

TiO₂ fotokatalistleri

Ebru Devrim ŞAM*, Mustafa ÜRGEN, Fatma Z. TEPEHAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Son yıllarda, titanyum dioksit (TiO₂) üzerinde, fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir. TiO₂, ışığa maruz bırakıldığında, suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir. TiO₂ filmler, kimyasal buhar biriktirme, sıçratma, elektron demeti ile buharlaştırma, iyon ışını destekli biriktirme ve sol-jel gibi yöntemlerle değişik yüzeyler üzerine kaplanabilirler. TiO₂, anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada TiO₂'in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir. TiO₂'in, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturan UV ışığı ile aktive edilebiliyor olması bu malzemenin pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlandırmaktadır. Bundan dolayı, pratik uygulamalar için, TiO₂'in fotoaktivitesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fotoaktiviteyi arttırmanın bir yolu, TiO₂'in geçiş metalleri veya soy metallerle katkılandırma işlemi yaparak soğurma (absorption) bandının UV bölgesinden, görünür bölgeye kaydırılmasıdır. Literatürde, titanyum oksit filmlere gümüş, tungsten ve molibden katkılandırılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve üç katkılandırmanın da, titanyum oksit filmlerin fonksiyonalitesine farklı mekanizmalar üzerinden ciddi katkılar yapacak nitelikte olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, TiO₂'in fotokatalitik aktivite mekanizması tartışılmış ve TiO₂'in kullanım alanları anti-bakteriyel özelliklerine odaklanarak özetlenmiştir. Buna ek olarak, gümüş, tungsten ve molibden katkısının TiO₂'in, anti-bakteriyel aktivitesine olan etkileri tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, sol-jel, anti-bakteriyel, fotokatalitik aktivite.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ebru Devrim ŞAM. sameb@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 54.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale, metni 12.02.2007 tarihinde dergiye ulaştırmış, 21.03.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.11.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

TiO₂ photocatalysts

Extended abstract

Recently, titanium dioxide (TiO₂) has been studied extensively due to its high photocatalytic activity for handling of several types of environmental problems. Major areas of activity in TiO₂ photocatalysis are; water purification, photochemical cancer treatment, air purification, self-sterilizing, fog-proof and self-cleaning surfaces.

Photocatalysis can be defined as “acceleration of a photoreaction by the presence of a photocatalyst”. Photocatalytic reactions necessitate a photocatalyst that absorbs the photons and drives the redox reactions.

TiO₂ is a semiconductor and it can be chemically activated by UV light. TiO₂ has three different crystal structures which are anatase, brookite and rutile. TiO₂ in the anatase form is the most efficient of photocatalysts for many applications. The band gap energy of anatase TiO₂ is 3.2 eV and it can be only activated by UV light. Although UV light is present in the solar spectrum it is only a very limited part. For practical applications the photocatalytic activity of TiO₂ needs further improvement. Doping TiO₂ with transition metals or noble metals is an effective way to improve photocatalytic activity.

When TiO₂ is exposed to UV light, electron-hole pairs are created. The photogenerated holes in the valence band, which has strong oxidizing power, diffuse to the surface and react with adsorbed water in order to produce hydroxyl radicals (\bullet OH). These hydroxyl radicals participate in oxidizing organic molecules. On the other hand, electrons in the conduction band react with molecular oxygen in the air to produce the superoxide radical anion (O₂⁻), which also participates in further oxidation processes.

The photocatalytic efficiency of TiO₂ strongly depends on surface area and electron-hole recombination rate. The surface area of the photocatalyst increases with a smaller particle size and the active surface sites increase. For improving photocatalytic efficiency, electron-hole recombination rate should be reduced. An effective way to separate electron-hole pairs is to introduce foreign materials into TiO₂ matrix.

As mentioned above, TiO₂ can be used in different application areas. One of the remarkable property of TiO₂ is its self-cleaning effect. The surfaces of glasses, ceramic tiles can be contaminated by organic particles such as smoke residue, oil and dirt. TiO₂ thin films can be applied to these surfaces in order to decompose those organic species.

Another excellent property of TiO₂ photocatalysts is their anti-bacterial effect. TiO₂ can decompose bacteria and virus when it is exposed to UV light. TiO₂ has advantages over conventional self-sterilizing surfaces. For instance, in the case of E.coli, TiO₂ decompose both the living cells as well as the endotoxin released from these cells during their death. TiO₂ photocatalysts can also be used for cancer treatment. TiO₂ particles which are injected to the tumor clearly inhibit the tumor growth.

In literature, there are several studies which are related to the doping effect of silver. Studies which are performed on the effect of silver dopant are focused on the change of optical and electronical properties of TiO₂. Moreover, since silver itself is known as strong anti-bacterial agent it is used as dopant for improving anti-bacterial properties of TiO₂. Doping silver can give rise to the separation of electron-hole pairs and can accelerate the formations of oxidative species. In addition to this, silver can reduce particle size which is needed for increasing surface area of TiO₂.

In order to obtain anti-bacterial effect in the dark, energy storage photocatalyst can be produced by doping TiO₂ with tungsten. TiO₂-WO₃ photocatalyst can be photo-charged by irradiating their surfaces with UV light. Photo-charged tungsten doped TiO₂ films are able to show anti-bacterial effect when the light is turned off. Molybdenum also is an energy storage material and it can be used as an alternative to those of tungsten.

In this study, the mechanism of photocatalytic activity is discussed and the application fields of TiO₂ photocatalysts were summarized by focussing on the bacterial activity of TiO₂. Moreover, the effect of silver, tungsten and molybdenum dopants on the bacterial activity of TiO₂ were discussed.

Keywords: TiO₂, sol-gel, photocatalyst, anti-bacterial, photocatalytic activity.

Giriş

TiO₂, günlük hayatımızda yer alan en önemli malzemelerden biri olup, boyalarda, kozmetikte ve gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂'in fotokatalitik aktivite (Fujishima ve Honda, 1972) özelliğinin keşfedilmesi ile bu malzemenin kullanım alanları daha da genişlemiştir.

