

NANOTEKNOLOJİ İLE ÇEVRE DOSTU FOTOKATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL SERAMİK MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

Mevlüt Gürbüz^{1,2}, Arman Solaş³, Ali Küçük³, Aydın Gökteş³, Aydın Doğan^{1,4}

¹ Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26555 Eskişehir, /Türkiye

² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 55139 Samsun/Türkiye

³ Kale Seramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş., 17430 Çanakkale/Türkiye

⁴ Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi (ITAB), 26470 Eskişehir/Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada seramik sektörü için nanoteknolojiyi kullanarak çevreyle dost antimikrobiyal ve kendi kendini temizleyen (fotokatalitik) fonksiyonel seramik ürünler üretilmesi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu uygulama için malzeme olarak anataz yapıda nanokristalin titanyum dioksit (TiO₂) tozu kullanılmış ve farklı oranlarda ilavelerle yüzeyi modifiye edilmiştir. Modifikasyonu yapılan nanoboyutlu titanyum dioksit tozu farklı püskürtme yöntemleriyle seramik altlık üzerine çöktürülmüştür. Elde edilen tozların faz analizi için XRD ve fonksiyonel kaplamaların mikro yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterizasyonu yapılmıştır. Seramik altlıklara fotokatalitik ve antimikrobiyal deneyler yapılarak fonksiyonellikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Fotokatalitik, Kaplama, Titanyum Dioksit, Karakterizasyon.

THE PRODUCTION OF ENVIRONMENTAL FRIENDLY PHOTOCATALYTIC AND ANTIMICROBIAL CERAMIC MATERIALS BY NANOTECHNOLOGY

ABSTRACT

In this study, the production of environmental friendly photocatalytic and antimicrobial ceramic materials by nanotechnology were purposed. Nanocrystalline anatase titanium dioxide (TiO₂) powder was modified by addition of modifier for this application. Modified nanosized TiO₂ powder was deposited on the ceramic substrate by various kinds of spray methods. X-ray diffraction (XRD) were used to obtain crystal structure of the modified powder and the scanning electron microscopy (SEM) was used for microstructural characterization of the functional coatings. The functionality of the ceramic substrates were investigated by means of photocatalytic and antimicrobial tests.

Keywords: Nanotechnology, Photocatalytic, Coating, Titanium Dioxide, Characterization.

1. GİRİŞ

Devlet Planlama Teşkilatının yayınlamış olduğu Türkiye Sanayi Politikası raporuna göre, Türk sanayii ağırlıklı olarak özel sektör faaliyetlerinden oluşmaktadır. Bu rapora göre ülkemizde ekonomik kalkınmaya katkısı bulunan sektörlerin başında otomotiv, tekstil, yiyecek, tıp, eczacılık, cam ve seramik endüstrisi gelmektedir. Bu raporda belirtildiği gibi Türkiyedeki üretilen seramik ürünlerin başında kaplama malzemeleri ve vitrifiye ürünler gelmektedir, bunlardan kaplama ürünleri ihracatın yaklaşık 60%'ını oluşturmaktadır [1].

Artan sanayileşme ekonomik olarak fayda sağlamasının yanısıra çevresel problemlerde yanında getirmektedir. Günümüzde medya kaynaklarında bu endüstriyel alanlarda çevresel problemlerden

dolayı ortaya çıkan hastalıklara dair bir çok haber bulunmaktadır. Özellikle Avrupa Birliği ülkelerinin en hassas olduğu konulardan biri çevrenin ve dolayısıyla insan sağlığının korunmasıdır. Bu nedenle son 40 yıldır üzerinde çalışılan konuların başında çevreyle dost ürünlerin üretilmesi ve geliştirilmesi gelmektedir. Özellikle endüstriyel kirlenme hem çevrenin kirlenmesine hem de binaların yaşam ömrünü etkilemektedir. Bunun yanında çevrenin kirlenmesi bakteri, virüs gibi insan sağlığını olumsuz etkileyen yapıların çoğalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle gerek hava kirliliğini azaltmak gerekse bakteri, virüs ve zehirli organiklerin bozunmasını sağlayan kendi kendini temizleyen çevreyle dost fotokatalitik sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır [2,3,4,5].

