

ÖZET

SOL JEL YÖNTEMİ İLE NANO SiO₂ SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Ömer KESMEZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Mayıs 2010, 78 Sayfa

Bu çalışmada nano yapıdaki SiO₂ tanecikleri tetraetoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda elde edilmiştir. İlk aşamada asit katalizörü varlığında sentezlenen kolloidal SiO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen sol seyreltilerek farklı baz katalizörleri ile, trimetilamin, trietilamin, tripropilamin ve tribütülamın, farklı mol oranlarında reaksiyonlar katalizlenerek nano-SiO₂ taneciklerinin zamanla büyümesi takip edilmiştir.

Tetraetoksisilan' ın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ile takip edilmiş ve bu süre içerisinde elde edilen nano-SiO₂ partiküllerinin tanecik boyu ve dağılımı analizi yapılmıştır. Asit + baz katalizörü kullanılan sistemlerin tanecik boyut ve dağılımı yalnız asit katalizörü kullanılan sisteme göre zamanla daha hızlı büyümesi gözlenmiştir.

Farklı katalizör oranları ile hazırlanan nano-SiO₂ sollarının 22 günlük süreçte tanecik boyutlarının değişimi, elde edilen ince filmlerin kalınlıkları ve kaplanan cam örneklerinin antireflektif özellikleri incelenmiştir. Solların yaşlandırılması ile elde edilen filmlerin kalınlıkları 100 ila 400 nm arasında değişim gösterdiği saptanmış, en

yüksek film kalınlıkları ise trietilamin ile hazırlanan sistemden kaplanmış cam örneklerinde gözlenmiştir.

Yalnız asit katalizörü ile hazırlanmış solden elde edilen filmlerin ışık geçirgenliği en yüksek % 4,8 ($\lambda = 550$ nm), asit + baz katalizörü kullanılan sollardan elde edilen filmlerin ışık geçirgenliği ise en yüksek % 5,7 ($\lambda = 550$ nm) değerlerinde artış göstermiştir. Elde edilen filmlerin yüzeyleri FESEM ve AFM ile incelenmiştir. Ayrıca filmlerin antireflektif özellikleri difüz yansıma ile doğrulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Sol-jel, kaplama, nano-SiO₂, nano film, Optik özellikler, amin katalizörü, antireflektif film.

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL

Yrd. Doç. Dr. H. Erdem ÇAMURLU

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NANO SILICONDIOXIDE PARTICLES VIA SOL-GEL METHOD AND APPLICATIONS

Ömer KESMEZ

Master Thesis, Department of Chemistry

Adviser: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

May 2010, 78 Pages

In this study SiO₂ sols were prepared by hydrolysis and condensation reactions of tetraethylorthosilicate through a one step acid or a two step acid+base catalysis process, in the presence of nitric acid and 4 different base catalyzers, namely trimethylamine, triethylamine, tripropylamine and tributylamine.

Hydrolysis of TEOS was followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analyses. Particle size distributions of the sols were evaluated after predetermined durations in 1 – 22 days. Particle growth was seen to be faster in amine catalyzed systems than in one step acid catalyzed system.

Effect of sol aging duration on film thickness and on light transmittance properties of the films was investigated with respect to type of base catalyst. Thicknesses of the films which were measured to be in the range of 100-400 nm, were seen to increase with aging duration of the sols. Triethylamine catalyzed system presented the highest film thickness.

Films obtained from one step acid catalyzed system presented a maximum increase of 4,8 ($\lambda = 550$ nm) percent; whereas acid+base catalyzed films provided a maximum increase in the light transmittance of 5,7 ($\lambda = 550$ nm) percent in the first 4 days of aging. Surfaces of films were examined by FESEM and AFM. The antireflective character of the films was verified by diffuse reflectance analyses.

Keywords: Sol-gel processes; Nanometric SiO₂; Nanometric film; Optical properties; Amine catalysis; Antireflective film

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL

Yrd. Doç. Dr. H. Erdem ÇAMURLU

ÖNSÖZ

Günümüzden yıllar öncesinde hayal olarak nitelendirilen görüşler, bugün bilimsel gerçekler olarak literatürlerde yer almıştır. Tarihin akışında insanlar sayısız buluşlarla yaşam ortamlarını, kullandıkları araç ve gereçlerini birçok kez değiştirmişlerdir. Her malzemenin kullanıldığı alan, teknik gelişmelerden ve rekabetten dolayı belirli bir zaman diliminden sonra yerini yeni ve daha gelişmiş, zamanın ihtiyaçlarına cevap verebilen malzemelere bırakmaktadır. Yeni malzeme üretimi konusunda şimdiye kadar yapılan araştırmalar, endüstriyel ve teknolojik gelişmelerde her zaman büyük rol oynamıştır. Çağdaş yaşamın her basamağında, spesifik özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi ve var olan malzemelere farklı özelliklerin kazandırılması zorunlu hale gelmiştir. Bu amaç doğrultusunda bilim bizlere yol gösterici bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tükenmekte olan enerji kaynaklarımızın yanında enerjiye olan gereksinimlerimiz de gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle günümüzde alternatif enerji kaynaklarına yoğun bir ilgi gösterilmektedir. Ülkemizin coğrafi konumu göz önünde bulundurulduğunda alternatif enerji kaynaklarının başında gelen güneş enerjisi doğal kaynaklardan biridir. Güneş enerjisi panellerinde kullanılan camların antireflektif özellikleri sayesinde en az %10 enerji üretimi arttırılabilmektedir.

Bu çalışmada bana araştırma imkanı veren, beni yönlendiren ve destekleyen Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan Arş. Gör. Nadir KİRAZ ve Esin BURUNKAYA'ya, Yrd. Doç. Dr. H. Erdem ÇAMURLU ve İnönü Üniversitesi'nden Dr. Meltem ASİLTÜRK'e ve bölümümüzün diğer tüm öğretim elemanlarına, desteklerinden dolayı NANOen Ar-Ge Danışmanlık Mühendislik Ltd. Şti Genel Müdürü Nedim ERİNÇ'e, bana sabırla anlayış gösteren ve desteğini esirgemeyen Burcu ŞERBETÇİ' ye, bu çalışmayı 2010.02.0121.009 proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve destekleriyle her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Nanoteknoloji.....	1
1.1.1. Nanoteknolojinin tarihi	1
1.1.2. Nanoteknolojinin avantajları.....	3
1.1.3. Elde etme yöntemleri	4
1.1.4. Gelecekteki uygulama alanları.....	4
1.2. Antireflektif Özellik.....	6
1.3. AR Teori	10
1.3.1. Yansıma (refleksiyon).....	10
1.3.2. Rayleigh filmi	12
1.4. Sol – Jel Yöntemi.....	16
1.4.1. Sol-jel Tepkimeleri	16
1.4.2. Sol-jel prosesinin uygulama alanları.....	23
1.5. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri.....	25
1.5.1. Daldırma ile kaplama (Dip-Coating) tekniği	26
1.5.2. Döndürerek kaplama (Spin-Coating) tekniği.....	27
1.5.3. Püskürterek kaplama (Spray Coating) tekniği	28
2. MATERYAL ve METOT	29
2.1. Kullanılan Kimyasallar	29
2.2. Kullanılan Cihazlar	30
2.3. Metot	31
2.3.1. Geri soğutucu altında nano-SiO ₂ sentezi.....	32
2.3.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması	33

2.3.2.1. A sisteminin hazırlanması	33
2.3.2.2. M1 sisteminin hazırlanması	34
2.3.2.3. M2 sisteminin hazırlanması	34
2.3.2.4. M3 sisteminin hazırlanması	34
2.3.2.5. E1 sisteminin hazırlanması	34
2.3.2.6. E2 sisteminin hazırlanması	34
2.3.2.7. E3 sisteminin hazırlanması	34
2.3.2.8. P1 sisteminin hazırlanması.....	35
2.3.2.9. P2 sisteminin hazırlanması.....	35
2.3.2.10. P3 sisteminin hazırlanması.....	35
2.3.2.11. B1 sisteminin hazırlanması	35
2.3.2.12. B2 sisteminin hazırlanması	35
2.3.2.13. B3 sisteminin hazırlanması	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
3.1. Sentezlenen nano-SiO ₂ Kollaidal Solün Karakterizasyonu	37
3.1.1. FT-IR spektroskopisi.....	37
3.1.2. Partikül boyutu ve dağılımının belirlenmesi	39
3.2. Çekme Hızına Bağlı %T Değerindeki En Yüksek Artışın Belirlenmesi	40
3.3. Kaplama Çözeltilerinin Zamanla Partikül Boyutu ve Dağılımındaki Değişimin Belirlenmesi	40
3.3.1. HNO ₃ ile sentezlenen nano-SiO ₂ kollaidal çözeltisi	41
3.3.1. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TMA ile katalizlenen sistem (M1)	41
3.3.2. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TMA ile katalizlenen sistem (M2)	42
3.3.3. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TMA ile katalizlenen sistem (M3)	43
3.3.4. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TEA ile katalizlenen sistem (E1).....	43
3.3.5. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TEA ile katalizlenen sistem (E2).....	44
3.3.6. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TEA ile katalizlenen sistem (E3).....	45
3.3.7. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TPA ile katalizlenen sistem (P1)	45
3.3.8. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TPA ile katalizlenen sistem (P2)	46
3.3.9. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TPA ile katalizlenen sistem (P3)	47
3.3.10. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TBA ile katalizlenen sistem (B1)	47
3.3.11. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TBA ile katalizlenen sistem (B2)	48

3.3.12. HNO ₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TBA ile katalizlenen sistem (B3)	49
3.4. Cam Yüzeylerine Uygulanan AR Kaplamaların Karakterizasyonu ve Bu Kaplamalara Uygulanan Testler.....	54
3.4.1. SEM analizi.....	54
3.4.2. AFM analizi	56
3.4.3. Zamana bağlı film kalınlığındaki değişim	58
3.4.4. Zamana bağlı %T artış değerlerindeki değişim	59
3.3.5. İntegre edilmiş solar geçirgenlik (Integrated solar transmittance).....	63
3.3.6. %R sonuçları	63
3.3.7. Yüzey sertliğinin ölçülmesi	66
3.3.8. Çizme ve tutunma testi.....	66
4. SONUÇ	68
5. KAYNAKLAR	70
6. EKLER.....	75
Ek-1 E3 sistemine ait D20 kümülatif % hacim dağılımı	75
Ek-2 E3 sistemine ait D50 kümülatif % hacim dağılımı	76
Ek-3 E3 sistemine ait D80 kümülatif % hacim dağılımı	77
Ek-4 E3 sistemine ait D20, D50 ve D80 deki tanecik boyutları	78
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

AR	Anti Reflektif
TEOS	Tetraetoksisilan
TMA	Trimetilamin
TEA	Trietilamin
TPA	Tripopilamin
TBA	Tribütilamin
M1	0,214 mol TMA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
M2	0,321 mol TMA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
M3	0,374 mol TMA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
E1	0,214 mol TEA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
E2	0,321 mol TEA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
E3	0,374 mol TEA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
P1	0,214 mol TPA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
P2	0,321 mol TPA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
P3	0,374 mol TPA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
B1	0,214 mol TBA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
B2	0,321 mol TBA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
B3	0,374 mol TBA içeren %1,44 (w/w)' lük 150g SiO ₂ sol
FESEM	Field emission scanning electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Nano-SiO ₂ partiküllerinin sentezi	9
Şekil 1. 2. Soda-kireç camından yansıyan, geçen ve camın soğurma değerleri.....	11
Şekil 1. 3. Cam ve filme gelen ışının ortamdaki yansıması ve geçmesi	12
Şekil 1.4. Dalgalar halinde yayılan ışığın cam yüzeyinden yansıması	14
Şekil 1.5. Cam yüzeyinden ve cam yüzeyinde bulunan filmde yansıyan dalgalar birbirini söndürmektedir (camdan yansıma kırmızı, kaplamadan yansıma mavi ile gösterilmiştir)	15
Şekil 1.6. Daldırma ile kaplama tekniği	26
Şekil 1.7. Döndürme ile kaplama tekniği	27
Şekil 1.8. Sprey yöntemi ile kaplama tekniği	28
Şekil 2.1. Alkoksilardan sentezlenen SiO ₂ taneciklerinin sentez mekanizması	32
Şekil 2.2. Geri soğutucu altında nano-SiO ₂ sentezi	33
Şekil 3.2. HNO ₃ katalizli nano-SiO ₂ sentezine ait başlangıçtaki, 2., 6., ve 20. saatteki FT-IR sonuçları	38
Şekil 3.3. 20 saat içinde oluşan nano-SiO ₂ partiküllerinin hacimsel dağılımı	39
Şekil 3.4. Çekme hızına bağlı %T artış değerleri.....	40
Şekil 3.5. Yaşlandırma sürecindeki A sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı.....	41
Şekil 3.6. Yaşlandırma sürecindeki M1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	42
Şekil 3.7. Yaşlandırma sürecindeki M2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	42
Şekil 3.8. Yaşlandırma sürecindeki M3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	43
Şekil 3.9. Yaşlandırma sürecindeki E1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	44
Şekil 3.10. Yaşlandırma sürecindeki E2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	44
Şekil 3.11. Yaşlandırma sürecindeki E3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	45

Şekil 3.12. Yaşlandırma sürecindeki P1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	46
Şekil 3.13. Yaşlandırma sürecindeki P2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	46
Şekil 3.14. Yaşlandırma sürecindeki P3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	47
Şekil 3.15. Yaşlandırma sürecindeki B1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	48
Şekil 3.16. Yaşlandırma sürecindeki B2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	48
Şekil 3.17. Yaşlandırma sürecindeki B3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı	49
Şekil 3.18. Zamanla nano-SiO ₂ partiküllerinin boyut ve dağılım sonuçları	51
Şekil 3.19. A sistemine ile kaplanmış örneğe ait FESEM fotoğrafı	54
Şekil 3.20. E1 sistemine ile kaplanmış örneğe ait FESEM fotoğrafı.....	55
Şekil 3.21. E3 sistemine ile kaplanmış örneğe ait FESEM fotoğrafı.....	55
Şekil 3.22. A sisteminin AFM fotoğrafı ve çizgi profili	56
Şekil 3.23. E1 sisteminin AFM fotoğrafı ve çizgi profili	57
Şekil 3.24. E3 sisteminin AFM fotoğrafı ve çizgi profili	57
Şekil 3.25. Yaşlandırma yapılmış A ve X3 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerindeki film kalınlıklarının değişimi	58
Şekil 3.26. Yaşlandırma yapılmış A ve X1 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerinin %T artışındaki değişim.....	59
Şekil 3.27. Yaşlandırma yapılmış A ve X2 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerinin %T artışındaki değişim	60
Şekil 3.28. Yaşlandırma yapılmış A ve X3 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerinin %T artışındaki değişim	60
Şekil 3.29. A, X3 sistemlerinden kaplanmış ve kaplanmamış cam örneklerinin diffuse reflectance analiz (DRA) spektrumları	64
Şekil 3.30. A, X2 sistemlerinden kaplanmış ve kaplanmamış cam örneklerinin diffuse reflectance analiz (DRA) spektrumları	64

Şekil 3.31. A, X3 sistemlerinden kaplanmış ve kaplanmamış cam örneklerinin diffuse reflectance analiz (DRA) spektrumları.....	65
Şekil 3.32. Kaplamaların çizilme ve tutunma testlerinde kullanılan ASTM D 3359 standartı	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sistem isimleri, 150g SiO ₂ solüne eklenen amin katalizörü.....	34
Çizelge 3.1. R – Si – OR bileşiğinin karakteristik IR pikleri.....	35
Çizelge 3.2. Zamanla nano-SiO ₂ partiküllerinin boyut ve dağılım sonuçları.....	48

1. GİRİŞ

1.1. Nanoteknoloji

Nano kelimesi Yunanca *nannos* kelimesinden gelir ve “küçük yaşlı adam veya cüce” demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder ve yaklaşık olarak yan yana dizilmiş 5 ila 10 atomun uzunluğuna karşılık gelir. Teknoloji kelimesi ise yine Yunanca *tekhné* ve *logia* kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşur. *Tekhné* el işi veya sanat, *logia* ise bir konunun çalışılması olarak tercüme edilebilir. Teknoloji genellikle çevre üzerinde kontrol sağlamak amacıyla araç yaratılması olarak tanımlanır. Başka bir anlamla teknoloji, bilimsel metotların ticari amaçlar için kullanılması olarak da yorumlanabilir.

Nanoteknoloji, çok genel tanımıyla, istisnai şekilde küçük (yaklaşık atom boyutlarında) yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir. Başka bir ifadeyle: 100 nanometre ölçeğinden daha küçük boyutlardaki maddeler üzerinde gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalar nano-teknoloji çalışmaları olarak nitelenir.

1.1.1. Nanoteknolojinin tarihi

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışını, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılacakları üzerine yapmış olduğu ‘*There is Plenty of Room at the Bottom*’ adlı ünlü konuşmasına kadar dayandırabiliriz. Bu konuşmasında Feynman, minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir.