Fotokatalizm (photocatalysis) “Bir katalist varlığı ile bir fotoreaksiyonun hızlandırılması” olarak tanımlanabilir. Fotokatalizmin bu tanımı “fotosensitizasyon (photosensitization)” prosesini de içermektedir. Fotosensitizasyon prosesi “fotosensitizör (photosensitizer) olarak adlandırılan kimyasal türün gelen radyasyonu absorplaması sonucu başka bir türde meydana gelen fotokimyasal değişim olarak tanımlanabilir (Mills ve LeHunte, 1997).

Yarıiletkenler (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, ZnS, CdS vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranabilirler (Hoffmann vd., 1995). Yarıiletkenler arasında TiO₂'in anataz formu, en yüksek fotokatalitik aktivite özelliğini göstermektedir (Fujishima vd., 2000a).

TiO₂'in fotokatalitik aktivite özelliğinin, 1970'lerde, Fujishima ve Honda (1972) tarafından ortaya atılmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm yaratabileceği için bu konu üzerinde yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Frank ve Bard (1977), TiO₂ tozları ile su içerisindeki siyanürü parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirlilerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ollis ve Al-Ekabi, 1993; Matthews, 1986; Matthews, 1988; Tanguay vd., 1989; Taraba vd., 1986). TiO₂ tozlarının su arıtma işleminde kullanılmasından sonra, suyun içerisinden temizlenmesi gibi bir problemin ortaya çıkması TiO₂'i, ince film gibi, farklı bir formda üreterek kullanma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. TiO₂'in ince film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalar Matthews (1987) ve Heller (1995) tarafından gerçekleştirilmiştir.

TiO₂'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliğide ışık etkisi ile yüzeyinin süperhidrofilik özellik kazanmasıdır. TiO₂'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır (Wang vd., 1997). TiO₂'in hidrofiliklik mekanizmasının (Wang vd., 1999) aydınlatılması ve mikroyapı (Katsumata vd., 2005), yüzey morfolojisi (Lee vd., 2000; Sakai vd., 1998) ve kristal yapı (Watanabe vd., 1999) gibi parametrelerin TiO₂'in hidrofilitesine olan etkilerinin açığa kavuşturulması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunların dışında, SiO₂'in (Machida vd., 1999) ve Fe iyonlarının (Jiang ve Gao, 2003) TiO₂'e katkılanması ile hidrofilik özelliklerine olan etkileri araştırılmış, TiO₂/WO₃ (Miyachi vd., 2002) ince filmlerin gün ışığında hidrofilik özellik gösterebildiği öne sürülmüştür.

Fotokatalitik TiO₂'in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima ve diğerleri (2000b) tarafından ileri sürülmüştür. Tümör üzerine enjekte edilen TiO₂ partiküllerinin tümörün büyümesini engellediği kaydedilmiştir.

Tüm bu uygulama alanlarının yanı sıra, TiO₂'in sadece UV ışığı ile aktive edilebildiği bilinmektedir. Ancak, UV ışığı, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturduğu için TiO₂'in pratik uygulamalarda ki kullanımı sınırlanmaktadır. TiO₂'i gün ışığında fotoaktif hale getirebilmenin bir yolu yabancı maddelerle katkılanmasıdır. Karakitsou ve diğerleri (1993), W⁶⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, In³⁺, Zn²⁺ ve Li⁺ kanyonlarının su ayrıştırma işlemi için TiO₂'in fotokatalitik aktivitesinin performansına olan etkilerini araştırmışlardır. W⁶⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺ kanyonları TiO₂ içerisine katkılanıldığı zaman H₂ üretiminin arttığı, buna karşılık TiO₂, In³⁺, Zn²⁺ ve Li⁺ ile katkılanma işleminin ise H₂ üretimini azalttığını kaydetmişlerdir. Fe³⁺, Cr³⁺ ve V⁵⁺ kanyonlarının TiO₂'in suyu ayrıştırma (H₂ üretimi) ve okzalik asidi oksitleme üzerindeki etkileri Serpone ve diğerleri. (1994) tarafından yayımlanırken, Fe³⁺, Cr³⁺ ek olarak Co²⁺ ve Mg²⁺ kanyonlarının etkileri Ranjit ve Viswanathan (1997) tarafından raporlanmıştır. Iwasaki ve diğerleri. (2000) TiO₂ partikülleri

içerisine çok az miktarda Co^{2+} iyonlarının eklenmesiyle, TiO_2 'in gün ışığında bile fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiğini kaydetmişlerdir. Dvoranová ve diğerleri. (2002) Cr, Mn ve Co'nun TiO_2 'in absorpsiyon köşesini görünür bölgeye kaydırıldığını ileri sürmüşlerdir.

Bunların dışında, literatürde, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesine olan etkilerini inceleyebilmek amacıyla, F (Hattori ve Tada, 2001; Yu vd., 2002a), Pb (Yu vd., 2002b), Ag (He vd., 2002), N (Burda vd., 2003; Irie vd., 2003), B (Moon vd., 2000), Zr (Hirano vd., 2003), Au (Subramanian vd., 2004), Al (Anpo vd., 1988), Si (Li vd., 2005) ve Sn (Zheng vd., 2002), Pt (Zhang vd., 2006) gibi elementler katkılanarak çalışılmıştır.

Titanyum dioksitin (TiO_2) fotokatalitik reaksiyonlarının mekanizması

TiO_2 'in kristal yapıları ve fotokatalitik aktivitesi

TiO_2 'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Hem anatazın hem de rutilin kristal yapısı tetragonaldir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C 'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brukitin kristal yapısı ortorombiktir (Fujishima vd., 1999).

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{4+} iyonunun 6 tane O^{2-} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutil göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutil göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutil göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm^3 iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm^3 'tür. Anatazın yasak bant aralığı 3.2 eV iken rutilin yasak bant 3.0 eV'tur (Linsebigler vd., 1995).