Yukarıda belirtilen fonksiyonlar için fotokatalitik özellik anataz TiO_2 tozu kullanımı ile sağlanmakta iken antibakteriyel özellik sır kompozisyonuna kalıcı antimikrobiyal etki sağlayacak özellikle Ag, Zn vb. iyonlarının uygun şartlarda katılması ile elde edilmektedir. Titanyumdioksit rutil, anataz ve brokit olarak üç tür kristal yapıda bulunmaktadır. Titanyum dioksitin herbir kristal yapısı enerji seviyeleri farklıdır. Rutil için bu enerji aralığı 3 eV iken anataz için 3.2 eV'tur. Bu enerji seviyelerine karşılık gelen ışığın dalga boyu miktarları ise 420 nm ve 385 nm'dir. Anataz yapıdan rutil yapısına dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 600 °C'dir [4,6,7].

Bu nedenle bu çalışmanın amacı, nano boyutlu TiO_2 kullanarak farklı kaplama yöntemleriyle seramik sektörü için çevreyle dost antibakteriyel ve kendi kendini temizleyen seramik ürünler üretmek ve geliştirmektir.

2. DENEYSEL SÜREÇ VE BULGULAR

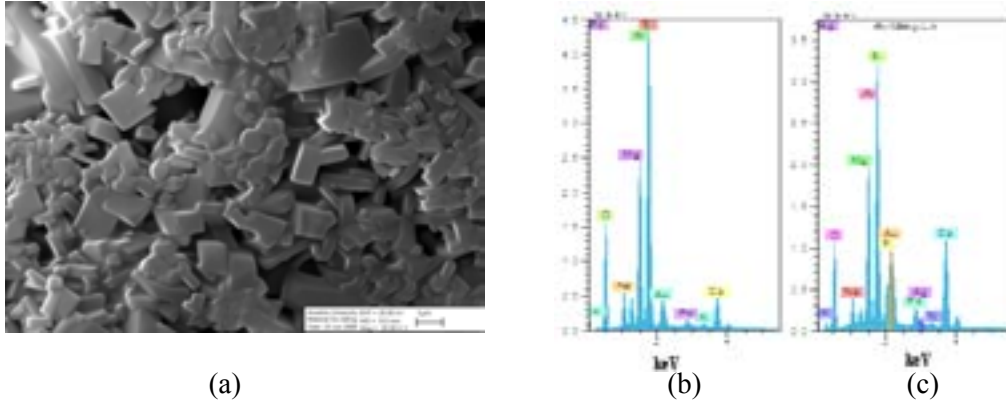
2.1. Deneysel Süreç

Bu çalışmada Kale Seramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş tarafından üretilen Kalesinterflex (1000x3000x3 mm) ürünü seramik altlık olarak kullanılmıştır. Ürünlerin antimikrobiyal olması için Ag içerikli toz sentezi yapılmış ve sır içerisine ilave edilmiştir. Nano boyutlu (25 nm) ticari titanyumdioksit tozu ise kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Anataz fazının korunması için TiO_2 içeren süspansiyonlar modifiye edici malzeme içerecek şekilde hazırlanmış, elde edilen modifiye toz 80 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan tozlara 950 °C'de 1saat ısı işlem uygulanarak X-ışınları difraktometresi (XRD, Rikagu-Rint 2200) ile faz analizi yapılmıştır. Modifiye toz kullanılarak kararlılıkları sağlanan süspansiyonlar kaplama çalışmaları için farklı sprey ünitelerine beslenmiş ve numuneler kaplanmıştır. Yapılan kaplamaların ve antimikrobiyal numunelerin yüzey morfolojisini görüntülemek, kimyasal analizlerini (EDX) yapmak amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP50) kullanılmıştır. Antibakteriyel testleri kontakt test metoduyla, fotokatalitik testleri Minolta 3600D spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