80'li yıllarda uygun mikroskopların geliştirilmesi ve araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte birçok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe, yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü “Scanning Tunneling Microscope” (STM) geliştirildi. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986’da Nobel Fizik ödülünü aldılar. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan “Atomic Force Microscope” (AFM) geliştirildi. Feynman’ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (scanning electron microscope, atomic force microscope, near field microscope vb.) 1980’lerde geliştirilmesi ve eşzamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nano skalada ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur.

1990’ların başında Rice Üniversitesinde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar karbon-60 atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “fullerene” moleküllerini sentezlediler. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgenliğine sahip bir yapıya sahipti. Bu araştırmacılar çalışmalarıyla 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından Sumio Iijima’nın, karbon nano tüpleri bulduğu duyuruldu. Karbon nano tüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6’da 1’i kadardı.

90’larda ayrıca Feynman’ın fikirleri Eric Drexler tarafından yazılan ‘*Engines of Creation*’ isimli kitapta daha da geliştirildi. Drexler’in fikirleri şüphıyla karşılanmasına karşı 1992 yılında yayınlamış olduğu ‘*Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*’ adlı kitabında genel kavram ve düşüncelerini geniş analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır.

1999 yılında ABD’de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütölen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını olan, ‘Ulusal Nanoteknoloji Girişimini’ (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği, ereve Programına Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etti. Japonya, Tayvan, Singapur,

Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız verdi.

1.1.2. Nanoteknolojinin avantajları

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nm skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine olanak sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır.

Nanoteknoloji işte burada resme girmektedir. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürizasyonun sadece kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından çok daha önemli getirileri vardır. Minyatürizasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir.

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren çoğu endüstride kullanılan toleranslar sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlayabileceğimiz parçalar otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir. Günümüzde ise mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, nanoteknolojinin, kullanımını yaygınlaşmaktadır.

Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir. Bu teknolojiye yatırım yapılan ülkelerde ekonomik değerler yaratılacak ve toplumların yaşam kalitesi gelişecektir.

1.1.3. Elde etme yöntemleri

Nanoyapılar elde edimesinde iki ana yöntem bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya (“bottom-up”) ve yukarıdan aşağıya (“top down”) olarak adlandırılan bu iki yaklaşımı şu şekilde özetleyebiliriz:

- ✓ Bottom-up: Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder.
- ✓ Top-down: Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder.

Teknolojinin bu günkü seviyesi sebebi ile yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) sınıfında değerlendirilir.

1.1.4. Gelecekteki uygulama alanları

Malzeme ve İmalat Sektörü: Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanımları ile hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirecektir. Benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nano tüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine olanak sağlayacaktır.

Nano Elektronik ve Bilgisayar Teknolojileri: Elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesi ile halen kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri bir kaç kat artacaktır. Nano teknolojilerin kullanım alanlarından biri olarak önerilen quantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları olan

Pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için geliştirilen sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanlarında ciddi ilerlemeler kaydedilecektir.

Tıp ve Sağlık Sektörü: Nanoteknoloji yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkânı yaratabilir. Yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi olasıdır. Sadece hastalığın bulunduğu ve/veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkan sağlayan teşhis araçları, nanoteknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir.

Havacılık ve Uzay Araştırmaları: Havacılık ve uzay araçları çok maliyetli teknolojilerdir. Bu araçların imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı maliyetlerin yüksekliğinde çok önemli bir yer tutar. Nanoteknoloji bu malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması ile maliyetlerin düşürülmesini sağlayabilir. Ayrıca çekme direnci çelikten kat kat yüksek nano tüpler sayesinde dünya yüzeyinden atmosfere kadar yükselebilecek yapılar inşa edilmesi potansiyel uygulama alanları içinde yer alabilir. Böylece uzay araştırma maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getiren fırlatma maliyetleri düşürülebilir.

Çevre ve Enerji: Nano malzemelerin ve nano kompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini geliştirme potansiyeli bulunmaktadır. Nano kompozitlerin yaygın olarak kullanılması ile daha yüksek verimliliğe sahip motorların ve dolayısı ile daha temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin kurulması mümkün olacaktır.

Biyoteknoloji ve Tarım: Tıp ve sağlık sektörlerinde uygulanabilecek teknolojilerin genişletilmesi ile biyoteknoloji, ilaç ve tarım sektörleri de ürünlerinde bu teknolojileri uygulayacaktır. Yeni ilaçlar, gübreler, daha besleyici ve hastalık direnci yüksek bitkiler veya hayvanlar birçok üniversite ve özel sektör kuruluşun araştırma alanları içerisinde yer almaktadır. Bugün bile bitki ve hayvan genlerinin düzenlenmesi ile ortaya çıkartılmış olan bazı ticari ürünlere rastlamak mümkündür.

Savunma Sektörü: Nano teknoloji askeri uygulamalar konusunda bir çok alanda potansiyel vaatmektedir. Geliştirilmiş elektronik savaş kapasitesi, daha iyi silah sistemleri, geliştirilmiş kamuflaj ve akıllı sistemler bir çok Ar-Ge çalışmasının gerçekleştirildiği alanlardır.

1.2. Antirefleksif Özellik

Moth gözlerinin yansıtmayı azalttığı ve özellikle karanlık ortamlarda görme yeteneğini artırma özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir. Yansımanın az olması mothlar tarafından yırtıcı hayvanların kolaylıkla fark edilmesini sağlamaktadır. Bu durum ise moth gözlerinin ince nanoyapılı doğal film ile kaplı olması ile açıklanabilmektedir. (Ashby vd 2009)

Cam yüzeylerindeki antirefleksif kaplamalar 1817 yılında Fraunhofer tarafından ortaya atılmıştır ve birkaç yıl sonra Poisson ve Fresnel cam yüzeyinde oluşturulan film ile camdan yansıyan ışığı bir fenomen olarak tanımlamışlardır. Bugün ince film kaplama teknolojileri milyar dolarlık pazar payına sahiptir ve yansımayı azaltmak amacıyla geliştirilen kaplamalar teknolojik alanda bir çok kullanım alanı bulmaktadır. (Prevo vd 2005)

Işık yansımalarını azaltan filmler bir çok alanda kullanılmaktadır, örneğin; alış-veriş merkezlerinin vitrin camlarında, video gösterge panellerinde ve güneş enerjisi panellerinde v.b. (Abe vd 2001, Tölke vd 2008, Aroutionion vd 2006) AR uygulamalarda, birçok özelliği sayesinde nano-SiO₂ tercih edilmektedir.

SiO₂ tanecikleri, biyoteknolojide, eczacılıkta, mikroelektronikte (Yangyang vd 2005), katalizörlerde, seramiklerde, kaplamalarda, pigmentlerde, tribolojik uygulamalarda ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. SiO₂ nano-taneciklerinin en önemli uygulama alanlarından biri de yansıtmayı azaltan özellik kazandırılmış yüzey uygulamalarıdır. Diğer antirefleksif kaplama malzemelerinin yanında SiO₂ filmi, düşük kırılma indisine (1,45) çevresel koşullar altında kararlılık ve dayanıklılığa sahip olmasından dolayı

çoğunlukla tercih edilmektedir. Yansıtmayı azaltan bu tür kaplamalar mağaza pencereleri, video göstergeleri, güneş panelleri, katot ışın tüpleri (Abe vd 2001, Lien 2006), fotoğraf ve film kameraları, aydınlatma malzemeleri, fotokopi/bilgi kayıt sistemleri, güvenlik sistemleri, bina dış kaplamaları, optik iletişim sistemleri, fotovoltaik malzemelerde, yüksek enerji lazer sistemleri gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır ve ülkemize ithal yoluyla girmektedir. Cam yüzeylerinde düşük yansıtımlı (antirefleksif) yüzeyler oluşturmak için genelde, asit aşındırma yöntemi (Elmer 1997) veya cam yüzeylerinde düşük ve ayarlanabilir kırılma indisine sahip kaplamaların oluşturulmasıyla elde edilir.

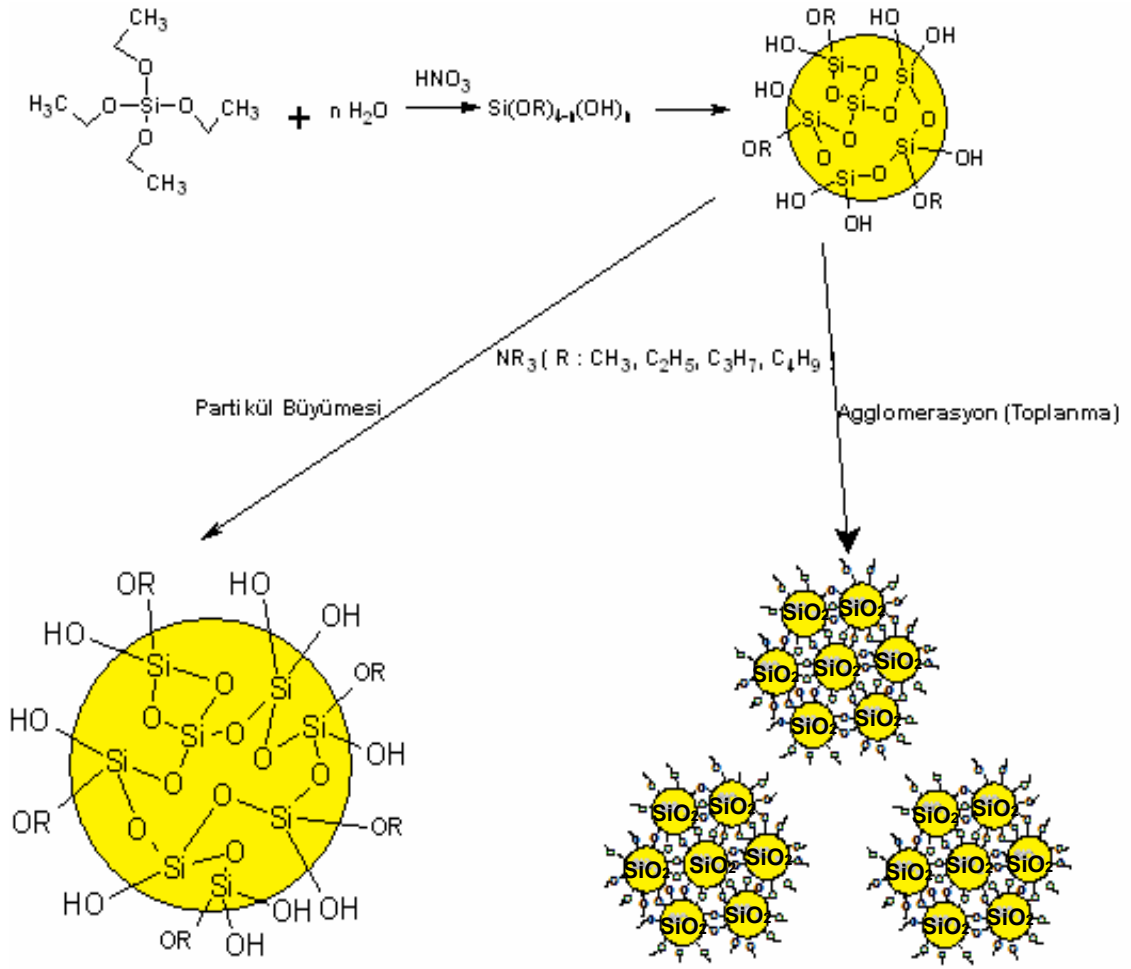
Kırılma indisi kontrolü yapılarak cam yüzeylerine uygulanan kaplama yöntemlerinde çeşitli teknikler vardır, örneğin; vakum kaplama yöntemi (CVD), sputtering ve sol-jel daldırarak, döndürerek, püskürterek kaplama yöntemleri söylenebilir. Daldırarak kaplama yöntemiyle birleştirilmiş sol-jel tekniği cam yüzeylerinde ince film oluşturma metotları arasında sıklıkla kullanılabilir (Dinguo 2001). Sol-jel tekniği partikül boyut ve dağılımını kontrol etme imkanına sahiptir, böylece elde edilen filmlerin gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi mikro yapı özelliklerini açıklamaktadır (Dinguo 2001).

Bahsedildiği gibi gözenekli SiO_2 ' in kontrollü kırılma indisi sayesinde cam yüzeylerinde antirefleksif (AR) film için kullanılmaktadır. Çalışmalarda SiO_2 filminin kırılma indisinin ayarlanabilmesi için gözeneklilik üzerinde durulmaktadır. Sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan çözeltiden daldırma tekniği ile kaplanan yöntemlerle elde edilen filmin gözenekli yapısı, SiO_2 filmini oluşturan taneciklerin boyutu, bunun yanında kaplama sonrası filmlere uygulanan ısı işlem programı oldukça önemlidir (Kesmez vd 2009). SiO_2 tanecikleri tetrametoksisilan (Kesmez vd 2009), tetraetoksisilan gibi alkoksisilanların hidroliz ve kondenzasyonları vasıtasıyla su, alkol, asit veya baz katalizörlerinin ilavesiyle sentezlenebilmektedir. Tong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Tong vd 1996) kırılma indisi kontrolü çoklu SiO_2 film katmanları uygulanarak sağlanmıştır. Yoldas (Yoldas vd 1985), gözenekliliğin ayarlanabilmesi için alkoksit su oranını değiştirmiştir. Rahman ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Rahman vd 2009) SiO_2 taneciklerinin boyutu üzerinde kullanılan alkolün oldukça etkili olduğu

saptanmıştır. Metanol kullanılarak elde edilen SiO₂ taneciklerinin büyüklüğü etanol kullanılarak hazırlanan SiO₂ taneciklerinin boyutundan iki kat daha fazladır. Bu farklılık ise metanolün etanole göre daha düşük viskoziteye sahip olmasıyla açıklanabilir. Brinker ve arkadaşları tarafından pH etkisi araştırılmıştır, (Brinker vd 1990) ve iki basamaklı bir yöntem önermişlerdir; bu yöntemde asit ile katalizlenmiş TEOS, su, etanol sistemi hazırlanmış ve sonra baz (NH₄OH) – H₂O karışımı ilave edilmiştir. Asit katalizli sistem içerisine baz katalizörü ilave edildiğinde kondenzasyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Baz katalizörü kullanıldığında kondenzasyon kinetiği hidroliz kinetiğine göre daha hızlı meydana gelmektedir. (Brinker vd 1990). Vincent ve arkadaşları TEOS (tetraetoksisilan)'dan elde edilen SiO₂ taneciklerinin boyutları üzerine HNO₃ ve NH₃ katalizörlerinin etkilerini araştırmışlardır. Baz katalizörünün miktarı arttıkça SiO₂ taneciklerinin büyümesi artmış ayrıca ortalama tane boyutu ve gözenek büyüklüğü TEOS:baz katalizörü molar oranı 1:1' den 1:3' e çıkarıldığında 3 kat artmıştır (Vincent vd 2007). Asit katalizli sistemlerde ise SiO₂ tane boyutları daha küçük olarak elde edilmiştir. Hidroliz ve kondenzasyon kinetiği kontrolünde yalnızca pH değil aynı zamanda katalizör tipinin de etkili olduğu gösterilmiştir (Pope vd 1986). Literatürde sol-jel yöntemi ile SiO₂ tanecik sentezinde genelde baz katalizörü olarak NH₃ ve NH₄OH kullanılmıştır. Ancak farklı baz katalizörlerinin etkileri daha önce incelenmemiştir.

Bu çalışmada, Şekil 1.1' de görüldüğü gibi asit katalizörü ile sentezlenen nano-SiO₂ taneciklerinin boyut kontrolü farklı tersiyer aminler ve bu aminlerin farklı konsantrasyonları ile sağlandı, ayrıca elde edilen bu koloidal çözeltiler ile yapılan kaplamaların optik özellikleri incelendi. Burada amaç, düşük kırılma indisli kaplamaların yanında, kaplamaların mükemmel özelliklere (yüksek sıcaklık dayanımı, yoğun ışık şiddetine dayanım, mekanik etkilerden etkilenmeme, yüzeye son derece iyi tutunma, mükemmel esneklik vs.) sahip olmalarının sağlanmasıdır. Ayrıca, bu malzemeler gözlük camlarında, teknoloji alanında (televizyon, bilgisayar monitörleri ekranlarında vb.), yüksek enerji lazer sistemlerinde daha verimli ışık kullanımı yapılabilecektir.



