliz, ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasıdır. TiO_2 UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzemedir. TiO_2 ışığa maruz bırakıldığında, suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir. Fotokataliz belirli dalga boyundaki ışığın absorplanmasıyla elektriksel olarak uyarılan atom ya da moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını kapsar [65-67]. Fotokataliz uygulamasının bilinen en yaygın kullanımı çevre kirliliğinin temizlenmesidir. Böylece ışık ve uygun malzeme bir araya getirildiğinde temizleme işlemi kendiliğinden oluşmaktadır. Gündüzleri çevremizdeki UV ışık yayılımı, santimetre kareye ortalama bir miliwatt ($1mW/cm^2$) civarındadır. Bina içlerinde kullandığımız ışıktaki ise bu oran binde bire düşer. Bu oranda UV ışınımı bile uygun yapıda titanyum dioksit ile bir araya geldiğinde temizleme süreci başlar. Burada temas ettiği organikleri parçalama şeklinde kendini göstermektedir, bu haliyle fotosentezi taklit eder. Titanyumdioksit havadaki, sudaki ve çeşitli yüzeylerdeki organik maddeleri karbondioksit ve suya ayırıştırır, bu ayırıştırma ile organik maddeleri parçalayarak yok eder. Boyalara ve kumaşlara kendi kendini temizleme özelliği bu yöntemle kazandırılır, güneş ışığı ve titanyumdioksit nano kristalleri bir araya geldiğinde fotokataliz yani moleküler

bozunma gerçekleşir, kumaşa veya duvar boyasına bulaşan lekeler de bu mekanizma ile temizlenebilir [28, 63, 68-70].

Fotokatalizör uygulamalarına artan ilgi, enerji verimliliğine, temiz ve sürdürülebilir süreçlerine katkıda bulunmuştur. Fotokatalizör olarak birçok aday arasından en yaygın çalışılan malzemenin endüstriyel ölçekli uygulamalarda fotoaktif verimlilik, istikrar ve maliyet açısından TiO_2 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca TiO_2 , kimyasal hareketsizliği, korozyon direnci, toksik olmayışı ve yüksek kararlılığından dolayı en önemli fotokatalizörlerden biridir. TiO_2 'nin suyun parçalanması yoluyla hidrojen oluşumunda, su ve havadaki organik kirleticilerin taşınmasında bir fotokatalist gibi kullanıldığı uygulamaları mevcuttur [71-73]. Son yıllarda yapılan araştırmalar, katalitik nano partiküller için farklı karbon materyalleri ile kombine edilmiş çok bileşenli kompozit malzemeler veya nanopartikül formlarında destek materyali olarak güçlü bir aday olan TiO_2 'ye yoğunlaşmıştır [64, 65, 67, 74].

1977 yılında, Frank ve Bard, TiO_2 'nin fotokatalitik oksidasyon yeteneğinin çok güçlü olduğunu, siyanür ayrıştırmada sulu TiO_2 süspansiyonlar kullanarak göstermişlerdir [60, 75, 76].

19. yüzyılın başlarında TiO_2 'nin keşfiyle nanomateryaller için çeşitli alanlarda geniş yaklaşımlar geliştirilmiştir [60].

20. yüzyılın başlarında ise TiO_2 'nin fotoaktifliği ile ilgili raporlara ulaşılabilmektedir. 1938 yılında boyaların TiO_2 ile beyazlatılması ile ilgili bir çalışma yayınlanmıştır. 1956 yılında, UV ışınlama ve çevre koşulları altında çözücülerin otooksidasyonundan gelen H_2O_2 'nin çeşitli alkol ve hidrokarbonların içerisinde TiO_2 tozlarının dağılımı sonucu olduğu bildirilmiştir [66, 77].

Bütün bu uygulama alanları çok etkin fotokatalizörlerin fotokatalitik mekanizmaları üzerinden gerçekleşmektedir.

2.2.1. TiO_2 'nin fotokatalitik mekanizması

TiO_2 doğada amorf, brokit, rutil ve anataz olmak üzere dört farklı yapıda bulunmaktadır. Amorf TiO_2 molekülleri XRD analizlerinde hemen hemen hiç pik

vermez ve fotokatalizör olarak da hiçbir etkinliği yoktur. Brokit yapısı çok az bulunmakla beraber fotokatalizör olarak da kullanılmamaktadır [78]. Anataz ve rutil formlarındaki TiO_2 ' ler ise fotokatalizör olarak en çok kullanılan iki yapıdır. Anataz ve rutil tetragonal yapıda, brokit ise ortorombik yapıdadır. TiO_2 ' nin kristal fazlarında ortak olarak TiO_6 ' lar (oktahedron) köşe ve kenarlarda birleşmektedir. Anataz yapısındaki TiO_2 ' de Ti-Ti arasındaki uzaklık rutil yapısından çok daha büyüktür. Ti-O arasındaki uzaklıklar ise rutil yapısından çok daha kısadır. Anataz fazda her oktahedron (TiO_6) 8 oktahedral birim ile bağlanmaktadır. Rutil fazda ise her oktahedron 10 komşu oktahedral ile bağlanmaktadır [79].

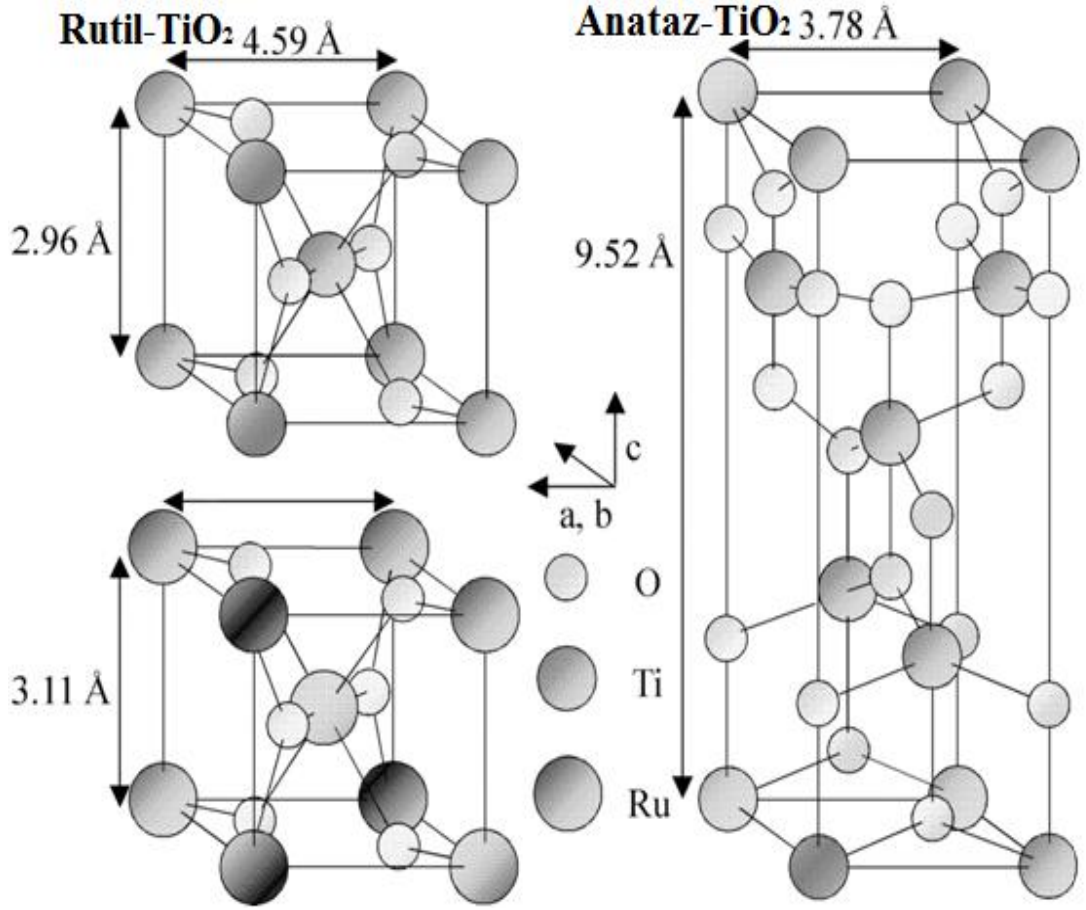
Bu iki faz arasındaki kristal örgüdeki bu farklılıklar farklı kütle yoğunluklarına ve farklı elektronik band yapılarına yol açmaktadır. Bu farklılıklar brokit fazda, TiO_6 ' nın (oktahedron) 3 kenarla paylaşımı sonucu oluşmaktadır [80].

TiO_2 ' nin kristal fazlarının özellikleri Tablo 2.1 de verilmiştir [81].

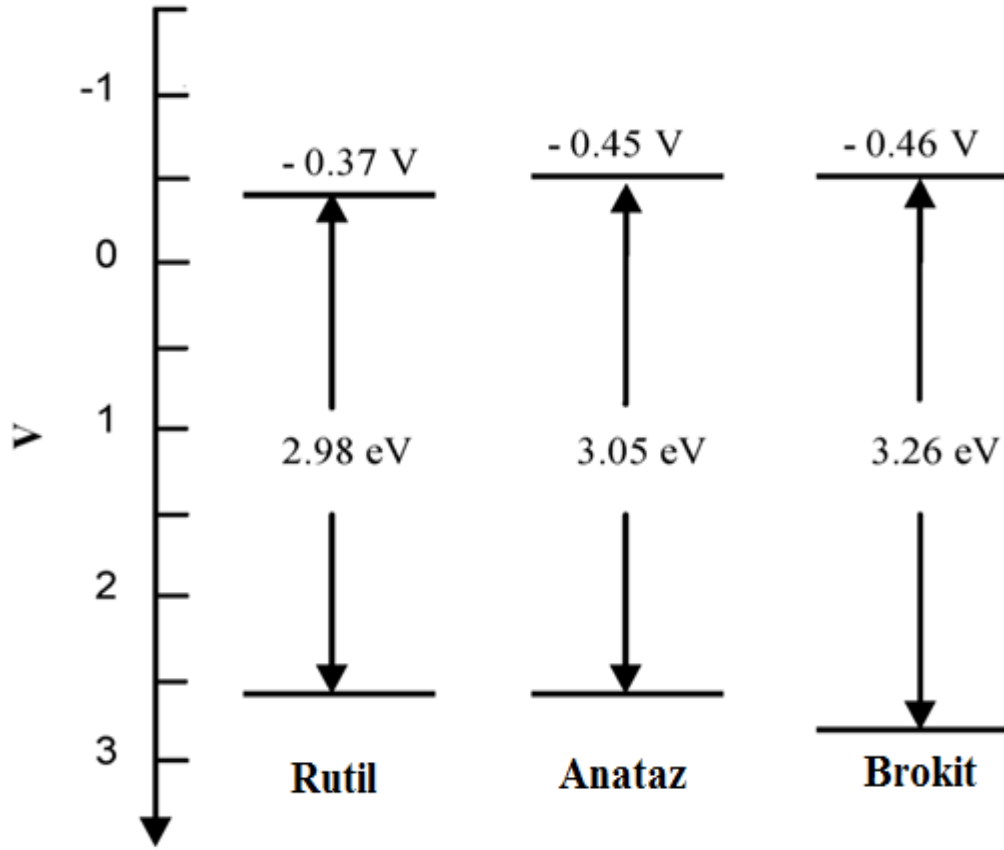
Tablo 2.1. TiO₂' nin kristal fazlarının özellikleri

Kristal Fazın Adı	Anataz	Brokit	Rutil
Kristal Fazın Yapısı	Tetragonal	Ortorombik	Tetragonal
Örgü sabitleri (Å°)	a: 3,784 c: 9,515	a: 9,184 b: 5,447 c: 5,145	a: 4,5936 c: 2,9587
Molekül/Birim Hücre	4	8	2
Hacim/Molekül (Å°)	34,061	32,172	31,2160
Yoğunluk (g/cm ³)	3,79	3,99	4,13
Ti-O bağ uzunluğu (Å°)	1,937 - 1,965	1,87 - 2,04	1,949 - 1,980
O-Ti-O bağ açısı	77,7°; 92,6°	77,0°-105°	81,2°; 90,0°

Özellikle anataz yapısındaki TiO₂, daha fazla fotokatalitik etki gösterdiği için daha çok tercih edilmektedir [82, 83]. Şekil 2.1. anataz ve rutil yapısındaki TiO₂ formlarının birim hücrelerini, bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve geometrik yapılarını göstermektedir.



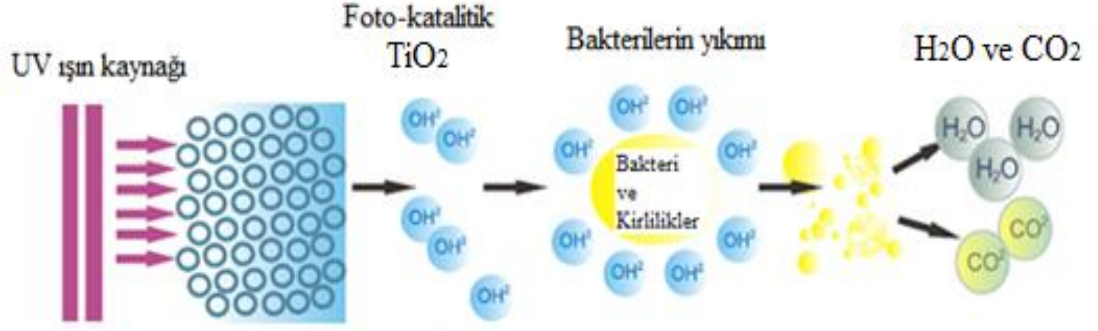
Şekil 2.1. Anataz ve rutil formlarındaki TiO₂ yapılarının birim hücreleri, bağ açıları, bağ uzunlukları ve geometrik yapıları



Şekil 2.2. Rutil, Anataz ve Brokit formlarının 10Dq aralık değerleri

Birçok çalışmada yaygın olarak kullanılan TiO_2 n-tipi, yüksek kırılma indisli, yüksek dielektrik sabitli, geniş band aralıklı ve yarı iletken özelliğe sahip bir elektrottur. TiO_2 , etkili elektron transfer özelliği ile katman materyali olarak da kullanılmaktadır. TiO_2 'nin anataz fazının band aralığı yaklaşık 3,05 eV iken rutil fazın band aralığı ise 2,98 eV dur [84].

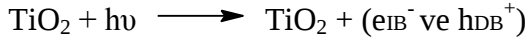
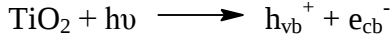
FOTO - KATALİTİK OKSİDASYON



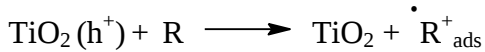
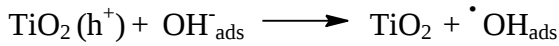
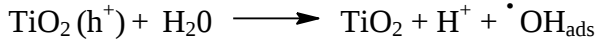
Şekil 2.3. TiO₂' nin UV ışığı altındaki etkileşimi [85].

Fotokatalitik oksidasyon süreci, UV ışığı altında elektron/boşluk çiftleri fotojenarasyonu ile başlatılır. Enerjisi bant-boşluk enerjisine eşit yada büyük olan fotonlar ile TiO₂ üzerine ışınlama yapılır. Bu olay, iletim bandına değerlik bandının bir elektronunu taşımasına yol açacaktır. Böylece değerlik bandında ve serbest iletim bandında fotoelektronlar oluşacaktır.

Elektron boşluk oluşumu:

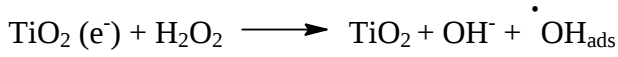
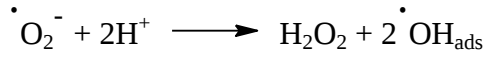
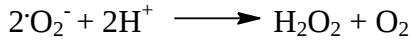
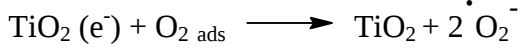


Değerlik bandında boşlukların tutulması:



Değerlik bandında tutulan boşluklar yukarıdaki tepkime denklemlerinden de anlaşılacağı üzere, absorblanmış organik türler, absorblanmış su molekülü ve yüzeydeki hidroksil grupları olabilir.

İletkenlik bandına elektronların taşınması:

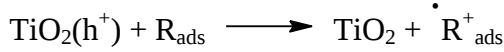
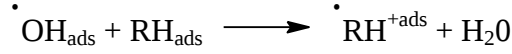
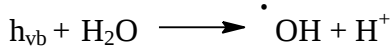


$\cdot \text{OH}_{\text{ads}}$ şeklinde gösterilen hidroksil radikal türleri, yukarıda gösterilen tepkime denklemlerinde olduğu gibi hem değerlik bandında e^-_{IB} ile h^+_{DB} nin birbirinden ayrı tutulması işlemi sırasında hem de iletkenlik bandına elektron transferi sırasında oluşurlar.

TiO_2 yüzeyinde UV ışınlama altında üretilen photohole (n^+/e^-) güçlü oksidasyon özelliği (+3.2 V) sayesinde kirlenmiş su, hava ve bütün organik bileşikler [81-84], mikrobik kirletici maddeler ile mikroorganizmalar ve hatta bütün hücreleri mineralize edebilmektedir [86-88]. Mineralizasyona ulaşmak için iki yol vardır.

Birinci yolda mineralizasyon doğrudan TiO_2 yüzeyinde [88-89] yani photohole (n^+/e^-) oksidasyon yolu ile elde edilebilir. Bu yolda photohole su örneklerinde katı madde, yarı iletken veya herhangi bir türün absorbe edilen herhangi bir türünden bir elektron yakalar [83, 86, 89, 90], daha sonra organik bileşiklerin mineralizasyonu sağlanır ve mineralizasyon işlemi tamamlanmış olur.

İkinci yol ise, genellikle hidroksil radikal oksidasyon yolu olarak adlandırılır ve bu yolda, hidroksil radikalleri büyük oranlarda verimli bir şekilde yüksek konsantrasyonlarda photohole (n^+/e^-)-su oksidasyonu yoluyla oluşturulur.



Hidroksil radikali, organik bileşikler geniş bir yelpazede mineralize etmesi ile bilinen güçlü bir oksitleyicidir. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle reaksiyona girdiğinde ilk olarak, oksijenle reaksiyona girerek organik peroksi-radikallerini oluşturan serbest radikalleri meydana getirirler, organik peroksi-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatır ve kısa süre içinde organik molekül, karbon dioksit ve suya kadar parçalanır. Genel olarak bu iki yolun her ikisinde de TiO_2 fotokatalizinin hemen hemen tüm organik bileşiklerin mineralizasyonu için son derece önemli olduğu bildirilmiştir [91-92].

TiO_2 yarı iletkeni diğer yarı iletkenlerden daha üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387$ nm) veya görünür ışık ile uyarılabilir, bu da tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5' lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkinci olarak, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır [79, 80, 84].

2.3. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, karbon elementinin allotroplarıdır. Tamamen karbon atomundan oluşurlar, bu oran başka hiçbir malzemenin sahip olamayacağı kadar büyüktür. Karbon nanotüplerin uzunluk/çap oranı 1.000.000 dur. Bu oran 10 cm çapa sahip 100 km uzunluğunda bir hortum anlamına gelmektedir. Karbon nanotüplerin elastik modülleri 1 TPa (elastik modülü en yüksek malzeme olan elmasın 1.2 TPa olduğu bilinmektedir) ve aynı ağırlıktaki çelikten 100 kat daha mukavemetlidir. Karbon nanotüpler, birbirlerine bağlı bir ağ yapısı ile birlikte mevcut olabildikleri için elektronik iletken katkı maddesi olarak iyi bir aday olabilirler. Karbon nanotüpler karbonun bir allotropu olup, tabakalarının silindirik bir biçimde katlanmasıyla meydana gelen ve dış çapları nanometre seviyesinde olan tüp şeklindeki yapılardır. Sıra sıra dizilen karbon atomlarının aynı bir kâğıt gibi kıvrılıp silindir şekline getirilmiş halidir. Bu silindirler tek katmanlı veya çok katmanlı olabilirler. Tek katmanlılar sadece bir sıra karbon atomu içerdiğinden iki boyutlu kabul edilir. Bu tek katmanlı yapıya aynı zamanda grafen denir. Tek katmanlı karbon nanotüpleri istenilen boyutlarda parçalayabilmek için Brown Üniversitesi araştırmacıları ilginç bir yöntem denemişlerdir. Bu yöntemde, bir atom inceliğindeki grafen tüpler bir çözeltiye batırılmış (çözelti olarak genellikle su kullanılmış), çözelti kabının içerisindeki spagetti görünümünde olan grafen tüplere, şiddetli bir ses dalgası gönderilmiş, bu ses dalgaları çözeltinin içinde boşluklar yaratmış, boşlukların içinde oluşan baloncuklar genişleyip patlamış ve kendi üzerlerine çökmüş, bu sırada açığa çıkan sıcaklık 5000 K (güneşin yüzeyindeki sıcaklığa yakın) olarak ölçülmüş ve patlama sonrası sıkışma ivmesi yerçekiminin 100 katı olmuş, sonuçta tüpler küçük parçalara ayrılmış, istenilen boyuttaki parçaları sıvıdan ayırmak için de bir süzgeç kullanılmış, yapılan deney sonucunda ilginç olan hala bu tüplerin nasıl kırıldığının anlaşılamamasıdır. Araştırmacılar ilk başta ortaya çıkan ısının tüplerin kırılmasına sebep olduğunu düşünmüşler ancak, bir grup Alman araştırmacı daha farklı bir yaklaşım sergilemiştir. Onlar, tüpleri ipe benzetmiş, baloncukların patlamasıyla iki ucundan çekştirilen ipin sökülmesi gibi bu tüplerin de parçalandığını düşünmüşlerdir. Kore Bilim ve Teknoloji Enstitüsü'nden Kim Brown sebebi daha iyi anlayabilmek için bir dizi süper bilgisayar kullanarak karmaşık moleküllerin dinamiğini inceleyen bir simülasyon geliştirmiştir. Uzun yıllar yaptığı araştırmaların sonucunda Alman araştırmacıların aksine tüplerin çekme kuvvetine değil sıkışmaya

maruz kaldığını ve bu sebeple malzemenin bükülüp sarmal bir şekil aldığını görmüşler. Daha sonra, baloncukların patlamasıyla açığa çıkan kuvvetin atomları dışarı fırlatarak yapıyı parçaladığını açıklamışlardır (Bu durum portakalı sıkınca içinden suyunun fişkırmasına benzetilebilir). Yapılan araştırmalar sonucu, karbon nanotüplerin parçalanarak istenilen boyutlara getirilmesi, yüksek kalitede karbon nanotüplerin yapımına olanak sağlayacak niteliktedir [93, 94].

Karbon nanotüpler, özel yapıları nedeniyle fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri ile çok dikkat çeken malzemelerdir. Çeşitli uygulamalarda CNT' lerin kullanımını optimize etmek için CNT' ler polimerlerin metal veya metal oksitli nano yapılarına fonksiyonalize edilmiştir [95]. Karbon nanotüpler eşsiz özelliklerin bir koordinasyonudur. Gelişmiş uygulamalar CNT kullanma olasılığını her geçen gün biraz daha arttırmaktadır. Bu tür kompozit malzemelerin katalizör veya takviye olarak kullanımı da bu doğrultuda artmaktadır [96-99]. Karbon nanotüpler kimyasal kararlılıkları, yüksek elektron iletkenlikleri ve yüksek yüzey alanlarından dolayı fotokataliz için mükemmel kaynaklardır [100-101]. Karbon nanotüp ve metal oksit karışımı hazırlamak için bazı çalışmalar olmasına rağmen, pürüzsüz iyon taşımak için etkin gözenek yapısına sahip bir kompozit henüz literatürde yoktur [94].

1985 yılında, Richard Smalley' in bulduğu, karbon atomlarının 60' lı gruplar halinde birbirlerine bağlanmasıyla oluşan "buckyball" lerin (küresel moleküller) kütesine birkaç kobalt veya nikel atomu eklendiğinde şekil değiştirerek, kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı bir nanometre olan "nanotüp" şekline dönüştüğü bildirilmiştir [102].

Karbon nanotüpler S. Iijima tarafından 1991 yılında bulunmuştur. Bulunduğu zamandan bu yana birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Bazı bilim adamları ise nanotüpleri Radushkevich ve Lukyanovich' in bulduğunu savunurlar. Bu iki Rus bilim adamı 1952 yılında Sovyet *Journal of Physical Chemistry* dergisinde 50 tane nanotüpün resmini yayınlamışlar ancak, makale Rusça olduğu için ve yayınlanması soğuk savaş dönemine denk geldiği için makale diğer bilim adamları tarafından fark edilmemiştir [103-106].