2.2. Sinterflex Ürünün Antibakteriyel Hale Getirilmesi

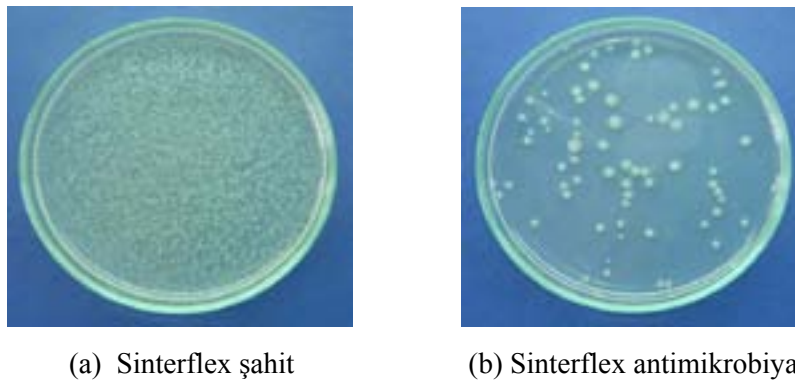
Metal iyon katkılı antimikrobiyal seramik tozunun hazırlanması sırasında yaş kimyasal yöntem kullanılmıştır. Yaş kimyasal yöntemde önce metal iyonları saf suda mikser yardımıyla tamamen çözülmüş ve çözeltinin içerisine kalsiyum hidroksit eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Daha sonra asit yavaş yavaş ilave edilerek devamlı karıştırma ile kimyasal reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Kalsiyum fosfat yapısına yakın bir yapı oluşturmak için pH belli bir değerde sabitleninceye kadar karıştırmaya devam edilmiş ve oluşan çözelti filtreden geçirilmiştir. 80°C'de etüvde kurutulan antimikrobiyal numune halkalı öğütücüde öğütülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen antimikrobiyal toz sır bünyesine belli oranlarda katılarak homojen olarak karıştırılmıştır. Antibakteriyel sır kompozisyonu pişmemiş sinterflex numune üzerine sprey yöntemiyle uygulanmış ve 1210°C'de sinterlenmiştir. Sinterlenmiş antibakteriyel numuneler taramalı elektron mikroskobu ile yüzey karakterizasyonu yapılmış ve antibakteriyel testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de antibakteriyel katkılı numunenin SEM görüntüsü görülmektedir. SEM analizinden görüldüğü gibi yüzeyde camsı bir yapı ve bünyenin çubuksu kristallerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 1b'deki EDX analizinde

görüldüğü gibi yapıda temel seramik bileşenine ait elementler bulunmaktadır. Yapıda Ag ilaveli toz olmadığı için EDX analizinde Ag bulunmamaktadır. Au ve Pd'nin bulunması numunenin analiz için altın-palladyum ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 1c'de ise antibakteriyel toz ilavesi ile sırlanmış Sinterflex numunesinin EDX analizi verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi yapıda antibakteriyel toz yapısında bulunan P ve Ag bulunmaktadır.



Şekil 1. Antimikrobiyel Sinterflex numunesinin SEM görüntüsü (a), ve şahit (b) ve antimikrobiyal Sinterflex numunelerinin (c) EDX analizi

Şekil 2'de ise *Escherichia coli* bakterisi kullanılarak yapılan şahit ve antimikrobiyal numunelerin kontakt test metoduyla yapılmış antibakteriyel test sonucu görülmektedir. Şekil 2a'da görüldüğü gibi şahit numunelerde bakteri üremesi oldukça fazladır. Şekil 2b'de ise antibakteriyel katkı içeren Sinterflex numunelerinin test sonuçları görülmektedir. Görüldüğü gibi katkıya bağlı olarak bakteri üremesi oldukça azalmıştır. Yapılan test sayımına göre ortalama olarak 98 % oranında bakteri üremesi azalmıştır.



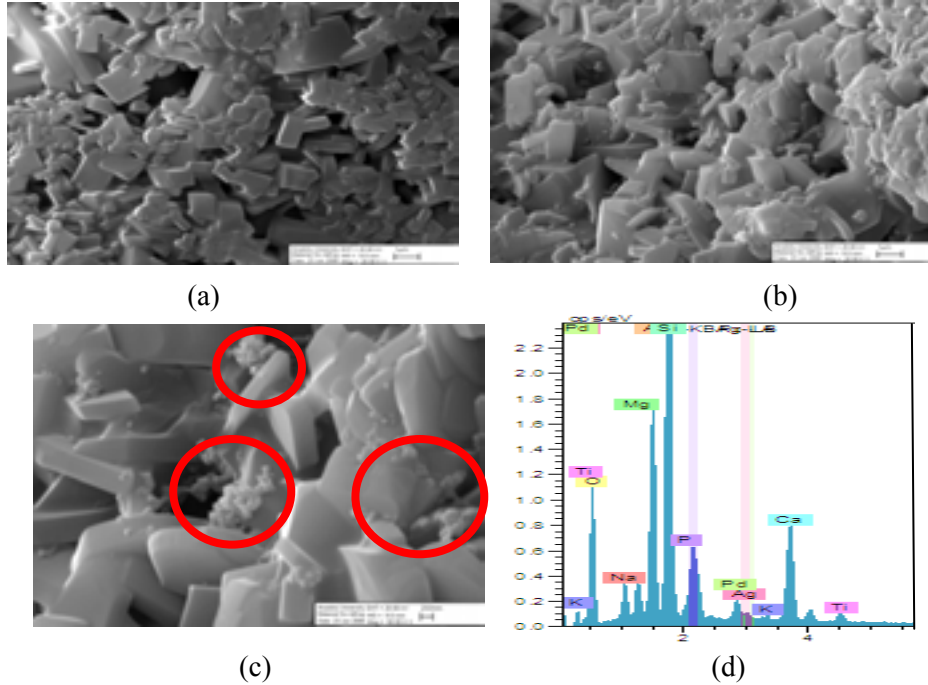
Şekil 2. Sinterflex şahit (a) ve antimikrobiyal (b) numunelerin antibakteriyel test sonuçları