Şekil 1. 1. Nano-SiO₂ partiküllerinin sentezi

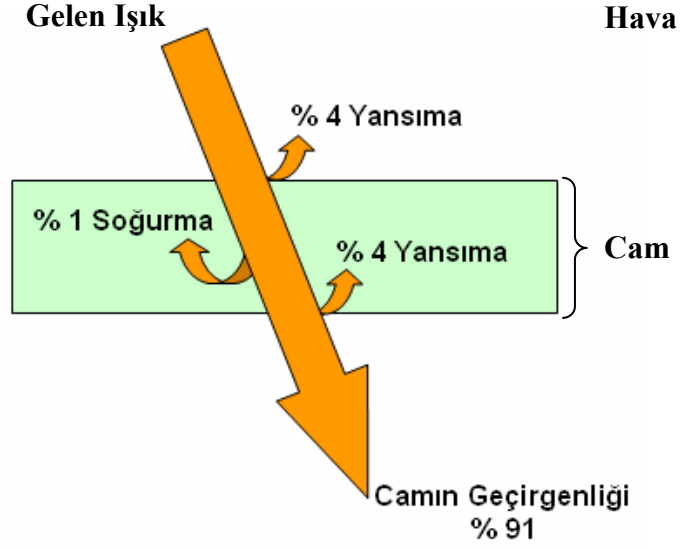
1.3. AR Teori

Bu zamana kadar, sol-jel temelli optik kaplamalar üzerinde birçok çalışma yapılmıştır, örneğin antireflektif kaplamalar (Hinz ve Dislich 1986, Ono vd 1992, Sanada vd 1997, Makita vd 1999), fotokromik kaplamalar (Uhlmann ve Teowee 1998) ve renkli kaplamalar (Dislich ve Hussmann 1981) gibi. Sol – jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış metal oksit partikülleri (Hu vd 2000) ve soy metal kolloidleri (Nakano 1995, Saka ve Kozuka 1998, Sidorov vd 1999, Villegas 1999) içeren nano-kompozit kaplamalar elektrostatik ve elektromagnetik dalga shielding özelliğinin yanı sıra antireflektif özellikte göstermektedir. Genel olarak, optik özellikler filmlerin kırılma indisi ve kalınlığına bağlı olarak belirlenmektedir (Brinker ve Harrington 1981).

Antireflektif özellikte 2 farklı kaplama tekniği vardır; bunlar kalın film ve ince film olarak bilinirler. Kalın film etkisi üstteki ve alttaki film tabakaları arasındaki kırılma indislerindeki farklılıklardan dolayı ortaya çıkmaktadır; en basit durumda, tek yüzeyi kaplanmış bir cam örneğini düşünecek olursak 3 farklı kırılma indisine sahip ortam söz konusudur; ortamın, filmin ve camın kırılma indisi. Kalın kaplamalar için film kalınlığının nasıl olduğu ışığın dalgaboyundan daha kalın olduğu sürece önemli değildir. İnce filmde ise bu durum böyle değildir; optimum koşullar için ince film kalınlığı ışığın dalgaboyunun $\frac{1}{4}$ 'ü değerinde olması gerekmektedir. Antireflektif özellik için film kalınlığının oldukça önemli olmasının yanı sıra gelen ışığın filme temas açısı da oldukça önemlidir.

1.3.1. Yansıma (refleksiyon)

Bir ortamdan başka bir ortama ışık ışınlarının hareketi esnasında ışınların bir kısmı iki ortam arasındaki yüzeyden yansımaya uğrar (Şekil 1.2). Örneğin bu durum pencereden dışarı bakarken pencere camının ön ve arka yüzeylerinden yansımanın olduğu gözlenebilir.

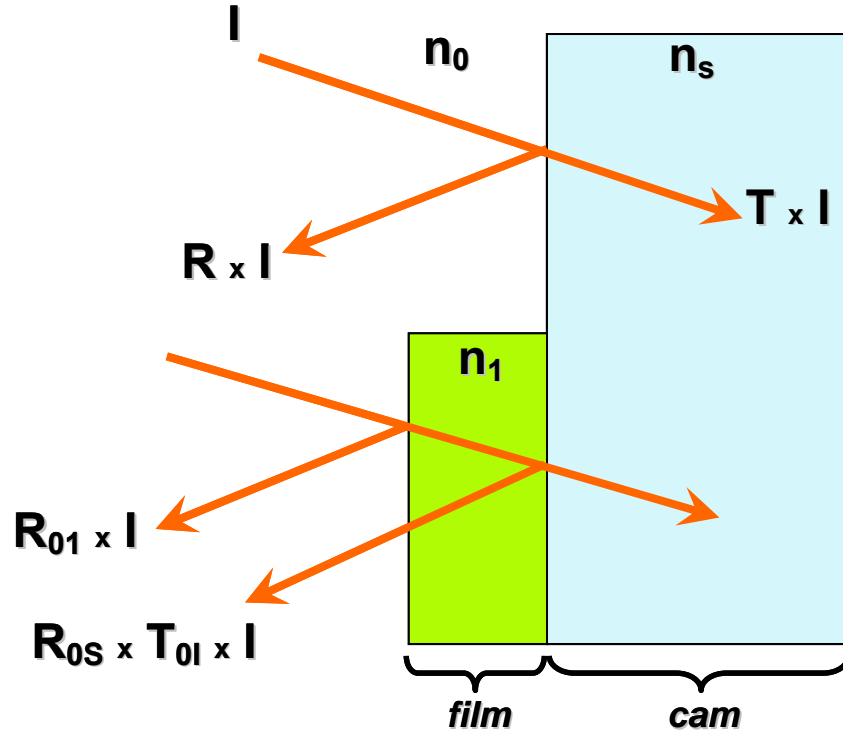


Şekil 1. 2. Soda-kireç camından yansıyan, geçen ve camın soğurma değerleri

Yansımada ışık ışınlarının yüzeye yapmış olduğu temas açısı önemli olduğu kadar iki farklı ortamın kırılma indislerine de bağlıdır. Yansımanın tam değeri Fresnel eşitlikleri (Bellver ve Rodriguez 2001) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Işık herhangi bir yüzeye dik olarak düşürüldüğünde oluşan yansımaya (R);

$$R = \left(\frac{n_o - n_s}{n_o + n_s} \right)^2 \quad (1.1)$$

Eşitlik 1.1' deki n_o ve n_s sırasıyla ilk ve ikinci ortamın kırılma indislerini göstermektedir. Yansımanın tamamlayıcısı geçirgenliktir (T). Soğurma ve saçılma değerleri ihmal edilerek düşünüldüğünde T değeri $1 - R$ olarak ifade edilebilir. Şekil 1.3' te görüldüğü gibi yüzeye gelen ışık RI olarak yüzeyden yansırken, TI olarak diğer ortamdan geçer.



Şekil 1. 3. Cam ve filme gelen ışığın ortamdaki yansımaları ve geçmesi

Işık, $n_0 = 1,0$ olan hava ortamından $n_s=1,50$ olan cam ortamına geçerse R değeri 0,04 veya % 4 olur ve % 96 lık kısım cam içerisine girer, ışık camdan hava ortamına çıkmak için tekrar % 4 lük yansıma kaybı ile camı terk eder.

1.3.2. Rayleigh filmi

Lord Rayleigh'ın gözlemine göre, cam yüzeyinde oluşturulan uygun özelliklere sahip ince bir film yansıtmayı azaltabilir. Bu etki cam ($R \times I = n_s$) ve hava ($R \times I = n_0$) arasındaki kırılma indisi ($R \times I$) n_1 olan film katmanı nedeniyle olduğu açıklanabilmektedir. Burada gelen ışık 2 yansıma uğramaktadır;

- ✓ İlki hava ve ince film arasındaki yüzeyden,
- ✓ İkincisi ince filmde cam yüzeyine geçişte.

Aşağıdaki eşitliğe göre kırılma indisleri bilindiğinde iki yüzeydeki yansımalar eşitlik 1.2 ve 1.3' e göre hesaplanabilir ve yansımalar sırasıyla R_{01} ve R_{1S} olarak gösterilmiştir. Bu durumda her yüzeydeki yansıma değeri;

$$T_{01} = 1 - R_{01} \quad (1.2)$$

$$T_{1S} = 1 - R_{1S} \quad (1.3)$$

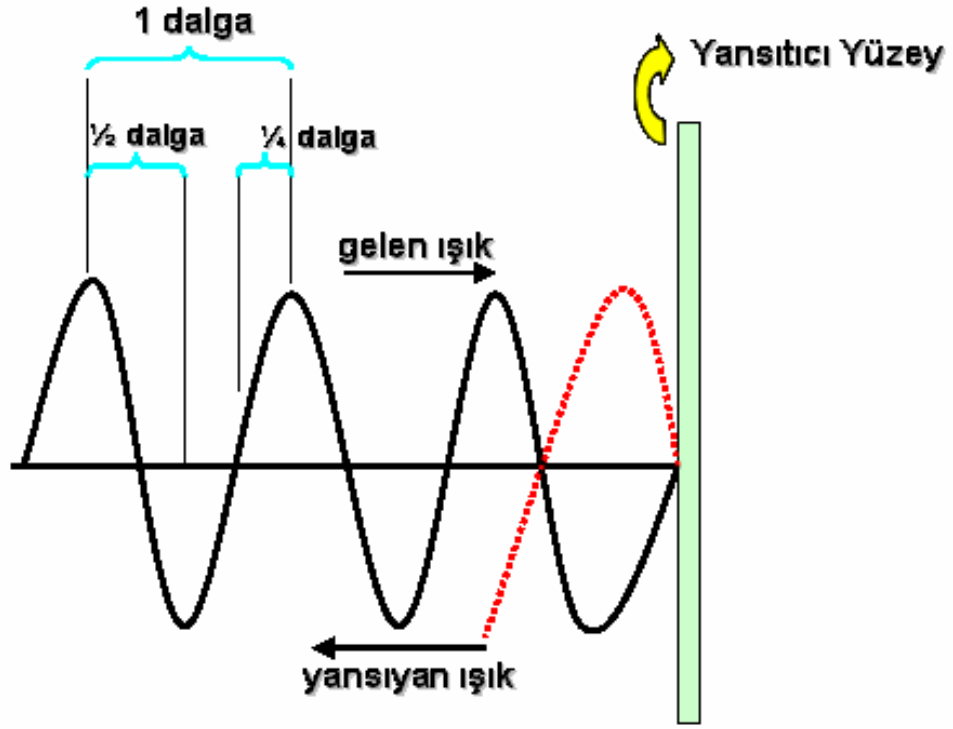
olarak hesaplanır. Böylece camdan geçen toplam geçirgenlik $T_{1S} \times T_{01}$ elde edilir. Çeşitli n_1 değerleri için bu hesaplamalar yapıldığında oluşturulacak filmin optimum kırılma indisi değeri bulunur ve böylece maksimum geçirgenlik değeri elde edilmiş olur. Filmin optimum kırılma indisi 2 farklı ortamın kırılma indislerinin geometrik ortalamasına eşit olması sonucuna varılır (Eşitlik 1.4).

$$n_1 = \sqrt{n_o n_s} \quad (1.4)$$

Örneğin soda-kireç camının kırılma indisi ortalama 1,5 ve atmosfer koşullarının kırılma indisi 1, bu şartlarda cam yüzeyinde 1,225 kırılma indisine sahip bir film oluşturulduğu durumda camdan hiç yansıma meydana gelmeden cam en yüksek geçirgenlik değerine sahip olacaktır (Krepelka 1992, Moreno vd 2005).

Ancak antireflektif tek katmanlı kaplamalarda kırılma indisinin yanı sıra film kalınlığında büyük ölçüde önem taşımaktadır. Film kalınlığı en yüksek geçirgenlik artışındaki dalga boyunun $\lambda/4$ ' ü kalınlıkta olması halinde optimum koşullar sağlanmış olur.

Hava ve camın kırılma indisleri farklılığı nedeniyle gelen ışık kırınımına uğrar. Işık bir dalga olarak davranmaktadır: Şekil 1.4' te görüldüğü gibi ışık cam yüzeyine geldiğinde yansıma olarak cam yüzeyini terk eder ve yansıyan ışık gelen ışık ile aynı karakteristik özellikleri göstermekte, yalnız ters yönde ilerlemektedir.



Şekil 1.4. Dalgalar halinde yayılan ışığın cam yüzeyinden yansıması

Aynı frekanstaki, aynı yönde ilerleyen, aynı büyüklükteki ve zıt fazdaki ışık ışınları birbirlerini söndürmektedir. Şekil 1.5’ de görüldüğü gibi filmde ve camdan yansıyan ışınlar birbirleriyle çakışmaktadır ve bu durumda söndürme meydana gelmektedir. Bu durumun gerçekleşebilmesi için gelen ışının dalga boyunun $1/4$ ü kalınlıkta bir filme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle bu tür antirefleksif kaplamalara “Quarter Wave” kaplamalar da denilmektedir (Kavaklı ve Kantarlı 2002).



Şekil 1.5. Cam yüzeyinden ve cam yüzeyinde bulunan filmde yansıyan dalgalar birbirini söndürmektedir (camdan yansıma kırmızı, kaplamadan yansıma mavi ile gösterilmiştir)

1.4. Sol – Jel Yöntemi

1846 yılında Ebelman'ın tetraetoksisilanın atmosferdeki nem ile yavaş hidrolizi sonucu jele dönüşümünü gözlemlemesi, yöntemin başlangıcını oluşturur. Bu nedenle, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ camsı bileşikler için ilk başlangıç maddesi olarak bilinir. Seramik ve cam yapımı için uygun başlangıç maddelerinin kullanımı 1940'lı yıllarda bulunmuştur. Sol-jel terimi, koloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumu anlamına gelmektedir (Sanchezve Livagne 1990). Brownian hareketlerle süspansiyon halinde kalabilecek kadar yeterli büyüklüğe sahip partiküllerin bir sıvı faz içerisindeki disperizasyon karışımına “sol” denir. Sol'ler çözücü-partikül etkileşimlerine göre liyofobik (zayıf çözücü-partikül etkileşimi) ve liyofilik (güçlü çözücü-partikül etkileşimi) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Jel; sıvı içeren bir katıdır ve katı ile sıvının oldukça iyi karıştığı bir ağ yapısıdır. Tüm sol'ler jel'e dönüştürülemez. Jel oluşumu için güçlü çözücü-partikül etkileşimi olması önemli bir kriterdir (Turner 1991).

Sol-jel alanındaki çoğu çalışmada başlangıç maddeleri olarak genellikle $\text{M}(\text{OR})_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, $\text{C}_x\text{H}_{2x-1}$) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünürler (Schmidt, 1988).

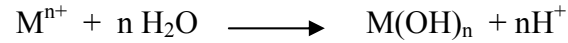
1.4.1. Sol-jel Tepkimeleri

Yöntemin temelini, anorganik polimerizasyon tepkimeleri ile sol'ün jel fazına dönüşümü oluşturur (Sanchez ve Livage 1990). Bu yöntem aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleşir;

- ✓ İstenilen özellikleri sağlayabilecek uygun başlangıç maddelerinin homojen bir şekilde karıştırılması
- ✓ Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu karışımın önce sol'e ardından jele dönüştürülmesi

- ✓ Elde edilen jel'in istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (film oluşturma, toz üretme vb.) tabi tutulması

Sol-jel yönteminde başlangıç maddesi olarak hidrolize olabilen tuzlar ve metal alkoksitler kullanılabilir. Çıkış maddesi olarak hidroliz olabilen bir tuz kullanıldığında metal katyonunun hidrolizi;



şeklinde. Çoğu durumda ortama bir baz ilavesi ile tepkimenin ürünler yönüne ilerlemesi sağlanır.

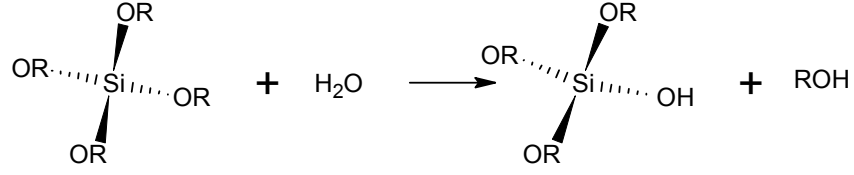
Metal alkoksitler, başta hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri olmak üzere birçok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimelerini verirler. Metal alkoksitlerin reaktivliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu olması nedeniyle silisyum alkoksitler, yaygın olarak kullanılan diğer tetravalent metal alkoksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük reaktiviteye sahiptir (Sanchez ve Ribot 1994). Bazı tetravalent alkoksitlerin reaktivlik sıralaması aşağıdaki gibidir;



Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkânı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya baz (NH₃) katalizör varlığında dört fonksiyonlu Silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller edilir.

Sol-jel yöntemi temelde 2 reaksiyon üzerinde gerçekleşir. Bunlar, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır. İlk adımda oluşan tepkime silisyum alkoksitin hidrolizidir.

Hidroliz;



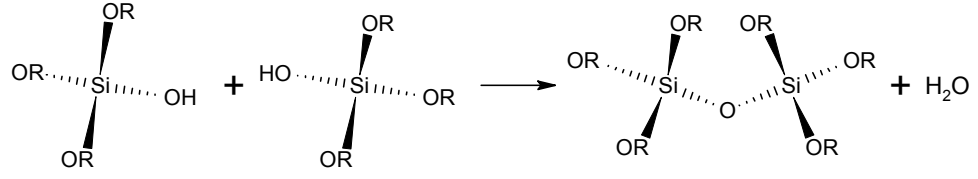
Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir. Bu tepkimenin ters tepkimesi ise esterifikasyon tepkimesidir. Alkoksisilanlar ile su birbirleriyle karışmadığından dolayı tepkime için çözücü olarak genelde alkol kullanılır.