Üstün özellikli bir kimyasal madde olan karbon nanotüpler 1990' lı yılların başlarındaki keşiflerinden günümüze kadar, fiziksel ve mekanik özelliklerinden

yararlanılarak birçok alanda kullanılmışlardır. Karbon nanotüpler üzerine yapılan ilk çalışmalarda CNT sentezi için basit ve uygun maliyetli yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) sentezlemek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu tekniklerden en önemlileri, kimyasal buhar çöktürme yöntemi, akıntı yöntemi ve lazer ile kesip alma yöntemidir. Bununla birlikte kimyasal buhar çöktürme yöntemi diğerlerine göre daha uygun bir fiyata CNT üretmek için verimli bir yöntem olarak kabul edilebilir. Bu nedenle CNT'lerin olağanüstü özellikleri her geçen gün artarken fiyatı da düşüş göstermektedir. CNT'lerin adsorpsiyon özellikleri, özel geniş yüzey alanları, yüksek gözenekli ve boş yapıları, düşük kütle yoğunlukları ve güçlü fiziksel etkileşim yetenekleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Son zamanlarda, CNT'lerin absorban olarak uygulanmasına yönelik yoğun çalışmalar olmaktadır. Özellikle sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik CNT uygulamaları yoğun olarak çalışılmaktadır. CNT'lerin absorpsiyon yeteneğinin daha fazla gelişmesi için, CNT'lerin saflaştırma ve aktivasyonları veya fonksiyonelleştirilmeleri zorunludur ve bu olay oksidasyon işlemi ile gerçekleştirilebilir. Oksidasyon ajanları nitrik asit, sülfürik asit, nitrik asit ve sülfürik asit karışımları, potasyum permanganat, potasyum permanganatla sülfürik asit, nitrik asitle hidrojen peroksit, hidrojen peroksitle ozon, oksidasyon ajanları olarak kullanılmaktadır [107].

Son yıllarda, koloidal kristal şablon işlemi kullanılarak kesilmiş tek duvarlı karbon nanotüpler ile bir SWCNT ve anataz TiO_2 / SWCNT nanokompozitinin nispeten makrogözenekli filmlerinin üretimi başarılmıştır. Koloidal kristal şablon süreçleri genellikle metal oksitler, karbon ve polimerler gibi mezogözenekli ve makrogözenekli malzemelerin sentezleri için kabul edilmiştir. Ancak, bu çalışma koloidal, kristal, makropor karbon nanotüp malzemeler ile metal oksitler ve bunların kompozitleri ile ilgili yapılan ilk çalışmadır [94].

Karbon nanotüpler basit bir yapıya sahip olmalarına rağmen, çok karmaşık maddelerdir. Nanotüpler nanoteknoloji ve nano-bilimin temeli olarak günümüzde kabul görmektedir. Teoride nanotüpler eşsiz bir kristal yapıya sahiptir. Birçok alanda uygulanabilir olmasının yanında üretimdeki zorluklar ve günümüz teknolojisindeki saflaştırmada kullanılan tekniklerdeki zorluklar bu malzemenin kullanım alanını kısıtlamaktadır [103, 105].

Teknolojik açıdan bakıldığında günümüzde çok hızlı değişimler olmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle performans artışları, kayıpların azalması, boyutların küçülmesi gibi gelişmeler gözlenmektedir. Karbon nanotüplerin kullanım alanlarının başında askeri, teknolojik ve elektronik devre elemanlarının üretimi gelmektedir. Karbon nanotüplerin gücü ve esnekliği diğer nano ölçekli yapıların oluşturulmasında bu malzemenin kullanılmasını, yani nanoteknoloji mühendisliğinde kullanılmasını önemli kılmaktadır. Test edilen en yüksek çekme dayanımına sahip MWCNT yapısı 63 GPa olarak ölçülmüştür. Karbon nanotüplerin üstün mekanik özellikleri, çok hafif olmaları, yüksek elastiklik modülüne sahip olmaları ve bilinen en dayanıklı fiber malzeme olmaları nedeniyle, günlük yaşamdan uzay teknolojisine kadar birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır [102, 103].

Karbon nanotüplerin uzunluk ve çap değerlerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri çok rahat değişebilir, kendilerine has elektriksel özelliklere sahiptirler. Standart tek duvarlı karbon nanotüpler deformasyon olmadan 24 GPa basınca kadar dayanabilirler. Mevcut deneysel teknikler kullanılarak ölçülen maksimum basınçları yaklaşık 55 GPa kadardır. Karbon nanotüpler, bilinen en sağlam malzeme olma özelliğine sahiptirler. Hasarsız bir karbon nanotüp, kendi ağırlığının 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıktadır. Bu sağlamlıkta başka bir malzeme yoktur. Karbon nanotüpler ayrıca bilinen en yüksek ısı iletkenliğe sahip maddelerdir. Elektrik akımı taşıyan teller, saf nanotüpler ve nanotüp-polimer kompozitler kullanılarak imal edilebilmektedirler. Son yıllarda küçük teller, belirli bir iletkenlik değeri olan bakır ve alüminyum malzemelerden imal edilmektedirler. Bu tellerde iletkenlik değeri iyi olmasına rağmen taşınan akım, cm^2 de karbon nanotüp malzemenin taşıdığı akımdan 1000 kat daha küçüktür. Aşağıdaki tabloda bazı malzemeler ve ısı iletkenlikleri gösterilmiştir [29, 103, 105].

Tablo 2.2. Çeşitli malzemelerin ısı iletkenlikleri [12].

Madde	Isıl iletkenlik (W/mK)
Altın	314-318
Bakır	353-386
Gümüş	406-429
Elmas	2000-2500
Grafit, Grafen katmanına paralel yönde	0,0131
Grafit, Grafen katmanına dik yönde	1900
SWCNT	6600

Grafenin simetrisi ve kendine has elektriksel yapısından ötürü, karbon nanotüpün yapısı elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Nanotüplerin çeşitlerine yani atomların diziliş şekillerine göre elektriksel özellikleri de değişmektedir. Örneğin tüm koltuk tipi nanotüpler metalik özelliğe sahiptir, yani iletkenlerdir. Teoride metalik nanotüplerin elektrik gerilim yoğunlukları gümüş ya da bakır gibi metallere kıyasla 1000 kat daha fazladır. Günümüzde NASA, bakır kablolarla oranla en az 10 kat daha iyi elektrik iletmedi için Rice Üniversitesi' ne karbon nanotüplerden oluşan bir enerji iletim kablosu yaptırtmaktadır. Bu iletim kablolarının üretimi için bir reaktöre nanotüp kaynağı yerleştirilir ve karbonmonoksit kullanımıyla birlikte karbon nanotüplerin oluşması veya büyümesi sağlanır. Uzayan bu tüplerin sarılarak kuantum kablo haline getirilmesi planlanmıştır. NASA' nın karbon nanotüp kablo üretimindeki amacı, uzay mekiklerini ağır bakır kablolardan kurtarıp, çok daha hafif bir yapı sağlamaktır [102].

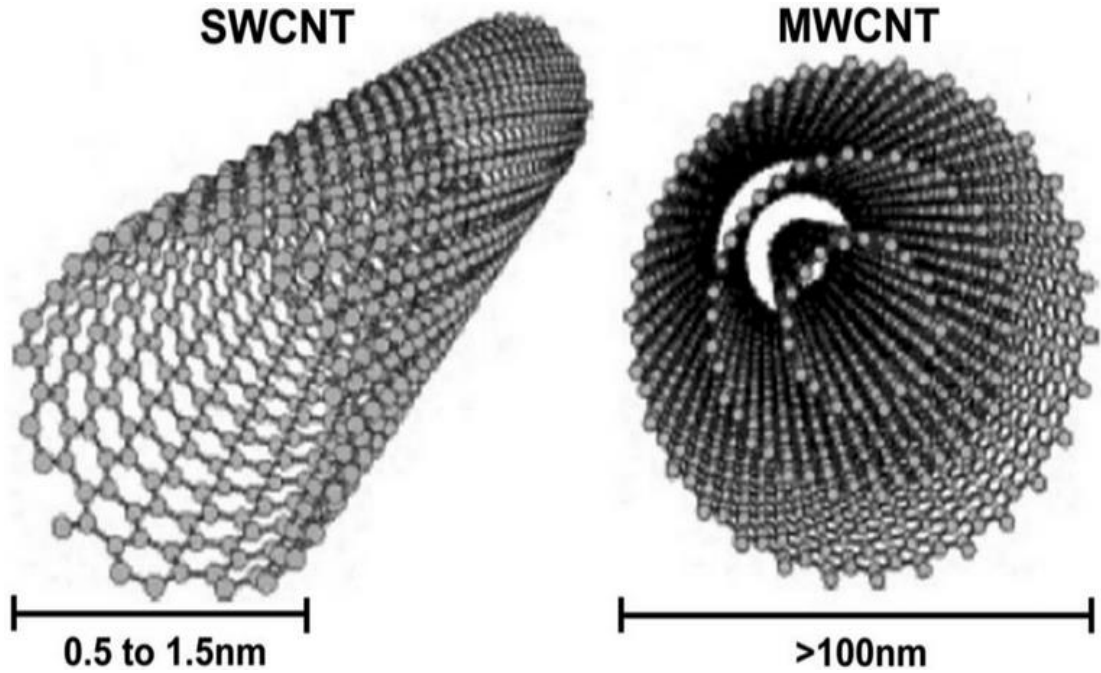
Grafitin, bal peteğini andıran karbon nanotüpleri; elektriksel iletkenlikleri, esneklikleri, saydamlıkları ve dayanıklılıkları ile mükemmel bir yapıya sahiptirler. Karbon nanotüpleri çok küçüktür, bunların trilyonlarcası bir araya getirilerek, geniş çelik yüzey veya ip gibi bir nesne yapılabilir. Dayanıklılık, esneklik gibi fiziki ve kimyevi özellikleri yanında, dış veya iç cidarlarının atom veya molekülleri

soğuracak özellikler taşıması, karbon nanotüpleri daha kullanışlı hale getirmektedir [29].

Karbon nanotüpler kullanılarak üretilen levhaların, ışık yayan organik ekran, gürültüsüz elektronik sensör, sentetik kas ve yüzeylerde desen oluşturma gibi birçok alanda kullanımı mümkün olacaktır. Uzun bir nanotüpte, suyun farklı davranışlar sergilediği ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda dahi donmadığı ortaya çıkarılmıştır. Benzer olay, doğal bir şekilde, bitkinin kılcal köklerinden bitkiye su taşınırken gerçekleşmektedir. Ayrıca karbon nanotüpleri kullanarak, su içindeki nano ölçekteki mikropları ve petrolden de ağır hidrokarbonları ayrıştıran bir filtre geliştirilmiş, tamamen nanotüplerden oluşan bu filtrenin silindirik yapı korunarak üretildiği bildirilmiştir [29].

2.3.1. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması

Karbon nanotüpler, duvar sayılarına ve kristal yapılarına göre iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Duvar sayılarına göre, tek duvarlı (tek katmanlı) karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı (çok katmanlı) karbon nanotüpler (MWCNT) olarak ikiye ayrılırlar [103, 104].



Şekil 2.4. SWCNT ve MWCNT' nin çap değerleri

2.3.1.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)

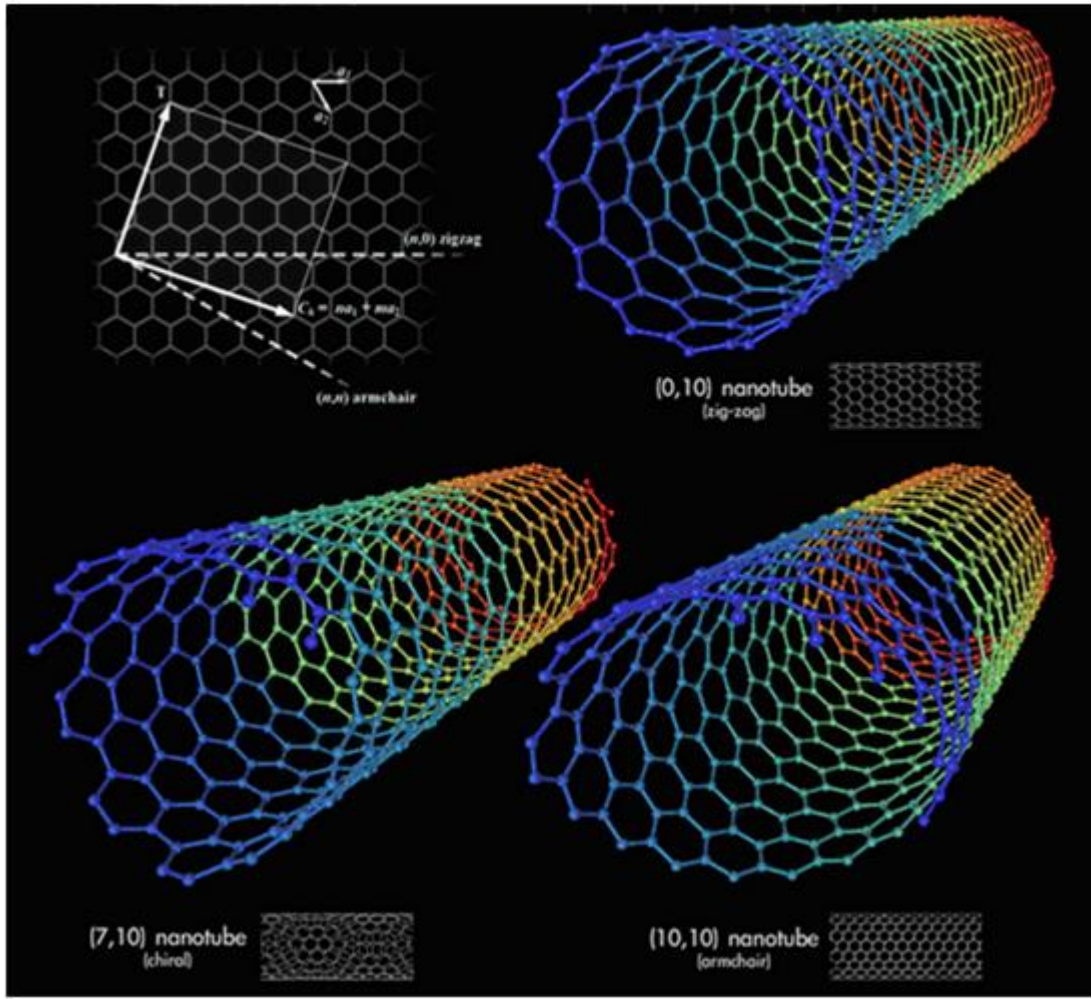
Tek duvarlı karbon nanotüpler genelde 1 nm çapa sahiptirler fakat, uzunlukları milyon kat daha büyük olabilir. Bir SWCNT yapısı kusursuz bir silindirin içine bir tek atom kalınlığında tabaka sarılarak kavramsallaştırılabilir. “n ve m” tamsayıları grafen arasındaki petek kristal kafesin her iki yönü boyunca uzanan vektörlerin miktarını göstermektedir. Eğer m=0 olursa nano tüpler zikzak olarak adlandırılır, eğer n=m olursa koltuk karbon nanotüp olarak adlandırılırlar.

İdeal bir karbon nanotüp çapı aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad a=0.246 \text{ nm}$$

SWCNT’ ler karbon nanotüplerin en önemli olanlarıdır. Nedeni de, n ve m değerlerinin değişmesiyle önemli ölçüde özelliklerinin de değişmesidir. Özellikle, kendi bant aralığı sıfırdan yaklaşık 2 eV kadar değişebilir ve bu sayede elektriksel iletkenliği metal veya yarı iletken davranışı gösterebilir [103].

Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin 3D Görünümü

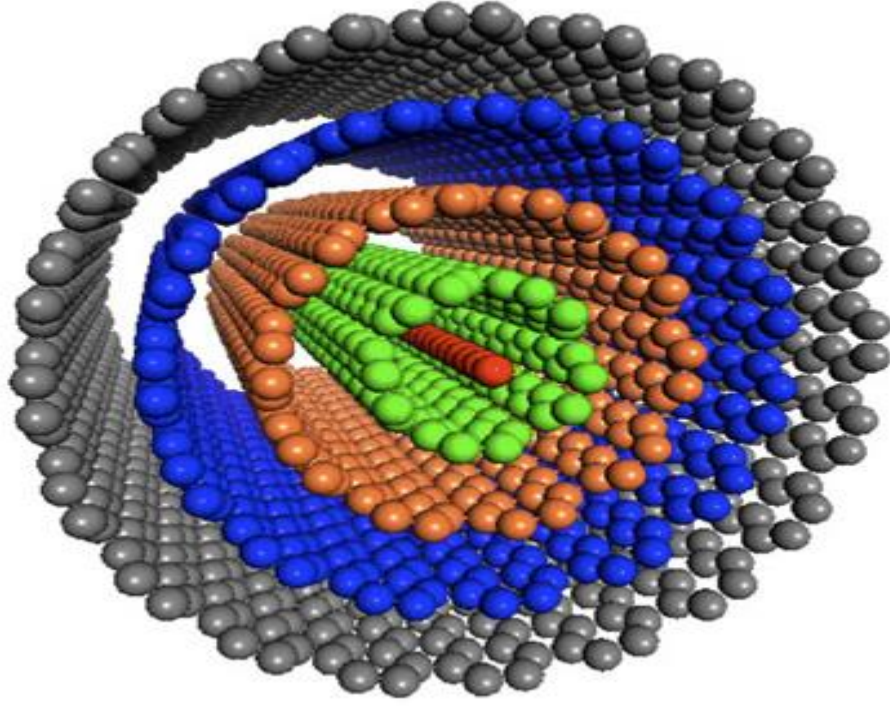


Şekil 2.5. SWCNT' lerin 3D görüntüleri [108].

SWCNT' ler katlanış şekillerine göre Zigzag, koltuk ve kiral olarak isimlendirilirler.

2.3.1.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)

Çok duvarlı karbon nanotüpler de grafen birden fazla katmandan (konsantrik tüp) oluşur. Çok duvarlı karbon nanotüpler iki şekilde tanımlanmaktadır. Rus Doll modelde, grafit yaprak konsantrik silindir şeklinde düzenlenmiştir. Parşömen modelde, grafit tek bir yaprak şeklinde kendi çevresinde döndürülmektedir. Çok duvarlı nanotüpler içinde ara tabaka mesafesi yaklaşık 3.4 Å dur ve grafen tabakaları arasındaki mesafeye yakındır. Rus Doll yapısı daha sık görülmektedir. Dış yüzeyleri metal ya da yarı iletken olabilen SWCNT' ler olarak tarif edilebilirler [103].



Şekil 2.6. İçerisinden nano tel geçirilmiş çok duvarlı bir karbon nanotüpün görünümü

Çok duvarlı karbon nanotüplerin çekme dayanımları, tek duvarlı karbon nanotüplere göre daha düşüktür. Bunun nedeni, her bir nanotüp katmanının, karbon nanotüplerin sürtünmesize yakın değerde kinetik özelliklere sahip olmalarından dolayı birbiri üzerinden kayarak sıyrılma (pull-out) olarak bilinen özellikleri göstermeleridir [102].

Son zamanlarda ki araştırma alanlarından bir diğeri de karbon nanotüp yapılarının dalga emilimi olup, mikrodalga alanında çalışanların ilgisini çekmektedir. Özellikle askeri alanda hayalet uçaklarda dalga emilimi için ciddi çalışmalar yapılmaktadır. MWCNT' lerin Fe, Ni, Co gibi metallerle doldurularak mikrodalga emilimini arttırmak için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda şimdiye kadar hem emilim hem de bant genişliğinde önemli artışlar gözlemlenmiştir.

Radar Cross Section (RCS) çalışmalarında gittikçe önem kazanan nano partikül boyalarda altın parçacıkları ve karbon nanotüpler kullanılarak stealth (gizlilik) teknolojisinde önemli ölçüde gelişmeler sağlanmıştır [103]. Örneğin; MWCNT uygulamalarından biri, uçağın üzerine boya olarak bu malzemenin

uygulanmasıdır. Son dönemlerde MWCNT yapısının hava araçları üzerinde uygulanması sonucu gizlenme hakkında önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Bu, radar soğurma özelliklerinin olduğu keşfedilmiş ve karbon nanotüplerin ne yansıtma nede görünür düzeyde bir ışıyım yapmadığı görülmüştür. Üretimde bazı sıkıntıların yaşanması şuan için karbon nanotüp kaplı hava aracı üretiminin mümkün olmadığını göstermektedir. Bu zorluğun önüne geçebilmek için karbon nanotüp yapısına uygun boya hazırlamalı, boyanın içerisine nano partiküller yerleştirilerek, hava araçlarının uygun yerleri boyanmalıdır [103].

Karbon nanotüpler ayrıca medikal alanda özellikle de “Kanzius Cancer Theory” tedavi yönteminde, SWCNT’ lerin kanserli dokunun çevresine yerleştirilmesiyle ve bunlara radyoaktif frekans (RF) alanının uygulanması sonucu ısı meydana gelerek tümörü yok etmede yararlanılmaktadır. Karbon nanotüpler elektronik devrelerde de kullanılmaktadır. Karbon nanotüp temelli alan etkili transistörler (CNTFETs) oda sıcaklığında çalışabilen ve sadece tek bir elektron kullanarak dijital anahtarlama yapabilecek şekilde tasarlanmışlardır. Büyük yapılar olarak üretilen karbon nanotüpler elektronik devrelerde soğutmada ciddi oranda yüksek performans sergilemişlerdir. Aynı ebatlarda kullanılan karbon nanotüp ve saf bakır ile karbon nanotüpün 2 kat daha fazla soğutma performansı sergilediği ve 20 kat daha düşük yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir [103].

2.3.2. Karbon nanotüplerin sentezlenme yöntemleri

Karbon nanotüplerin keşfinden beri, birkaç hazırlama yöntemi geliştirilmiştir. Bununla birlikte, MWCNT’ ler ve SWCNT’ ler çeşitli metotlarla; elektrokimyasal sentezle, öncü organik moleküllerin pirolizi gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir [109, 110]. Karbon nanotüplerin yapısı yaygın olarak yüksek ayırma gücüne sahip elektron mikroskoplarının yardımıyla incelenmiştir [111 - 113].

Nanotüpler her iki ucu kapalı, ancak çeşitli oksidantların açabildiği grafitin ark buharlaştırması yöntemi ile hazırlanabilirler [114, 115]. Nanotüplerin çeşitli malzemeler ile doldurulmasında önemli ölçüde başarılı olunmuştur [116]. Karbon nanotüpler, ayrı ayrı açma ve dolularla p-tipi ve n-tipi malzemelere yol açan bor ve azot ile takviye edilmiştir. Oksitli, karbidik ve diğer nano yapıların şablonları karbon nanotüpler kullanılarak hazırlanmıştır. En önemli gelişmelerden biri, özel

uygulamalar için hizalanmış nanotüp demetlerinin sentezidir. Bunlardan başka, karbon nanotüplerin çeşitli özellikleri ve olası birkaç uygulamaları rapor edilmiştir. Bu raporlar doğrultusunda, bu nano malzemeler şaşırtıcı bir şekilde büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, birçok dergi, kitap ve konferansların özel konuları karbon nanotüpleri ele almıştır [117 - 123].

Rich ve arkadaşları son kitaplarında, karbon nanotüplerin elektronik özelliklerine odaklanarak, olası teknolojik özelliklerini sunmak üzere bazı değerlendirmelerde bulunmuşlardır [121, 123, 124]. Karbon nanotüplerin keşfinden beri inorganik katmanlı malzemeler üzerinde nanotüplerin oluşumunu keşfetmek için önemli çalışmalar yapılmıştır [125 - 128].

Karbon nanotüplerin sentezlenmeleriyle ilgili olarak uzun yıllardan beri süregelen çalışmalar sonucunda belirli yöntemler bulunmuştur. Sentezleme yöntemlerinin her biri farklı uygulama ve kullanım istekleri doğrultusunda ortaya çıkmıştır. Yüksek saflıkta üretim isteği, düşük sıcaklıklarda sentezleme ve üretim kapasitesinin artırılması üzerine yapılan çalışmalarla birçok değişik yöntem ortaya konulmuş ve üretimde uygulanan malzemelerin hallerinden esinlenerek katı halde karbondan ve gaz halde karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırmaya gidilmiştir. Bu hallerin dışında kalan ve farklı isteklere cevap veren durumlar ise diğer sentezleme yöntemleri olarak kabul edilmiştir [102].

2.3.2.1. Katı halde karbondan sentezlenenler

Bu sentezleme yönteminde grafit parçalar kullanılmaktadır. Grafit çubuğun geometrisi yöntemden yönteme değişmektedir. Bu yöntemlerde yüksek sıcaklık ve yüksek basınçtan yararlanılmaktadır [102].

2.3.2.1.1. Ark boşaltım yöntemi

Karbon nanotüplerin sentezlenmesinde kullanılan yöntemler içerisinde en eskilerindendir. Bu yöntemde biri anot, diğeri katot olmak üzere hazırlanmış iki grafit çubuk arasında ark oluşacak şekilde bir mesafe oluşturularak uygulanan doğru akım sonucu nano tüpün sentezlenmesi sağlanır [102].