2.3. Sinterflex Ürünün Fotokatalitik Hale Getirilmesi

Yukarıda belirtildiği gibi antibakteriyel hale getirilmiş Sinterflex ürününü aynı zamanda fotokatalitik yapmak için çalışmalar yapılmıştır. Yüzeyi modifiye edilerek hazırlanan kararlı TiO_2 içeren süspansiyonlar hazırlanmış ve sprey ünitesine beslenerek kaplama çalışmaları yapılmıştır. Kaplaması yapılan ürünlere $950^\circ C$ 'de ısı işlemi yapılmış, SEM/EDX analizi ve fotokatalitik testleri yapılmıştır.

Şekil 3'deki SEM görüntülerine bakıldığında Şekil 3a'da TiO_2 bulunmazken Şekil 3b'de ise TiO_2 'nin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 3c'de daha yüksek büyütmesi (50.00KX) görülen SEM görüntüsüne baktığımızda ise sırt yüzeyinde TiO_2 'nin adacıklar şeklinde bulunduğu ve bu adacıkları

oluşturan tanelerin 100 nm'den küçük olduğu görülmektedir. Tozun ısıl işlem sonrası tane büyümesi olmaması yapının sahip olduğu nano boyutu koruması fotokatalitik testler için avantajdır. Yapının nano boyutlu olması yüzey alanını artıracığından yüzeyde oluşacak reaksiyonları hızlandırmaktadır. Ayrıca TiO₂ kaplı numuneye EDX analizi (Şekil 3d) yapıldığında yapıda diğer elementlerin yanında hem Ag hemde Ti'da geldiği görülmektedir.



Şekil 3. Antimikrobiyal (20.00KX) (a), antimikrobiyal + TiO₂ kaplı (20.00KX) (b), antimikrobiyal + TiO₂ kaplı (50.00KX) Sinterflex numunelerin SEM görüntüleri ve TiO₂ kaplı Sinterflex numunelerinin EDX analizi

Fotokatalitik testler için metilen mavisi 0.4mg/L olacak şekilde su ile karıştırılmış ve yaklaşık 150 µl alınarak yüzeye damlatılmıştır. Damla yüzeyde kurduktan sonra gün ışığı altında 1 ile 5 saat arası bekletilmiştir. Metilen mavisinden dolayı oluşan renk farklılığından faydalanılarak hem kaplı hemde şahit numunelere damla uygulanmadan önce Minolta 3600D spektrofotometre cihazı ile L,a,b renk değerlerine bakılmıştır. Daha sonra metilen mavisi yüzeye uygulanarak yeni L,a,b değerleri alınmıştır. Son olarak ise yüzeyinde metilen mavisi leke olan numuneler 1 saat gün ışığında bekletilmiş ve ilk hallerine dönüp dönmediğine bakılmıştır. Çizelge 1'de şahit , antibakteriyel, antibakteriyel ve TiO₂ kaplı numunelere ait kodlar ve L,a,b değerleri verilmiştir.