Metal alkoksitler, M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla hidroliz olur. Hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile S_N2 reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonunun hızı;

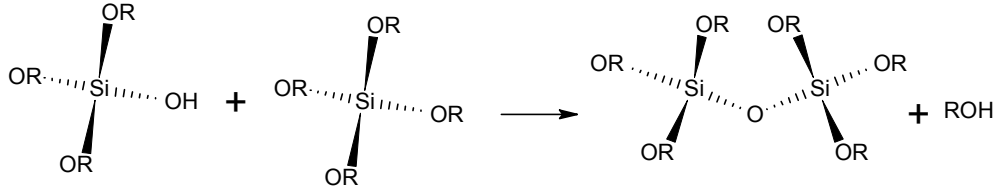
- ✓ Metal atomunun kısmi yükü arttıkça artar
- ✓ Ayrılan molekülün nükleofilik özelliği arttıkça artar
- ✓ Metalin doymamışlık derecesi arttıkça azalır
- ✓ Metal merkezi etrafındaki hacimli gruplar arttıkça azalır.

Bir sonraki tepkime silan gruplarının kondenzasyonu, siloksan (Si-O-Si) bağlarının oluşmasını içeren kondenzasyon tepkimesidir. Bu tepkime iki yol ile oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkoliz tepkimesi ya da su veren ileri tepkime ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir. Çoğu durumlarda, kondenzasyon tepkimesi hidroliz tepkimesi tamamlanmadan başlamaktadır (Brinker and Sherer, 1990).

Su kondenzasyonu;

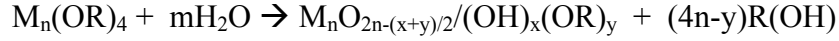


Alkol kondenzasyonu;



Hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin göreceli hızları son yapıyı belirler. Toplam tepkimede dört mol su harcanır ve tepkimenin tamamlanmasıyla iki mol su tekrar kazanılır. Bir mol metal alkoksitin tamamlanan kondenzasyonundan net olarak dört mol alkol oluşur. Böylelikle, metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonu ile ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur. Bununla birlikte, üç ve daha yüksek fonksiyona sahip monomerlerin, jel noktasına ulaşması için gereken dönüşüm derecesinin siloksan gibi doğrusal monomerlerdeki gibi %100 olması gerekmez, % 40 dönüşüme kadar olan kondenzasyon prosesi jelleşmeye neden olabilir.

Normal şartlarda, tipik bir sol-jel tepkimesinde kinetik nedenlerden dolayı uç bağı olmayan sonsuz bir polimer oluşur ve tüm metal alkoksitlerin dönüşümü % 90'dan daha öteye geçemez. Sonuç olarak, sol-jel prosesi tamamlandıktan sonra jeldeki silisyum atomlarının üzerinde tepkimeye girmemiş bölgeler bulunur (Brinker ve Sherer,1990). Hidrolitik polikondenzasyon tepkimeleri kuartzın ağ yapısına benzeyen bir oksit ağ yapısı oluştururlar. Bu tepkimeler, kimyasal kompozisyondaki çeşitlilik, moleküler boyut ve uç grupların doğası ile derişimi göz önüne alınarak aşağıdaki şekilde yazılabilir (Yoldas, 1986;1993;1994).



n = oksit ağındā polimerize olmuş metal iyonlarının sayısı

x ve y = ağı çevreleyen OH ve OR gruplarının sayısı

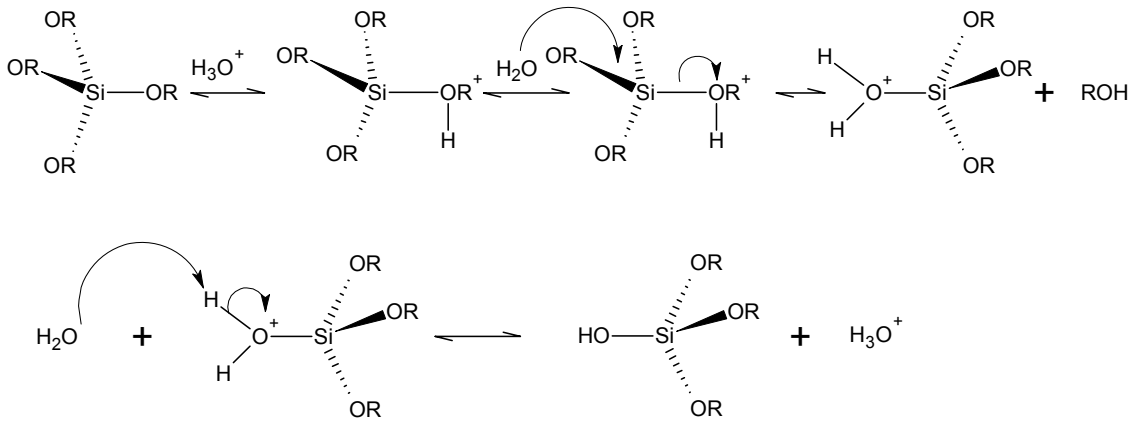
Hidroliz tepkimesi yanında reesterifikasyon, transesterifikasyon, hidroliz gibi yan tepkimeler de oluşur. Transesterifikasyon, başlangıç maddelerindeki alkoksi gruplarından farklı bir alkoksi içeren alkol içinde hidrolizin olduğu durumlarda oluşan önemli bir diğer yan tepkimedir. Transesterifikasyon tepkimesinin hızı sekonder ve tersiyer alkoller gibi dallanmış alkollerin olduğu çözücü sistemler kullanılarak azaltılabilir (Brinker ve Sherer,1990).



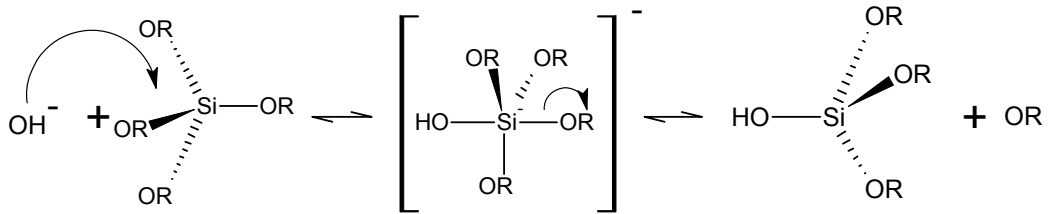
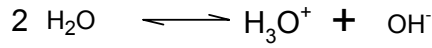
Hidroliz şartlarına göre OH ve OR'nin göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasındaki ayrışma, tepkime ortamı, kataliz türü, tepkime uzunluğu ve sıcaklık gibi parametreler metal alkoksitlerin hidrolitik polikondenzasyonunu etkiler. Bu parametrelerin herbiri ağ yapısını etkiler ve doğrusal, siklik veya farklı uç bağ ve uzunluğa sahip çok dallanmış yapılar oluşur.

Poliorganosiloksan polimerlerinin oluşumu ve morfoloji ile boyut dağılımının belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri sisteme giren suyun konsantrasyonudur. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalizör v.b.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşendir.

Hem hidroliz hem de kondenzasyon tepkimeleri katalizörün varlığı ile hızlanır. En çok kullanılan katalizörler, mineral asitler (HNO₃ ve HCl) ve amonyaktır (NH₃). Bununla birlikte, mineral asitlerin eşdeğer derişimdeki bazlara göre daha etkin olduğu birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır. Aşağıda sırasıyla asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları yer almaktadır.



Asidik koşullar altında OR grubunun protonlanması gerçekleşir ve bu basamak oldukça hızlıdır. Protonlanmış OR grubu merkez metal atomunun elektron yoğunluğunu düşüreceğinden elektrofilik karakterini arttırarak su molekülündeki oksijen atomunun nükleofilik saldırısını kolaylaştırır.



Bazik koşullarda su molekülü ayrışması artarak hidroksil anyonu oluşur. Oluşan bu hidroksil anyonu nükleofilik olarak silisyum metaline saldırarak OR grubunun ayrılmasını sağlar.

Yapılan bir çalışmada silisyum alkoksitlerin asidik hidrolizinde, hidroliz reaksiyonu kondenzasyona oranla hızlı gerçekleşirken baz katalizli hidrolizde ise kondenzasyonun oldukça hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da asit katalizli hidrolizde az dallanmış uzun polimer zincirler oluşurken, baz katalizli hidrolizde çok dallanmış kısa polimer zincirlerinin oluştuğu belirlenmiştir. (Brinker ve Scherer 1985).

Herhangi bir parametreyi değiştirmeden sadece tepkime sisteminin seyreltilmesiyle moleküller arası ayrışma oranı değiştirilebilir. Seyreltilen sistemde bulunan çeşitli moleküllerin hareketliliği daha çok önem taşır. Yüksek tepkime sıcaklıkları ve tepkime uzunluğu moleküler boyut dağılımını artırır (Yoldaş, 1984; 1986).

İstenilen özellikte bir ağın sentezlenebilmesi için, su/alkoksit oranı, çözelti derişimi, tepkime ortamı, katalizör türü, tepkime süresi ve sıcaklık gibi birçok parametrenin belirlenmesi gerekmektedir.

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları;

- ✓ Sol-jel kimyasında çıkış maddelerinin ilk çözeltileri kullanılır. Bu çözeltilerin viskoziteleri düşük olduğundan homojenlik kısa bir süre içinde moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Tepkenler, moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de homojen olacaktır (Mackenzie 1998).
- ✓ Bağ oluşumu çözelti içerisinde gerçekteşiği için tam bir stokiyometri oluşur (Dislich 1985).
- ✓ Tepkimenin düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) gerçekteştirilmesi bir kolaylıktır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları anorganik matriksin organik gruplarla modifiye edilmesine olanak vermektedir. Bu ise yeni tür malzemelerin (hibrit malzemelerin) üretilmesini sağlar. Böylece malzemenin hem anorganik hem de organik malzemelerin özelliklerine sahip olması sağlanır (Schubert vd. 1995).
- ✓ Çözeltilerin kullanılabilmesi, ince film ve fiberlerin üretilmesine olanak verir (Mackenzie 1998). Bu çözeltilerin viskozitesinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskürtme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994).
- ✓ Elde edilen jelden, kontrollü ısıtma sonucu gözenekli seramik ve amorf yapılar elde edilebilir. Bu malzemenin gözenek boyutu, çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gözenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir (Mackenzie 1998).
- ✓ Oldukça saf başlangıç maddeleri kullanılabildeşiği için yüksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Dislich 1985).

Her yöntemde olduğu gibi sol-jel yöntemi de bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar:

- ✓ Jelleşme ve ısıl işlemler sırasında malzemede büzülme oluşması yöntemin en önemli dezavantajıdır.
- ✓ Zamanla viskozitenin değişmesi
- ✓ Çıkış malzemelerinin pahalı olması
- ✓ Proses süresinin bazen çok uzun olması
- ✓ Oluşan malzemede kalan, istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerin kalıntılarını uzaklaştırma zorluğu

Yöntemin temel reaksiyon ve mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar, karşılaşılan sorunları çözmeyi ve daha geniş bir uygulama alanı oluşturmayı amaçlamaktadır.

1.4.2. Sol-jel prosesinin uygulama alanları

Sol-jel prosesinde inorganik ve organik bileşiklerin kullanılması ve bu malzemelerin özelliklerinin bir malzemede toplanması, tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu nedenle sol-jel prosesin uygulama alanı oldukça geniştir (Schubert vd 1995). Bu alan, yeni özelliklere sahip seramiklerin üretilmesinden yeni sensörlerin yapılmasına kadar geniş aralığı kapsar.

Sol-jel prosesinin uygulama alanlarından bazıları aşağıda belirtilmiştir.

- ✓ **Metal üzerine yapılan Sol-jel kaplamalar:** Metal üzerine yapılan kaplamalar, genellikle oksidasyonu önlemek veya korozyona karşı korumayı arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Örneğin demirin yüzeyi bir ZrO_2 katmanı ile kaplanarak demirin korozyonu önlenir. Paslanmaz çeliğin üzerine uygulanan ZrO_2-SiO_2 kaplamalarla 650-950 °C arasındaki sıcaklıklarda bile oksidasyona dayanıklı yüzeyler yapılabilir. Korozyon ve oksidasyonu önleme dışında başka amaçlar için de kaplamalar yapılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliğin yüzeyi florür içerikli zirkonyum ile kaplanarak yüzeyin su itici (hidrofobik) özelliğe sahip olması sağlanabilir. Ormosil (Organically Modified Silanes) kaplanarak, metal yüzeylerin tutunma kabiliyeti artırılabilir. Güneş enerjisinden

yararlanmak için kullanılan metallerin yüzeyine SiO₂ içerikli kaplamaların uygulanması ile çok daha iyi verimlere ulaşılabilir(Guglielmi 1997).

- ✓ **Yüksek teknoloji seramiklerinin üretilmesi:** Seramiklerin üretilmesinde sol-jel prosesinin kullanılmasının avantajları; moleküler seviyede homojenlik sağlanması ve düşük sıcaklıkların uygulanabilmesidir. Sol-jel ile, yüksek sıcaklıklarda (1150 °C) termal nükleer reaktörlerde küresel yakıt tozu olarak kullanılan yüksek yoğunluktaki ThO₂-UO₂ seramiği sentezlenebilir. Geleneksel toz karıştırma yönteminde uygulanan sıcaklık ise 1700 °C civarındadır. Ayrıca Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ ve %3 SnO₂-In₂O₃ gibi elektriği ileten seramikler üretilmektedir. Sol-jel ile mikrondan daha küçük boyuta sahip partiküller üretilmektedir. Örneğin, Fe(OC₂H₅)₃'in etanol çözeltisi ile Y(OC₄H₉)₃'in ksilendeki çözeltilerinin karışımının hidrolizi sonucu, çapı 9 nm olan Y₃Fe₅O₁₂ kompoziti elde edilmiştir (Segal 1997, Gopal vd 1997).
- ✓ **Nanofiltrasyon membranların üretimi:** Bu yöntem ile sentezlenen membranların üstünlüğü, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi ve daha sonra kolaylıkla rejenere edilebilmesidir. Örneğin Zr(OC₅H₁₁)₄'in ZrO₂'e kontrollü olarak hidroliz edilmesiyle gözenek çapı 5 nm'nin altında olan membran üretilmiştir. Sol-jel yöntemiyle gazların birbirinden ayrılmasında kullanılabilecek membranlar elde edilebilmektedir (Segal 1997).
- ✓ **Elektrokimyasal uygulamalar:** Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddelerinden bir çok elektrokimyasal amaçlarla kullanılan malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu malzemeler süper kapasitörlerden değişik bir çok sensörlere kadar uzanmaktadır. Bunlardan birkaçı: Tetraetoksisilan (TEOS), dimetildietoksisilan ve iyonik karakter taşıyan bir bileşikten sentezlenen iyon-seçici membranlar, potasyum ve sodyum iyonlarının tayini için kullanılmaktadır. Super kapasitör olarak rutenyum dioksit jeli (RuO₂.xH₂O) bu yöntem ile düşük sıcaklıkta elde edilebilmektedir. Ayrıca V₂O₅ içeren gaz sensörleri, poliakrilat-

silika hibrit elektrokromik kaplamalar bu yöntem ile kolaylıkla sentezlenmektedir (Lev vd 1997).

- ✓ **Optik malzemelerin üretiminde:** Sol-jel ile farklı kırılma indekslerine ve mekanik özelliklere sahip malzemeler (bulk material) sentezlenebilmektedir. Çeşitli cam yüzeylerine uygulanan kaplamalarla yüzeyin aşınmaya olan direnci arttırılmaktadır. Ayrıca, ışık karşısındaki olan davranışı değiştirebilmektedir (Bommel veBernards 1997).
- ✓ **Diğer uygulama alanları:** Bu yöntem ile elde edilen kaplamalar ile çeşitli yüzeylere (polikarbonat, cam alüminyum,...) anti-statik özellik kazandırılarak yüzeyin toz tutması önlenebilmektedir (Winkler vd 1999).

Malzeme kaplamalarının sol-jel tekniği ile yapılmasının iki avantajı vardır. Birincisi, kaplama uygulama yöntemi olarak daldırmanın kullanılabilmesi karmaşık şekilli malzemelerin kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu kolaylık diğer kaplama yöntemleri ile sağlanamamaktadır. İkincisi, kaplama çözeltisinden küçük miktarlarda kullanılmasıdır. Bu ise çıkış maddesinin pahalılık dezavantajını azaltmaktadır.