Karbon nanotüpler, yaklaşık 0.7 atm (~500 torr) helyum altında grafit elektrotlar arasında bir ark yayı kullanılarak kolayca hazırlanabilir. Burada kullanılan basınç, fulleren isi (kurumu) üretmek için kullanılan helyum basıncından önemli ölçüde daha büyüktür. Yaklaşık 25 V. luk potansiyel drop altında 60-100 Amper akımda, yüksek oranlarda karbon nanotüp elde edilir. Grafit ark buharlaşma, çeşitli ortam gazlarının (He, Ar ve CH₄) içinde gerçekleştirilmiştir [129].

Hidrojenin yüksek kristallikte MWCNT' lerin üretilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Hidrojen altında ark deşarjı ile üretilen MWCNT' ler çok az miktarda karbon nano tanecikleri içerdikleri bildirilmiştir [130, 131].

2.3.2.1.2. Lazerle aşındırma yöntemi

Grafit bir parçanın 500 Tor basınç altında yaklaşık 1200 °C sıcaklıkta çalışan bir fırın içinde lazer ünitesiyle bombardıman edilmesiyle karbon nanotüplerin sentezi gerçekleştirilir. İlk defa 1995 yılında Rice Üniversitesi' n de keşfedilen bu yöntemde lazerle buharlaştırılan grafitten çıkan karbon kümeleri, helyum veya argon içeren soygaz ortamında su soğutmalı bakır toplayıcılar üzerinde birikirler. Bu birikim içinde karbon nanotüpler olabileceği gibi bir miktarda nano parçacıklar da bulunacaktır [102].

2.3.2.1.3. Solar fırın yöntemi

Düşük verimli bir üretim söz konusu olduğundan dolayı çok fazla tercih edilmemektedir. Genel olarak fulleren sentezlenmesi için kullanılan bu yöntem sonradan karbon nano tüp sentezi içinde kullanılmıştır. Bu yöntemin en güzel yanı güneş enerjisinden faydalanılarak karbon nanotüp sentezlenmesidir [102].

2.3.2.2. Gaz halde karbondan sentezlenenler

2.3.2.2.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodunda, gaz halindeki karbon molekülüne enerji transfer etmek için, gaz fazı ve bir plazma ya da dirençli bir rulo içinde bir karbon kaynağı kullanılır. Yaygın olarak kullanılan karbon kaynakları metan, karbon monoksit ve asetilendir. Enerji kaynağı çatlakları atomik karbon

içerisindeki moleküllerde başlar, karbon daha sonra bir katalizör ile (genellikle Ni, Fe, Co gibi birinci sıra geçiş metali) ısıtılır, kaplanmış ve kendisine bağlanmış alt tabakaya doğru yayılır. Uygun parametreler muhafaza edilir ve karbon nanotüpler bu prosedürde oluşturulur [132].

İyi uyumlu, yer kontrollü kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılarak nanometrik ölçekte iyi karbon nanotüpler elde edilmiştir [133].

Nanometrik çapın kontrolü ile nanotüplerin büyüme hızı üzerinde kontrol sağlanabilir. Uygun bir metal katalizörü ile birlikte tercihi büyümeye izin verdiği için çok duvarlı nanotüpler (MWCNT), tek duvarlı karbon nanotüplere (SWCNT) göre daha çok tercih edilir [134].

Nanotüplerin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile sentezi, nanotüp sentezi ve ardından bir katalizör hazırlama basamağından oluşan, esas olarak iki aşamalı bir işlemdir. Katalizör, genel olarak katalizör parçacıklarının çekirdeklenmesinin uyarılması için, örneğin, amonyak ya da termal tavlama gibi kimyasal olarak gravür tarafından izlenen bir alt tabaka üzerine bir geçiş metali püskürtülmesi ile hazırlanır [135].

Tek duvarlı ya da çok duvarlı karbon nano tüplerin bu yöntemle üretilmesi, karbon içeren bir kaynağın küçük metalik parçalar üzerinde ayrışması prensibine dayanır. Bu teknikte eğer bir katı altlık kullanımı söz konusu ise bu işleme heterojen işlem, eğer her şey bir gaz fazı içinde gerçekleşiyorsa bu işleme de homojen işlem denmektedir. Bu tepkimeler için kullanılan metaller genelde Fe, Co ve Ni gibi geçiş metallere aittir. Ark ve lazer teknikleriyle karşılaştırıldıklarında daha düşük sıcaklıklarda uygulanan işlemlerdir. Düşük sıcaklık kullanımından dolayı bu yöntem özellikle çok duvarlı karbon nano tüplerin üretiminde daha çok tercih edilmektedir [102].

Alt tabaka üzerinde, termal tavlama sonucu metal küme oluşumu sayesinde nanotüpler büyür. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile nanotüplerin sentezi için sıcaklık 650-900 °C aralığındadır. Termal buhar biriktirme metodu ile nanotüp verimleri % 30 civarındadır. Çeşitli termal buhar biriktirme (CVD) prosesleri karbon nanotüplerin sentezi için kullanılmaktadır. Bunlar; plazma destekli CVD, termal

kimyasal CVD, alkol kataliz CVD, aerogel destekli CVD ve lazer destekli CVD' dir [132 - 135].

2.3.2.2.2. Plazma destekli CVD

Plazma destekli CVD yöntemi, bir bölme ya da bir reaksiyon fırını içinde, her iki elektroda uygulanan yüksek frekanslı gerilim ile bir ısıltı ve bir tahliye içerir. Bir alt tabakaya topraklı elektrot yerleştirilir, homojen bir film oluşturmak üzere reaksiyon gazı karşı plakadan beslenir. Fe, Ni ve Co gibi katalitik metaller, termal CVD ve püskürtme ile Si, SiO₂ veya cam olan alt tabaka üzerine biriktirilir. Orta ölçek ince metal parçacıklar oluştuktan sonra, karbon nanotüpleri yüksek frekanslı bir güç kaynağından üretilen ışıma deşarjı ile alt tabakada, metal parçacıkları üzerinde büyür. Karbon ihtiva eden bir gaz, örneğin C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ veya CO kullanılır [136]. Katalizör nanotüp üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Büyüme oranı, duvar kalınlığı, morfolojisi ve mikro yapısı kullanılan katalizöre göre değişiklik gösterir [137].

2.3.2.2.3. Termal CVD

Bu yöntemde, Fe, Ni, Co veya bu metallerin bir alaşımı ilk olarak alt tabaka üzerine bırakılır, sonra alt tabaka bir HF solüsyonu ile aşındırılır ve bir kuvars kap içerisine konularak CVD reaksiyon fırınına yerleştirilir. Nanometre büyüklüğünde katalitik metal partikülleri 750-1050 °C de NH₃ gazı kullanılarak katalitik metal filmin ek bir asitle yıkanma işleminden sonra oluşturulur. Oluşan ürünün film kalınlığı 13 nm. iken, çapı 30-40 nm. arasındadır. 27 nm. civarında bir kalınlık kullanıldığı zaman çap aralığı 100-200 nm arasında ürünlerin elde edildiği bildirilmiştir [136].

2.3.2.2.4. Buhar fazlı büyüme

Piroliz veya yüzer katalizör yöntemi karbon buharı ve katalitik metal partikülleri alt tabaka olmadan reaksiyon bölmesi içine depolanmıştır. Buhar fazı büyüme ile elde edilen karbon nanotüplerin çap aralığı SWCNT' ler için 2-4 nm iken, MWCNT' ler için ise 70-100 nm. dir [138, 139].

Karbon nanotüplerin gaz karbon kaynaklardan üretim yöntemlerinin çoğunda, karbon nanotüpler metal katalizörlerin bir altlık üzerine C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 gibi konvansiyonel gazlar kullanılarak çökeltilmesiyle üretilmektedir. Buhar fazında büyütme yönteminde ise karbon nanotüpler, tepkime gazı ve metal katalizörün tepkime odasına bir altlık bulunmadan gönderilmesiyle üretilirler. Seri üretim için uygun bir yöntemdir [102].

2.3.2.2.5. Alkol kataliz CVD

Düşük maliyetli, yüksek kaliteli SWCNT' ler, alkol kataliz CVD yöntemi ile büyük ölçeklerde üretilmektedirler. Bu teknikte, alkoller (metanol ve etanol) 550 °C' de göreceli olarak düşük bir sıcaklıkta, zeolitler üzerinde desteklenen Fe ve Co katalizör taneciklerinin üzerinden geçirilir ve buharlaştırılır. Bu alkol hidroksil radikalleri, sarkan bağları ile karbon atomlarını ortadan kaldırıyormuş gibi görünür, buda yüksek saflıkta SWCNT oluşumunu engeller. Bu yöntemle elde edilen SWCNT' lerin çapı yaklaşık 1 nm. dir. Ürünün düşük reaksiyon sıcaklığı ve yüksek saflığa yükseltilmesi, üretimin olasılığını göstermektedir. Ayrıca, düşük reaksiyon ısı tekniği yarı iletken cihazlar üzerinde SWCNT' lere doğrudan büyüme uygulamasının olmasını da sağlar [140].

2.3.2.2.6. Aerojel destekli CVD

Bu yöntemde, SWCNT' ler 860 °C civarında bir aerojel destekli Fe/Mo katalizörü ve karbon monoksit ayrışması ile sentezlenir. SWCNT' nin oranına ve saflığına birkaç faktör etki eder. Bunlar; destek malzemesinin yüzey alanı, reaksiyon sıcaklığı ve besleme gazıdır. Aerojellerin gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı, çok hafif olan yoğunlukları nedeniyle katalizör verimlilikleri diğer yöntemlere oranla çok daha yüksektir. Basit bir asit muamelesi ile oksidasyondan sonra yüksek saflıkta (>99%) SWCNT' ler elde edilebilir. Besleme gazı olarak CO kullanıldığında, nanotüplerin verimi düşüktür. Ancak, malzemenin toplam saflığı iyidir. Nanotüplerin çap dağılımı 1.0-1.5 nm arasındadır [141].

2.3.2.2.7. Lazer destekli termal CVD

Bu yöntem dikey bir alt tabaka üzerine yönlendirilen bir orta güç ile sürekli dalga yayan bir CO₂ lazeri ve bir akış reaktörü içerisinde Fe(CO)₅ buharı ve asetilen karışımlarının pirolizlerini içeren bir sistemdir. Karbon nanotüpler, küçük demir parçacıklarının katalize hareketlenmesi ile meydana getirilir [142].

Reaktif gaz olarak demir pentakarbonil buharı, etilen ve asetilen karışımı kullanılarak tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin her ikisinde üretilebilir. Silika alt tabaka olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde sentezlenen SWCNT'lerin çapları 0.7-2.5 nm arasında iken, MWCNT'lerin çapları 30-80 nm arasındadır [143].

2.3.2.3. Diğer sentezleme yöntemleri

Bu yöntemler sıklıkla kullanılmamakla beraber, daha çok deneysel ve geliştirme aşamasındaki uygulamalar olan diğer sentezleme yöntemlerinde hidrotermal sentezleme ve elektroliz yöntemi olmak üzere iki grupta incelenebilir [101].

2.3.2.3.1. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez, kısmen normal koşullarda çözünmeyen materyalleri çözmek ve yeniden kristallendirmek için, yüksek sıcaklık ve basınçta sulu çözücülerle beraber mineralleştiricilerin kullanıldığı bir sentez yöntemidir. Bu tarz kristallendirmeleri sağlayan en temel etken çözeltinin yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine geçmesine yardımcı olan sıcaklık eğilimidir [144].

Hidrotermal sentezi somut sınırlar içerisinde tarif etmek gerekir ise; hidrotermal sentez 1 atm den daha büyük ve oda sıcaklığının üzerinde sulu ortamdaki bütün heterojen reaksiyonlara uygulanabilir. Tek kristal bileşikler sentezlemek için en uygun yöntem hidrotermal yöntemdir. Hidrotermal yöntemle kromat, borat, fosfat ve borfosfat gibi birçok kristal bileşikler kolay bir şekilde ve mükemmel bir sonuçla sentezlendiği bildirilmiştir [145]. Hidrotermal sentez yöntemi cihaz, sıcaklık ve basınç uygulamalarının kontrolünü, çözünürlük ölçümlerini ve kristallendirme

kinetiğini içerir. Bunların her biri hidrotermal sentezleme yönteminde son derece önemlidir [145-147].

Hidrotermal sentezleme yönteminde, yüksek basınç altında bir sulu çözeltiden maddeler kristalize edilmektedir. Kristal büyümesi, besleyici malzemenin su ile beraber yollandığı çelikten yapılmış basınçlı bir kap içinde gerçekleşir. Odanın karşılıklı tarafları farklı sıcaklıklardadır. Bu sayede sıcak tarafta besleyici madde çözülürken soğuk tarafta tohumların büyümesi sağlanır. Farklı sınıflara ait birçok bileşik hidrotermal koşullarda sentezlenebilmektedir. Elementler, basit ve karmaşık oksitler, tungstatlar, molibdetler, karbonatlar, silikatlar, germanatlar üretilen bileşiklere örnek olarak verilebilir [102].

Hidrotermal sentezlerde gerekli olan yüksek basıncı sağlamak ve o değerde sabit tutabilmek için özel yapılmış otoklavlar kullanılmaktadır. Bunlar genellikle iç kısmı teflon, dış kısmı ise paslanmaz çelikten yapılmış çok dayanıklı sentez küvetleridir. Hidrotermal sentez yönteminde materyalin özelliklerine göre sentez küveti seçilir. Bu nedenle, küvetleri seçerken beklenen şartlar altındaki çözeltinin aşındırıcı özelliği kadar reaksiyon sırasında oluşabilecek istenmeyen kirliliklerinde düşünülmesi gerekir. Özellikle; sülfür, selenyum, arsenik, antimon ve bizmut içeren çözeltilerin varlığında kuartz cam, grafit, titanyum veya teflondan yapılmış küvetlerin kullanımı uygundur [145-147]. Hidroflorik asit dışındaki nötral ve asidik ortamlarda borosilikat ve kuartz küvetlerin kullanımı uygundur [147].

Hidrotermal sentez yönteminin diğer sentez yöntemlerinden üstünlükleri

1. Materyallerin büyük bir kısmı çoğunlukla düşük sıcaklıklarda ve istenilen kristal fazında doğrudan sentezlenebilir.
2. Hidrotermal yöntemde, sol-jel yönteminde kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır.
3. Hidrotermal yöntem, düşük sıcaklıktaki katı-hal reaksiyonları için oldukça uygun bir yöntemdir. Özellikle normal şartlarla elde etmenin zor olduğu çeşitli oksidasyon basamaklarındaki elementler ile önemli geçiş metallerinin bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentez yöntemiyle kolayca sentezlenebilir.

Hidrotermal yöntemin bütün bu avantajlarının yanında bu sentez yöntemine artan ilginin diğer nedenleri ise; yüksek reaktivite göstermesi, çözgen kontrolünün kolay yapılabilmesi, metastabil fazların oluşumu, düşük enerji tüketimi ile hava ve çevre kirliliği konusundaki tutumudur [144].

2.3.2.3.2. Elektroliz

Bu yöntemde ergiyik lityum klorürün grafit bir hücre kullanılarak elektroliz edilmesiyle çok duvarlı nano tüplerin üretimi yapılır. Grafit hücrenin içindeki anot grafit bir potadır. Amorf karbonlar karbon nanotüplerin içinde yan ürün olarak oluşmaktadır [102].

2.3.2.4. Özel sentez yöntemleri

2.3.2.4.1. CoMoCat prosesi

Bu yöntemde, 700-950 °C’ de CO’ nun disproporsiyonlaşması ile SWCNT’ ler üretilir [148]. Bu teknik Oklohama Üniversitesi tarafından geliştirilmiş ve Güney Batı Nanoteknoloji (SWENT) A.Ş tarafından ticarileştirilmiştir. Bu teknik temelde, istenmeyen teknik karbon formlarının oluşmasını inhibe ederek, orada Co partiküllerinin topaklaşmasına engel olan bir Co-Mo katalizör formülasyonuna dayanmaktadır [149]. Bu yöntemle, SWCNT’ lerde kalite kaybı olmaksızın üretim koşulları değiştirilerek farklı çaplarda SWCNT’ ler üretilebilir. CoMoCat katalizi SWCNT’ lere karşı yüksek seçiciliktir. Bu oran % 80-90 civarındadır [149].

2.3.2.4.2. Yüksek basınçlı CO disproporsiyon prosesi

Nikolaev ve arkadaşları tarafından kaydedilen bu metotda Fe(CO)₅ ve CO’ nun pirolizini içeren bir gaz fazının kullanıldığı katalitik bir metotla SWCNT’ lerin elde edilmesi anlatılmaktadır. Bir silika destekli Co-Mo katalizörü üzerinden CO’ nun ayrışması ile SWCNT’ ler oluşur. Verimli SWCNT üretiminde yüksek basınç önemlidir [150].



2.3.2.4.3. Alev sentezi

Bu yöntem, kontrollü bir alev ortamının kullanılması üzerine geliştirilmiş bir metottur. Bu sentez yönteminde karbon atomları metal katalizörlerinin aeroselleri ile pahalı olmayan hidrokarbon yakıtlarından oluşturulurlar [151]. Burada SWCNT'lerin üretimi ark boşaltım ve lazer yöntemleri ile aynı tarzdadır. Metal adaları üzerinde SWCNT'lerin büyümesi sağlanır [152]. Bu yöntemde kullanılan sıcaklık yaklaşık 800 °C'dir. Optimizasyon parametreleri ise yakıt gazı bileşimi, katalizör, katalizör taşıma yüzeyi ve sıcaklıktır. Bu teknik Laplaze ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [153].

2.3.2.4.4. Sonochemical sentezi

Jeong ve arkadaşları tarafından, oda koşulları altında sıvı çözelti içerisinde, yüksek saflıkta SWCNT'lerin üretimi için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu metot tipik olarak, p-ksilen ve ferrosen karışımı çözeltisinin hazırlanması ile SWCNT'lerin büyümeye başladığı bir metottur. Silika tozu daha sonra bu çözeltiye ilave edilir. Yüksek kalitede SWCNT'lerin büyümesi için oda koşulları altında ultrasonikasyon gerçekleştirilir. Sonunda, SWCNT tozları bir membran filtre üzerinde toplanır, ferrosen, nanotüplerin büyümesi için Fe katalizör öncüsü olarak hareket eder, karbon kaynakları hem ksilen hemde ferrosenden sağlanır, bu sırada silika tozları SWCNT'lerin büyümesi için çekirdeklenme ortamı sağlarlar. Üretilen SWCNT'lerin çapları 1,3-1,8 nm arasındadır [154, 155].

2.4. TiO₂-CNT kompozitleri

TiO₂ çoğunlukla CNT'lerle birlikte kullanılır. UV ışını ile ışınlama, TiO₂'nin ortaklanmamış elektron çiftlerinin oluşmasına neden olacağından dolayı foto-aktifleşmesini sağlar. TiO₂'deki bu ortaklanmamış elektron çiftleri değişik reaksiyonların katalizi için güçlü redoks özelliklerine sahiptirler. Ancak ışınlama elektronların ve boşlukların hızlı rekombinasyonundan dolayı TiO₂'nin kuantum verimi çok yüksek değildir. Bu nedenle TiO₂ sıklıkla CNT'lerle kombine halde kullanılır. TiO₂-CNT kompozitinin foto-ışınlanmasıyla oluşturulan elektronlar CNT'den TiO₂'ye aktarılır ve bu sayede elektronların ve boşlukların rekombinasyonları geciktirilir. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi CNT'lerle kombine edilerek

geliştirilmiş olur. CNT-TiO₂ kompozitleri titanyum alkoksitlerin sol-jel metotlarında sıklıkla kullanılır [156-158]. Ancak, CNT'lerin yüzeylerinde TiO₂'nin birikmesi nedeniyle, CNT'lerin kimyasal olarak inert olmaları çok zordur. CNT'lerin üzerine -COOH ve -OH gibi fonksiyonel grupların eklenmesi CNT'ler ile TiO₂ arasındaki etkileşimi artırır [159, 160]. Bununla birlikte, bu yöntemler kullanılarak yüzeyleri CNT'ler üzerine yerleştirilen TiO₂ nanopartiküllerinin yoğunlukları nedeniyle, TiO₂ ve fonksiyonel gruplar arasında CNT yüzeylerinin ve/veya bunların zayıf etkileşimlerinin fonksiyonel gruplarının düşük yoğunlukları her zaman yüksek değildir [161]. CNT'ler dodesilsülfat veya polietilenimin gibi yüzey aktifleştirici moleküller ile modifiye edilirler [162-164]. CNT ve TiO₂ partikülleri arasında güçlü bir etkileşim kurmak için böylesi yüzey aktifleştirici uçlar kullanılır. CNT yüzeyleri zarar görmeksizin CNT'lerden yüzey aktifleştirici moleküllerin taşınması zordur. Ancak yüzey aktifleştirici maddelerin taşınması gerekir çünkü, onlar bazen TiO₂-CNT kompozitlerinin fotokatalitik aktivitelerini yağmalarlar, bu yüzden CNT yüzeylerinde TiO₂ nanopartiküllerinin yoğun ve homojen bir çökelme oluşturmalarını sağlayacak yeni metotlar gereklidir. TiO₂-CNT kompozitlerine foto-ışınlatma uygulandığında TiO₂ üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri oluşturulur ve bu elektronlar daha sonra CNT'lere aktarılır. Bu proses fotokatalitik sistemlerdeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin rekombinasyonunu geciktirir. Bu sayede yalnızca kimyasal olarak inert değil aynı zamanda katalitik olarak da inaktif CNT yüzeyleri olduğu için CNT'ler fotokatalitik reaksiyonlarda etkin olarak kullanılamadığından elektronlar transfer edilir. Bu nedenlerden dolayı TiO₂'ler CNT'lerle kombine halde kullanılır [165].

TiO₂ temelli nanotüplerin sentezi ilk olarak 1996 yılında Hoyer tarafından gözenekli alüminyum oksit bir kalıp içerisinde, elektrokimyasal bir çökeltme yoluyla gerçekleştirilmiştir [166].

Daha sonra bir anodik oksidasyon ve elektrokimyasal hidrotermal işlem ile TiO₂ ve titanat nanotüplerin üretildiği, Kasuga ve arkadaşları tarafından 1998 yılında ve yine Zwilling ve arkadaşları tarafından da 1999 yılında rapor edilmiştir [167, 168].