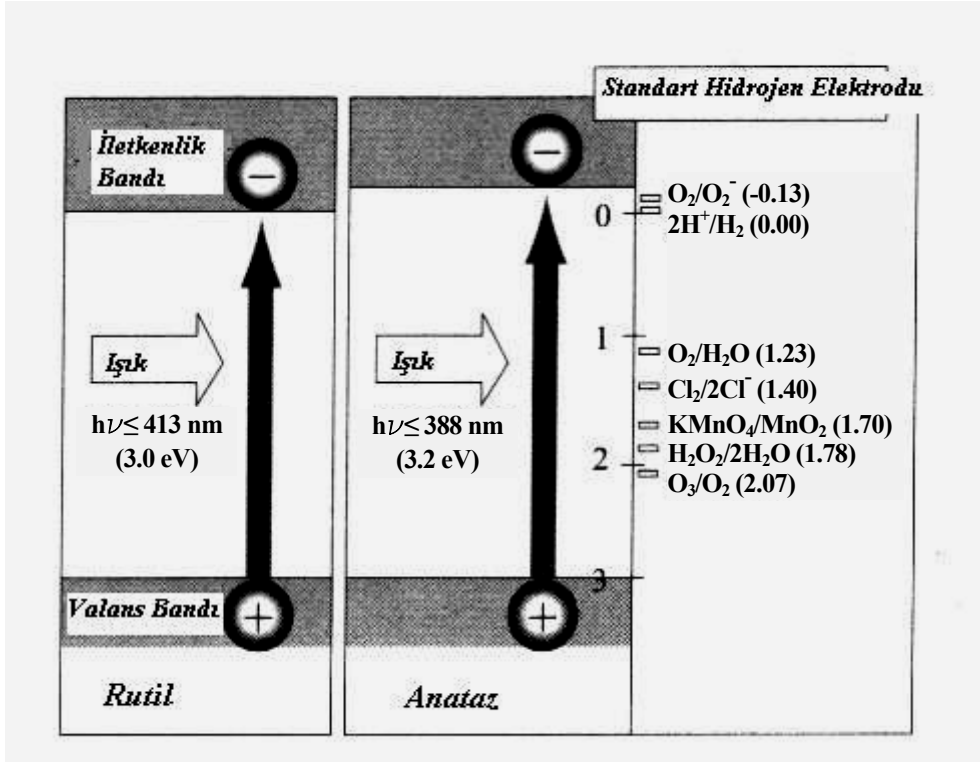
Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir (Fujishima vd., 2000a).

Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarında ki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\bullet\text{OH}$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima vd., 1999).

Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, Şekil 1'de gösterilen enerji diyagramında çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O_2) süperoksite ($\text{O}_2^{\bullet-}$) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Fujishima vd., 1999).

Oksidasyon – redüksiyon reaksiyonları

Fotokatalitik reaksiyonlar titanyum dioksit ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar. TiO_2 , ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar. Işık, TiO_2 tarafından absorplandıktan sonra iki tür taşıyıcı [elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)] oluşur (Fujishima vd., 1999).



Şekil 1. TiO₂'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redox potansiyelleri

TiO₂'in karakteristik özelliklerinden bir tanesi, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redüklenme güçlerinden daha fazla olmasıdır. Katalistin yüzeyinde, sıkıca yapışmış olan (adsorplanmış) yaklaşık tek bir su molekülü tabakası vardır. Adsorbe olan su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ([•]OH) oluşur. Hidroksil radikaller, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir

reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalarlar yani karbon dioksit ve suya çevirirler (Fujishima vd., 1999). Bu arada, elektron-boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havadaki oksijeni redüklemek için (yani, elektronlar ekler) kullanılırlar. Oksijeni redüklemek, suyu redüklemekten daha kolay olduğu için, oksijen, süperoksijen radikal

anyonu (O₂^{•-}) üreterek redüklenir. Süperoksit anyonu, kendisini, yukarıda sözü geçen peroksil radikaline bağlar. Bu durumda, ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen içermektedir ve bir karbon dioksit molekülü üretebilmek için parçalamayı gerçekleştirebilir (Fujishima vd., 1999).

Genelde, organik bileşiklerin oksitlenmesi, suyun oksitlenmesinden daha muhtemeldir. Bundan dolayı, organik bileşiklerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman, ışık etkisiyle üretilen boşlukların, önce suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmak yerine doğrudan bu bileşiklerle reaksiyona girme olasılığı artacaktır (Fujishima vd., 1999).

Saf ve katkılı TiO₂ fotokatalistlerinin anti-bakteriyel özellikleri

TiO₂ fotokatalistlerinin anti-bakteriyel özellikleri

TiO₂ fotokatalistinin, UV ışığı altında, organikleri parçalayabilme özelliğinin yanısıra bir başka özelliğide anti-bakteriyel etkisidir. Matsunaga vd. (1985), TiO₂-Pt katalistlerini,