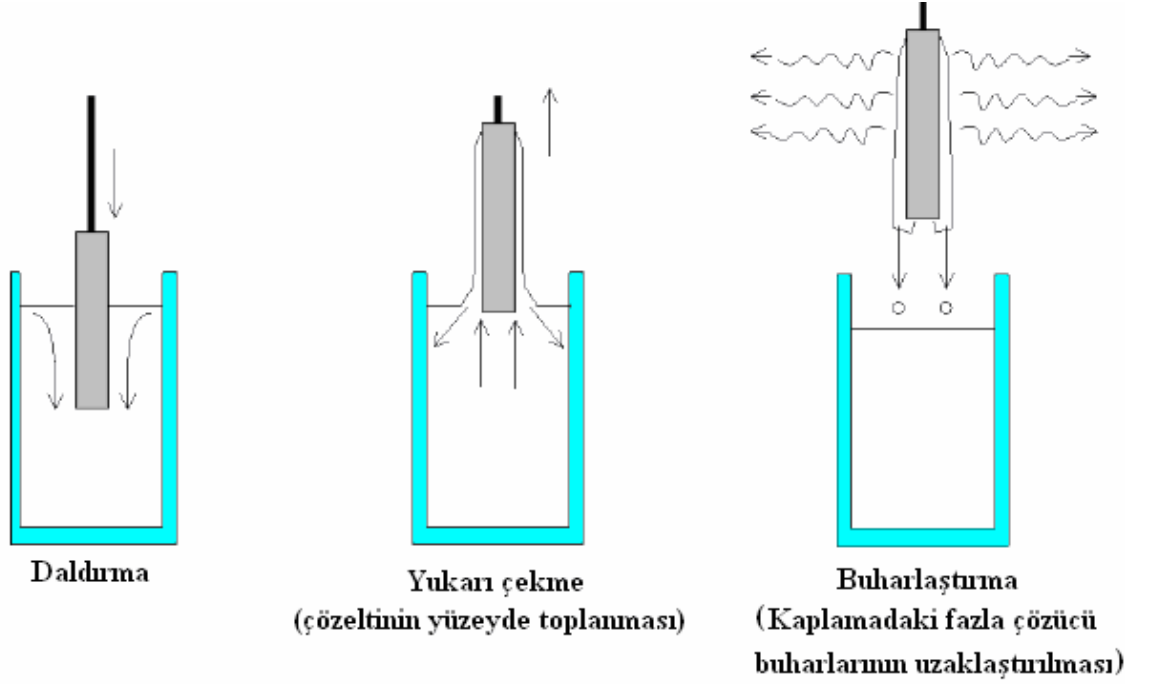
1.5. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

İstenilen özellikte ve kullanım özelliklerine uygun olarak sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlanmış çözeltiler ile kullanılacak bir çok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- ✓ Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği
- ✓ Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği
- ✓ Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği

1.5.1. Daldırma ile kaplama (Dip-Coating) tekniği

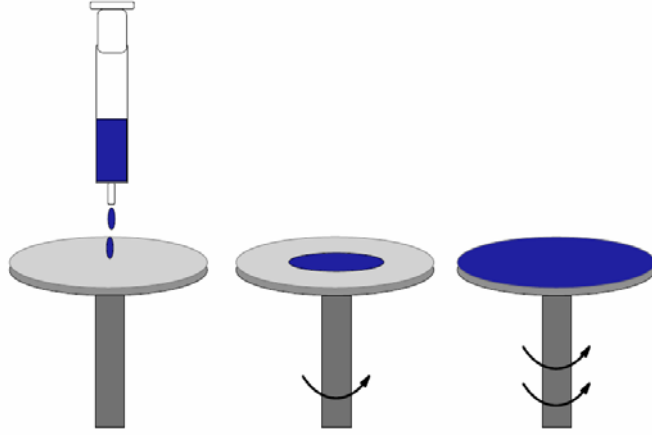
Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesinin (solün) bulunduğu bir kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı doğru çekilmesi esasına dayanır. Uygulanan daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak şekil 1.6' da görülmektedir.



Şekil 1.6. Daldırma ile kaplama tekniği

Herhangi bir yüzeyin bu teknikle kaplanmasında, arzu edilen kalınlıkta kaplamaların elde edilmesi, daldırma ve çekme hızlarının yanısıra, kaplama çözeltisinin yoğunluğu ve viskozitesi ile de ilişkilidir (Brinker vd 1991). Genellikle hızlı yapılan daldırma-çekme işlemleri sonucunda kalın kaplamalar, yavaş yapılan daldırma çekme sonucunda ise ince kaplamalar oluşmaktadır. Bunun dışında kaplama çözeltisi ne kadar viskoz ise kaplama kalınlığı da o oranda artmaktadır. Kaplanmış yüzeyler oda sıcaklığında bir süre bekletilerek fazla olan çözücü moleküllerinin buharlaşması sağlanır. Daha sonra kontrollü ısıtma işlemleri ile kaplama uygun sertliğe getirilir. Ardından uygulanan ışınlama işlemleri ile yüzeye aktiflik kazandırılır. Yüzeyi kaplanacak olan malzemenin, kaplama çözeltisine daldırılıp tekrar çekilmesinde kullanılan kaplama kabinlerinin titreşimsiz olması, kaliteli bir kaplamanın yapılabilmesi için çok önemlidir.

1.5.2. Döndürerek kaplama (Spin-Coating) tekniği

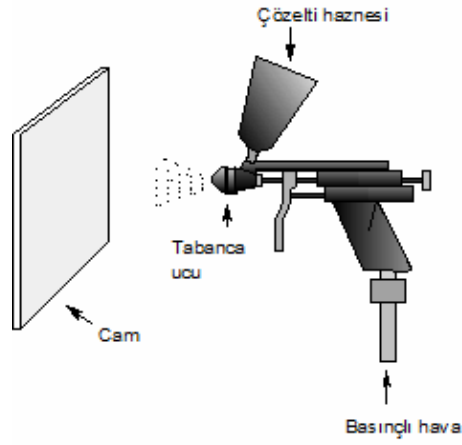


Şekil 1.7. Döndürme ile kaplama tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği, uzun zamanlardan beri ince film oluşturmada kullanılmaktadır. Döndürme ile kaplama, Şekil 1.7’ de görüldüğü gibi, kaplama çözeltilisinin, küçük bir gölet oluşturacak Şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra substratın yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanır. Merkezci hızlandırma, kaplama çözeltilisinin tamamının substrat üzerinde yayılmasını ve yüzeyde ince bir film oluşmasını sağlar. Film kalınlığı ve diğer özellikler kaplama çözeltilisinin özelliğine (Viskozite, katı oranı, yüzey gerilimi v.b) bağlıdır ve kaplama işlemindeki parametreler kaplama çözeltilisinin özelliğine göre seçilir. Son döndürme hızı, hızlandırma, döndürme süresi ve buhar çıkışının bitmesi (uçucu malzemeler için) gibi faktörler filmin özelliklerini ve kalitesini belirler. Döndürme ile kaplamada en önemli faktörlerden birisi tekrarlanabilirliktir. Parametrelerdeki küçük bir değişiklik kaplamada çok fazla değişikliğe neden olabilir. Döndürme ile kaplamanın işlem sırası temel olarak, substrat yüzeyinde kaplama çözeltilisinin dağıtılması, sıvının ince bir Şekilde yayılması için yüksek hızla (500-3000 rpm) döndürme ve film üzerinden çözeltilinin fazlasının uzaklaştırılması için kurutma basamaklarını içerir. Döndürme hızı 10 saniye ile birkaç dakika arasında olabilir. Dönme hızı ve süresi kaplamanın kalınlığını belirlemede önemlidir. Genel olarak 1500- 1600 rpm gibi yüksek döndürme hızı ve daha uzun döndürme süresi, oldukça ince bir kaplamanın elde edilmesini sağlamaktadır.

1.5.3. Püskürterek kaplama (Spray Coating) tekniği

Şekil 1.8’ de gösterildiği gibi, bu teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, sprej tabancalarıyla püskürtülmesiyle kaplama yapılır. Özellikle, daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntemle kaplama tercih edilmektedir. Kaplama kalınlığının yüzeyin her tarafında aynı olmaması ve kaplanan yüzeylerde pürüzlülüğe neden olmasından dolayı her yüzeye (amaca bağlı olarak) uygulanamamaktadır.



Şekil 1.8. Sprey yöntemi ile kaplama tekniği

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Saflık Derecesi	Üretici Firma
Tetraethoksisilan	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	%98	Fluca
Nitrik asit	-	HNO_3	%65	Merck
Etanol	EtOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		Merck
Trimetilamin	TMA	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	Etanol içerisinde 31-35%	Aldrich
Trietilamin	TEA	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	%99	Sigma- Aldrich
Tri-n-propilamin	TPA	$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	%98	Alfa Aesar
Tri-n-butilamin	TBA	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	%98.5	Aldrich

2.2. Kullanılan Cihazlar

Cihazın Adı	Markası	Çalışmalardaki kullanım alanı
Etüv	Heraus	Temizlenen camların kurutulması
Kül Fırını	Protherm	Kaplamaların sertleştirilmesi
Sertlik Kalemi	Scratch Hardness Tester acc. To Wolff-Wilborn Model 291	Kaplamaların yüzey sertliklerinin belirlenmesi
Bant Testi	Erichsen type 295 Multi cross cutter	Kaplamaların tutunma ve çizilme özelliklerinin test edilmesi
Hazemetre	BYK-Gardner firmasına ait Haze Gard Plus	Kaplamaların geçirgenliklerinin belirlenmesi
UV Spektrofotometresi	Varian Carry 5000 model UV-Vis-NIR spectrophotometer combined with diffuse reflectance apparatus (DRA)	Kaplamaların %R ve %T değerlerinin belirlenmesi
FT-IR Spektrofotometresi	ATR-FTIR; Varian 1000 model	TEOS hidrolizinin takibi
Field emission scanning electron microscopy (FESEM)	FEI Nova Nanosem unit	Kaplamaların Karakterizasyonu
AFM	PSIA XE-100E unit	Kaplamaların yüzey karakterizasyonu
Film Kalınlık Ölçer	Filmetrics F20-HC	Film kalınlığının tayini
Zeta sizer	Malvern Zeta sizer Nano series Nano-ZS	Nano Partiküllerin Boyutlarının ölçülmesi

2.3. Metot

Kirli yüzeyler ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bağ oluşturulabilmesi mümkün değildir. Kaplama proseslerinde kullanılan substratların temizliği, kaplamaların bütün özelliklerini etkileyeceğinden, substratlar kaplanmadan önce temizlenmelidir. Bu yüzden tez çalışması süresince kullanılan cam substratlar aşağıdaki yöntemle temizlenmiştir.

5 x 5 ve 10 x 10cm boyutlarındaki 3mm kalınlığındaki camlar kaplanmadan önce, 80°C'de %30'luk NaOH çözeltisi içinde 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek yüzeylerinin organik kirliliklerden arınması sağlandı. Bu işlemden sonra destile su ile durulanan camlar, yüzeylerinin nötrleştirilmesi için %10'luk HNO₃ çözeltisi içine 10 dakika bekletildi. Daha sonra camlar tamamen temizleninceye kadar destile su ile yıkanıp 100°C'de 1 saat süre ile kurutuldu.

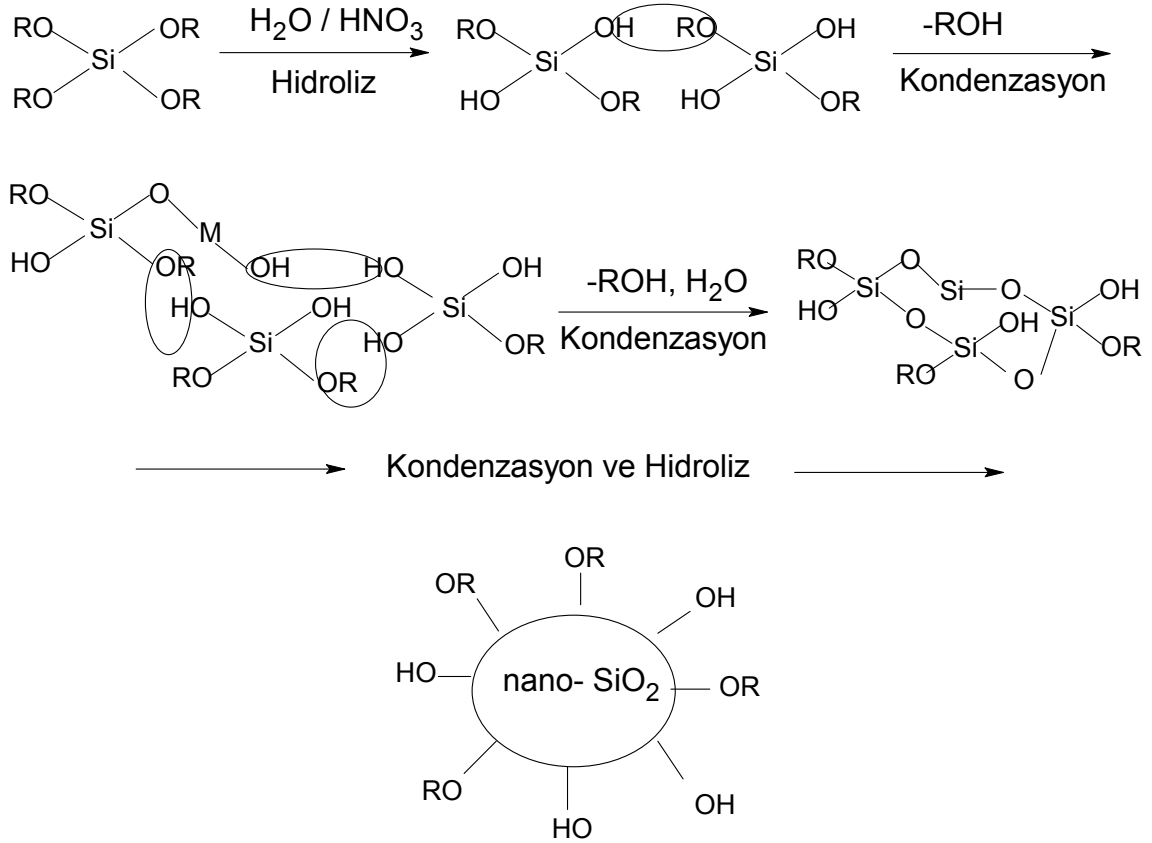
Yüzey kaplamada çeşitli yöntemler kullanılmaktadır; döndürerek, sprey, daldırma v.b. Özellikle cam gibi optik özelliklerin önemli olduğu kaplamalarda, sprey kaplama yöntemi gibi yüzeyde pürüzlülük oluşturacak ve kaplamanın optik özelliklerini bozacak yöntemler kullanılmamaktadır. Bu yüzden kaplama çözeltilerinin hazırlanmasından sonra, bu çözeltilerin yüzeylere uygulanması için daldırarak kaplama (dip coating) yöntemi kullanılmıştır. Bu metot, substratın kaplama çözeltilisine daldırılıp çıkarılması esasına dayanır.

Daldırma yönteminde, film kalınlığı için çekme hızı (substratın çözeltiden çıkma hızı) büyük önem taşımaktadır. En yüksek geçirgenlik değerine sahip çekme hızının belirlenmesi için asidik çözelti ile farklı çekme hızlarında cam örnekleri kaplanarak optimum hız belirlenmiştir.

Hazırlanan çözeltiler, kaplamalar, spektroskopik ölçümler ve yaşlandırma işlemlerinin tümü 21°C' da ve % 35-45 nem ortamında gerçekleştirilmiştir.

2.3.1. Geri soğutucu altında nano-SiO₂ sentezi

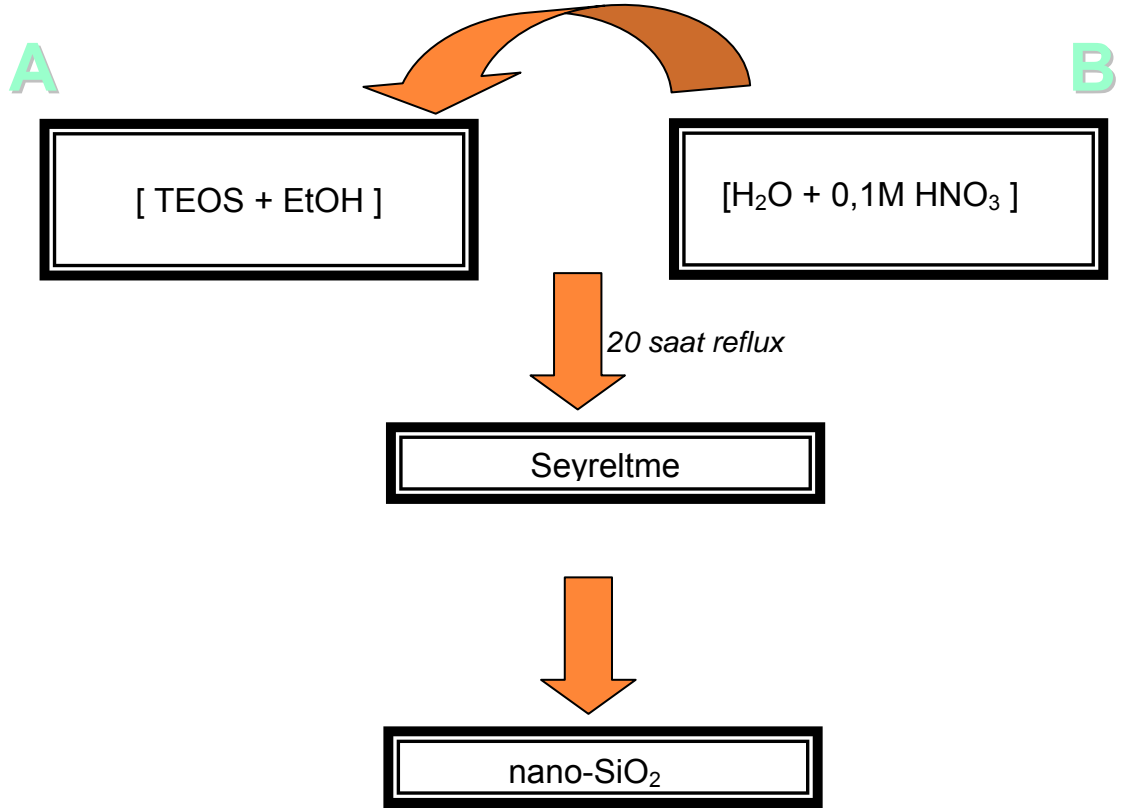
Çıkış maddesi olarak TEOS, katalizör olarak HNO₃ ve hidroliz için H₂O kullanılarak nano-SiO₂ sentezi yapılmıştır. (Kesmez vd 2009, 2010, Burunkaya vd 2010) Elde edilen taneciklerin sentez tepkime mekanizması aşağıda Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Alkoksilardan sentezlenen SiO₂ taneciklerinin sentez mekanizması

Tepkime sonunda elde edilen son ürünün yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların reaksiyonu tersiyer amin katalizörleri ile tanecikler büyütülmüştür.