Son zamanlarda, nanokompozit malzeme olarak aktif karbon veya karbon nanotüpler ile TiO₂ birleştirilerek basit karışımlar veya daha yüksek reaktif fotokatalizörler yapılmaya çalışılmaktadır. CNT-TiO₂ kompozitleri birçok farklı teknikle

hazırlanabilmektedir. Bunlar genel olarak hidrotermal muameleleri içermektedir. CNT' lerin sol-jel kaplaması, elektrodepozisyon, elektrosinning bunlara örnektir. Bu metotların çoğunun en büyük dezavantajı tipik olarak CNT-TiO₂ nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan karbon nano tüplerin oksidasyonuna bağımlı olmasıdır. Fabrikasyon işlemlerinin hali hazırda oksidasyonu kullanarak kolaylaştırılabilir olmasına rağmen, böyle bir işlem tipik olarak yüksek seviyede aşındırıcı kimyasalların kullanımını içerir ve büyük ölçüde bunların konjüge yapısını bozarak CNT' lerin elektronik özelliklerini değiştirir. Bu değişimler daha sonra, elektron alıcılar ve taşıyıcılar olarak CNT' lerin etkinliğini bozar. TiO₂, karbon nano tüplere geniş destek yüzey alanları sağlayarak redoks reaksiyonlarının daha hızlı gözlemlenmesini sağlar. Literatürlerde, foto elektrokatalizlerin çoğunda TiO₂-CNT filmler elektrot olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda TiO₂-CNT filmler, psikoaktif madde olarak antihistaminik ilaçlar kafeinin fotokatalitik bozunmalarında başarıyla kullanılmaktadır. Sol-jel ve hidrasyon yöntemleri, fonksiyonize ve saf olan karbon nanotüpler ile farklı karbon içerikleri kullanılarak TiO₂-MWCNT kompozitleri çalışılmıştır. Sol-jel yöntemi kullanılarak nano kompozitlerden TiO₂-CNT' nin sentezlenmesinde, kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar çöktürme yöntemleri kullanılmıştır. Ancak araştırmacılar TiO₂ ve MWCNT' nin basit bir karışımının boyanın çürüme hızını nasıl artırdığını açıklayamamışlardır. Değiştirilmiş bir sol-jel işlemi kullanan anataz TiO₂ ve eşit bir tabaka ile kaplanmış MWCNT' lerden herhangi biri veya basit bir karışım halindeyken, sudaki bozunma oranlarının fenoldeki bozunma oranlarından daha yüksek olduğu bulunmuştur. MWCNT' ler sadece geniş bir yüzey alanı sağlamakla kalmaz, ayrıca Titanyum için Titanyumdioksitten elektron transfer dağılımını da stabilize eder. Daha önceki çalışmalar göstermektedir ki, TiO₂ ve CNT' lerin farklı kombinasyonları çok iyi fotokatalitik özellikler yaratmaktadır. Heterojen fotokatalizin en önemli uygulama alanlarından biri çevre temizliği uygulamaları olmuştur. Fotokatalitik yöntemler su ve atık suyun iyileştirilmesinde, ilaç, boya, pestisit ve diğer problemli kirliliklerin büyük bir kısmının uzaklaştırılması için kullanılır. Bu teknolojinin en büyük avantajı, çok ılımlı çalışma koşullarında ve zararlı bileşiklerin büyük oranda mineralizasyonunda güneş enerjisinin kullanılabilmesidir. Fotokatalitik prosede ışın kaynağı olarak güneş enerjisinin kullanılabilmesi son zamanlarda oldukça dikkat çekmiştir. Güneş, ekonomik ve ekolojik bir ışık kaynağıdır ki bu yapay ışık kaynağı enerji tüketim ve kurulum maliyetlerinden tasarruf sağlar. TiO₂ fotokatalitik

reaksiyonlar için referans bir materyaldir. TiO_2 düşük maliyet, yüksek dayanıklılık, uygun çalışma şartları altında ki kararlılığından dolayı fotokatalitik reaksiyonlarda kullanmak için en iyi adaydır. Görünür bölgedeki TiO_2 ' nin absorpsiyon kapasitesini arttırması, metal veya ametal iyonlarının eklenmesi, soy metallerin birikimi ve diğer yarı iletkenlerle birleştirme inert kaynakların eklenmesi ile mümkün olur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda CNT- TiO_2 temelli kompozit materyallerin kullanımı dikkat çekmektedir. Bu tür kompozit materyaller, güneş pilleri, foto katalitik hidrojen üretimi ve gaz veya sıvı fazdaki kirliliklerin foto katalitik oksidasyonun da kullanılmıştır. CNT' lerin doğal iletkenliğinin, TiO_2 -CNT ara yüzeyinde heterojen bağlanmanın oluşması ile ışınlı uyarılmış elektron-boşluk (e^- - h^+) çiftlerinin ayrılmasına yardımcı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, literatürde CNT' nin eklenmesiyle oluşturulan TiO_2 -CNT kompozitinin ışın etkinliğinde zararlı bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. TiO_2 -CNT kompozitlerinin etkinliğinde, sentez yöntemi, oksijenli grupların bulunması, CNT içeriği, TiO_2 ' nin kristal yapısı ve partikül büyüklüğü gibi birçok faktör rol oynamaktadır. Bütün bu faktörlerin doğru kombinasyonu materyalin fotokatalitik özelliğinin artmasını sağlayacaktır. Son yıllarda ki araştırmalar, katalitik nanopartiküller için farklı karbon materyali ile kombine edilmiş çok bileşenli kompozit malzemeler veya nanotüpler ile, nanopartikül formlarında destek materyali olarak güçlü bir aday olan TiO_2 üzerinde yoğunlaşmıştır. Ayrıca, elektrokatalizlerin yüksek alanlı karbon yapılarına TiO_2 eklenmesi anti-zehirlenme ve anti-aşınma özelliklerinin kazandırılmasına yardımcı olmaktadır [169-172].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Saf nano TiO₂ ve TiO₂-MWCNT nano kompozitlerinin sentezi aşamasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo.3.1.' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sentez aşamasında kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal Maddenin Adı	Formülü	Firma Adı
Multi-Walled Carbon Nanotube	MWCNT	Sigma-Aldrich
Nitrik Asit (% 65)	HNO ₃	Riedel-de Haen
Sülfürik Asit (% 95 - 97)	H ₂ SO ₄	Merck
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
Titanyum (IV) izopropoksit (min. % 97)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Alfa Aesar

Antikanser etkinin ölçülmesi aşamasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.2. de verilmiştir.

Tablo 3.2. Antikanser etkinin ölçülmesi aşamasında kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Maddenin Adı	Formülü	Firma Adı
3-(4,5-dimetil-2-tiazol)-2,5-difenil-2H-tetrazolyum bromid	MTT	AppliChem
Fetal Bovine Serum	FBS	Biowest
Penicillin-Streptomycin	PAN	Biotech
Dulbecco's modification of Eagle's Medium	DMEM	Copricom Scientific

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentez ve karakterizasyon aşamasında kullanılan cihazların isimleri, özellikleri, ne amaçla ve hangi aşamada kullanıldıkları Tablo 3.3.' de verilmiştir.

Tablo 3.3. Deneysel aşamada ve hücre kültürü çalışmalarında kullanılan cihazların adları, modelleri ve kullanım amaçları

Cihazın Adı	Marka ve Modeli	Kullanım Amacı
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity	TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin yüzey alanlarının ve gözenek dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı
X-Işını Difraktometresi	Rigaku RadB-DMAX II	TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin kristal sistemlerinin ve birim hücre boyutlarının belirlenmesinde kullanıldı
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum One	TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin infrared bölgedeki soğurmalarını görmek için kullanıldı
Partikül Boyut Analizi Cihazı	Malvern Zeta-Sizer Nano Series Nano-ZS	TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin parçacık boyut dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	Leo Evo-40 XVP	TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT kompozitlerinin tanecik yapılarının, görünümünün ve element dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı

Vakum Etüvü	Binder VD 23	Kompozitlerden solventlerin uzaklaştırılmasında kullanıldı
Ultrasonik Banyo	Elma Transsonic-660/H	TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin su ve DMSO içerisinde disperse edilmesinde kullanıldı
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Homojen bir dağılım elde etmek için magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı
Hidrotermal Ünite	Berghof BTR-2000A	Nano boyutta TiO ₂ ve TiO ₂ -MWCNT nano kompozitlerinin sentezinde kullanıldı
Saf Su Cihazı	MILLIPOR	Deiyonize su elde etmek için kullanıldı
CO ₂ İnkübatörü	ESCO	Mikroorganizmaların gelişmesi için gerekli sıcaklığın sağlanmasında kullanıldı
İnvert Mikroskop	OLYMPUS	Hücrelerin görüntülenmesinde kullanıldı
Laminar Flow Kabin	CHEMOCELL LRCX-UV	Steril ortamın sağlanmasında kullanıldı

3.1.2.1. X- Işını kırınım cihazı (XRD)

Kristal malzemelerdeki değişik kristal yapıları ve örgü parametrelerini belirlemek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntem Bragg Yasasına göre olur. Gönderilen X-ışını numune üzerinden kırılır ve bir dedektör yardımı ile algılanan bu ışın gerekli elektronik donanım ve bilgisayar yardımı ile ve yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir.

3.1.2.2. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi, moleküllerin titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimlerini ifade eder. Bu spektroskopik tenikte incelenmek istenen moleküllerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal ve fonksiyonel bilgileri elde edilir. Bu analiz yöntemi uzun örnek hazırlama aşamalarına gerek duyulmayan, örneğe zarar vermeyen, hızlı, hassas ve etkin sonuçların elde edildiği diğer tekniklere göre nispeten daha düşük maliyetli bir yöntemdir.

3.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu cihazı (SEM) ve enerji dağılımı X-ışınları ünitesi (EDX)

SEM cihazının genel çalışma prensibi, katı numunenin yüzeyinin yüksek enerjili elektron demetiyle taranması sonucu yüzeyden çeşitli sinyallerin alınmasına dayanır. Yüksek enerjili demet elektronlarının numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek numune yüzeyinde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektronlar olarak tanımlanırlar. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımalarda meydana gelmektedir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu şekilde oluşan elektronlar ise geri saçılmış elektronlar olarak isimlendirilir ve geri saçılan elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Söz konusu bu sinyaller dedektörde toplanarak örnek yüzeyinin görüntüsü oluşturulmuş olur.

EDX analizi için flamentten gelen elektron demetinin örnek yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boyunda X-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda ve açıda saçılırlar. Bu x-ışınları dedektöre ulaşır ve bilgisayar programları tarafından işlenerek analiz sonuçları elde edilir. Yapı içerisinde oluşan fazların ve % atomik dağılımlarının belirlenmesi Leo Evo-40 XVP sistemi ile birlikte çalışan Bruker Dedector kullanılarak yapılmıştır.

3.1.2.4. Spesifik yüzey alanı (BET) cihazı

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından bulunmuş bir karakterizasyon yöntemidir. Gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunu açıklamada ve materyallerin spesifik yüzey alanlarının ölçülmesinde kullanılan oldukça önemli bir analiz tekniğidir. BET yönteminde, aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan m^2/g olarak verilir. Yüzey alanını belirlemede genellikle azot (N_2) gazı kullanılır ve 77 K de ölçülür. Bu yöntem oldukça ucuz, hızlı ve güvenilir olmasının yanında pek çok alanda kullanılmayada elverişlidir. Özellikle yeni sentezlenen ürünlerin yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi için oldukça önemli bir yöntemdir [173]

3.1.2.5. Hücre kültürü analizleri (Antikanser Etki)

Hücrelerin, dokudan mekanik yollarla ve bunu takiben de proteolitik enzimlerle muamele edilerek tek hücre veya küçük kümeler halinde ayrıştırılmasına ve bunların bir besiyeri ile cam veya plastik şişelerde doku ile bağlantısı olmadan in vitro olarak çoğaltılmasına hücre kültürü adı verilmektedir. Biyolojik özellikleri değerlendirmenin in vitro ve in vivo olmak üzere iki temel yöntemi bulunmaktadır. In vitro deneyler, in vivo deneylerin aksine, deney faktörlerinin kontrol edilebilir olması avantajına sahiptirler. Ancak, materyal ve konak doku arasındaki kompleks etkileşimler çalışılmak istendiğinde in vitro deneyler yeterli olamamaktadırlar. Doku ve organ kültürü tanımları, doku ve organ parçalarının genel özellik ve normal fonksiyonlarını korumak şartı ile in vitro olarak korunmalarını ve kültüre edilmelerini ifade etmektedir. Hücre kültürü çalışmaları, hücre metabolizmasının organizmanın ölümünden sonra bir süre daha devam ettiğinin gözlenmesi ile ortaya çıkmıştır. Hücre ve doku kültürü üretmek için kullanılan vasatlarda, hücresel metabolizma faaliyetlerinin devamı ve hücrelerin çoğalması bazı belli maddelerin

varlığı ile sağlanabilmektedir. Hücre bu maddeleri diğer moleküllerden kendisi sentezleyememekte ve bu gerekli maddeler ortama ilave edilen vasatlardan sağlanmaktadır. Vasatlar, doğal ve sentetik materyallerin çeşitli kombinasyonlarını kapsamaktadır. Hücre üretme vasatları, hücrenin organlardan ayrılmasından sonra doku tabakası oluşana kadar hücrelerin üretilmesi için kullanılmakta, genel olarak serumla birlikte hücrelerin çabuk üremelerini sağlayan diğer maddeleri içermektedir. Hücrelerin in vitro olarak çoğaltılabilmeleri için en uygun ortam, in vivo ortamlarına en yakın olan ortamdır. Hücreler günümüzde rutin olarak kültüre edilmektedirler. Vasat içerisinde; enerji kaynağı olarak glikoz, plazma ve serum, esansiyel aminoasitler, vitamin, mineraller, şeker, tuz ve antibiyotikler yer almaktadır. Hücre kültürleri; bireysel faktörlerden etkilenmemeleri, materyaller arasında parametrik karşılaştırmalara olanak tanımaları, tekrarlanabilme özellikleri, çalışma koşullarının standardize edilebilmesi, deneylerde kullanılacak hayvanların öldürülmemesi gibi etik nedenlerden dolayı da tercih edilmektedir. Buna karşın, hücre kültürü testleri ile sadece materyallerin ilk toksisite reaksiyonları konusunda bilgi edinilebilmekte, materyalin uzun süreli doku temasında oluşturacağı sitotoksosite düzeyi konusunda ise veri elde edilememektedir.

Nanomateryallerde (NM) hücresel toksisite için tasarlanmış in vitro sitotoksosite deneyleri oldukça gereklidir. Bu nedenle hücre kültürü deneyleri önem arz etmektedir. 21. yüzyılın başından bu yana, karbon bazlı nano tüpler (CNT) ile tedavi amaçlı tıp ve ilaç alanlarında kullanımına dair çalışmalara başlanılmıştır. Son yıllarda CNT ile yapılan çalışmalar oldukça fazla sayıdadır. CNT' lerin zarlar boyunca ve canlı hücre moleküllerinde geniş bir taşıma kapasitesine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle, gelişmiş görüntüleme tekniklerinde, doku rejenerasyonu ve ilaç ya da gen teslimi gibi biyomedikal uygulamalarda büyük ilgi çekmiştir [174]. CNT' ler içi boş kapsül yapıları sayesinde kanser tedavisinde geleneksel kemoterapötik ajanlar ile yüklenebildiğine ve in vitro olarak kanser önleyici bir aktivite ortaya konduğuna dair çalışmalar mevcuttur [175]. Bununla birlikte toksisitesi hala tartışmalı bir konudur ve CNT' lerin biyolojik uygulamalarını sınırlar. Biyolojik olarak uyumlu malzemelerden biri, titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleridir. TiO_2 biyomedikal ve biyomühendislik de; güçlü oksitleyici özellikleri, kimyasal inertlik ve toksik etkisinin olmaması nedeni ile yaygın olarak

kullanılmaktadır [176]. Titanyum dioksit, Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı tarafından olası bir insan karsinojeni olarak 2B grubunda sınıflandırılmıştır [177].

3.2. Yöntem

Bu alışma kapsamında, hidrotermal yöntemle nano TiO₂ ve nano TiO₂/Karbon Nanotüp kompozitlerinin elde edilebilmesi için, metal alkoksit ve karbon nano tüpün (MWCNT) en ideal birleşim oranları ve nano sentez için en uygun asit ile bu asidin en uygun oranları belirlendi.

Farklı metal alkoksit/MWCNT oranları, farklı asitler ve bu asitlerin farklı oranları ile yapılan bir çok denemeden sonra elde edilen nano kompozitlerin XRD sonuçlarına bakılarak en iyi oranları belirlendi. Bu bağlamda HNO₃ ve H₂SO₄ ile yapılan çalışmalarda kullanılan oranlar Tablo 3.4. ve Tablo 3.5. de verilmiştir.

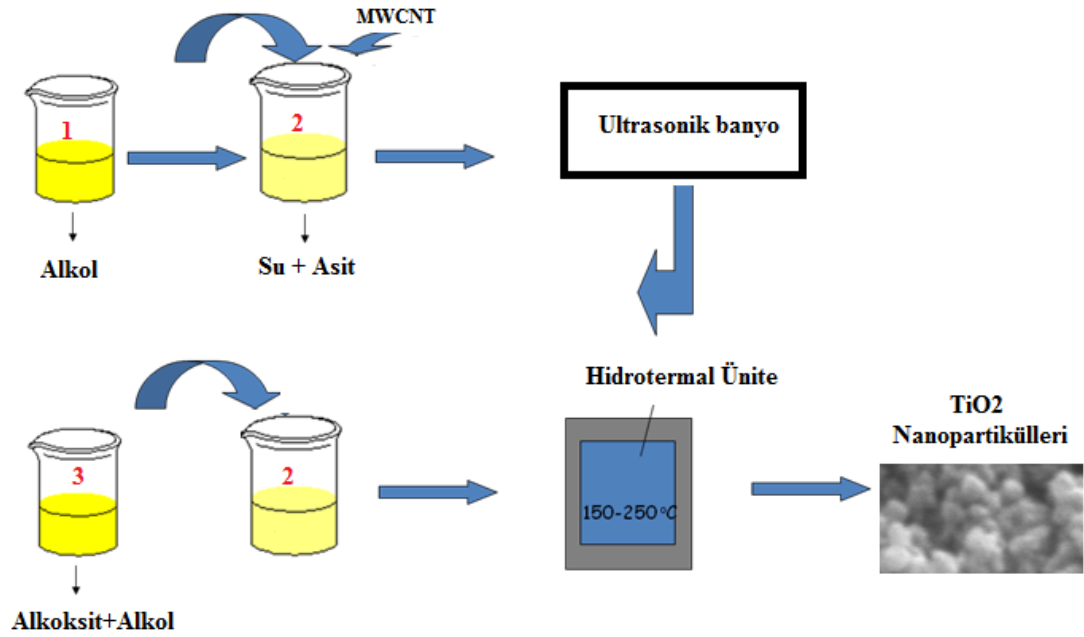
Tablo 3.4. HNO₃, Titanyum(IV)izopropoksit, deiyonize su, izopropil alkol ve MWCNT’ nin kullanım miktarları ve % oranları

Sentez Adı	Titanyum (IV) izopropoksit (ml)	Nitrik Asit (ml)	İzopropil alkol (ml)	Deiyonize Su (ml)	MWCNT Oranı (%)	MWCNT Miktarı (mg)
FON-HN-1	1,062	0,0736	15,866 + 10	1,26648	0,01	50
FON-HN-2	1,602	0,0736	15,866 + 10	1,26648	0,02	10
FON-HN-3	1,062	0,0736	15,866 + 10	1,26648	0,04	20
FON-HN-4	1,062	0,0736	15,866 + 10	1,26648	0,005	2,5
FON-HN-5	1,062	0,0736	15,866 + 10	1,26648	0,0025	1,25

Tablo 3.5. H₂SO₄, Titanyum(IV)izopropoksit, deiyonize su, izopropil alkol ve MWCNT' nin kullanım miktarları ve % oranları

Sentez Adı	Titanyum (IV) izopropoksit (ml)	Sülfürik Asit (ml)	İzopropil alkol (ml)	Deiyonize Su (ml)	MWCNT Oranı (%)	MWCNT Miktarı (mg)
FON-HS-1	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,01	50
FON-HS-2	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,02	10
FON-HS-3	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,04	20
FON-HS-4	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,005	2,5
FON-HS-5	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,0025	1,25
FON-HS-6	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,00125	0,625
FON-HS-7	1,062	0,1584	15,866 + 10	1,26648	0,000625	0,3125

SENTEZ ŞEMASI



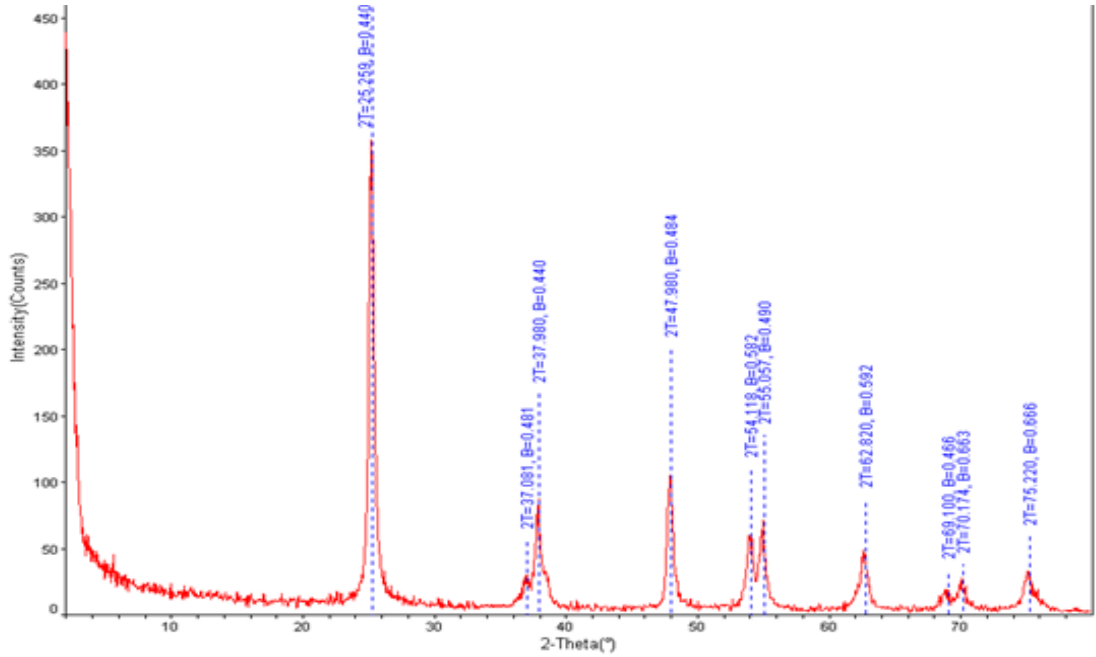
Şekil 3.1. Hidrotermal sentez şeması

Mol oranları; $n_{Ti}/n_{H_2O} : 1/20$, $n_{Ti}/n_{HNO_3} : 1/0.3$, $n_{Ti}/n_{H_2SO_4} : 1/0.3$, $n_{Ti}/n_{2-Propanol} : 1/100$ olacak şekilde yukarıdaki şemada yer alan sıralamaya göre hazırlanan karışımlar manyetik karıştırıcıda 10 dk karıştırıldı. Karışımın içerisine Tablo 3.4. ve Tablo 3.5. de verilen % miktarlarına göre MWCNT' ler eklendi. Son hal 700 rpm de 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve ardından 90 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek MWCNT' nin aktifleşmesi sağlandı. Ultrasonik banyoda 90 dakika tamamlanmadan başka bir beherde Titanyum (IV) izopropoksit / alkol karışımı hazırlandı. Bu karışım 5 dakika karıştırıldıktan sonra MWCNT/Asit/Alkol/Su karışımının üzerine damla damla ilave edildi. Bu yeni karışım manyetik karıştırıcıda 700 rpm de 90 dakika daha karıştırıldıktan sonra hidrotermal üniteye yerleştirildi. 200 °C' de 120 dakika bekletildi ve sıcak sıcak ünite dışına alınarak kendi halinde soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra santrifüj kaplarına alınan sentez ürünleri 7000 rpm de 30 dakika santrifüj edildi ve sıcaklığı 40 °C' de sabitlenmiş vakum etüvünde 150 dakika bekletildi. Bu işlemten sonra hazır olan nanokompozit hücre kültürü çalışmalarında kullanılmak üzere bir miktar ayrıldı, geriye kalan kısım vakum etüvüne tekrar konuldu ve tamamen kurutuldu, kurutulan örnekler öğütülerek tamamen homojen hale getirildi ve karakterizasyonları için gerekli analizleri yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

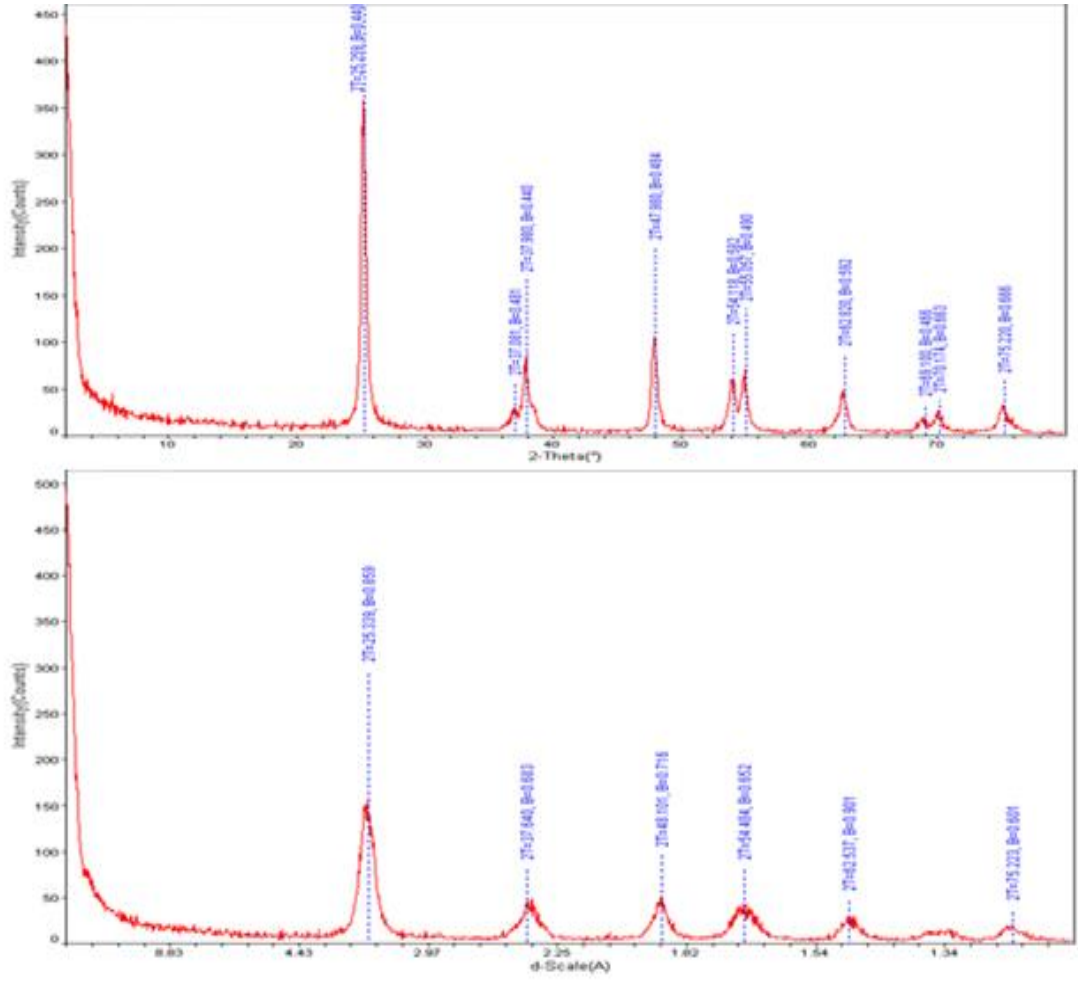
4.1. X- Işını Kırınım Cihazı (XRD) Analizleri

Hazırlanan numunelerin kristalografik analizleri bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II X-Işını Difraktometresi kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler için hazırlanmış olan numuneler ince toz haline getirilerek cam örnek tutucu üzerine yapıştırıldıktan sonra cihazın içerisine yerleştirilir. Tüm ölçümler CuK_α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak ve $2\theta = 2-80^\circ$ arasında sabit $2^\circ/\text{dak.}$ tarama hızı ile yapılmıştır. Örneklerin kristal parametreleri ise Jade 6.0+ Crystal Refinement programı ve referans verilerle karşılaştırılarak incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında elde ettiğimiz anataz formundaki saf TiO_2 ' nin XRD toz kırınım deseni Şekil 4.1. de verilmiştir.