UV ışığı ile aktive ederek, su içerisindeki mikrobiyal hücreleri 1 ile 2 saat arasında değişen sürelerde öldürerek bu konudaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Sunada vd. (1998), *E. coli* hücrelerinin, öldükleri zaman geride, bir tür toksin olan endotoksin bıraktıklarını, insan sağlığını tehdit eden bu endotoksinin TiO₂ fotokatalisti tarafından parçalanabileceğini belirtmişlerdir. Maness ve diğerleri (1999), TiO₂ yüzeyinde oluşan reaktif oksijen türlerinin, hücre membranının yapısını bozan lipid peroksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek, *E. coli* K-12 hücrelerinin ölümüne sebep olduğunu kaydetmişlerdir. Huang ve diğerleri (2000), fotokatalitik reaksiyonların, hücre geçirgenliğini arttırdığını ve bunun sonucunda, hücre ölümüne sebep olan, hücre içindeki hücre ile ilişkili bileşenlerin dışa aktığını kaydetmişlerdir. Sunada ve diğerleri (2003), TiO₂ filmlerin yüzeylerini, nispeten güçlü bir UV ışığı şiddetiyle ışındırmışlar (1mW/cm²) ve *E. coli* hücrelerinin ölümünün iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Birinci basamakta, UV ışığına maruz bırakılan TiO₂ film yüzeylerinde oluşan reaktif oksijen türleri (•OH, HO₂•, H₂O₂), *E. coli* hücrelerinin dıştaki membranını, kısmen parçalar. Dıştaki membran, bozunup kısmen parçalandıktan sonra, reaktif türler, stoplazmik membrana penetre olurlar ve hücrenin ölmesine sebep olurlar. Miao ve diğerleri (2004), rf helikon magnetron sıçratma yöntemi ile tek-kristal ve polikristal anataz ve rutil TiO₂ filmler üretmişler ve filmlerin bakteriyel aktivitelerini, *E. coli* hücreleri ile test etmişlerdir. Hem tek-kristal hemde polikristal anataz TiO₂'in bakteriyel aktivite gösterdiği kaydedilirken, rutil TiO₂'in bakteriyel aktivite göstermediği saptanmıştır. Bu durumun, rutilin yasak bant aralığı değerinin, O₂/O₂⁻ redüksiyonu için gerekli olan enerji potansiyelinden daha düşük olmasından kaynaklanabileceğini öne sürülmüştür. Fu vd. (2005), ürettikleri TiO₂, Au katkılı TiO₂ ve V katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin anti-bakteriyel etkilerini, *E. coli* ve *B. megaterium* bakterileri ile test etmişlerdir. Oda ışığı koşullarında gerçekleştirilen antibakteriyel testlerde, *B. megaterium* bakterisi, düşük konsantrasyonlarda TiO₂ içeren süspansiyonlar ile de öldürülebilirken, *E. coli* hücrelerinin öldürülmesinde daha

yüksek konsantrasyonlarda TiO₂ süspansiyonlarının gerekli olduğunu kaydetmişlerdir. Bu durumun, *B. megaterium* hücrelerinin tek bir membranı olması, *E. coli*'nin ise daha kompleks bir hücre duvarına ve iki hücre membranına sahip olması ile ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bununla birlikte, düşük konsantrasyonlarda TiO₂/Au içeren süspansiyonların *E. coli* hücrelerinde de etkili olduğu vurgulanarak bu sistemin daha yüksek bakteriyel etki gösterdiği ileri sürülmüştür. Çalışmada, V-TiO₂ sistemi içinde benzer sonuçların bulunduğu kaydedilmiştir. Trapalis ve diğerleri (2003), cam altlıklar üzerine, Fe³⁺ katkılanmış TiO₂ esaslı filmler üreterek bu filmlerin *E. coli* hücrelerini öldürebilme kabiliyetlerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara bağlı olarak, kaplama kalınlığının antibakteriyel aktiviteyi arttırdığını, uzun süreli ısıl işlem prosesi ile oluşan rutil fazının ise antibakteriyel aktiviteyi azalttığını kaydetmişlerdir. Yu vd. (2003), TiO₂ filmlerini, CuPcTs ya da CuPcCl₁₄₋₁₅ sensibilizatörü (sensitizer) içeren çözeltilere daldırarak, bu boyaların TiO₂ filmlerinin yüzeylerine adsorplanmasını sağlamışlardır. Boya ile hassaslaştırılmış (dye-sensitized) TiO₂ filmlerin yüzeylerini görünür ışık ile ışındırdıkları zaman, *E. coli* DH5α hücrelerinin, %25-70'inin, 60 dakika sonra öldüklerini kaydetmişlerdir. Bu filmlerin anti-bakteriyel mekanizmasını şu şekilde açıklamışlardır: Bir boya molekülü, görünür ışığı absorpladığı zaman daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Uyarılan boya, TiO₂'in iletkenlik bandına bir elektron enjekte eder. Enjekte edilen elektronlar yüzeye adsorbe olan O₂ tarafından alındığında, süper oksit anyon radikali (O₂^{•-}) oluşur. Süper oksit anyon radikali (O₂^{•-}), sistemdeki H⁺ ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ve hidrojen peroksit radikalleri oluşturur. Oluşan bu oksidatif türler, hücrenin membranına hücum ederler ve membrana hasar vererek bakterileri öldürürler.

Gümüş katkılı TiO₂ fotokatalistlerinin anti-bakteriyel özellikleri

Gümüşün, anti-bakteriyel aktivitesi yapılan birçok araştırma tarafından ortaya konmuştur (Modak ve Fox, 1973; Clement ve Jarrett, 1994; Feng vd., 2000; Zhao ve Stevens, 1998; Jeon

vd., 2003; Nunzio vd., 2004; Morones vd., 2005). Gümüş katyonu (Ag⁺), sülfür, oksijen ya da azot içeren elektron donör gruplarına sıkıca bağlanabilen, oldukça reaktif bir kimyasal yapıdadır. Biyolojik moleküller, genelde, thio, amino, imidazole, carboxylate ve fosfat grupları formundaki tüm bu bileşenleri içerirler. Ag iyonları, bakteri membranlarındaki thiol grupları (-SH) ya da sulfhydryl grupları ile etkileşerek nüfuz etmelerini engeller ve o suretle mikrobiyal hücre ölümüne sebep olurlar (Modak ve Fox, 1973; Clement ve Jarrett, 1994). Morones ve diğerleri (2005), Ag nanopartiküllerinin, gram-negatif bakterilerine karşı etkilerini araştırmışlardır. Başlıca, 1-10 nm aralığında değişen nanopartiküllerin, hücre membranının yüzeyine tutunduklarını ve nüfuz edebilme (permeability) ve solunum (respiration) gibi hücrenin kendine has özelliklerini şiddetle bozduklarını ileri sürmüşlerdir. Ag nanopartiküllerinin, bakteri içerisine penetre olabileceklerini ve DNA gibi sülfür ve fosfor içeren bileşiklerle etkileşerek daha ileri hasarlara sebebiyet verebileceklerini açıklamışlardır. Sökmen ve diğerleri (2001), Ag-TiO₂ sisteminin, su içerisindeki *E. coli* hücrelerinin, ışık ile öldürülebilme etkisi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada, tüm mikroorganizmaların, lipidperoksi-dasyonu ile malondialdehide (MDA)'de indirgenliğini ve sonrasında MDA'nın parçalanması ile zararsız ürünlere dönüştüğünü kaydetmişlerdir. Sonuç olarak, TiO₂'in, Ag ile modifiye edilmesiyle, *E. coli* hücrelerinin ve yan ürünlerinin, çok daha kısa sürede öldüklerini saptamışlardır. Ag'ün, TiO₂'in yasak bant aralığını azaltarak daha yüksek anti-bakteriyel etki sağladığını ileri sürmüşlerdir. Zhang vd. (2003), saf TiO₂ ile farklı konsantrasyonlarda Ag ile kaplanmış TiO₂ numunelerinin, *Micrococcus lylae* (*M. Lylae*) bakterilerine karşı olan bakteriyel etkilerini araştırmışlardır. *M. Lylae*'nin UV'ye dayanıklı bir bakteri soyu olduğunu kaydetmişler ve 1 saat boyunca 365 nm UV ışığı altında aydınlatılan bakterilerin hiçbir hücre hasarına uğramadıklarını belirtmişlerdir. Karanlıkta, ne TiO₂'in ne de Ag ile kaplı TiO₂'in, *M. Lylae*'ye karşı bakteriyel etki göstermediğini kaydetmişlerdir. *E. coli* hücreleri ile yapılan başka bir çalışmada da (Coleman vd., 2005), Ag/TiO₂ fotokatalistin, karanlıkta bak-