Nano-SiO₂ partiküllerinin sentezi için, 0,264 mol TEOS ile 2,333 mol EtOH karıştırılarak geri soğutucu altında 70°C’ ye ısıtılır. Termal denge kurulduktan sonra Şekil 2.2’ de gösterildiği gibi 3,415 mol H₂O ve 1.252x10⁻³ mol HNO₃ karışımı damla damla A karışımına ilave edilerek 20 saat geri soğutucu altında bekletilir.



Şekil 2.2. Geri soğutucu altında nano-SiO₂ sentezi

2.3.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

Kaplama çözeltileri aşağıdaki gibi hazırlandı.

2.3.2.1. A sisteminin hazırlanması

Sentezlenen derişik kolloidal solün nano-SiO₂ içeriği ağırlıkça % 1,42 olacak şekilde EtOH ile seyreltilerek A sistemi hazırlandı.

2.3.2.2. M1 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,214 mol trimetilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.3. M2 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,321 mol trimetilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.4. M3 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,374 mol trimetilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.5. E1 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,214 mol trietilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.6. E2 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,321 mol trietilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.7. E3 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,374 mol trietilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.8. P1 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,214 mol tripropilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.9. P2 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,321 mol tripropilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.10. P3 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,374 mol tripropilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.11. B1 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,214 mol tribütilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.12. B2 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,321 mol tribütilamin damla damla ilave edildi.

2.3.2.13. B3 sisteminin hazırlanması

Ağırlıkça % 1,42 nano-SiO₂ içeren 150 g kolloidal çözelti 750 rpm de karıştırılarak 0,374 mol tribütilamin damla damla ilave edildi.

Kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tersiyer aminler ve miktarları Çizelge 2.1' de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Sistem isimleri, 150g SiO₂ solüne eklenen amin katalizörü

Örnek	Katalizör	Amin Miktarı (mol)		
		X1	X2	X3
M1, M2, M3	Trimetilamin	0,214	0,321	0,374
E1, E2, E3	Trietilamin	0,214	0,321	0,374
P1, P2, P3	Tripopilamin	0,214	0,321	0,374
B1, B2, B3	Tribütilamine	0,214	0,321	0,374
A	Asit katal.	-	-	-

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Sentezlenen nano-SiO₂ Kollaidal Solün Karakterizasyonu

Sentezlenen nano-SiO₂' in tanımlanmasında FT-IR spektroskopisi ve partikül boyutu analizörü kullanılmıştır.

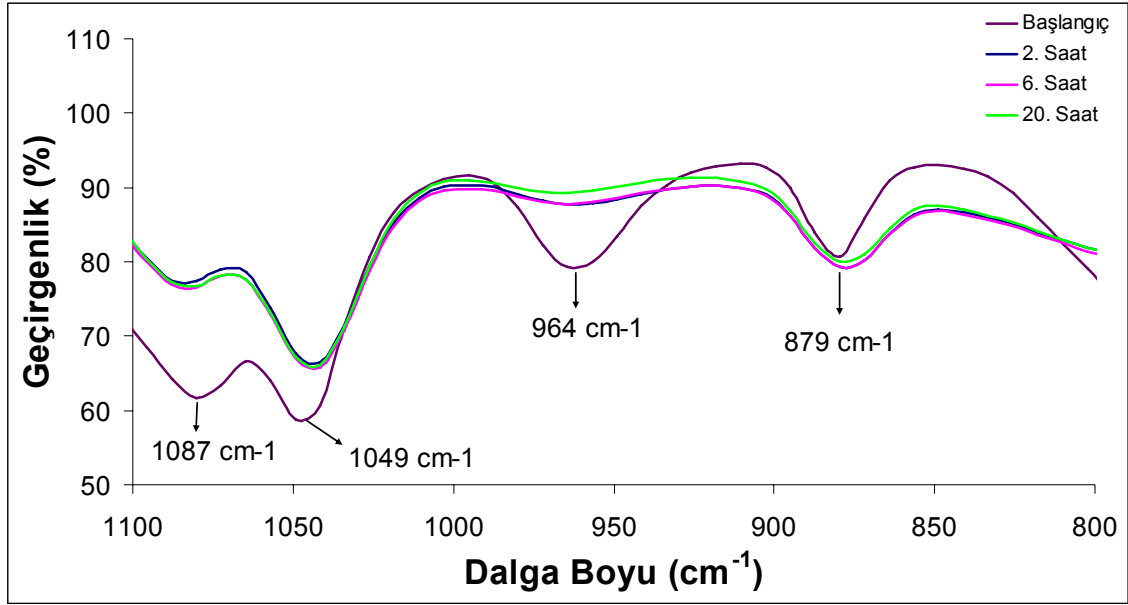
3.1.1. FT-IR spektroskopisi

Çizelge 3.1'de literatürdeki Si-OR bileşiğinin karakteristik IR pikleri (Chu ve Clark 1992, Matos vd 1992, Viart ve Rehspringer 1996, Ypenburg ve Gerding 1972) gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Si – OR bileşiğinin karakteristik IR pikleri

Literatürden derlenen IR absorpsiyon bandları	
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Açıklama
1100	Doğrusal yapılarıdaki Si – O – Si asimetrik gerilim C – O asimetrik gerilim (TEOS)
1086	Siklik yapılarıdaki Si – O – Si simetrik gerilim C – O asimetrik gerilim (EtOH)
1048	C – O simetrik gerilim (EtOH)
960	Si – OR
881	CH ₃ yada CH ₂ (EtOH)

TEOS' un hidroliz ve kondenzasyonuna ait başlangıçtaki, 2. saat, 6. saat ve 20. saatteki spektrumlar Şekil 3.2' de gösterilmiştir. Spektrumlar genel olarak incelendiğinde, reaksiyon (hidroliz, kondenzasyon) süresi arttırıldığında SiO₂ miktarlarında artış gözlenmiştir. Ayrıca piklerin yerinin değişmediği, yalnız pik şiddetlerinde farklılıklar gösterdiği görülmektedir.

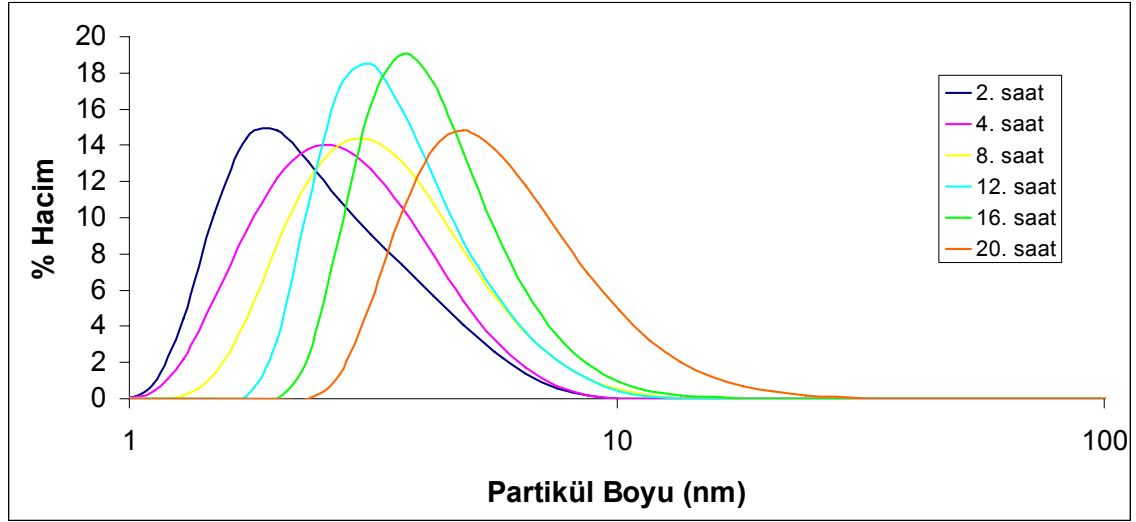


Şekil 3.2. HNO₃ katalizli nano-SiO₂ sentezine ait başlangıçtaki, 2., 6., ve 20. saatteki FT-IR sonuçları

Dalgaboyu 1087 cm⁻¹' deki (doğrusal yapılarıdaki simetrik gerilme, Si-O-Si, C-O asimetrik gerilme (TEOS)) ve 964 cm⁻¹' deki piklerin (C-H rocking (CH₃ in TEOS)) şiddetlerindeki azalma ortamdaki TEOS miktarının azaldığını göstermektedir (Rubio vd 1998). Dalgaboyu 1049 cm⁻¹' deki pik (C-O simetrik gerilme (EtOH)) ve 879 cm⁻¹'deki pik (CH₃ yada CH₂, EtOH) (Wu vd 2000) şiddetlerindeki değişim EtOH miktarındaki değişimini göstermektedir.

3.1.2. Partikül boyutu ve dağılımının belirlenmesi

Şekil 3.3' te 20 saat geri soğutucu altında oluşan nano-SiO₂ partiküllerin hacimsel dağılımı görülmektedir.

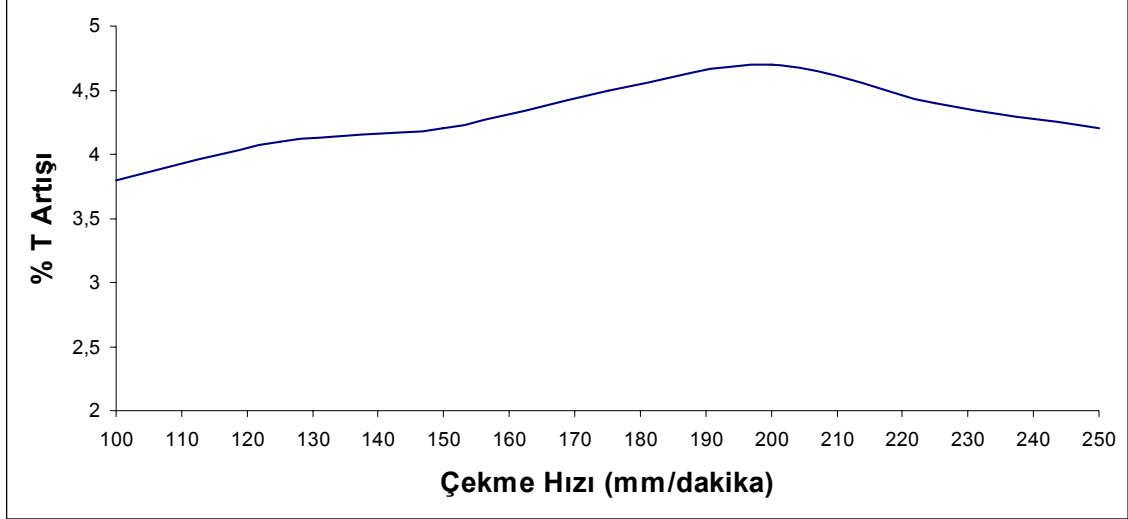


Şekil 3.3. 20 saat içinde oluşan nano-SiO₂ partiküllerinin hacimsel dağılımı

HNO₃ katalizli nano-SiO₂ sentezi esnasındaki partikül boyut değişimi incelendiğinde zamanla tane boyutunun arttığı görülmektedir. 2., 4., 8., 12., 16. ve 20. saatlerdeki tanecik boyutları sırasıyla; 2,1nm, 2,7nm, 3,12nm, 3,12nm, 3,62nm ve 4,85nm' dir. Reaksiyon 20. saat sonunda sonlandırılmadığı durumda partikül boyutunun aşırı büyümesine bağlı olarak viskozite artışı nedeniyle jelleşme gözlenmiştir.

3.2. Çekme Hızına Bağlı %T Değerindeki En Yüksek Artışın Belirlenmesi

Referans sol olarak belirlenen A sistemi ile daldırma yöntemi kullanılarak farklı çekme hızlarında kaplamalar yapıldı ve ısıl sertleştirme sonrasındaki %T artış değerleri hazemeter ile okunarak Şekil 3.4' deki sonuçlar elde edildi.



Şekil 3.4. Çekme hızına bağlı %T artış değerleri

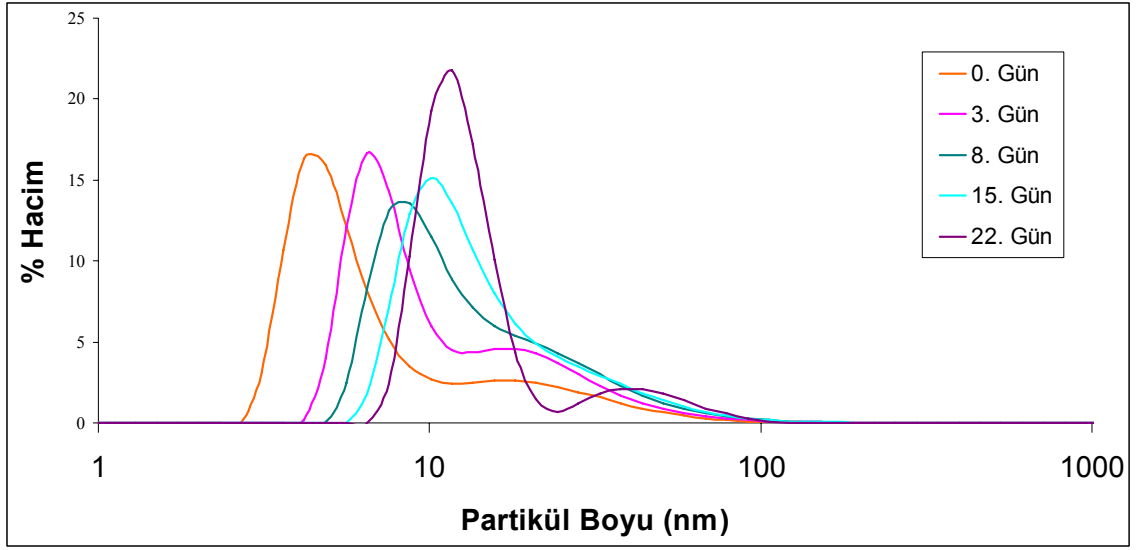
Böylece en yüksek geçirgenlik değerindeki çekme hızı olarak 200 mm/dk belirlendi ve yapılan tüm kaplamalar belirlenen hızda çekilerek gerçekleştirildi.

3.3. Kaplama Çözeltilerinin Zamanla Partikül Boyutu ve Dağılımındaki Değişimin Belirlenmesi

Çıkış maddesi olarak TEOS kullanılarak geri soğutucu altında sentezlenen koloidal SiO₂ çözeltisi etanol ile seyreltilerek ağırlıkça % 1,44 SiO₂ içeren 13 sol hazırlandı. Bu solların 12 tanesine ayrı ayrı ilave edilen farklı mol oranlarına sahip 4 farklı tersiyer aminin 22 günlük yaşlandırma sürecinde elde edilen partikül boyutu ve dağılımındaki değişim sonuçları incelendi. Tüm sollere ait, tanecik boyut dağılım sonuçları ayrıca Çizelge 3.2' de ve Şekil 3.18' de verilmiştir.