Çizelge 1. Metilen mavisi kullanılarak yapılan fotokatalitik testler

Malzeme	L	a	b
Şahit	79.49	2.53	16.66
Şahit metilen mavisi ile lekeli numune	77.23	0.36	13.32
Şahit metilen mavisi sonrası 1 saat gün ışığında beklemiş numune	78.61	1.91	15.50
Antimikrobiyal numune	80.13	2.72	13.24
Antimikrobiyal metilen mavisi ile lekeli numune	76.93	-0.94	6.47
Antimikrobiyal metilen mavisi sonrası 1 saat gün ışığında beklemiş numun	79.27	1.80	10.45
Antimikrobiyal ve TiO ₂ kaplı numune	81.35	2.73	11.53
Antimikrobiyal ve TiO ₂ kaplı metilen mavisi ile lekeli numune	75.94	-0.70	8.18
Antimikrobiyal ve TiO ₂ kaplı metilen mavisi sonrası 1 saat gün ışığında beklemiş numune	81.12	2.55	11.10

Çizelgede verilen numuneler karşılaştırmak için, fotokatalitik özellik gösteren numuneler yüzey kirletildikten sonra farklı L,a,b değeri göstermelidir. Fakat gün ışığına maruz bırakıldıktan sonra eğer fotokatalitik ise başlangıç L,a,b değerlerine yakın değerler elde etmek gerekir. Çizelgeye bakıldığında şahit numune ile lekelenmiş numune farklı L,a,b değeri göstermektedir. Eğer yüzey temizlenmiş olsaydı 1 saat gün ışığından bekledikten sonra şahit numune ile benzer L,a,b değerlerini vermesi gerekirdi. Burada görüldüğü gibi kaplama olmayan şahit numunelerde ve antibakteriyel yüzeylerde temizleme olmamaktadır. Antibakteriyel hale getirilmiş ve üzerine TiO₂ kaplanmış numuneye baktığımızda ise kaplı numune ile yüzeyine metilen mavisi damlatılmış numune farklı L,a,b değeri göstermektedir. 1 saat gün ışığına maruz bırakıldıktan sonra ise kaplanmış numunenin ilk L,a,b değerleri ile benzerlik göstermektedir. Sonuç olarak şahit numune ile antibakteriyel olan numuneler lekelenenle karşılaştırıldıktan sonra gün ışığı altında parçalanma olmamakta ve ilk hallerine geri dönmemektedir. TiO₂ kaplı antibakteriyel numunelerde ise lekelenen numuneler 1 saat gün ışığı sonrası ilk hallerine dönmektedir.

3. SONUÇ

Sonuç olarak bu çalışmada antimikrobiyal etkinin sağlanması için sır kompozisyonuna kalıcı antimikrobiyal etki sağlayacak özellikle Ag, Zn vb. iyonlarını içeren tozun sentezi ve sır reçetesine ilavesi yapılmıştır. Sentezlenen toz sır bünyesine ilave edilmiş ve yapılan antibakteriyel testler sonucu Sinterflex ürününün bakteri üremesini engellediği görülmüştür. Antibakteriyel hale getirilmiş numuneler TiO₂ sprey yöntemi ile kaplanmış aynı üründe hem fotokatalitik hemde antibakteriyel fonksiyonlar geliştirilerek çevreyle dost ürünler elde edilmiştir. Yapılan antibakteriyel ve fotokatalitik testler ürünün her iki özelliğinde taşıdığını ispatlamıştır.

4. TEŞEKKÜR

Bu çalışma için finansal katkı sağlayan TÜBİTAK'a (proje no TEYDEP 3060689), katkılarından dolayı Kale Seramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş.'ye ve Nanotech Ltd. Şirketine teşekkürü borç biliriz. Ayrıca, çalışmadaki katkılarından dolayı Kimya Mühendisi Burçak Atay'a teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

1. Devlet Planlama Teşkilatı, <http://www.dpt.gov.tr/>
2. Three Bond Co.Ltd., ThreeBond Technical News, January 1, 2004.
3. F. Vallée, B. Ruot, L. Bonafous at all., *Innovative Self-Cleaning and De-Polluting Facade Surfaces*, CIB World Building Congress 2004
4. Roland Benedix, Frank Dehn, Jana Quaas, Marko Orgass, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials*, LACER No. 5, 2000
5. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, *Titanium Dioxide Photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1– 21
6. Wells T. N. C., Scully P., Paravicini G., Proudfoot A. E. I., Payton M. A.,” *Mechanism f Irreversibl eInactivation Of Phosphomannose Isomerase By Silver Ions and Flamazine*”, Biochemistry, 1995, 34, p.7896–7903.
7. M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, *Preparation of TiO₂ Thin Films by Spray Pyrolysis to be Used as a Photocatalyst*, Applied Surface Science 195 (2002) 53-62