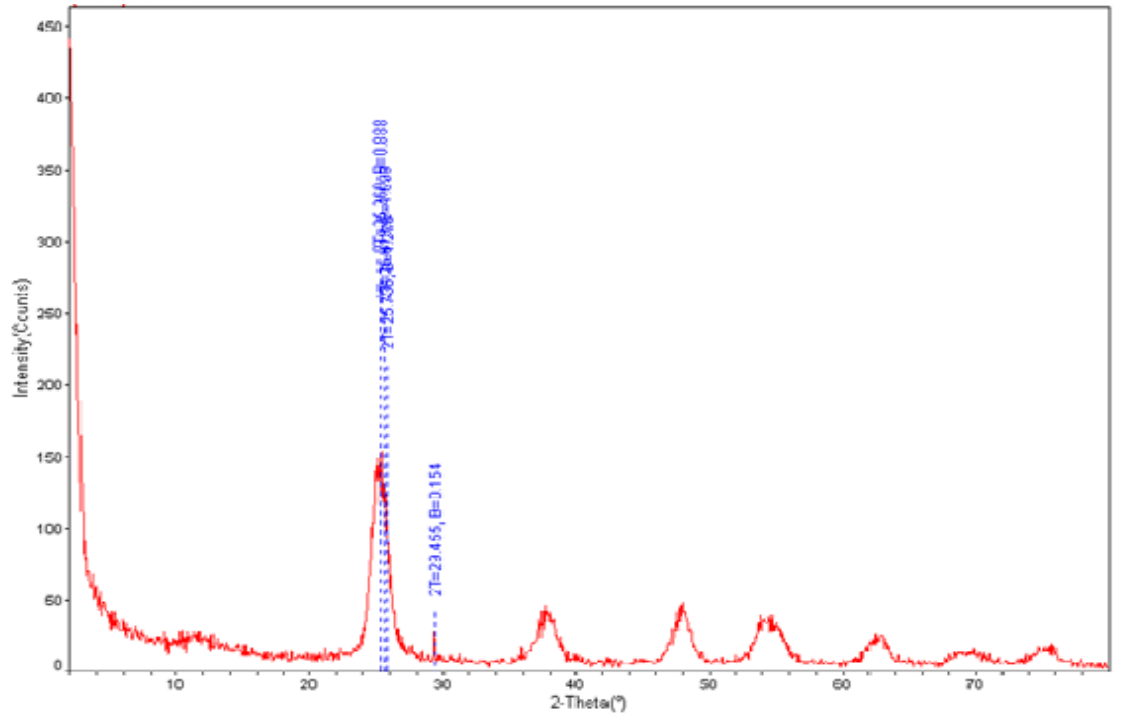
Şekil 4.1. Anataz formunda ve saf nano TiO_2 ' nin XRD toz kırınım deseni

Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan nano boyutta, saf ve MWCNT katkılı TiO_2 ' lerin kristal yapıda olup olmadıkları X-ışınları toz difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir. HNO_3 ve H_2SO_4 kullanıldığında elde edilen nano TiO_2 ' lerin XRD toz kırınım desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2. de verilmiştir.

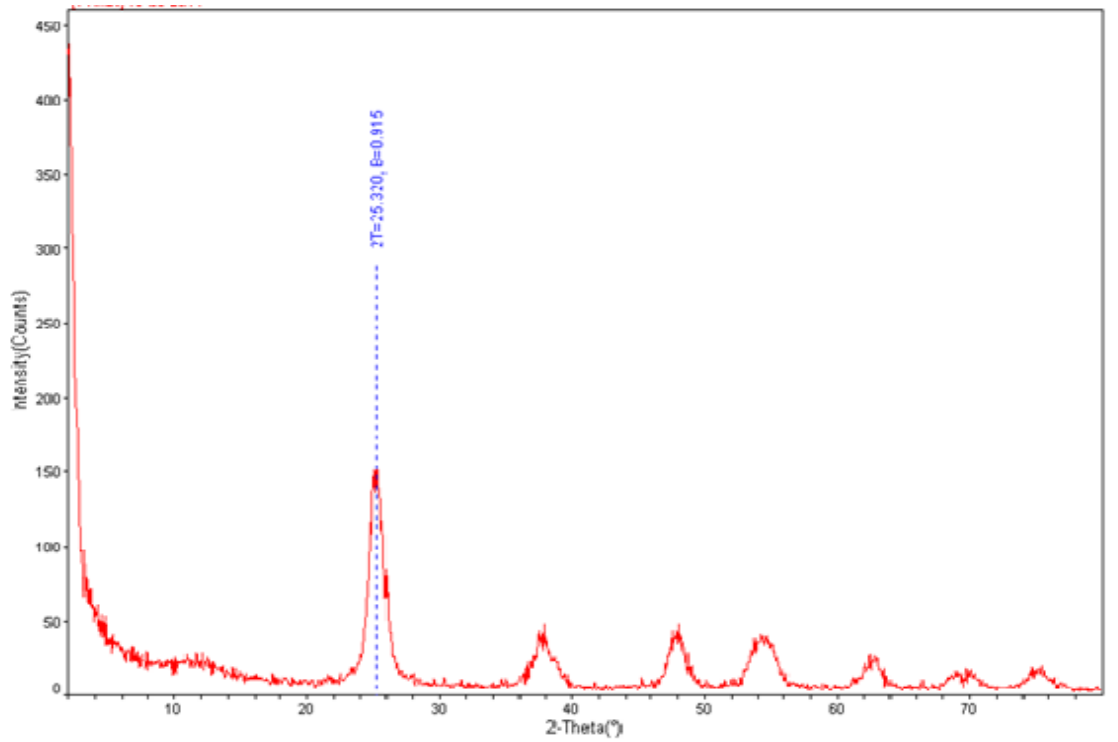


Şekil 4.2. Asit olarak H_2SO_4 (üstteki şekil) ve HNO_3 (alttaki şekil) kullanıldığında elde edilen TiO_2 ’ lerin XRD toz kırınım desenlerinin karşılaştırılması

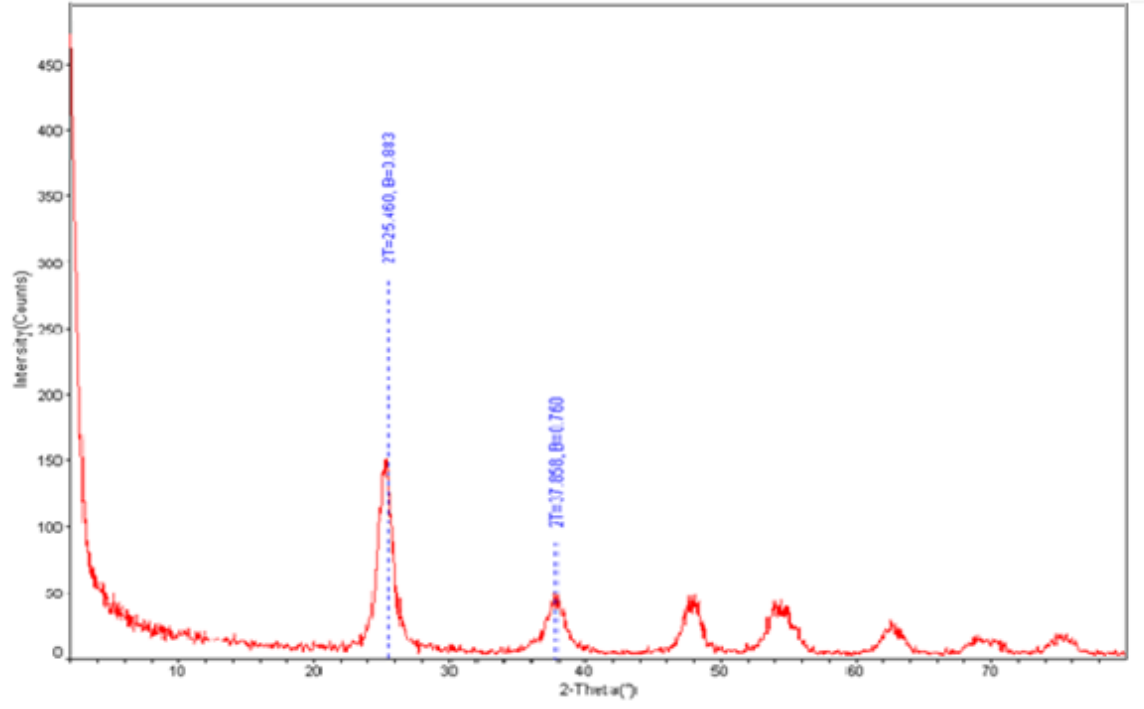
Bu çalışma kapsamında nitrik asitli ve sülfürik asitli birçok oran denendi. Bu oranlarla elde edilen nano malzemelerin XRD toz kırınım desenleri kendi aralarında karşılaştırıldığında doruk şiddetlerine bakılarak sülfürik asitle hazırlanmış olan nano TiO_2 ’ nin kristalitesinin nitrik asitle hazırlanmış olan nano TiO_2 ’ nin kristalitesinden daha iyi olduğu gözlemlendi ve bundan sonraki çalışmalara sülfürik asitle devam edildi.



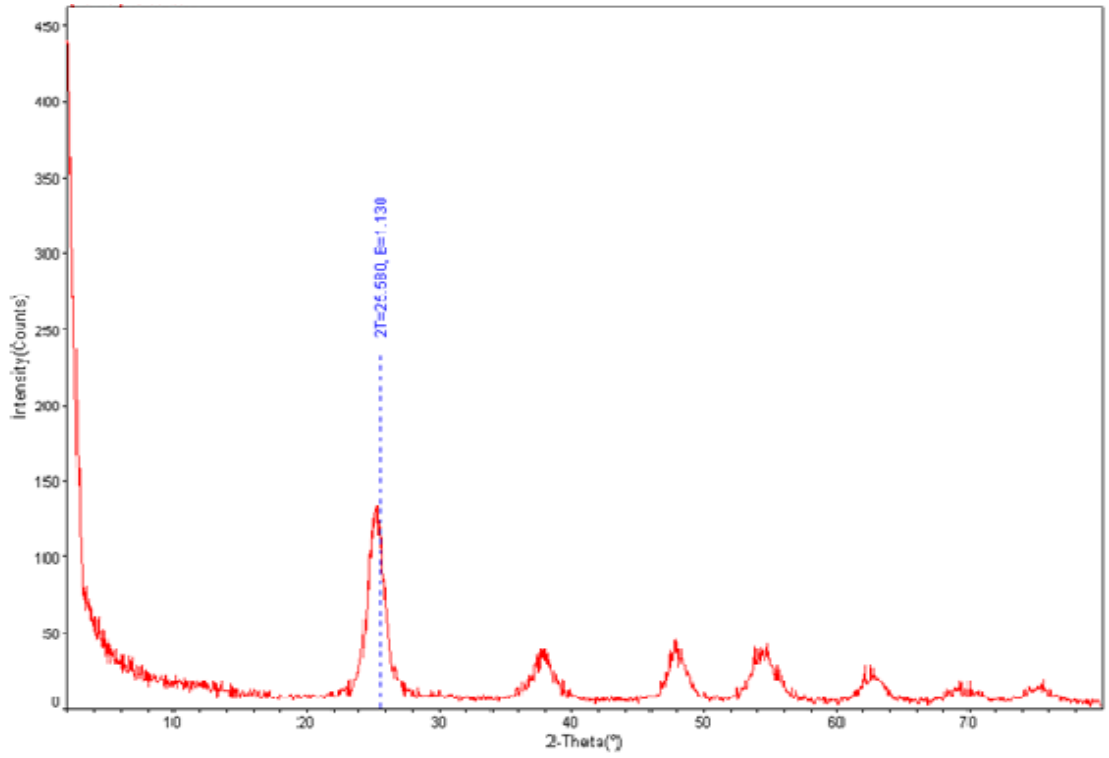
Şekil 4.3. HNO₃ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 2.10^{-2} olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



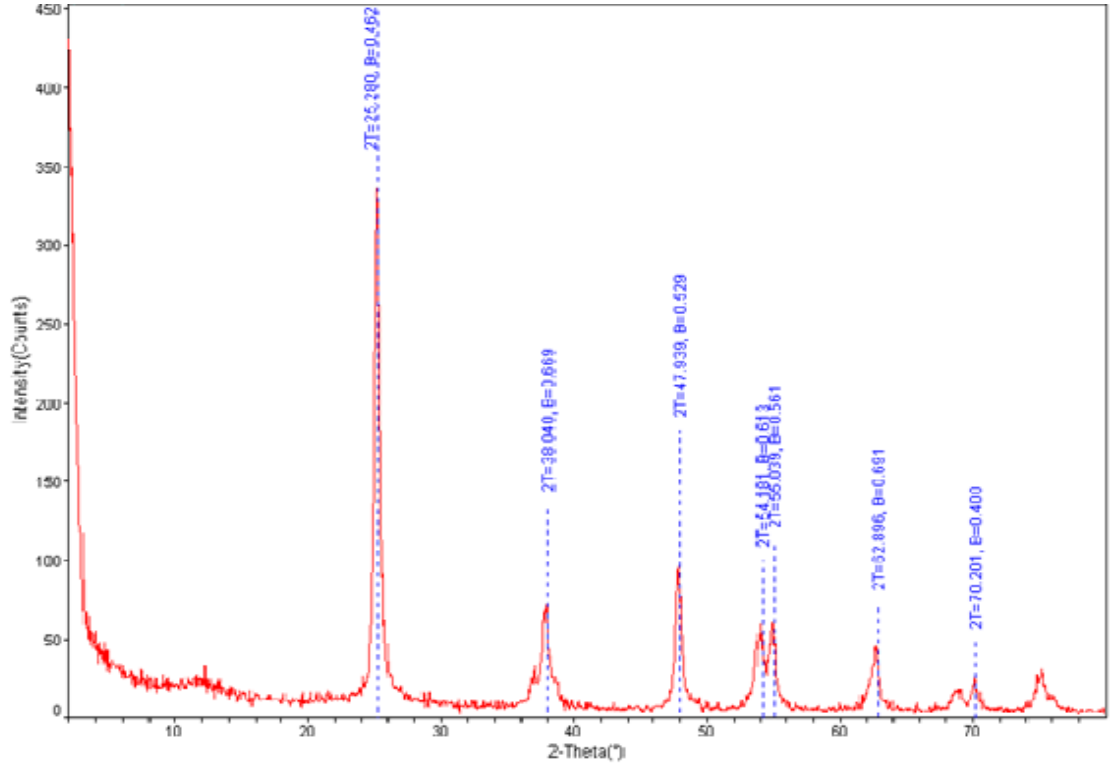
Şekil 4.4. HNO₃ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 4.10^{-2} olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



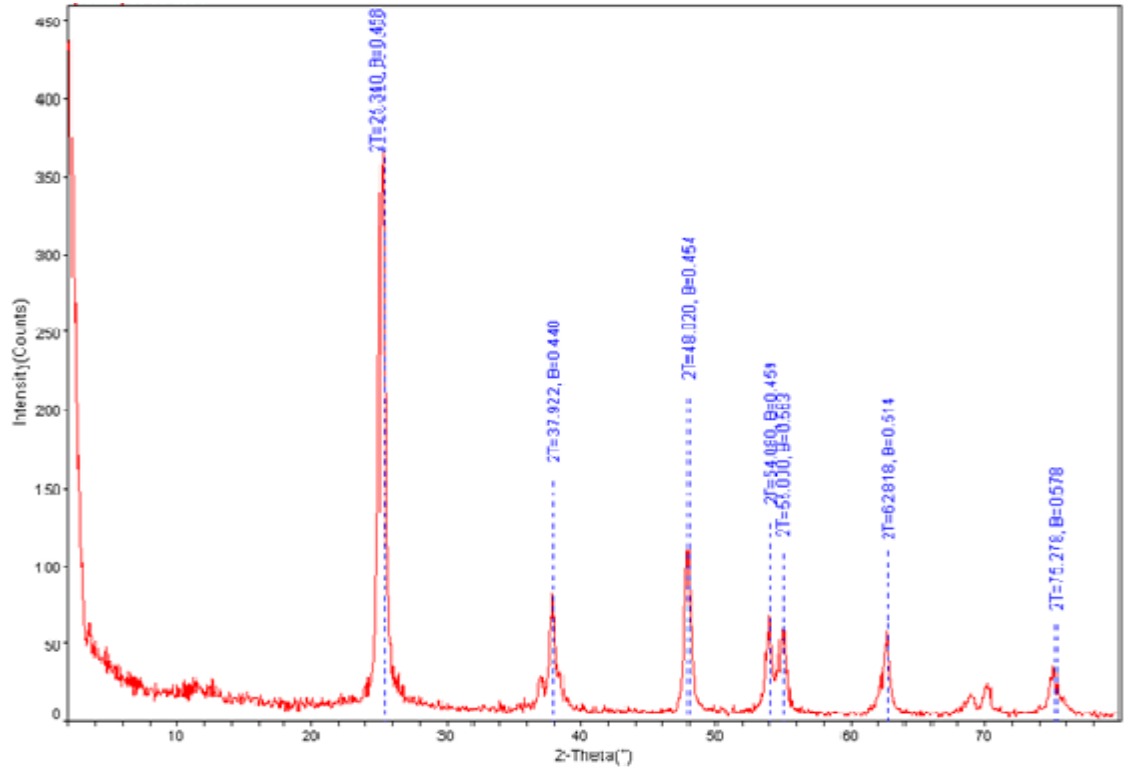
Şekil 4.5. HNO₃ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 5.10⁻³ olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



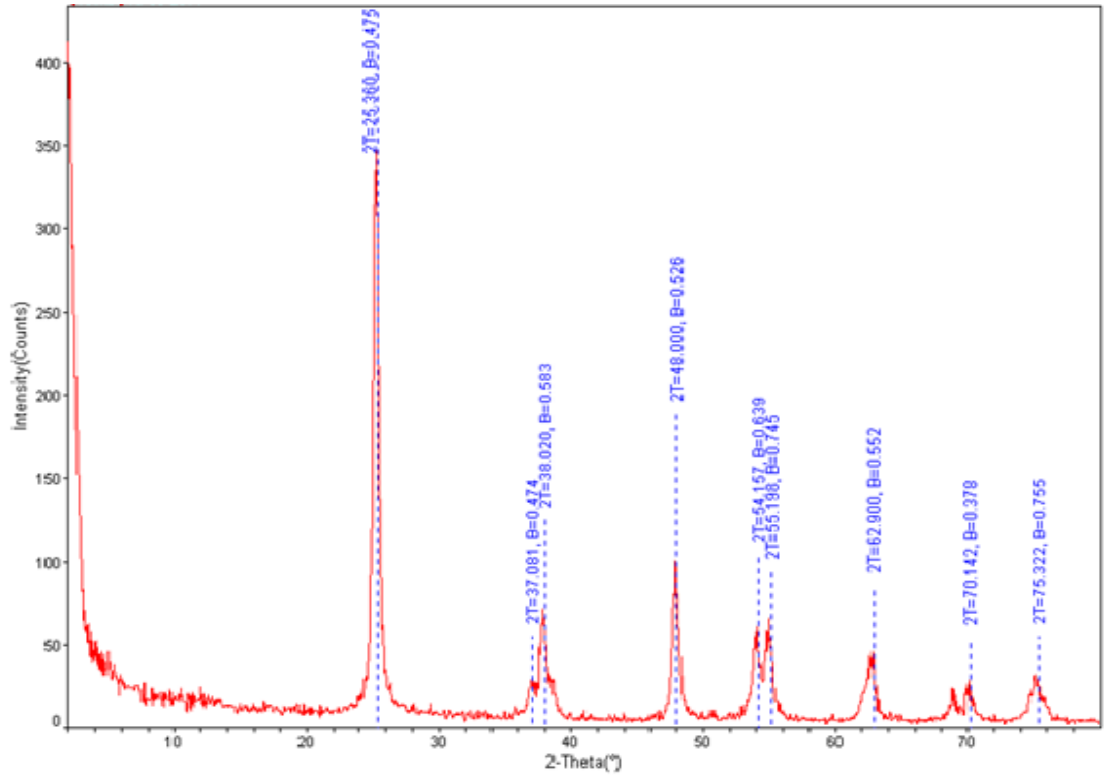
Şekil 4.6. HNO₃ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 25.10⁻⁴ olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



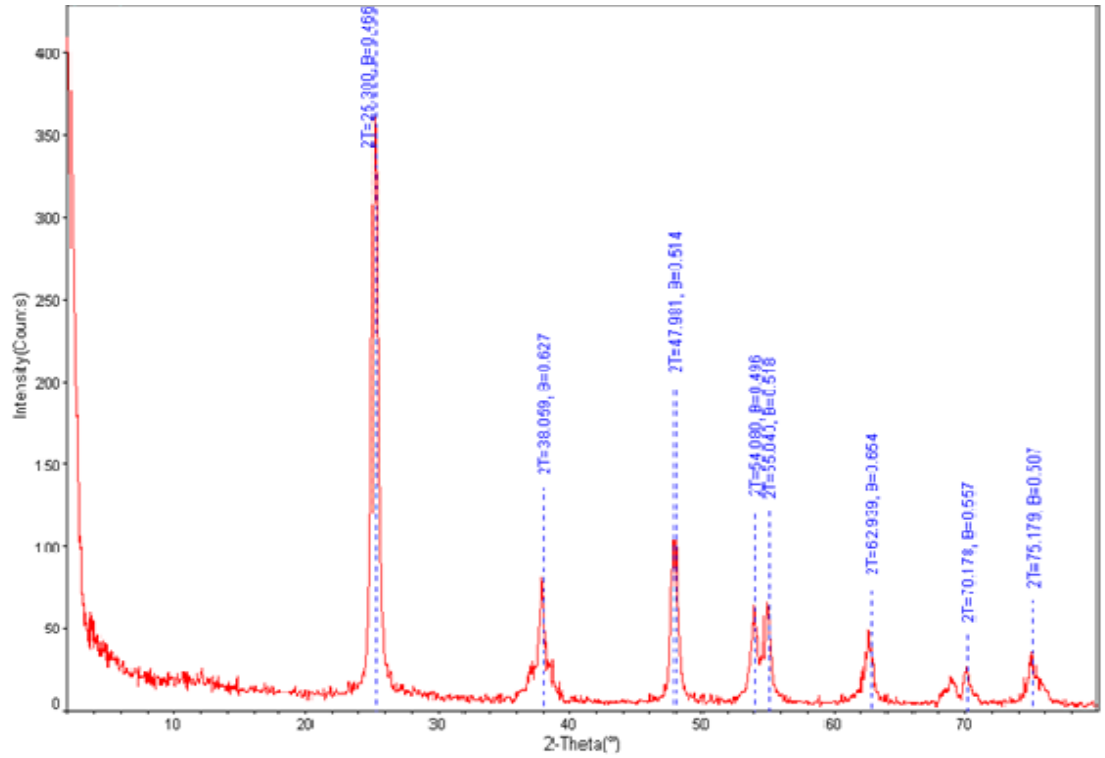
Şekil 4.7. H₂SO₄ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 2.10⁻² olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



Şekil 4.8. H₂SO₄ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 4.10⁻² olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



Şekil 4.9. H₂SO₄ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 5.10⁻³ olan kompozitin XRD toz kırınım deseni



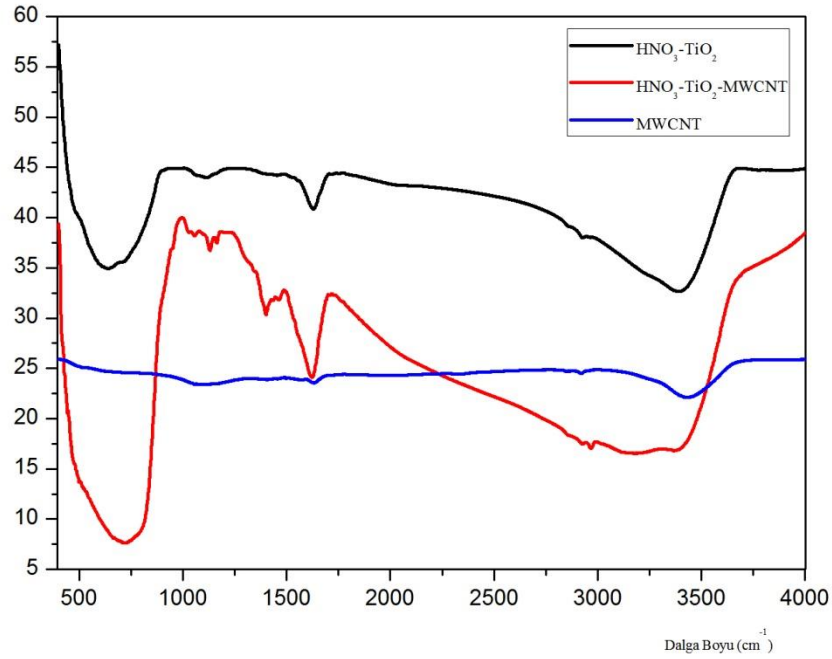
Şekil 4.10. H₂SO₄ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 25.10⁻⁴ olan kompozitin XRD toz kırınım deseni

2 θ değerleri uluslararası standart PDF#21-1272 verileri ile karşılaştırıldığında taneciklerin XRD toz kırınım desenlerinde görölen piklere ait 2 θ değerlerinin, anataz kristal formdaki TiO₂ için belirlenen (101), (004), (200) ve (211) kristal yansımalarına karşılık geldiği belirlenmiştir [178]. H₂SO₄ ile sentezlenen MWCNT katkısız saf nano TiO₂' ye ait XRD toz kırınım deseni Şekil 4.2. de gösterilmiştir. Bu XRD toz kırınım desenlerindende göröldüğü üzere % 100 anataz formu elde edilmiştir.