3.3.1. HNO₃ ile sentezlenen nano-SiO₂ kolloidal çözeltisi

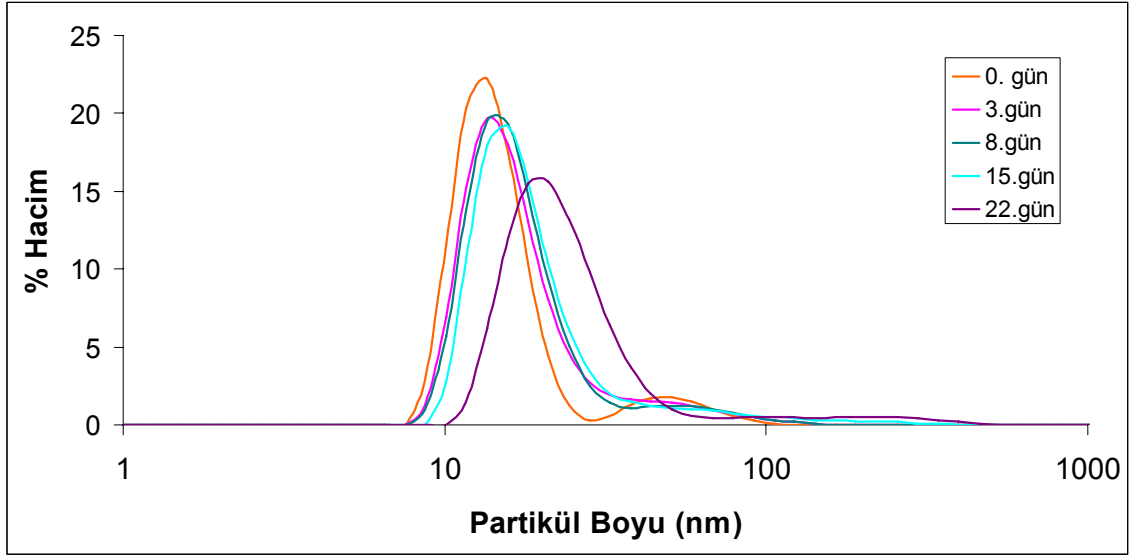
Nano boyuta sahip SiO₂ taneciklerinin, hacimsel tanecik boyut dağılımları Zeta-sizer ile belirlenmiştir. SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.5’ te görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 4,85nm, 6,5nm, 8,72nm, 10,1nm ve 11,7nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.5. Yaşlandırma sürecindeki A sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.1. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TMA ile katalizlenen sistem (M1)

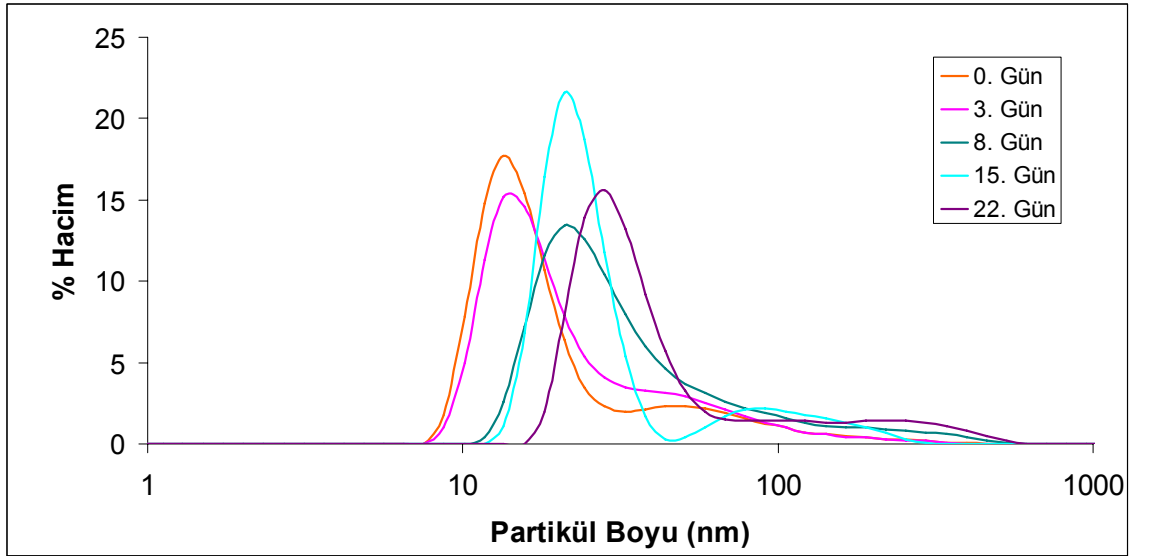
M1 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.6’ da görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 13,5, 15,7, 15,7, 19,2 ve 21 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.6. Yaşlandırma sürecindeki M1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.2. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TMA ile katalizlenen sistem (M2)

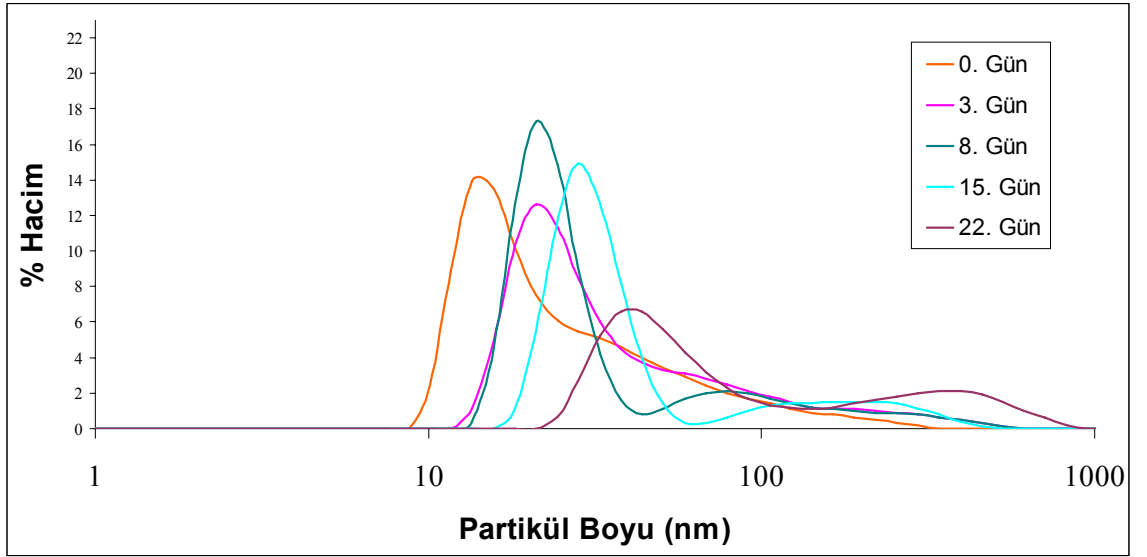
M2 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.7' de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 13,5, 15,7, 21, 21 ve 28,2 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.7. Yaşlandırma sürecindeki M2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.3. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TMA ile katalizlenen sistem (M3)

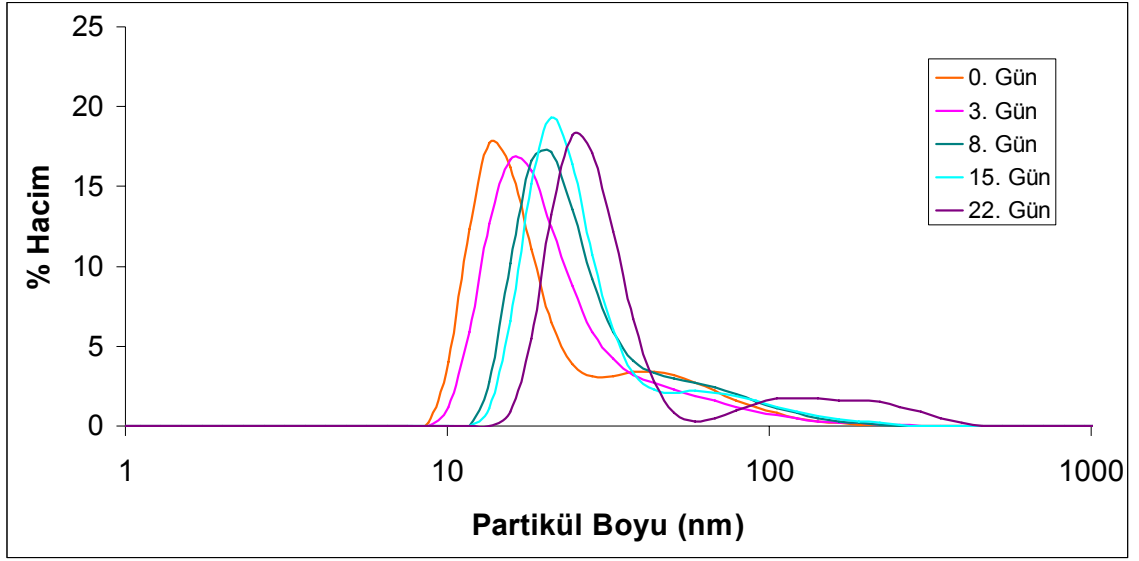
M3 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.8' de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 15,7, 21, 21, 28,2 ve 37,8 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.8. Yaşlandırma sürecindeki M3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.4. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TEA ile katalizlenen sistem (E1)

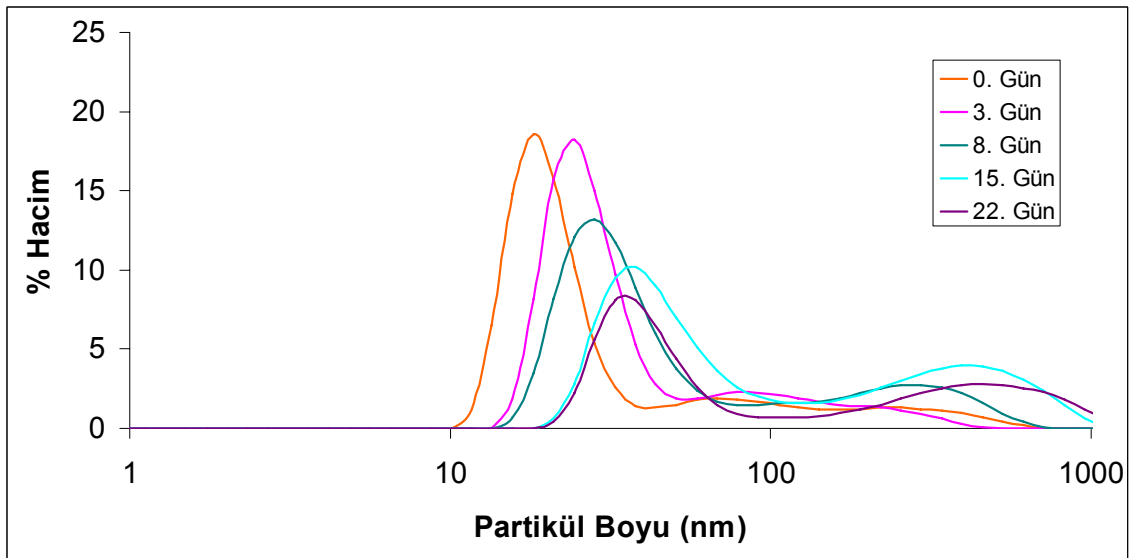
E1 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.9' da görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 13,5, 18,2, 21, 21 ve 24,4 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.9. Yaşlandırma sürecindeki E1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.5. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TEA ile katalizlenen sistem (E2)

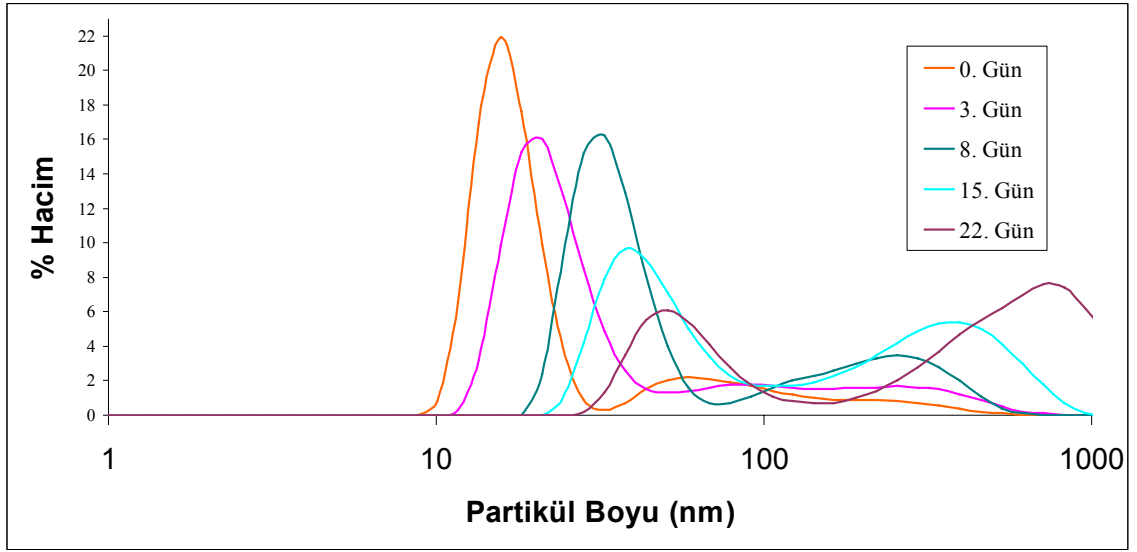
E2 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.10’ da görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 18,2, 24,4, 28,2, 37 ve 37,8 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.10. Yaşlandırma sürecindeki E2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.6. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TEA ile katalizlenen sistem (E3)

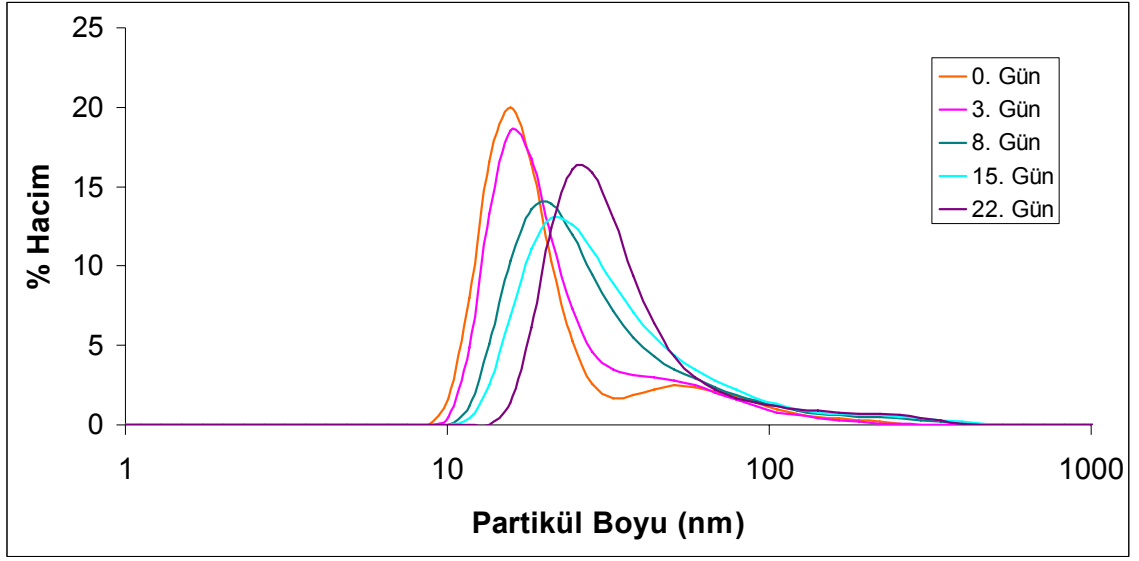
E3 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.11’ de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 15,7, 21, 32,7, 37,8 ve 50,7 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.11. Yaşlandırma sürecindeki E3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.7. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TPA ile katalizlenen sistem (P1)

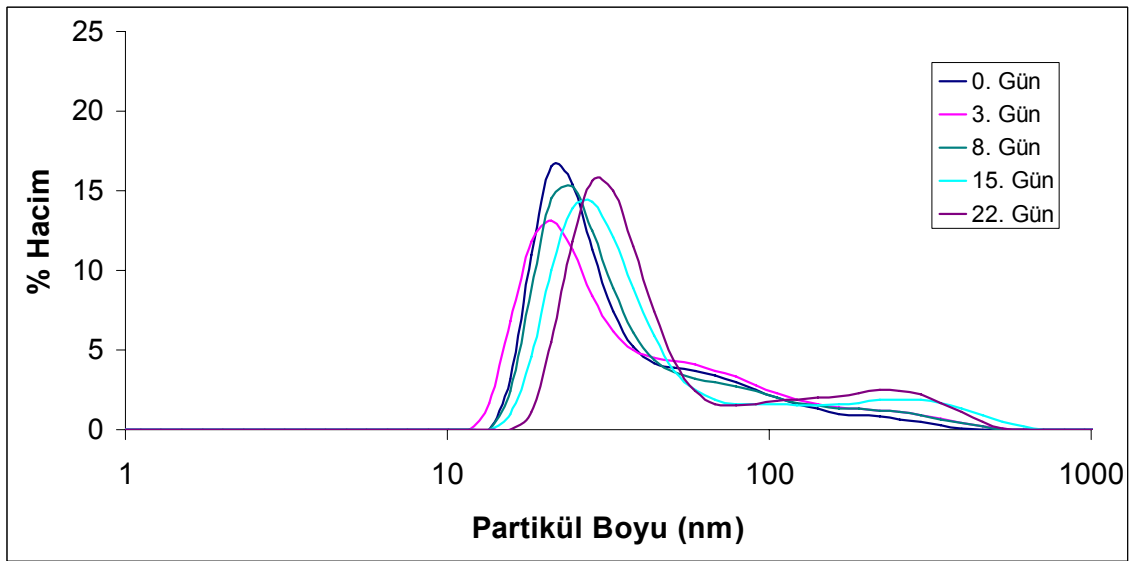
P1 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.12’ de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 15,7, 18,2, 21, 24,4 ve 28,2nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.12. Yaşlandırma sürecindeki P1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.8. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TPA ile katalizlenen sistem (P2)