teriyel etki göstermediği kaydedilmiştir. Bununla birlikte, UV ışığı altında, Ag ile kaplı TiO₂'in, TiO₂'e göre, daha fazla anti-bakteriyel etki gösterdiğini saptamışlardır. Bu sonuçları, TEM çalışmaları ile de destekleyerek muhtemel bakteriyel prosesini şu şekilde açıklık getirmeye çalışmışlardır: Plazma membranının, öncelikle, bakterinin dıştaki tabakasına penetre olan oksitleyici radikaller tarafından hücumu uğradığını belirtmişlerdir. Bu reaktif radikallerin, koenzim A'yı ve membranları oksitlediklerini belirtmişlerdir. Koenzim A'nın oksidasyonunun, hücre solunumunu engelleyerek doğrudan hücrenin ölümüne sebep olduğunu ileri sürmüşlerdir (Zhang vd., 2003). Keleher vd. (2002), Ag kaplı TiO₂ (Ag/TiO₂) partikülleri üreterek, bu partiküllerin, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı gösterdikleri anti-bakteriyel etkiyi araştırmışlardır. Ag metali ile kıyaslandığında, Ag/TiO₂ partiküllerinin, *E. coli* ve *S. aureus* hücreleri üzerinde daha yüksek anti-bakteriyel etki gösterdiğini kaydetmişlerdir. Bununla birlikte, Ag/TiO₂ partiküllerinin, bu bakteriler üzerinde, AgNO₃ kadar etkili olmadığını belirtmişler ancak, kıyaslanabilir sonuçlar elde edildiği vurgulamışlardır. Bu durumu, partikül üzerindeki Ag'ün iyonizasyon verimi ve partikülden ayrılabilme kabiliyeti ile bakteri hücre membranına difüz olabilmesi ile ilişkilendirmişlerdir. AgNO₃'ün, hali hazırda, Ag⁺ formunda Ag içerdiği için, kolaylıkla, bakteriyel hücre membranlarına difüz olabileceğini, TiO₂ partikülüne bağlı Ag metalinin ise Ag⁺ formuna geçebilmesi için öncelikle çözünmesi gerektiğini daha sonrasında bakteri hücrelerine göç edebileceğini belirtmişlerdir. Machida vd. (2005), sihi seramikler (sanitary ware) üzerine, TiO₂ filmler üretmişler ve bu filmlerin üzerlerine, Ag iyonlarını, ışık ile biriktirme (photodeposition) yöntemini kullanarak uygulamışlardır. Bakteriyel aktivite testlerinde, *E. coli* (IFO 3301) hücreleri kullanmışlar ve TiO₂/Ag filmlerinin yüzeylerine ekilen bakterilerin, beyaz floresan lamba (0.02 mW/cm²) ile aydınlatıldıklarını ifade etmişlerdir. Machida vd. (2005), TiO₂/Ag filmlerinin anti-bakteriyel aktivitelerinin, film kalınlığının ve ışık yardımı ile yüzeye biriktirilen Ag miktarının artması ile arttığını saptamışlardır. Ürettikleri TiO₂/Ag filmlerinin, anataz ve rutil fazlarını birlikte içer-

diklerini, artan sinterleme sıcaklığı ile rutil miktarının arttığını kaydetmişlerdir. Artan sinterleme sıcaklığı ile filmdeki anataz miktarının azalmasının anti-bakteriyel aktiviteyi azalttığını kaydetmişlerdir. Sonuç olarak, filmlerin anti-bakteriyel aktivitelerinin, anataz miktarından güçlü bir biçimde etkilendiklerini vurgulamışlardır.