Ayrıca örneklere ait XRD toz kırınım desenlerindeki doruk noktalarının tamamı ICDD PDF 2 kütüphanesindeki kartlar ile karşılaştırılarak desenlerin Anataz (PDF cod 00-001-0562) ile tamamen uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Belirtilen kart için 2 θ değerleri 1,54059 dalga boyu ile hesaplanmış olup kart bilgilerine göre hücre parametreleri a: 3.73, b: 3.73 ve c: 9.37 dir ve kristal sistemi tetragonaldır.

4.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) Analizleri

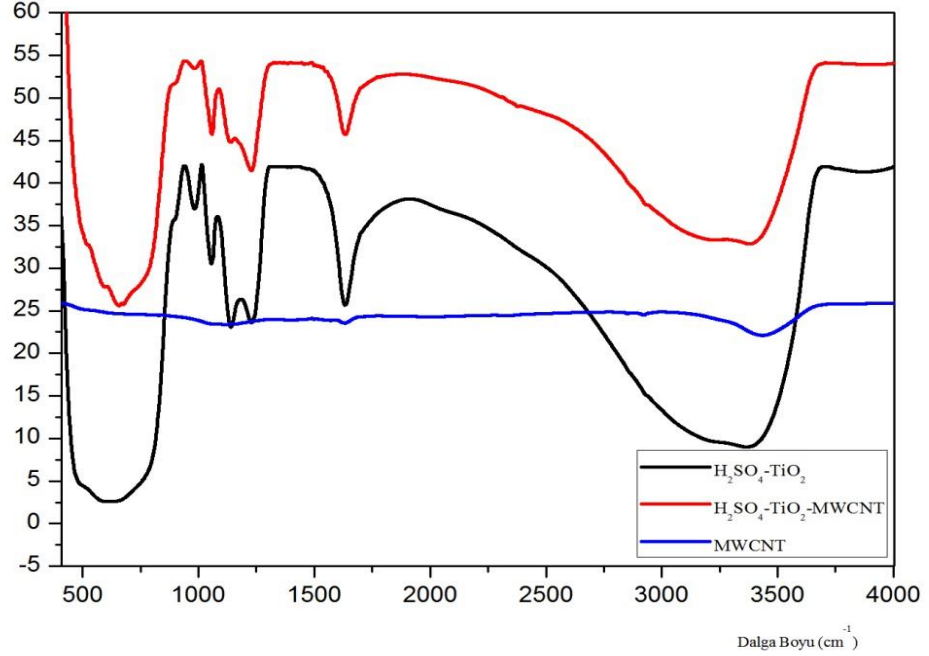
Perkin Elmer 283 model Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre cihazı kullanılmıştır. Spektrumlar ise ATR (zayıflatılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4.11. $\text{HNO}_3\text{-TiO}_2$ ve $\text{HNO}_3\text{-TiO}_2\text{-MWCNT}$ ' nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Şekil 4.11. de sentezi gerçekleştirilmiş olan $\text{HNO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{HNO}_3\text{-TiO}_2/\text{MWCNT}$ ve saf MWCNT' ye ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar da TiO_2 yapısından kaynaklanan Ti-O-Ti gerilme titreşimleri $460\text{ - }984\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında belirgin ve şiddetli bir bant olarak görülmektedir. Aynı zamanda hazırlanan nano tozların yüzey hidroksil gruplarına ait hidrojen bağı gerilme bandı $3000\text{ - }3600\text{ cm}^{-1}$ aralığın da oldukça geniş olarak görülmektedir. Spektrumda 1632 cm^{-1} de yapıdaki absorplanmış neme ait O-H gerilme titreşimi ve 1440 cm^{-1} de sentez sırasında yapıda bulunan eser miktardaki C-N gerilme titreşimide çok net olarak gözlenmektedir. Yapıya MWCNT eklenmesi ile saf MWCNT spektrumlarında görülen C-C-C gerilme boyun piki de $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir.

Tüm bu FT-IR spektrumları incelendiğinde istenilen yapının elde edildiği çok net olarak görülmektedir [179].



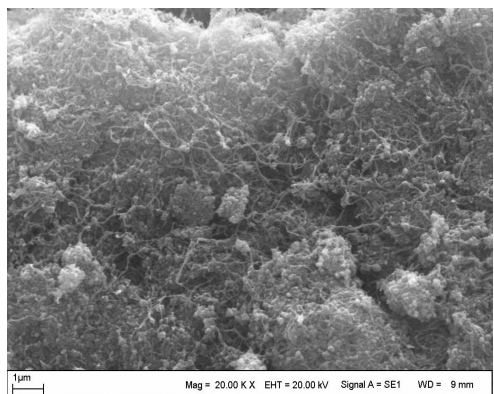
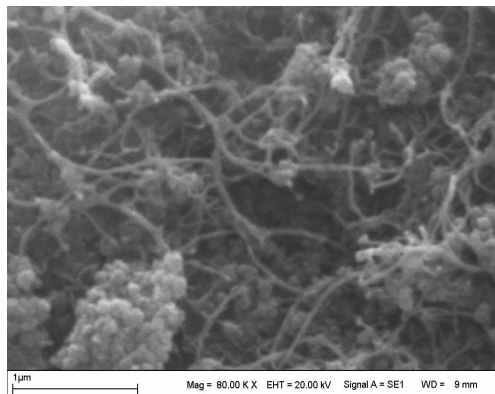
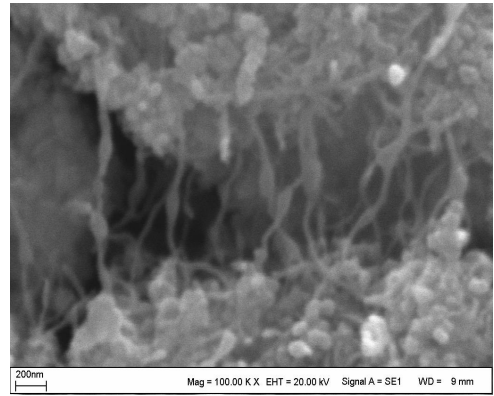
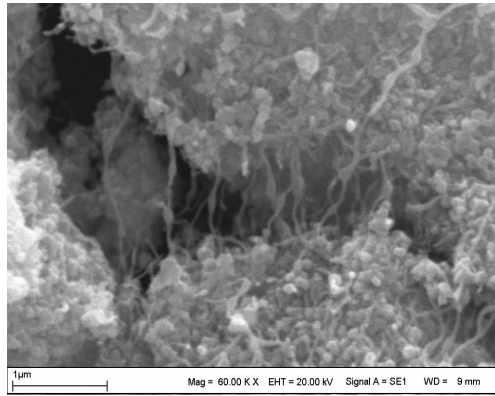
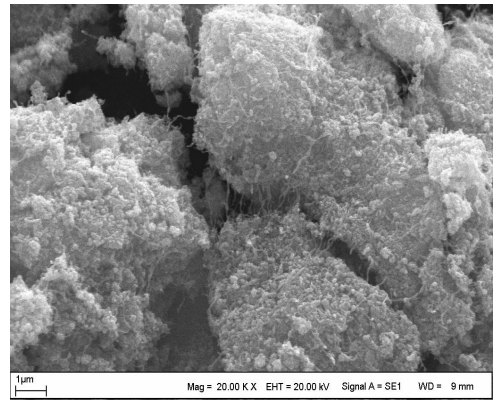
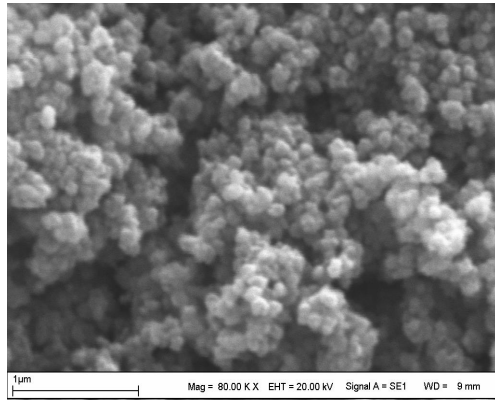
Şekil 4.12. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2$, MWCNT ve $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2\text{-MWCNT}$ ' nin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumları

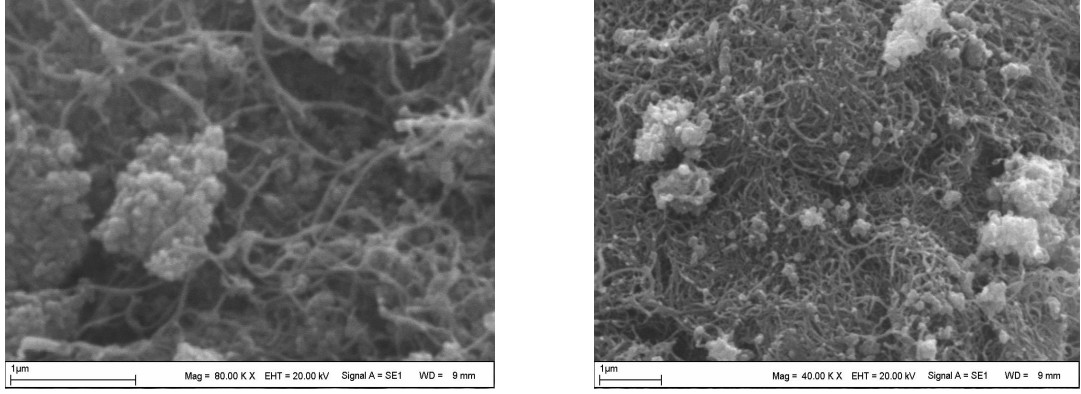
Şekil 4.12. de sentezi gerçekleştirilmiş olan $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2\text{-MWCNT}$ ve saf MWCNT yapılarına ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu spektrumlarda MWCNT yapısında C-C-C gerilme titreşimleri 3490 cm^{-1} de görülmektedir. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2$ yapısında ise $960 - 460\text{ cm}^{-1}$ de Ti-O-Ti gerilme bandı ve $2900 - 3650\text{ cm}^{-1}$ de OH gerilme titreşimi net olarak görülmektedir. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-TiO}_2\text{-MWCNT}$ yapısında ise her iki gruba ait piklerde net olarak bulunmakta olup yapıya C-C gruplarının MWCNT ile girmesiyle alifatik karakterde ki C-C asimetric titreşimi 1360 cm^{-1} de görülmektedir ve yapıya MWCNT' nin dâhil olduğu ispatlanmaktadır [179].

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM) ve Enerji Dağılımı X-ışınları (EDX) Analizleri

Leo marka Evo-40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında, SE (Secondary Electron) dedektörle 3 nm ayırma gücüne sahip, BSD (Back Scattering Detector) ve XVP modunda ise 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ile 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip mikroskoplara gerçekleştirilmiştir.

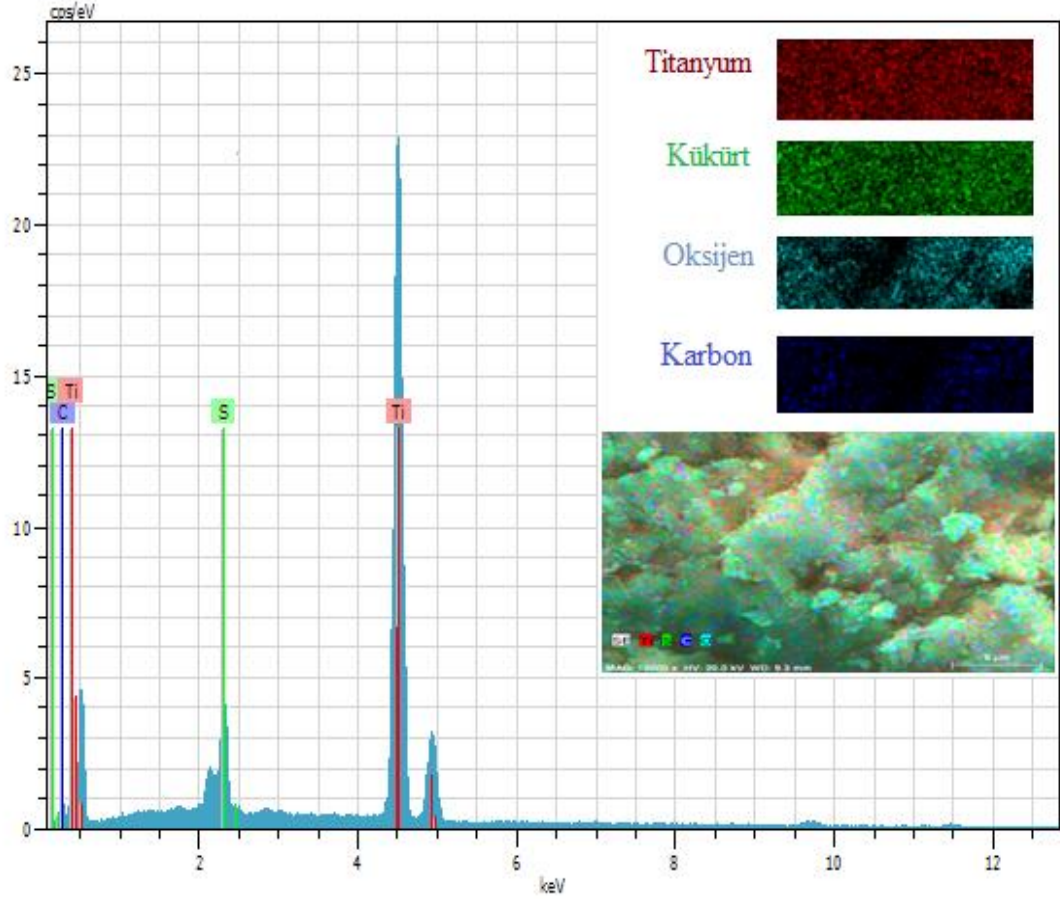
Nano boyuta sahip saf anataz TiO_2 ve TiO_2 -CNT kompozitinin taneciklerine ait SEM ve SEM-EDX görüntüleri aşağıda gösterilmiştir.





Şekil 4.13. Nano boyuta sahip saf anataz TiO_2 ve TiO_2 -CNT kompozitinin taneciklerine ait SEM ve SEM-EDX görüntüleri

İlave edilen MWCNT'lerin nano TiO_2 kristal yapısı içerisine yerleşip yerleşmediklerinin belirlenmesi için, taneciklerin SEM analizlerinin ardından, element analizi için EDX yöntemi kullanılmıştır. EDX analizleri SEM fotoğrafları üzerinde seçilen bir bölgede yapılmış olup, sonuçlarda her bir renk belirtilen bir elementi göstermektedir. Bu sonuçlardan nano TiO_2 'lerin MWCNT'lerle homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.14. TiO_2 -MWCNT nano kompozitinin içerdiği elementlerin % dağılımlarının EDX fotoğrafı

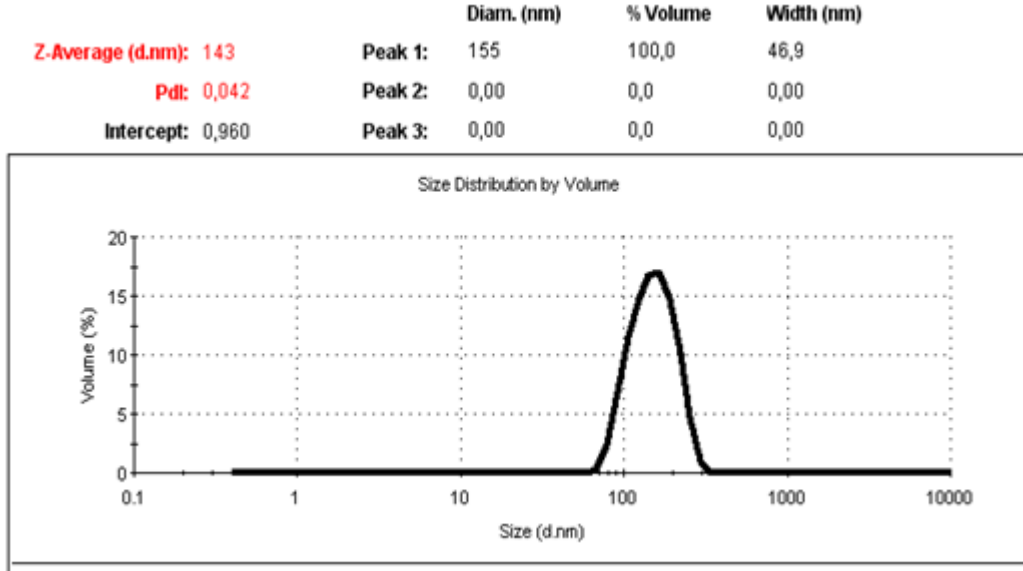
Tablo 4.1. TiO_2 -MWCNT nano kompozitinin içerdiği elementlerin % dağılım oranları

Elementin Adı	Yüzdesi [wt.%]	Hata Payı [wt.%]
Karbon	20.38	0.8
Kükürt	10.43	0.2
Titanyum	69.19	1.6

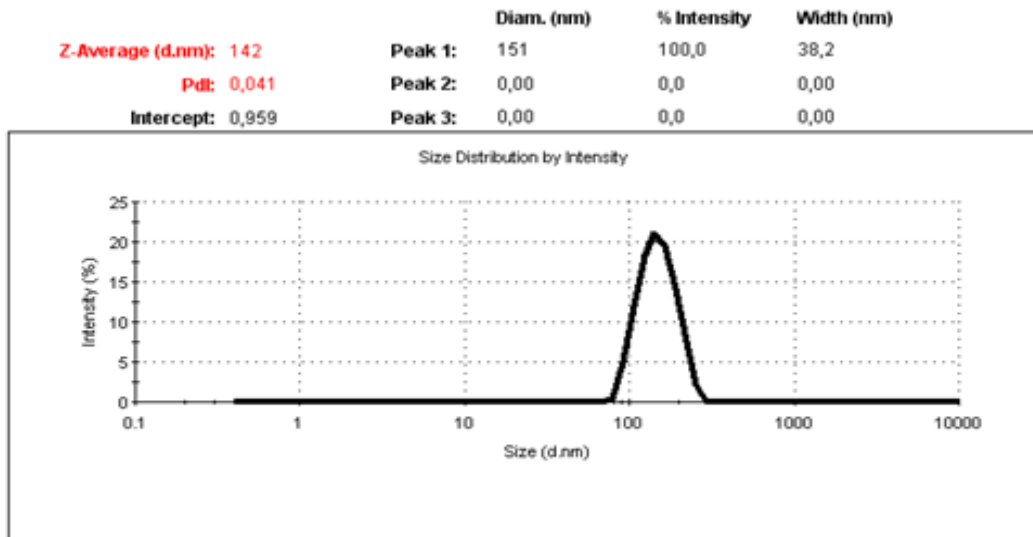
Ayrıca, SEM ve SEM-EDX fotoğrafları incelendiğinde saf nano TiO_2 ve TiO_2 -MWCNT nano kompozitlerinin yüzey yapılarının gözenekli ve homojen bir yapıya sahip olduğu, nano TiO_2 ve MWCNT'lerin birleştiği de çok net olarak gözlenmektedir.

4.4. Partikül Boyut Dağılımı (Zeta-Sizer)Analizleri

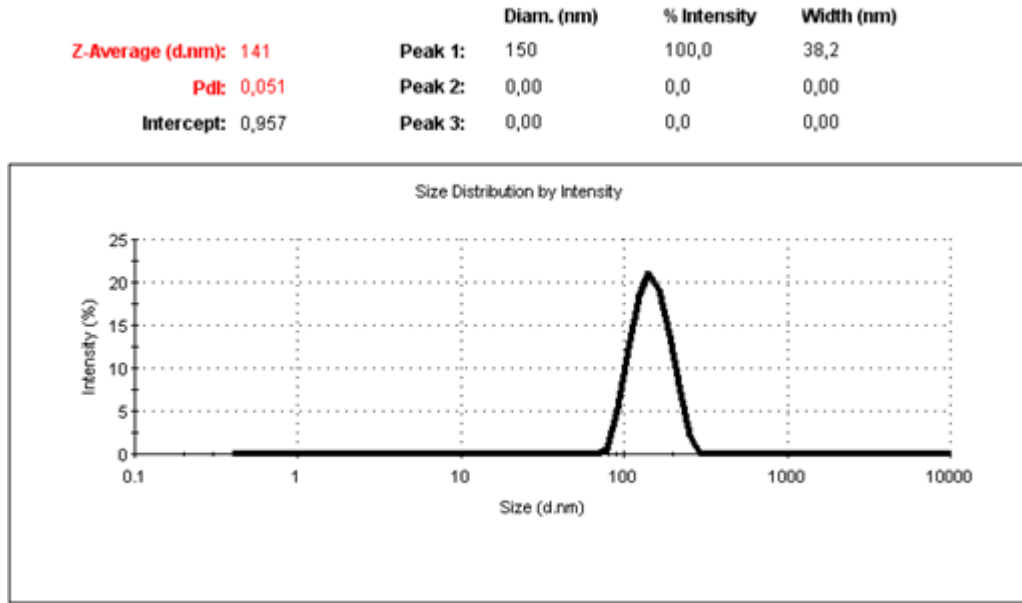
MWCNT ilaveli ve ilavesiz nano boyuta sahip TiO_2 taneciklerinin, hacimsel tanecik boyut dağılımları Zeta-Sizer ile belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan nano TiO_2 taneciklerinin su ve DMSO içerisinde hazırlanmış solları ölçümler için kullanılmıştır.



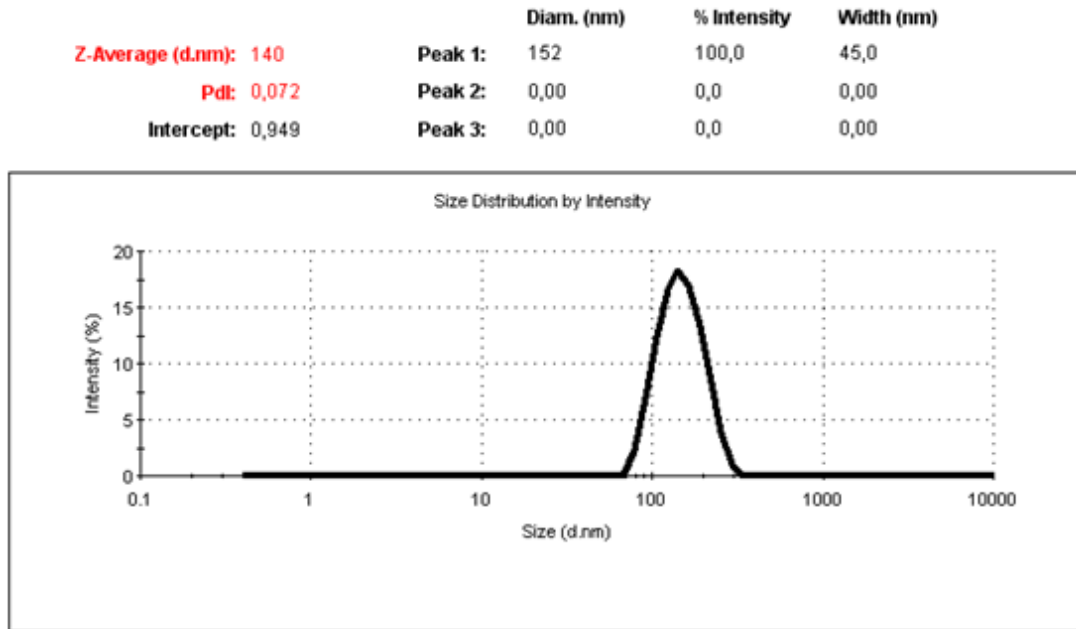
Şekil 4.15. H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,01 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği



Şekil 4.16. H_2SO_4 kullanılarak elde edilen nano TiO_2 ile MWCNT oranı % 0,02 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği



Şekil 4.17. H₂SO₄ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 0,04 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği



Şekil 4.18. H₂SO₄ kullanılarak elde edilen nano TiO₂ ile MWCNT oranı % 0,005 olan kompozitin partikül boyut dağılım grafiği

Ölçüm yapabilmek için uygun kriterlerde saf MWCNT solü hazırlanamadığından (MWCNT suda homojen olarak disperse olmadığı için) saf MWCNT' ye ait ölçüm alınamamıştır. Farklı oranlarda (% 0.01, % 0.02, % 0.04 ve % 0.005) MWCNT uygulandığında elde edilen kompozitlerin partikül boyut dağılımları incelendiğinde çok büyük bir değişiklik gözlenmemiştir ve partikül (parçacık) boyut dağılımları yaklaşık 140 nm olarak ölçülmüştür.

4.5. Spesifik Yüzey Alanı (BET) Analizleri

H₂SO₄ kullanılarak elde edilen saf nano TiO₂, saf MWCNT ile MWCNT oranı kütlece % 0.01, % 0.02, % 0.04, % 0.005 ve % 0.0025 olan kompozitlerin BET yüzey alanı sonuçları aşağıdaki Tablo 4.2. de verilmiştir.

Tablo 4.2. Nano TiO₂, MWCNT ve kompozitlerin BET sonuçları

Numune Kodu	MWCNT % Oranı	Tek nokta yüzey alanı (m ² /g)	BET yüzey alanı (m ² /g)	t-Plot mikrogözenek alanı (m ² /g)	t-Plot dış yüzey alanı (m ² /g)
FON-HS-1	0,01	45,7689	47,3447	1,1725	46,1722
FON-HS-2	0,02	47,3658	49,1503	-	49,1869
FON-HS-3	0,04	36,2142	37,5841	-	37,5930
FON-HS-4	0,005	52,1192	54,0130	0,3072	53,7058
FON-HS-5	0,0025	44,7783	46,3374	0,7958	45,5417
Saf MWCNT	100	255,5262	259,3850	21,1571	238,2279
Saf TiO ₂	0	164,4931	173,9879	-	191,0219

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Bu nedenle bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi o yarı iletkenin yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü katalitik aktivitede ilk basamak olan “absorpsiyon” katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Dolayısı ile katalizörün yüzey alanı arttıkça daha fazla substrat yüzeye bağlanır ve fotokatalitik reaksiyona tabi olur. Çünkü

büyük yüzey alanından oluşan hidrofilik bir yüzeyde absorplanan organik moleküllerin miktarıda büyük olacaktır, böylece, fotokatalitik olarak parçalanmış molekül miktarıda artacaktır. Çalışma kapsamında sentezlenen TiO_2 ve MWCNT katkılı kompozitlerin yüzey alanları BET tekniği ile belirlendi. Bu sonuçlara göre saf TiO_2 yapısına ait BET yüzey alanı $173.98 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilirken, saf MWCNT için ise BET yüzey alanı $259.38 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu ve bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi. TiO_2 yapısına MWCNT' nin tutunması ile TiO_2 yüzey boşluklarının CNT yapısı ile kapanmasından kaynaklı olarak kısmi bir azalma gözlemlendi. Ancak artan MWCNT miktarının artırılması ile birlikte yüzey gözenekliliği ve BET yüzey alanının doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Yukarıda verilen yüzey alan sonuçlarına bakıldığında, büyük oranda tanecik boyutu ile yüzey alanı arasında da doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmektedir.

4.6. Hücre Kültürü Analizleri (Antikanser Etki)

4.6.1. [3-(4,5-dimetil-2-tiazol)-2,5-difenil-2H-tetrazolyum bromid] (MTT) testi

MCF-7 (Michigan Cancer Foundation-7) (Meme Kanseri) hücreleri %10 FBS ve %1 Pen/Strep içeren RPMI besiyeri ile 37°C 'de %5 CO_2 içeren inkübatörde kültürlendi. Kültürlenmiş hücreler yoğunluğu 5×10^3 olacak şekilde 96' lık plaklara ekildi ve 24 saat aynı koşullarda inkübe edildi.

Örnekler DMSO da dispers edildi ve 2 saat UV ışık altında sterilizasyonu sağlandı. Daha sonra belirtilen konsantrasyonlarda seyreltme işlemleri RPMI besiyeri ile gerçekleştirildi.

96' lık plaklara tutunan hücrelerin besiyerleri örnek solüsyonları ile değiştirildi. Kontrol kuyucuklarında taze besiyeri ile değiştirme işlemi yapıldı. Hazırlanan örnek-hücre sistemi 23 saat karanlıkta inkübe edildikten sonra 1 saat UV ışığına maruz bırakıldı. Ardından örnekleri içeren besiyeri kaldırılarak sırasıyla $10:90 \mu\text{L}$ MTT (5mg/mL) : RPMI karışımı hücrelerin üzerine eklendi. 4 saat karanlıkta aynı koşullarda inkübasyondan sonra hücrelerin üzerindeki solüsyon kaldırılarak $100 \mu\text{L}$ DMSO eklendi ve 540 nm ' de BiotekEonmikroplate okuyucuda absorbans ölçümleri gerçekleştirildi. Absorbans sonuçlarından yola çıkarak örneklerin IC_{50} değerleri tespit edildi, tespit edilen bu değerler aşağıdaki Tablo 4.3. de verilmiştir. Örneklerle ait IC_{50} değerleri 6 tekrar sonucunda elde edilen değerlerin ortalamasıdır.

Tablo 4.3. Saf nano TiO₂, saf MWCNT ve TiO₂-MWCNT kompozitlerinin IC₅₀ değerleri

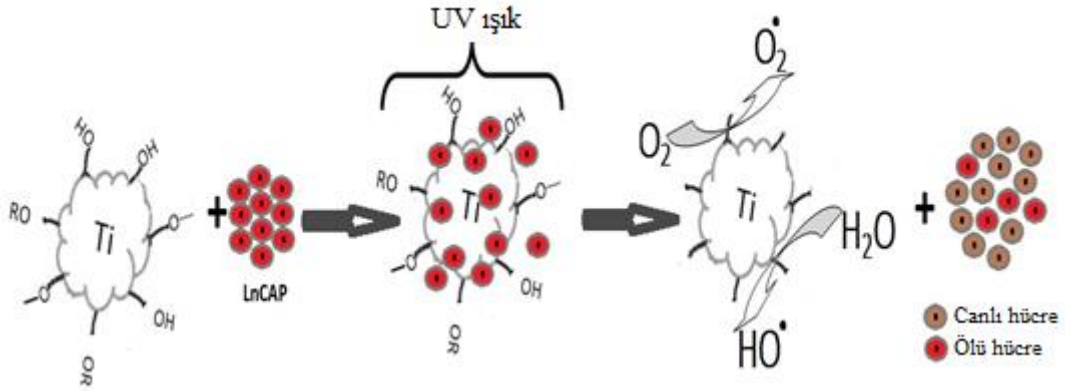
Örnek Kodu	IC ₅₀
FON-HS-1 (% 0. 01 MWCNT)	224,37
FON-HS-2 (% 0. 02 MWCNT)	224,37
FON-HS-3 (% 0. 04 MWCNT)	225,86
FON-HS-4 (% 0. 005 MWCNT)	114,36
FON-HS-5 (% 0. 0025 MWCNT)	66,37
FON-HS-6 (% 0.00125MWCNT)	56,24
TiO ₂	24,58
MWCNT	-

Konuyla ilgili bir çalışmada TiO₂ moleküllerinin sitotoksik etkisi araştırılmış ve HeLa (servikal kanser) hücreleri UV ışık altında aktive olan TiO₂' ye maruz bırakılmıştır. TiO₂' nin UV ışık altında hücre büyümesini çok yüksek düzeyde inhibe ettiği ancak tek başına (UV ışıksız) etkisinin çok düşük düzeyde olduğu gözlenmiştir. 50 µg/mL derişimde hazırlanan kompozitin HeLa hücrelerini % 80 oranında inhibe ettiği bildirilmiştir [6].

Kubota ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada TiO₂ moleküllerinin T-24 (mesane kanseri) hücre hattı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada TiO₂ molekülleri UV ışık ile aktive edilmiş ve yüksek oranda T-24 tümör hücrelerinin büyümesini baskıladığı belirtilmiştir. Sonuçlara göre 100 µg/mL lik örneğin 5 dakikalık UV ışık altında % 70 inhibisyon değerinin olduğu vurgulanmıştır [180].

Ramkumar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, DMSO’ da dispers edilmiş TiO_2 nanofiberlerinin HeLa hücre hattı üzerindeki sitotoksik etkisi araştırılmış ve 20 $\mu\text{g/mL}$ lik örneğin % 60 oranında inhibisyon sağladığı rapor edilmiştir [181].

Ayrıca, UV-ışının etkisiyle ilgili olarak da, aşağıdaki Şekil 4.19. incelendiğinde,



Şekil 4.19. TiO_2 yüzeyindeki aktif oksijen türlerinin görünümü.

UV-ışını, TiO_2 yüzeyinde aktif bölgelerin oluşmasını ve ortamda aktif oksijen türlerinin (ROS) oluşmasını sağlar [182]. Aktif oksijen türleri ortaklanmamış elektron çiftleri oluştururlar. Hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$), süperoksit radikali ($\text{O}_2^\bullet$) ve radikalik olamayan H_2O_2 ve singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) ile yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu oluştururlar [183]. Aktif oksijen türleri procarbazine, doxorubicin, buthionine sulfoximine, motexafin gadolinium ve rituximab gibi kanser ilaçlarında da kullanılmaktadır [184-187]. TiO_2 yüzeyinde de aktif oksijen türleri oluşur ve bunlar kanser hücrelerinin ölümüne yol açar.

Bu çalışma kapsamında; sonuçlarımıza göre en yüksek sitotoksik etki düzeyinin 24,58 µg/mL IC₅₀ değeri ile saf TiO₂' ye ait olduğu görülmektedir. Yapılan farklı deneysel çalışmalarda karbon nanotüp oranı arttıkça (başka bir ifadeyle TiO₂ oranı azaldıkça) sapmalar olmakla beraber sitotoksosite de düşmeler gözlenmektedir. Bu sitotoksitedeki düşüşün nedeni; karbon nanotüpün sitotoksik etkisinin TiO₂' den düşük olmasından kaynaklanmaktadır [176]. Deney sonuçları literatür ile uyum içerisindedir [175-177]. Yapılan çalışmalarda MWCNT kodlu, çok duvarlı karbon nanotüpün, sentezlenen *FON-HS-1*, *FON-HS-2*, *FON-HS-3*, *FON-HS-4*, *FON-HS-5* ve *FON-HS-6* kodlu diğer örnekler ile kıyaslandığında MCF-7 hücreleri üzerinde ölçülebilir düzeyde sitotoksik etki göstermediği tespit edilmiştir.

TiO₂' de BET yüzey alanı büyük olduğu için antikanser aktivitesi diğerlerine oranla daha fazladır. Ancak, MWCNT ilave edildikçe BET yüzey alanları küçülmüş ve antikanser aktivitelerinin de beklenildiği gibi bu doğrusallıkla orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan, Prof.Dr. Hikmet SAYILKAN İleri Malzemeler Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarında, farklı işlem parametrelerinde ve katkılama oranlarında, nano boyutta TiO_2 ve TiO_2 -MWCNT kompozitleri hazırlandı ve bu yapıların karakterizasyonu sağlandı. Bu çalışma kapsamında pek çok farklı reçete denenerek öncelikle en uygun asit belirlendi. Bu aşamada HNO_3 ve H_2SO_4 ’ lü kompozitler hazırlandı, yapılan FT-IR ve XRD ölçümleri sonuçlarına göre en iyi kompozitin H_2SO_4 kullanıldığında elde edildiği gözlemlendi ve bu aşamadan sonra çalışmalara H_2SO_4 ile devam edildi. Daha sonra bir sonraki adım olan TiO_2 -MWCNT nano kompozitlerinin hazırlanması aşamasına geçildi, burada MWCNT için kütlece 0,3125 mg dan 20 mg’ a kadar katlı oranlarda sentezler yapıldı.

Bu oranlar kullanılarak elde edilen yeni TiO_2 -MWCNT nano kompozitlerinin XRD toz kırınım desenlerinde, TiO_2 ’ nin anataz formunda olduğu ve MWCNT eklenmesiyle kristal yapısında büyük bir değişiklik olmadığı, ancak SEM görüntülerinde; MWCNT eklendikçe homojen dağılmadan uzaklaştığı, karbon nano tüplerin TiO_2 moleküllerini baskıladığı ve TiO_2 moleküllerinin bir aglomerasyona uğradığı, MWCNT oranının azaltılmasıyla tekrar homojen bir yapıya dönüştüğü gözlemlendi.

Ayrıca yapılan yüzey analizlerinde, kompozit içerisindeki MWCNT oranının artırılmasıyla BET yüzey alanının saf nano TiO_2 ile kıyaslandığında küçüldüğü, bununla anti kanser etkisine yansıdığı görüldü.

Çalışmanın en önemli bölümünü oluşturan en son kısmında ise, elde edilen bu nano TiO_2 tozları ve TiO_2 -MWCNT nano kompozitlerinin DMSO ile % 1’ lik solları hazırlandı ve bu sollar kanser hücreleri üzerine dispers edilerek 1 saat UV ışığına maruz bırakıldı.

UV ışığın etkisiyle ilgili olarak TiO_2 molekülü, yüksek düzeyde oksidasyon ve redüksiyon özelliğine sahiptir. Bu nedenle de UV altında önemli miktarda serbest radikal üretmektedir. Bu konuyla ilgili olarak MWCNT moleküllerinin sitotoksik etkisi araştırılmış ve elde edilen veriler doğrultusunda kanser hücreleri üzerinde ki etkisinin TiO_2 eklenmesiyle arttığı gözlenmiştir.

Ancak, yüksek konsantrasyonlarda MWCNT içeren nanokompozitlerin önemli ölçüde antikanser etki göstermediği gözlemlenmiştir.

Bu çalışma sayesinde, MWCNT' lere sahip oldukları üstün mekanik özelliklerinin, çok hafif olmalarının, yüksek elastiklik modülüne sahip olmalarının ve bilinen en dayanıklı fiber malzeme olmalarının yanı sıra, tek başlarına kullanıldıklarında hiçbir antikanser etki göstermezken, kompozit haline dönüştürülerek antikanser özellikte kazandırılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmadan yola çıkılarak daha ileri çalışmalar yapılabilir ve çağımızın en yaygın ve en ürkütücü hastalıklarından biri olan meme kanserinin tedavisinde kullanılabilecek alternatif ürünlerde geliştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38.
- [2] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **1**, 1–21.
- [3] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33–177.
- [4] Lagopati, N., Kitsiou, P.V., Kontos, A.I., Venieratos, P., Kotsopoulou, E., Kontos, A.G., Dionysiou, D.D., Pispas, S., Tsilibary, E.C., Falaras, P. (2010). Photo-induced treatment of breast epithelial cancer cells using nanostructured titanium dioxide solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **214**, 215–223.
- [5] Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A. (1998). Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. *Environ.Sci. Technol.* **32**, 726–728.
- [6] Cai, R., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K., Fujishima, A. (1992). Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO₂ particles advances in brief. *Cancer Res.* **52**, 2346–2348.
- [7] Zhang, A.-P., Sun, Y.-P. (2004). Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells. *World J. Gastroenterol.* **10**, 3191–3193.
- [8] Wang, C., Cao, S., Tie, X., Qiu, B., Wu, A., Zheng, Z. (2011). Induction of cytotoxicity by photoexcitation of TiO₂ can prolong survival in glioma-bearing mice. *Mol. Biol. Rep.* **38**, 523–530.
- [9] Wang, J.J., Sanderson, B.J., Wang, H. (2007). Cyto- and geno-toxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells. *Mutation Research.* **628**, 99–106.
- [10] Huang, N.P., Xu, M.H., Yuan, C.W., Yu, R.R. (1997). The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO₂ particles on U937 cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **108**, 229–233.
- [11] Song, M., Zhang, R., Dai, Y., Gao, F., Chi, H., Lv, G., Chen, B., Wang, X. (2006). The in vitro inhibition of multidrug resistance by combined nanoparticulate titanium dioxide and UV irradiation. *Biomaterials.* **27**, 4230–4238.
- [12] Xia, C.-H., Wang, B.Q., Wang, Y., Liu, Y.-Q., Xu, G.-Y., Wu, S. (2006). Damaging effects of nanosized TiO₂ on Bel-7402 human liver cancer cell under photoinduce. *Journal of Inorganic Materials.* **21**, 1467–1471.
- [13] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* **63**, 15–82.
- [14] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn J. Appl Phys.* **44(12):82**, 69–85.
- [15] Chen, X., Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev.* **107(7):2**, 891–959.
- [16] Liu, G., Wang, L., Yang, H.G., Cheng, H-M., Lu, G.Q. (2010). Titania-based photocatalysts, crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.* **20:8**, 31–43.

- [17] Liu, S. X., Chen, X.Y., Chen, X. (2007). A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 257–263.
- [18] Lam, S.M., Sin, J.C., Mohamed, A.R. (2010). Parameter effect on photocatalytic degradation of phenol using TiO₂-P25/activated carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*. **27**, 1109–1116.
- [19] Kuo, C.Y. (2009). Prevenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process. *Journal of Hazardous Materials*. **163**, 239–244.
- [20] Hirlekar, R., Yamagar, M., Garse, H., Vij, M., and Kadam, V. (2009). Carbon nanotubes and its applications: a review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. **2**, 17–27.
- [21] Singh, B.G.P., Baburao, C., Pispati V., et al. (2012). Carbon nanotubes. A novel drug delivery system. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*. **2**, 523–532.
- [22] Usui, Y., Haniu, H., Tsuruoka, S., and Saito, N. (2012). Carbon nanotubes innovate on medical technology. *Medicinal Chemistry*. **2**, 1–6.
- [23] Zhang, Y., Bai, Y., and Yan, B. (2010). Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discovery Today*. **15**, 428–435.
- [24] Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W. (2009). Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites. *Adv. Mater.* **21**, 2333–2339.
- [25] Hu, G., Meng, X., Feng, X., Ding, Y., Zhang, S., Yang, M. (2007). Anatase TiO₂ nanoparticles/carbon nanotubes nanofibers: preparation, characterization and photocatalytic properties. *J Mater Sci*. **42(17)**, 7162–7170.
- [26] Anonymous. <http://www.toplumsalbilinc.org/forum/index.php?topic=15138.0>
- [27] Emir Baki Denkbaşı. (2011). <http://www.nanott.hacettepe.edu.tr> (on-line Access on May, 2011).
- [28] Anonymous. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/nanoteknoloji.pdf>
- [29] Anonymous. <http://www.nanoteknolojidekarbon.asp>
- [30] Anonymous. (2015). <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji#Tarihi> (on-line Access on March, 2015).
- [31] Tretyakov, Y. D., Goodilin, E.A. (2009). Key trends in basic and application-oriented research on nano. *Russ. Chem. Rev.* **78**, 801–820.
- [32] He, L., Toh, C.-S. (2006). Recent advances in analytical chemistry A material approach *Anal. Acta*. **556**, 1–15.
- [33] Cheng, M.-D.J. (2005). Effects of Nanophase Materials (≤20 nm) on Biological Responses (Meng-Dawn Cheng). *Environ. Sci. Health*. **39**, 2691–2705.
- [34] Webster, T.J., Ergun, C., Doremus, R.H., Siegel, R.W., Bizios, R.J. (2000). Specific proteins mediate enhanced osteoblast adhesion on nanophase ceramics. *Biomed. Mater. Res*. **51**, 475–483.

- [35] Cheng, F.-Y., Wang, S.P.-H., Su, C.-H., Tsai, T.-L., Wu, P.-C., Shieh, D.-B., Chen, J.-H., Hsieh, P.C.-H., Yeh, C.-S. (2008). Stabilizer-free poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles for multimodal biomedical probes. *Biomaterials*. **29**, 2104-2112.
- [36] Chung, Y.-C., Chen, I.H., Chen, C.-J. (2008). The surface modification of silver nanoparticles by phosphoryl disulfides for improved biocompatibility and intracellular uptake. *Biomaterials*. **29**, 1807-1816.
- [37] Deng, C., Chen, J., Chen, X., Xiao, C., Nie, L., Yao, S. (2008). Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Biosens. Bioelectron*. **23**, 1272-1277.
- [38] Yoshimatsu, K., Ye, L., Lindberg, J., Chronakis, I.S. (2008). Selective molecular adsorption using electrospun nanofiber affinity membranes. *Biosens. Bioelectron*. **23**, 1208-1215.
- [39] Engel, E., Michiardi, A., Navarro, M., Lacroix, D., Planell, J.A. (2008). Nanotechnology in regenerative medicine: the materials side. *Trends Biotechnol*. **26**, 39-47.
- [40] Liu, H., Webster, T.J. (2007). Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools. *Biomaterials*. **28**, 354-369.
- [41] Murray, R.W. (2008). Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores. *Chem. Rev*. **108**, 2688-2720.
- [42] Valcarcel, M., Cardenas, S., Simonet, B.M., Moliner-Martinez, Y., Lucena, R. (2008). Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *TrAC Trends Anal. Chem*. **27**, 34-43.
- [43] Kiyokatsu, J., Kunihiro, Y., John, C.F., Wilton, R.B. (2004). Capillary microextraction on sol-gel dendrimer coatings. *J. Chromatogr. A*. **1034**, 1-11.
- [44] Ming-Feng, H., Chih-Ching, H., Huan-Tsung, C. (2003). Improved separation of double-stranded DNA fragments by capillary electrophoresis using poly(ethylene oxide) solution containing colloids. *Electrophoresis*. **24**, 2896-2902.
- [45] Mari, T., Katsuyama, Y., Nogami, K., Nagata, H., Wakuda, K., Fujimoto, M., Nagasaki, Y., Yoshikawa, K., Kataoka, K., Baba, Y. (2005). A design of nanosized PEGylated-latex mixed polymer solution for microchip electrophoresis. *Lab Chip*. **5**, 199-204.
- [46] Gomes, D., Nunes, S.P., Peinemann, K.-V. (2005). Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites. *J. Membr. Sci*. **246**, 13-25.
- [47] Wang, J., Chen, G., Chatrathi, M.P., Musameh, M. (2004). Capillary Electrophoresis Microchip with a Carbon Nanotube-Modified Electrochemical Detector. *Anal. Chem*. **76**, 298-302.
- [48] Sotiropoulou, S., Gavalas, V., Vamvakaki, V., Chaniotakis, N.A. (2003). Novel carbon materials in biosensor systems. *Biosens. Bioelectron*. **18**, 211-215.
- [49] Glynnou, K., Ioannou, P.C., Christopolous, T.K., Syriopoulou, V. (2003). Oligonucleotide-Functionalized Gold Nanoparticles as Probes in a Dry-Reagent Strip Biosensor for DNA Analysis by Hybridization. *Anal. Chem*. **75**, 4155-4160.

- [50] Park, J., Kurosawa, S., Watanabe, J., Ishihara, K. (2004). - Evaluation of 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine Polymeric Nanoparticle for Immunoassay of C-Reactive Protein Detection. *Anal. Chem.* **76**, 2649-2655.
- [51] Bavastrello, V., Stura, E., Carrara, S., Erokhin, V., Nicolini, C. (2004). Poly(2,5-dimethylaniline)-MWNTs nanocomposite: a new material for conductometric acid vapours sensor. *Sensor Actuators B.* **98**, 247-253.
- [52] Wang, J., Chen, G., Chatrathi, M.P., Musameh, M. (2004). Capillary Electrophoresis Microchip with a Carbon Nanotube-Modified Electrochemical Detector. *Anal. Chem.* **76**, 298-302.
- [53] Cai, Y.-q., Cai, Y.-e., Mou, S.-f., Lu, Y.-q. (2005). Multi-walled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of chlorophenols in environmental water samples. *J. Chromatogr. A.* **1081**, 245-247.
- [54] Xiao, C., Han, S., Wang, Z., Xing, J., Wu, C. (2001). Application of the polysilicone fullerene coating for solid-phase microextraction in the determination of semi-volatile compounds. *J. Chromatogr. A.* **927**, 121-130.
- [55] Sudhir, P.-R., Wu, H.-F., Zhou, Z.-C. (2005). Identification of Peptides Using Gold Nanoparticle-Assisted Single-Drop Microextraction Coupled with AP-MALDI Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **77**, 7380-7385.
- [56] Kabir, A., Hamlet, C., Soo Yoo, K., Newkome, G.R., Malik, A. (2004). Capillary microextraction on sol-gel dendrimer coatings. *J. Chromatogr. A.* **1034**, 1-11.
- [57] Çıracı, S., (2006). *Bilim ve Teknik*, **12**, 1-3.
- [58] Anonymous. <http://cyprusnano.com/faq.html>
- [59] Anonymous. (2012). <http://www.titanyum-dioksiti-bilir-misiniz.html> (on-line Access on May, 2012).
- [60] Grubbs, R.H., Pine, S.H., (1991). In Comprehensive Organic Syhthesis. *Pergamon Press*. New York. **5**, 1115.
- [61] Wiench, K., Landsiedel, R., Schulte, S., Inman, AO., Riviere, JE. (2011). Safety evaluation of sunscreen formulations containing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in UVB sunburned skin. *Toxicol Sci.* **123**, 264-280.
- [62] Anonymous. <http://www.vankim.com/urunler/renklendiriciler/titanyum-dioksit>.
- [63] Anonymous. (2013). <http://www.boyaturk.com/Haber/Kompozit-Polimer-Evoque-ile-Su-Bazli-Boyalarda-TiO2.html> (on-line Access on September, 2013).
- [65] Jukk. K., Kongi N., et al. (2014). Electrochemical oxygen reduction behaviour of platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotube/titanium dioxide composites. *J. of Electroanalytical Chemistry.* **735**, 68-76.
- [66] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. Appl. Phys.* **44**, 8269-8285.
- [67] Kambur, A., Soylu, G.S.P. (2011). Nano-TiO₂ Katalizörler ile UV-Işını Altında Fenol'ün Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi. 1-6.