Hu ve diğerleri (2006), Ag/AgBr/TiO₂ tozları üretmişler ve bu tozların antibakteriyel aktivite testlerinde, *E. coli* hücrelerini kullandıklarını kaydetmişlerdir. Işık kaynağı olarak, 350 W Xe ark lambası ($\lambda > 420$ nm) kullandıklarını belirterek deneyleri gün ışığında gerçekleştirdiklerini ifade etmişlerdir. Görünür ışık ile aydınlatılan Ag/AgBr/TiO₂ tozlarının, 60 dakika içerisinde, hemen hemen tüm *E. coli* hücrelerini öldürdüklerini kaydetmişlerdir. Karanlıkta, ne TiO₂'in ne de Ag/AgBr/TiO₂ tozlarının, *E. coli* hücreleri üzerinde, anti-bakteriyel etki göstermediklerini belirterek, fotokatalistin, kendisinin *E. coli*'ye karşı toksit olmadığını vurgulamışlardır. Farklı sürelerde ışığa maruz bırakılan *E. coli* hücrelerinin morfolojilerindeki değişimi, yaptıkları TEM çalışmaları ile gözlemediklerini belirterek, hücrelerin parçalanması ile ilişkili mekanizmayı açıklamaya çalışmışlardır. Farklı sürelerde ışığa maruz bıraktıkları *E. coli* hücrelerinin TEM görüntülerine bağlı olarak, 30 dakika boyunca ışığa maruz bırakılan *E. coli* hücrelerinin morfolojisinin büyük ölçüde değiştiğini kaydetmişlerdir. Hücre duvarının bir bölümünün parçalandığını vurgulamışlar ve hücrenin iç kısmının renkli iken beyaza dönüşmesinin, hücrenin, dıştaki membranının hasar gördüğünü ve bunun sonucunda içerideki bileşenlerin dışarıya sızdığının bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Işık ile aydınlatma süresinin artması ile katalist nanopartiküllerinin, hücrelerin içerisine penetre olduklarını ve hücrenin membranına daha fazla hasar verdiklerini kaydetmişlerdir. Bakterilerde, her zaman varolan K⁺'un, *E. coli*den sızıp sızmadığını ICP yöntemi ile kontrol etmişlerdir. Farklı sürelerde ışığa maruz bırakılan hücrelerden K⁺ sızdığını göstererek, hücre duvarının ve hücre membranının parçalandığını doğrulamışlardır. Sonuç olarak, Ag/AgBr/TiO₂ katalistin, gün ışığında gösterdiği anti-bak-

teriyel mekanizmasının, TiO₂ fotokatalistinin UV ışığı ile gösterdiği bakteriyel mekanizma ile benzer olduğunu saptamışlardır. Hücre duvarının ve hücre membranının, çeşitli reaktif türler ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2 vb.) tarafından parçalanarak hücre ölümüne sebep olduklarını kaydetmişlerdir.

Tungsten ve molibden katkılı TiO₂ fotokatalistlerinin anti-bakteriyel özellikleri

Enerji stoklayabilen TiO₂-WO₃ fotokatalistleri, farklı amaçlar ve uygulamalar için geliştirilmiştir (Tatsuma vd., 2003; Tatsuma vd., 2002; Tatsuma vd., 2001). Enerji stoklayarak, karanlıkta, anti-bakteriyel özellik gösterebilen TiO₂-WO₃ fotokatalistleri, Tatsuma vd. (2003) tarafından geliştirilmiştir. Bu sistem, UV ışığına maruz bırakıldığında, ışığın etkisiyle uyarılarak elektron verebilen bir yarıiletken (TiO₂) ile bu elektronları stoklayabilen ve stokladığı bu elektronları, karanlıkta, reaksiyonları gerçekleştirebilmek için kullanılabilen bir malzemenin (WO₃) birleşmesine dayanmaktadır.

Bu sistemde, öncelikle, UV ışığı altında, TiO₂'in bir elektronu, valans bandından, iletkenlik bandına sıçrar ve böylelikle valans bandında bir boşluk oluşur:



Uyarılan elektron, TiO₂'ten WO₃'e transfer olur ve WO₃'te stoklanır:

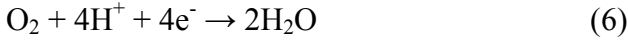
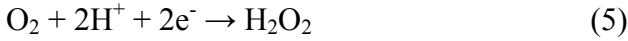


WO₃'ün redüksiyonu için katyon ilavesi gerekmektedir. Bu durumda, TiO₂'teki boşlukta, suyun oksidasyonu ile proton oluşur:

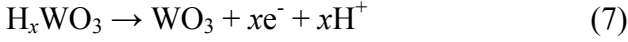


sonrasında, oluşan bu protonlar, yüzey hidroksil grupları ile WO₃'e transfer olur ve WO₃'e ilave edilmiş olur (2 eşitliği).

Bakteriyel etki, WO₃'te stoklanan indirgeyici enerjiye dayanır. Şarj olan WO₃'ün şarjını boşaltırken oluşabilecek muhtemelen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

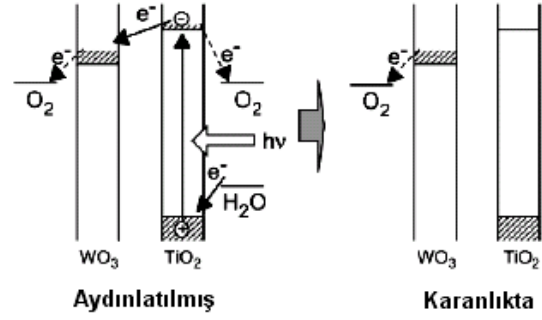


Sonuç olarak, protonlar ve elektronlar, indirgenen WO₃'ten sağlanır:



Tatsuma ve diğerleri (2003), bu muhtemel ürünler arasında, HO₂[•] ve H₂O₂'in bakteriyel etkisi olduğunu ileri sürmüşlerdir. HO₂[•] ve O₂^{•-} türleri, daha az kararlı olduğu için, anti-bakteriyel etkinin en çok H₂O₂ tarafından sağlandığını ileri sürmüşlerdir. Şekil 2'de enerji stoklayabilen TiO₂-WO₃ fotokatalistin mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.

Takahashi ve diğerleri (2004), WO₃ ve MoO₃'in enerji stoklayabilme kabiliyetlerini elektrokimyasal olarak karşılaştırmışlardır. MoO₃'in, -0.4 V'ta, AgAgCl'ye karşı elektrokimyasal olarak şarj edildiğinde, WO₃'te göre, oksijen redüksiyonu için, daha yüksek şarj olabilme ve şarjı boşaltabilme kabiliyeti sergilediğini saptamışlardır. TiO₂-MoO₃ kompozit filmlerinin de, bir elektrolit içerisinde ya da havada, ışık etkisi ile elektrokimyasal olarak, şarj edilebileceklerini belirtmişlerdir. Bakteriyel uygulamalar için, bu malzemenin, ıslak ya da nemli koşullar altında etkili olabileceğini, kuru ortamlarda ise daha az etkili olacağını kaydetmişlerdir. Bu malzemenin, kendiliğinden şarjını boşaltma hızının yüksek olduğunu göz önüne alarak, H₂O₂ oluşumunun hızlı gerçekleşeceğini ifade etmişlerdir. Buna bağlı olarak, havada, anti-bakteriyel etkinin uzun süreli peryotlarda etkisini sürdürmeyeceğini belirtmişlerdir. Bundan dolayı, havada kullanımı için, TiO₂-MoO₃ sisteminin, WO₃ ya da inorganik higroskopik (hygroscopic) malzemeler ile birleştirilmesinin gerekli olabileceğini kaydetmişlerdir. Bununla birlikte, TiO₂-MoO₃ kompozitlerinin, nemli koşullar altında, anti-bakteriyel malzemeler olarak kullanabileceğini öne sürmüşlerdir.



Şekil 2. Enerji stoklayabilen TiO₂-WO₃ fotokatalistin mekanizması

Sonuçlar

1970'lerde, Fujishima ve Honda'nın (1972), platin ve TiO₂ elektrotlar kullanarak su molekülünü fotokatalitik olarak oksijen ve hidrojene ayrıştırması ile ortaya atılan fotokatalitik özellik "ışık ile temizleme" teknolojisinin başlangıcı olmuştur. Bu konudaki çalışmalar, TiO₂'e oranla solar spektrumun daha büyük bir bölümünü absorblayabilecek yarıiletkenlerin bulunabilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte, TiO₂'in tüm fonksiyonları göz önüne alındığında, bu malzemenin özelliklerini karşılayacak ya da bu özelliklere artı katacak bir yarıiletken henüz bulunamamıştır. Günümüzde, TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi ile ilgili çalışmalar, TiO₂'in görünür ışıkta aktive olabilmesi özelliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Katkılandırma işlemi ile TiO₂'in fotoaktivitesinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki, TiO₂'in fotokatalitik aktivite özelliği ile ilgili araştırmalar önümüzdeki yıllarda da aynı yönde devam edecektir.

Kaynaklar

- Anpo, M., Kawamura, T., Kodama, S., Maruya, K. ve Onishi, T., (1988). Photocatalysts on Ti-Al Binary Metal Oxides: Enhancement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Species, *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 2, 438-440.
- Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A.C.S., Stout, J. ve Gole, J.L., (2003). Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂, *Nano Letters*, **3**, 8, 1049-1051.
- Clement, J.L. ve Jarrett, P.S., (1994). Antibacterial Silver, *Metal-Based Drugs*, **1**, 5-6, 467-482.

- Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. ve Malati, M.A., (2002). Investigations of Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 2, 91-105.
- Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O., (2000). A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus Aureus, *Journal of Biomedical Materials Research*, **52**, 4, 662-668.
- Frank, S.N. ve Bard, A.J., (1977). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solution at TiO₂ Powder. *Journal of American Chemical Society*, **99**, 1, 303-304.
- Fu, G., Vary, P.S. ve Lin, C-T., (2005). Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 18, 8889-8898.
- Fujishima, A. ve Honda, K., (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, 5358, 37-38.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., (1999). *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.
- Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., (2000a). TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes, *Electrochimica Acta*, **45**, 28, 4683-4690.
- Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., (2000b). Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21.
- Hattori A. ve Tada H., (2001). High Photocatalytic Activity of F-Doped TiO₂ Film on Glass, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **22**, 1-2, 47-52.
- He, C., Yu, Y., Hu, X. ve Larbot, A., (2002). Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films, *Applied Surface Science*, **200**, 1-4, 239-247.
- Heller, A., (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films, *Accounts of Chemical Research*, **28**, 12, 503-508.
- Hirano, M., Nakahara, C., Ota, K., Tanaike, O. ve Inagaki, M., (2003). Photoactivity and Phase Stability of ZrO₂-Doped Anatase-Type TiO₂ Directly Formed as Nanometer-Sized Particles by Hydrolysis under Hydrothermal Conditions, *Journal of Solid State Chemistry*, **170**, 1, 39-47.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Wonyong Choi, W. ve Bahnemann, D.W., (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, **95**, 1, 69-96.
- Huang, Z., Maness, P-C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L. ve Jacoby, W.A., (2000). Bactericidal Mode of Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **130**, 2-3, 163-170.
- Irie, H., Watanabe, Y. ve Hashimoto, K., (2003). Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 23, 5483-5486.
- Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. ve Ito, S., (2000). Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light, *Journal of Colloid and Interface Science*, **224**, 1, 202-204.
- Jeon, H-J., Yi, S-C. ve Oh, S-G., (2003). Preparation and Antibacterial Effects of Ag-SiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method, *Biomaterials*, **24**, 27, 4921-4928.
- Jiang, H. ve Gao, L., (2003). Enhancing the UV Inducing Hydrophilicity of TiO₂ Thin Film by Doping Fe Ions, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 3, 878-881.
- Karakitsou, K.E. ve Verykios, X.E., (1993). Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO₂ on Its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage, *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 6, 1184-1189.
- Katsumata, K., Nakajima, A., Yoshikawa, H., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y. ve Okada, K., (2005). Effect of Microstructure on Photoinduced Hydrophilicity of Transparent Anatase Thin Films, *Surface Science*, **579**, 2-3, 123-130.
- Lee, H.Y., Park, Y.H. ve Ko, K.H., (2000). Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO₂ Films, *Langmuir*, **16**, 18, 7289-7293.
- Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W. ve Deng, F., (2005). Comparative Study of Sol-Gel-Hydrothermal and Sol-Gel Synthesis of Titania-Silica Composite Nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 5, 1395-1405.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., (1995). Photocatalysis in TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, *Chemical Reviews*, **95**, 3, 735-758.
- Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1999). The Effect of SiO₂ Addition in Super-Hydrophilic Property of TiO₂ Photocatalyst, *Journal of Materials Science*, **34**, 11, 2569 - 2574.