- [68] Chen, X., Mao, S. S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Review*, 107, 2891-2959.
- [69] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and select result. *Chemical Review*, 95, 735- 758.
- [70] Bardakçı, S., 2007. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan, TiO₂ filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya, Bölüm 2, 5.
- [71] Aprile, C., Corma, A., Garcia, H. (2008). Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **10**, 769-783.
- [72] Akpan, U.G., Hameed, B.H. (2010). The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*. **375**, 1-11.
- [73] Paz, Y. (2010). Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents’ overview. *Applied Catalysis B: Environmental*. **99**, 448-460.
- [74] Bhave, R. C., Lee, B. I., 2007. Experimental variables in the synthesis of brookite phase TiO₂ nanoparticles, *Material Science and Engineering A*, 467, 146–149. [75] Fujishima, A., Honda, K. (1972). *Nature*. **238**, 37-38.
- [75] Monticone, S., Tufeu R., Kanaev A. V., Scolan E., Sanchez C., 2000. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?. *Applied Surface Science*, 162-163, 565–570.
- [76] Frank, S.N., Bard, A.J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303-304.
- [77] Goodeve, C.F., Kitchener, J.A. Trans. (1938). The Mechanism Of Photosensitisation By Solids. *Faraday Soc.* **34**, 902-908.
- [78] Ye, Q., Liu, P.Y., Tang, Z.F., Zhai, L. (2007). Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*. **81**, 627-631.
- [79] Chen, X., Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Review*. **107**, 2891-2959.
- [80] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J.T., (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and select result. *Chemical Review*. **95**, 735-758.
- [81] Anonyms, http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html>.
- [82] Augustynski, J. (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*. **38**, 43.
- [83] Rao, M. V., Rajeshwar, K., Vernekler, V.R.P., et al. (1980). Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry*. **84**, 1987-1991.
- [84] Mechiakh, R., Meriche, F., Kremer, R., Bensaha, R., Boudine B., Boudrioua, A., (2007). TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties, *Optical Materials*. **30**, 645-651.

- [85] http://www.griens.com/images/principle.JPG&imgrefurl=http://www.griens.com/working.html&h=326&w=600&tbnid=4VORzI2r1V8paM:&docid=Kil-Ut4d2DhTXM&ei=N_t-VpG6H4veU5WMjdAM&tbnm=isch&ved=0ahUKEwjRsY-msfrJAhUL7xQKHRVGA8oQMwggKAUwBQ.
- [86] Wolfrum, E.J., Huang, J., Blake, D.M., Maness, P.-C., Huang, Z., Fiest, J., Jacoby, W.A. (2002). Photocatalytic oxidation of bacteria, bacterial and fungal spores, and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide-coated surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3412-3419.
- [87] Jacoby, W.A., Maness, P.C., Wolfrum, E.J., Blake, D.M., Fenell, J.A. (1998). Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2650-2653.
- [88] Hagfeldt, A., Graetzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **95**, 49-68.
- [89] Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H. (2006). Development of chemical oxygen demand on-line monitoring system based on a photoelectrochemical degradation principle. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2363-2368.
- [90] Zhang, S., Wen, W., Jiang, D., Zhao, H., John, R., Wilson, G.J., Will, G.D. (2006). Photoelectrochemical characterisation of TiO₂ thin films derived from microwave hydrothermally processed nanocrystalline colloids. *J. Photochem. Photobiol. A* **179**, 305-313.
- [91] Lam, S.W., Chiang, K., Lim, T.M., Amal, R., Low, G.K.C. (2005). The role of ferric ion in the photochemical and photocatalytic oxidation of resorcinol. *J. Catal.* **234**, 292-299.
- [92] Matthews, R.W. (1990). Purification of water near-U.V. illuminated suspensions of titanium dioxide. *Water Res.* **24**, 653-660.
- [93] http://www.biltek.tubitak.gov.tr/haberler/kimya/s518_6_7.pdf.html (on-line Access on January, 2011).
- [94] Moriguchi, I., Shono, Y., Yamada H., and Kudo, T. (2005). Colloidal crystal-derived nanoporous electrode materials of cut SWNTs-assembly and TiO₂/SWNTs nanocomposite. *J. Phys. Chem. B* **112**, 14560-14565.
- [95] Eder, D. (2010). Carbon Nanotube–Inorganic Hybrids. *Chemical Reviews* **110**, 1348-1385.
- [96] Bianco, A., Kostarelos, K., Prato, M. (2011). Making carbon nanotubes biocompatible and biodegradable. *Chemical Communications* **47**, 10182-10188.
- [97] Sun, J.T., Hong, C.Y., Pan, C.Y. (2011). Surface modification of carbon nanotubes with dendrimers or hyperbranched polymers. *Polymer Chemistry* **2**, 998-1007.
- [98] Lee, S. H., Lee, D.H., Lee, W.J., Kim, S.O. (2011). The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. *Advanced Functional Materials* **21**, 1338-1354.
- [99] Pan, X., Bao, X. (2011). Accounts of Chemical Research. **44**, 553-562.
- [100] Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W. (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. *Advanced Materials* **21**, 2233-2239.

- [101] Leary, R., Westwood, A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*. **49**, 741-772.
- [102] Kucukyildirim, B.O., Eker, A. A. (2011). *Carbon nanotubes, their synthesis methods and application* (pp: 34-44). TMMOB MMO 53:630, October 20-21, İstanbul.
- [103] Ari, O., Gorgun, A.R., Kaya, A., Coskun, O., Kaya, I. (2012). SDU Journal of Technical Sciences. **2:4**, 1-7.
- [104] Liu, X., Wang, X., Xing, X., Li, Q., and Yang, J. (2014). Visible light photocatalytic activities of carbon nanotube/titanic acid nanotubes derived-TiO₂ composites for the degradation of methylene blue. *Advanced Powder Technology*.
- [105] Wu T.M., Lin Y.W., Liao C.S., (2005). "Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites", *Carbon*, **43**, 734-740.
- [106] Anonymous. <http://www.nanografi.com/portfolio-view/karbon-nanotupler-nanocyl-nc-700/>.
- [107] Gupta Vinod K., Tawfik A. Saleh. (2011). Synthesis of carbon nanotube-metal oxides composites; adsorption and photo-degradation. *Carbon nanotubes-from research to applications*. **Intech**, 295-313.
- [108] http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.
- [109] Wagner, R.S., Ellis, W.C. (1964). Vapor liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*. **4:5**, 89.
- [110] Shah, P.S., Hanrath, T., Johnston K.P., and Korgel, B.A. (2004). Nanocrystal and nanowire synthesis and dispersibility in supercritical fluids. *J. Phys. Chem. B*. **108**, 9574-9587.
- [111] Wu Y. and Yang, P. (2001). Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3165-3166.
- [112] Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., Ye M., (2007). Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A*. **464**, 151-156.
- [113] Wang, N., Tang, Y.H., Zhang, Y.F., Lee C.S., and Lee, S.T. (1998). Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide. *Phys. Rev.* **B58**, R16024.
- [114] Stejny, J., Trinder, R.W., Dlugosz, J. (1981). Preparation and structure of poly (sulphur nitride) whiskers. *J. of Materials Science*. **16**, 3161-3170.
- [115] Stejny, J., Dlugosz, J., Keller, A. (1979). Electron microscope diffraction characterization of the fibrous structure of poly (sulphur nitride) crystals. *J. of Materials Science*. **14**, 1291-1300.
- [116] <http://link.springer.com/search?query=H.+R.+Kruyt+and+A.+E.+V.>
- [117] Gates, B., Mayers, B., Cattle B., and Xia, Y. (2002). Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. *Advanced Functional Materials*. **3**, 219-227.

- [118] Mayers B., and Xia, Y. (2002). One-dimensional nanostructures of trigonal tellerium with various morphologies can be synthesized using a solution-phase approach. *J. materials Chemistry*. **12**, 1875-1881.
- [119] Song, J. H., Messer, B., Wu, Y., Kind H., and Yang, P. (2001). Nanowire formation via cation Exchange in organic solution. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9714-9715.
- [120] Martin, C. R. (1994). Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach, Department of chemistry, *Colorado State University*, **266:5193**, 1961-1966.
- [121] Xia, B. Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim F., and Yan, H. (2003). One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications. *Advanced Materials*. **15:5**, 353.
- [122] Rao, C.N.R., Govindaraj, A., Leonard Deepak, F., Gunari N. A., and Nath, M. (2001). Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1853.
- [123] Lee W.H., Kim S.J., Lee W.J., Lee J.G., Haddon R.C., Reucroft P.J., (2001). X-Ray photoelectron spectroscopic studies of surface modified single-wall carbon nanotube material. *Applied Surface Science*. **181**, 121-127.
- [124] Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun and Y. Xia, *Silver nanowires can be directly coated with amorphous silica to generate well-controlled coaxial nanocables of silver/silica*, **American Chemical Society** 2:4 (2002) 427-430.
- [125] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W., (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*. **61**, 1899–1912.
- [126] Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wul, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., Yang, P. (2001). Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*. **292:5523**, 1897-1899.
- [127] Messer, B., Song J.H., and Yang, P. (2000). Microchannel Networks for nanowire patterning. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10232-10233.
- [128] Zhu J., Kim J.D., Peng H., Margrave J.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V., (2003). Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Letters*. **3**, 1107-1113.
- [129] Kim, F., Kwan, S., Akana J., and Yang, P. (2001). Langmuir-blodgett nanorod assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4360-4361.
- [130] Yu, D.P., Bai, Z.G., Ding, Y., Hang Q.L., et al. (1998). Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3458.
- [131] Zhang, H.Z., Yu, D.P., Ding, Y., Bai, Z.G., Hang Q.L., and Feng, S.Q. (1998). Dependence of the silicon nanowire diameter on ambient pressure. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3396.
- [132] Morales, A.M., Lieber, C.M. (1998). A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*. **279:5348**, 208-211.

- [133] Wang, N., Zhang, Y.F., Tang, Y.H., Lee C.S. and Lee, S.T. (1998). SiO₂-enhanced synthesis of Si nanowires by laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3902.
- [134] Wang, N., Tang, Y.H., Zhang, Y.F., Lee, C.S., Bello, I., Lee, S.T. (1999). Si nanowires grown from silicon oxide. *Chemical Physics Letters*. **299**, 237-242.
- [135] Yang, Y.H., Wu, S.J., Chiu, H.S., Lin P.I., and Chen, Y.T. (2004). Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation. *J. Phys. Chem. B*. **108**, 846-852.
- [136] Westwater, J., Gosain, D.P., Tomiya, S., Usui S., and Ruda, H. (1997). Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction. *J. Vac. Sci. Technol. B*. **15**, 554.
- [137] Cui, Y., Lauhon, L., Gudiksen, M.S., Wang J., and Lieber, C.M. (2001). Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2214.
- [138] Kamins, T.I., Li X., and Stanley Williams, R. (2003). Thermal stability of Ti-catalyzed Si nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 263.
- [139] Zhang, Y.F., Tang, Y.H., Wang, N., Lee, C.S., Bello, I., Lee, S.T. (1999). One-dimensional growth mechanism of crystalline silicon nanowires. *Journal of Crystal Growth*. **197**, 136-140.
- [140] Zhang X.Y., and Dai, J.Y. (2004). Fabrication and magnetic behaviour of superconductor nanowire arrays. *Nanotechnology*. **15**, 1166-1168.
- [141] Cheng, Y.T., Weiner, A.M., Wong, C.A., Balogh M.P., and Lukitsch, M. J. (2002). Stress-induced growth of bismuth nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3248.
- [142] Yin, A.J., Li, J., Jian, W., Bennett A.J., and Xu, J.M. (2001). Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1039.
- [143] Wang, J., Wang, X., Peng Q., and Li, Y. (2004). Synthesis and characterization of bismuth single-crystalline nanowires and nanospheres. *Inorg. Chem.* **43**, 7552-7556.
- [144] Baykal, A., (1999). Synthesis and Characterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds, Ph.D. Thesis, METU, Ankara.
- [145] Byrappa, K., (1991). Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **Vol. 21**. Permagon Press, Frankfurt.
- [146] Çıracı, S., Nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri. *TÜBİTAK*, **4** (2004).
- [147] Rabenau, A., (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **24**, 1026.
- [148] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W., (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*. **61**, 1899–1912.
- [149] Yin, A.J., Li, J., Jian, W., Bennett A.J., and Xu, J.M. (2001). Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1039.
- [150] Yu, H., Gibbons P.C., and Buhro, W.E. (2004). Bismuth, tellurium and bismuth telluride nanowires. *Journal of Materials Chemistry*. **14**, 595-602.

- [151] Ren, L., Zhang, H., Tan P., et al. (2004). Hexagonal selenium nanowires synthesized via vapor-phase growth. *J. Phys. Chem. B.* **108**, 4627-4630.
- [152] Gao, X., Gao T., and Zhang, L. (2003). Solution-solid growth of α -monoclinic selenium nanowires at room temperature. *Journal of Materials Chemistry.* **13**, 6-8.
- [153] Abdelouas, A., Gong, W.L., Lutze, W., Shelnutt, A., Franco R., and Moura, I. (2000). Using cytochrome c3 to make selenium nanowires. *Chem. Mater.* **12**, 1510-1512.
- [154] Gautam, U.K., Nath M., and Rao, C.N.R. (2003). New strategies for the synthesis of t-selenium nanorods and nanowires. *J. Mater. Chem.* **13**, 2845-2847.
- [155] Gautam U.K., and Rao, C.N.R. (2004). Controlled synthesis of crystalline tellurium nanorods, nanowires, nanobelts and related structures by a self-seeding solution process. *J. Mater. Chem.* **14**, 2530-2535.
- [156] Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpeux, S., Beguin, F., Bonnamy, S. (2004). Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂nanocomposites. *Carbon.* **42**, 1147-1151.
- [157] Wang, W., Serp, P., Kalck, P., Faria, J.L. (2005). Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *Applied Catalysis B: Environmental.* **56**, 305-312.
- [158] Wang, S., Ji, L., Wu, B., Gong, Q., Zhu, Y., Liang, J. (2008). Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO₂supported on carbon nanotubes. *Applied Surface Science.* **255**, 3263-3266.
- [159] Yan, X., Tay, B.K., Yang, Y. (2006). Dispersing and Functionalizing Multiwalled Carbon Nanotubes in TiO₂ Sol. *Journal of Physical Chemistry B.* **110**, 25844-25849.
- [160] Cao, F. F., Guo, Y.G., Zheng, S.F., Wu, X.L., Jiang, L.Y., Bi, R.R., Wan, L.J., Maier, J. (2010). Symbiotic Coaxial Nanocables: Facile Synthesis and an Efficient and Elegant Morphological Solution to the Lithium Storage Problem. *Chemistry of Materials.* **22**, 1908-1914.
- [161] Sun, J., Iwasa, M., Gao, L., Zhang, Q. (2004). Noncovalent attachment of oxide nanoparticles onto carbon nanotubes using water-in-oil microemulsions. *Carbon.* **42**, 895-899.
- [162] Lee, S., Sigmond, W.M. (2003). - Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes. *Chemical Communications.* 780-781.
- [163] Fan, W., Gao, L., Sun, J. (2006). Anatase TiO₂-Coated Multi-Wall Carbon Nanotubes with the Vapor Phase Method. *Journal of the American Ceramic Society.* **89**, 731-733.
- [164] Gao, B., Peng, C., Chen, G.Z., Puma, G.L. (2008). Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method. *Applied Catalysis B: Environmental.* **85**, 17-23.
- [165] Kudo, A., Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews.* **38**, 253-278.

- [166] P. Hoyer. (1996). Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir*. **12**, 1411-1413.
- [167] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*. **14**, 3160-3163.
- [168] Zwillling, Z., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y., Aucouturier, M. (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interface Anal.* **27**, 629-637.
- [169] Yao, Y., Li, G., Ciston, S., Lueptow R.M., and Gray, K.A. (2008). Photoreactive TiO₂/Carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4952-4957.
- [170] Sampaio, M.J., Marques, R.R.N., Tavares, P.B., Faria, J.L., Silva, A.M.T., Silva, C.G. (2013). Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1**, 945-953.
- [171] Tettey, K.E., Yee M.Q., and Lee, D. (2010). Photocatalytic and conductive MWCNT/TiO₂ nanocomposite thin films. *Appl. Materials*. **2:9**, 2646-2652.
- [172] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J.T., (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and select result. *Chemical Review*. **95**, 735- 758.
- [173] İ. Karaman. (2010). Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi.
- [174] Anna Shvedova , Vincent Castranova , Elena Kisin , Diane Schwegler-Berry , Ashley Murray , Vadim Gandelsman , Andrew Maynard and Paul Baron. (2003). Exposure to Carbon Nanotube Material: Assessment of Nanotube Cytotoxicity using Human Keratinocyte Cells , *Journal of Toxicology and Environmental Health*. Part A: Current Issues. **66:20**, 1909-1926.
- [175] Ramkumar, K.M., Manjula, Chinnasamy., GnanaKumar, Georgepeter., Kanjwal, Muzafar A. (2012). Oxidative stress-mediated cytotoxicity and apoptosis induction by TiO₂ nanofibers in HeLa cells. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **81:2**, 324-333.
- [176] Ruxiong Cai, Yoshinobu Kubota, Taro Shuin, Hideki Sakai, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima. (1992). Advances in Brief Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles. *CANCER RESEARCH*. **52**, 2346-2348.
- [177] Kubota, Y., Shuin, T., Kawasaki, C., Hosakal, M., Kitamura, H., Cail, R., Sakai, H., Hashimoto K., and Fujishima A. (1994). Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide. *Br. J. Cancer*. **70**, 1107-1111.
- [178] Bala, H., Zhao, J., Ling, Y., Ding, X., Tian, Y., Yu, K., Wang, Z. (2005). A novel approach to synthesis of high-dispersed anatase titania nanocrystals. *Materials Letters*. **59**, 1937.
- [179] Kaur Manveen, Verma N.K. (2014). CaCO₃/TiO₂ Nanoparticles Based Dye Sensitized Solar Cell. *Journal of Materials Science & Technology*. **30(4)**, 328-334.

- [180] Kubota, Y., Shuin, T., Kawasaki, C., Hosaka, M., Kitamura, H., Cai, R., Sakai, H., Hashimoto K., and Fujishima. (1994). A.Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide. *Br. J. Cancer*. **70**, 1107-1111.
- [181] Ramkumar, K.M., Manjula, C., Gnana Kumar, G., Kanjwal, M.A., Sekar, T.V., Paulmurugan, R., Rajaguru, P. (2012). Oxidative stress-mediated cytotoxicity and apoptosis induction by TiO₂ nanofibers in Hela cells. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **81**, 324-333.
- [182] Ruxiong, C., Yoshinobu, K., Taro, S., Hideki, S., Kazuhito, H., Akira, F. (1992). Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles. *CANCER RESEARCH*. **52**, 2346-2348.
- [183] Conklin, K. A. (2004). Chemotherapy-associated oxidative stress: impact on chemotherapeutic effectiveness. *Integr. Cancer Ther.* **3**, 294-300.
- [184] Ozben. T. (2007). Oxidative stres and apoptosis: impact on cancer therapy. *J. Pharm. Sci.* **96**, 2181-2196.
- [185] JoseA, M. M., Francisca, M., SaAnchez, J. (2000). Role of reactive oxygen species in apoptosis: implications for cancer therapy. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*. **32**, 157-170.
- [186] Renschler, M.F. (2004). The emerging role of reactive oxygen species in cancer therapy. *Eur. J. Cancer*. **40**, 1934-1940.
- [187] Wang, J., Yi, J. (2008). Cancer cell killing via ROS: to increase or decrease, that is the question. *Cancer Biol. Ther.* **7**, 1875-1884.

7. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Onur ÖZGÜL

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA / 1982

Adres: İnönü Üniversitesi İBTAM Laboratuvarı

E-Posta: onur.ozgul@inonu.edu.tr

Lisans: 2000-2005

Yüksek Lisans: 2006-2009

Mesleki Deneyim ve Ödüller: HPLC, GC, GC-MS, LC-MS, UV ve AAS cihazlarında uzman

Yayın Listesi:

Kucukbay F Z, **Ozgul O**, Kucukbay H, Akcicek E. (2011). Composition of the essential oil of *Stachys bombycina* from Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*. **46:6**, 982-984.

Tanrikut E., Karaer A., Celik O., Celik E., Otlu B., Yilmaz E., **Ozgul O**. (2014). Role of endometrial concentrations of heavy metals (cadmium, lead, mercury and arsenic) in the aetiology of unexplained infertility. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*. **5**, 39.

Arabacı T., **Özgül O**., İçen M. S., Açıarı İ. K., Balcıoğlu S., and Gürhan İ. (2016). Chemical Composition and Antimicrobial and Antioxidant Activities of Essential Oil of *Thymus haussknechtii* Velen. from Turkey. *Asian Journal of Chemistry*. **28**, 3.

Katıldığı Seminer, Kongre ve Sertifikalı Eğitimler:

1. LC/MSD Quadropole semineri, 10-13.01.2005, Ankara.
2. HPLC 1100 semineri, 10-13.01.2005, Ankara.
3. 6890 GC ve 5973 MS donanım ve çalışma semineri, 07-11.02.2005, Ankara.
4. Atomic Absorption Instruments semineri, 05-07.10.2005, Ankara.
5. BUCHI NIRFlex N500 semineri, 15.11.2005, İzmir.

6. MİLESTONE START D Numune hazırlama eğitimi, 09-10.11.2006, Malatya.
7. Spectrum one FT-IR Spectrometer semineri, 25-27.01.2006, Ankara.
8. Lambda 35 UV_VIS Spectrophotometer semineri, 19.04.2006, Malatya.
9. VI. Ulusal Kromatografi Kongresi, 28-30.06.2006, İzmir.
10. HACH LANGE DR 2800 Spektrometre semineri, 01-02.07.2006, Malatya.
11. I. Türkiye Su Ürünleri ve Kültür Balıkçılığı Semineri, 2006, Malatya.
12. TS EN ISO / IEC 17025 – Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Genel Şartlar, 26-27.05.2007, Malatya.
13. 21. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27.08.2007, Malatya.
14. Genel Su Mikrobiyolojisinde Membran Filtrasyon Yöntemi Uygulaması semineri, 07.02.2008, Malatya.
15. VIII. Kromatografi Sempozyumu, 9-11.06.2008, Isparta.
16. TS EN ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi Temel Eğitimi, 14-15.06.2010, Malatya.
17. TS EN ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi Dökümantasyon Eğitimi, 16.06.2010, Malatya.
18. TS EN ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi İç Tetkik Eğitimi, 17-18.06.2010, Malatya.
19. Ultra Yüksek Performanslı Likit Kromatografi Kolonlar ve İleri Uygulama Teknikleri semineri, 24.05.2011, Elazığ.
20. TS EN ISO 14001 Çevre Yönetim Sistemi Temel Eğitimi, 20-21.06.2011, Malatya.
21. TS 18001 İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim sistemi Temel Eğitimi, 12-14.04.2012, Malatya.
22. TS EN ISO 22000 Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi Temel Eğitimi, 05-06.11.2012, Malatya.
23. TS EN ISO 22000 Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi Dökümantasyon Eğitimi, 07.11.2012, Malatya.
24. TS EN ISO 22000 Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi İç Tetkik Eğitimi, 08-10.11.2012, Malatya.
25. Kromatografi ve Spektroskopi Çözümleri semineri, 15.05.2014, Malatya.
26. TÜBİTAK 1000-Üniversitelerin Araştırma Proje Potansiyelinin Geliştirilmesine Yönelik destek Programı Proje Yazma Eğitimi, 12-13.01.2015, Malatya.