- Maness, P.-C., Smolinski, S., Blake, D., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Jacoby, W.A., (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: Toward an Understanding of its Killing Mechanism, *Applied and Environment Microbiology*, **65**, 9, 4094-4098.
- Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T. ve Wake, H., (1985). Photochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders, *FEMS Microbiology Letters*, **29**, 1-2, 211-214.
- Matthews, R.W., (1986). Photocatalytic Oxidation of Chlorobenzene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, *Journal of Catalysis*, **97**, 2, 565-568.
- Matthews, R.W., (1987). Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide, *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 12, 3328-3333.
- Matthews, R.W., (1988). Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide, *Journal of Catalysis*, **111**, 2, 264-272.
- Miao, L., Tanemura, S., Kondo, Y., Iwata, M., Toh, S. ve Kaneko, K., (2004). Microstructure and Bactericidal Ability of Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared by rf Helicon Magnetron Sputtering, *Applied Surface Science*, **238**, 125-131.
- Mills, A. ve LeHunte, S.H., (1997). An Overview of Semiconductor Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 1, 1-35.
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (2002). Photoinduced Hydrophilic Conversion of TiO₂/WO₃ Layered Thin Films, *Chemistry of Materials*, **14**, 11, 4714-4720.
- Modak, K. ve Fox, C., (1973). Binding of Silver Sulfadiazine in the Cellular Components of Pseudomonas Aeruginosa, *Biochemical Pharmacology*, **22**, 2392-2404.
- Moon, S.C., Mametsuka, H., Tabata, S. ve Suzuki, E., (2000). Photocatalytic Production of Hydrogen from Water Using TiO₂ and B/TiO₂, *Catalysis Today*, **58**, 2-3, 125-132.
- Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J.T. ve Yacaman, M.J., (2005). The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, **16**, 2346-2353.
- Nunzio, S.D., Brovarone, C.V., Spriano, S., Milanese, D., Verne, E., Bergo, V., Maina, G. ve Spinelli, P., (2004). Silver Containing Bioactive Glasses Prepared by Molten Salt Ion-Exchange, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2935-29.
- Ollis D.F. ve Al-Ekabi, H., (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam.
- Ranjit, K.T. ve Viswanathan, B., (1997). Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **107**, 1-3, 215-220.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., (1998). Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces, *Langmuir*, **14**, 20, 5918-5920.
- Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J. ve Herrmann, J.-M., (1994). Spectroscopic, Photoconductivity, and Photocatalytic Studies of TiO₂ Colloids: Naked and with the Lattice Doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ Cations, *Langmuir*, **10**, 3, 643-652.
- Subramanian, V., Wolf, E.E. ve Kamat, P.V., (2004). Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 15, 4943-4950.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1998). Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts, *Environmental Science and Technology*, **32** (5) 726-728.
- Sunada, K., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (2003). Studies on Photokilling of Bacteria on TiO₂ Thin Film, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **156**, 227-233.
- Takahashi, Y., Ngaotrakanwivat, P. ve Tatsuma, T., (2004). Energy Storage TiO₂-MoO₃ Photocatalysts, *Electrochimica Acta*, **49**, 12, 2025-2029.
- Tanguay, J.F., Suib, S.L. ve Coughlin, R.W., (1989). Dichloromethane Photodegradation Using Titanium Catalysts, *Journal of Catalysis*, **117**, 2, 335-347.
- Taraba, K., Haraba, K. ve Murata, S., (1986). Photocatalytic Deposition of Metal Ions onto TiO₂ Powder, *Solar Energy*, **36**, 2, 159-161.
- Tatsuma, T., Saitoh, S., Ohko, Y. ve Fujishima, A., (2001). TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability, *Chemistry of Materials*, **13**, 2838-2842.
- Tatsuma, T., Saitoh, S., Ngaotrakanwivat, P., Ohko, Y. ve Fujishima, A., (2002). Energy Storage of TiO₂-WO₃ Photocatalysis Systems in the Gas Phase, *Langmuir*, **18**, 7777-7779.

- Tatsuma, T., Takeda, S., Saitoh, S., Ohko, Y., Fujishima, A., (2003). Bactericidal Effect of an Energy Storage $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ Photocatalyst in Dark, *Electrochemistry Communications*, **5**, 793-796.
- Trapalis, C.C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A. ve Gartner, M., (2003). TiO_2 (Fe^{3+}) Nanostructured Thin Films with Antibacterial Properties, *Thin Solid Films*, **433**, 186-190.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. ve Watanabe, T., (1997). Light-Induced Amphiphilic Surfaces, *Nature*, **388**, 431-432.
- Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (1999). Studies of Surface Wettability Conversion on TiO_2 Single-Crystal Surfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 2188-2194.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. ve Hashimoto, K., (1999). Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass, *Thin Solid Films*, **351**, 1-2, 260-263.
- Yu J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z. ve Zhang, L., (2002a). Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders, *Chemistry of Materials*, **14**, 9, 3808-3816.
- Yu, J.G., Yu, J.C., Cheng, B. ve Zhao, X., (2002b). Photocatalytic Activity and Characterization of the Sol-Gel Derived Pb-Doped TiO_2 Thin Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **24**, 1, 39-48.
- Yu, J.C., Xie, Y., Tang, H.Y., Zhang, L., Chan, H.C. ve Zhao, J., (2003). Visible Light-Assisted Bactericidal Effect of Metalphthalocyanine-Sensitized Titanium Dioxide Films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **156**, 235-241.
- Zhao, G. ve Stevens, E.S., (1998). Multiple Parameters for the Comprehensive Evaluation of the Susceptibility of Escherichia Coli to the Silver Ion, *BioMetals*, **11**, 27-32.
- Zhang, X., Zhang, F. ve Chan, K.Y., (2006). The Synthesis of Pt-Modified Titanium Dioxide Thin Films by Microemulsion Templating, Their Characterization and Visible-Light Photocatalytic Properties, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 384-389.
- Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. ve Shen, R., (2002). Improvement of Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Film by Sn Ion Implantation, *Vacuum*, **65**, 2, 155-159.