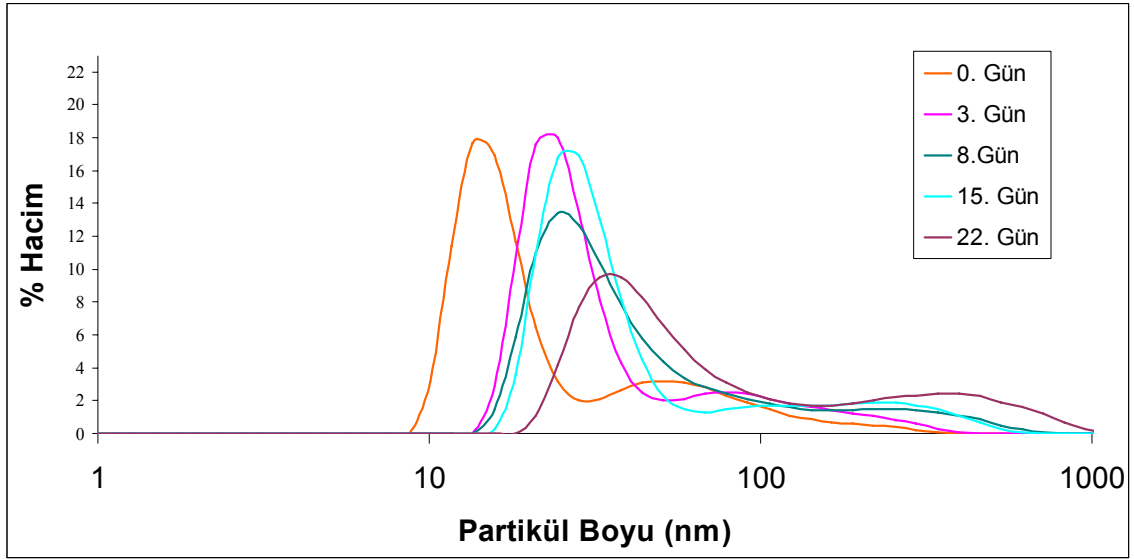
P2 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.13’ de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 21, 21, 24,4, 28,2 ve 32,7 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.13. Yaşlandırma sürecindeki P2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.9. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TPA ile katalizlenen sistem (P3)

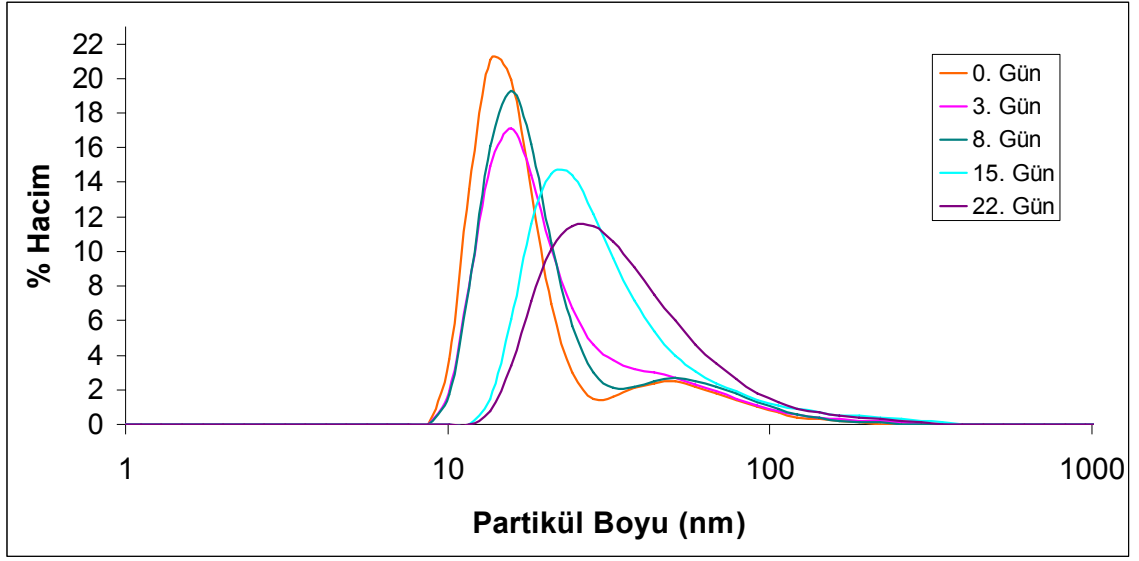
P3 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.14’ de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 15,7, 24,4, 28,2, 28,2nm ve 37,8 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.14. Yaşlandırma sürecindeki P3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.10. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,214 mol TBA ile katalizlenen sistem (B1)

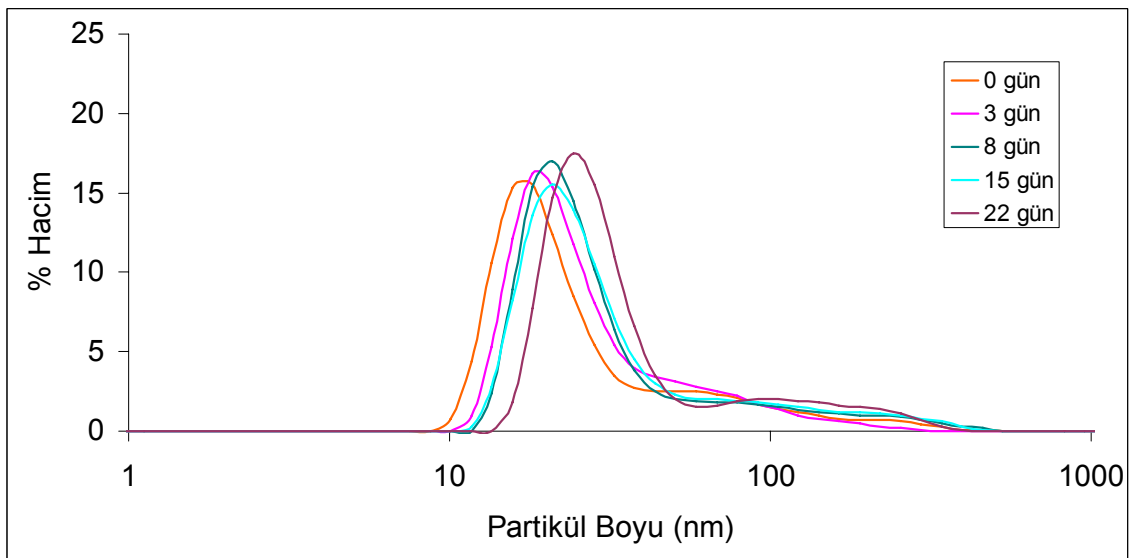
B1 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.15’ de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 13,5, 15,7, 15,7, 24,4 ve 28,2 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.15. Yaşlandırma sürecindeki B1 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.11. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,321 mol TBA ile katalizlenen sistem (B2)

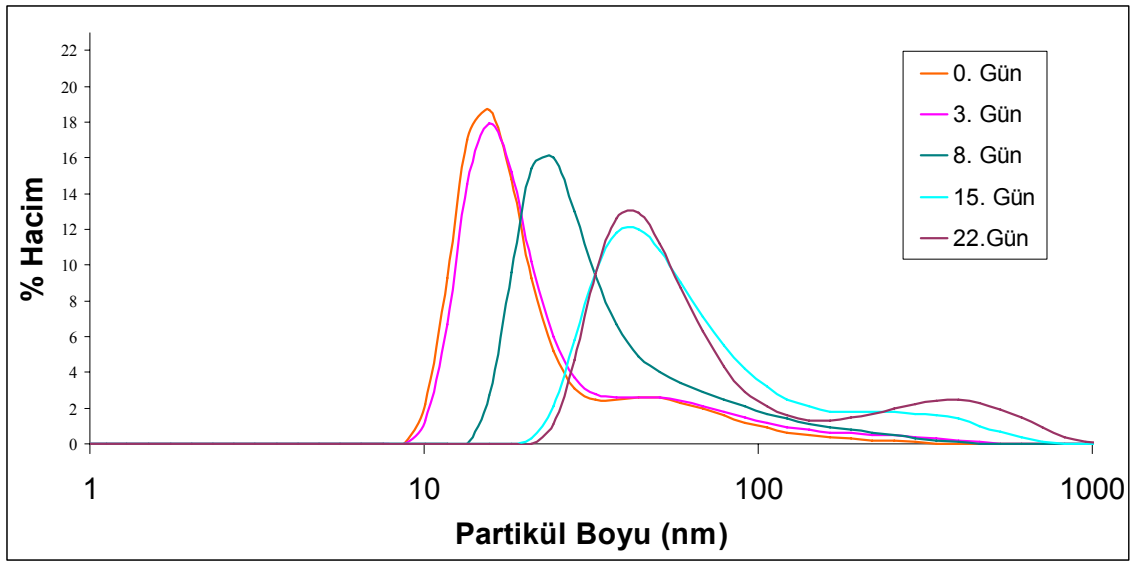
B2 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.16' de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 15,7, 18,2, 21, 21 ve 24,4 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.16. Yaşlandırma sürecindeki B2 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

3.3.12. HNO₃ ile sentezlenen ve 0,374 mol TBA ile katalizlenen sistem (B3)

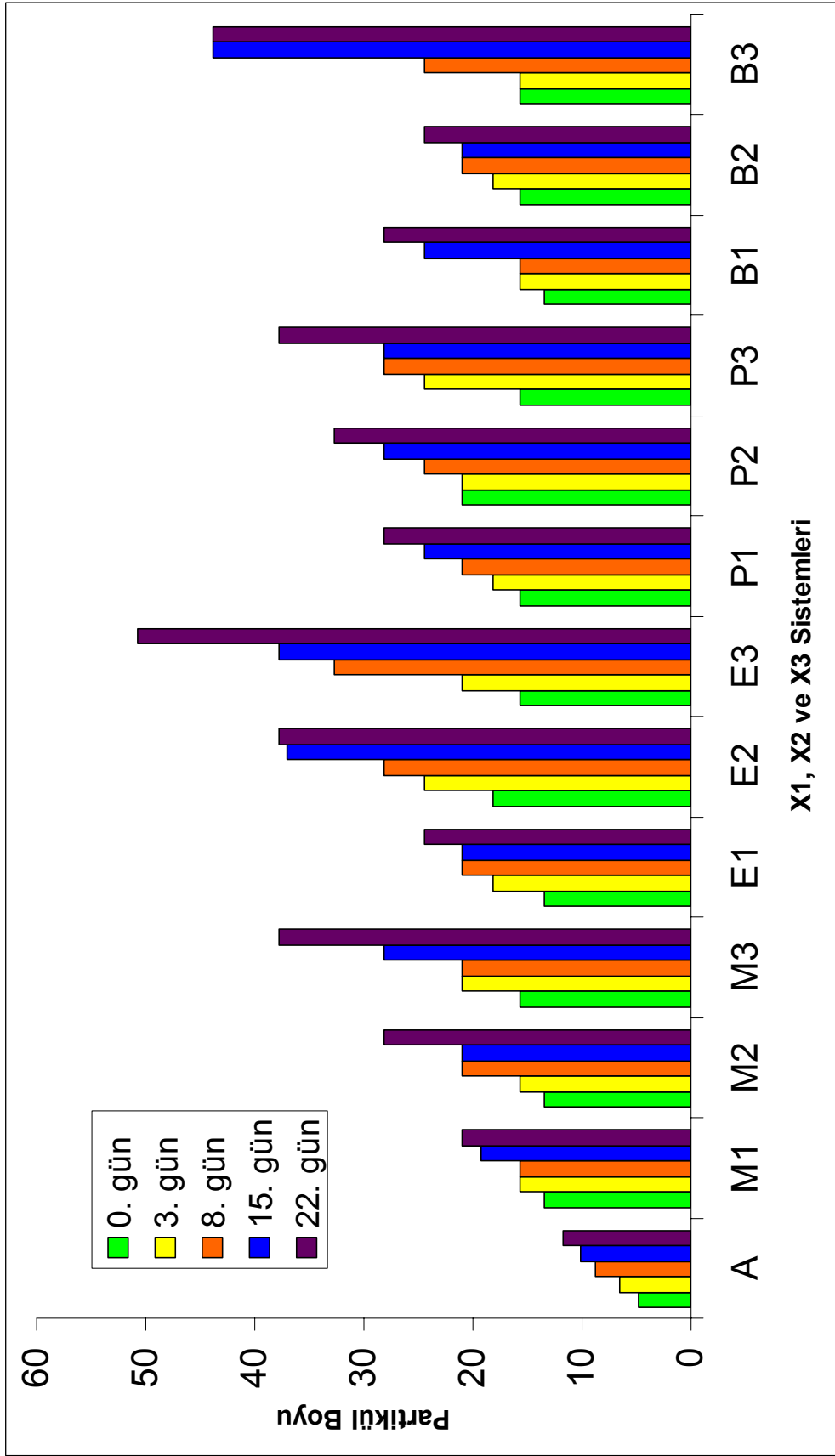
B3 sistemindeki nano-SiO₂ taneciklerine ait, tanecik boyut dağılımları aşağıdaki Şekil 3.17' de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi dispersiyon içindeki partikül boyutu dağılımı günden güne sırasıyla 15,7, 15,7, 24,4, 43,8 ve 43,8 nm şeklinde büyüyerek devam etmiştir.



Şekil 3.17. Yaşlandırma sürecindeki B3 sisteminin partikül boyutunun hacimsel dağılımı

Çizelge 3.2. Zamanla nano-SiO₂ partiküllerinin boyut ve dağılım sonuçları

Yaşlandırma (günler)	0	3	8	15	22
Kullanılan amin katalizörü ve miktarı	Nano-SiO ₂ partikül boyu (nm)				
M, X1(0.214)	14.1	19.6	23.9	23.7	23.6
M, X2(0.321)	13.5	21.0	18.2	24.0	28.0
M, X3(0.374)	13.9	21.0	21.0	28.2	37.8
E, X1(0.214)	15.7	18.2	21.0	21.0	24.4
E, X2(0.321)	18.2	24.4	28.2	37.0	37.8
E, X3(0.374)	15.7	21.0	32.7	37.8	50.7
P, X1(0.214)	15.7	15.7	21.0	24.4	28.0
P, X2(0.321)	15.6	21.0	21.0	28.2	32.7
P, X3(0.374)	15.7	21.0	24.4	28.2	37.8
B, X1(0.214)	13.5	18.2	15.7	21.0	21.4
B, X2(0.321)	18.2	21.0	24.4	21.0	24.4
B, X3(0.374)	15.7	18.2	23.6	42.6	43.8
A	4.9	6.5	8.7	10.1	11.7



Şekil 3.18. Zamanla nano-SiO₂ partiküllerinin boyut ve dağılım sonuçları

Tüm sistemlerin partikül boyutu dağılımları yaşlandırma zamanının bir fonksiyonu olarak değerlendirildi. X1 ve X2 sistemleri X3 sistemlerine oranla daha küçük SiO₂ tanecik büyümesi eğilimi gösterdiği sonucu bulundu.

Tanecik büyümesi partiküllerin bir araya toplanmasından (agregasyon) çok yüzeyinde fonksiyonel grup taşıyan partiküllere monomerlerin ilavesi ile meydana gelmektedir (Vincent vd, 2007) . Partiküllerin bümümesi Ostwalt ripening (Iler, 1979) tarafından daha küçük taneciklerin büyük partiküllerle katılımı ile açıklanmıştır.

A sisteminin başlangıçtaki tanecik boyu 4,9 nm iken 22 gün sonunda 11,7 nm olarak ölçülmüştür. Amin katalizörü kullanılmamış sistemde zamanla partikül boyutundaki değişim aralığının az olması bu kollaidal sistemin diğer sistemlere göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Amin katalizörü kullanılan sistemlerin ilk partikül boyutu analiz sonucunda 13,5 ila 18,2 nm aralığında tane boyuna sahip nano-SiO₂ içerdiği bulunmuştur. 22 gün sonunda M3, P3 ve B3 sistemlerinin partikül boyutları birbirlerine oldukça yakın değerlerdedir. Şekil 3.8, 3.11 ve 3.17' ye bakıldığında son günlere ait tanecik dağılımı değerlerinde 200 nm ila 400 nm arasında hacimce % 2-3 arasında partiküllerin olduğu görülmektedir.

E3 sistemindeki tane boyu dağılımındaki artışlar çok daha kısa sürede meydana gelmiştir (Şekil 3.11). Kolloidal çözeltinin zamanla partikül boyu ve dağılımına bakıldığında 8. günde hacimce % 2,3' ü 225nm' lik, 22 gün sonrasında ise % 7,6 sı 712nm' lik taneciklerden oluşmaktadır. Ayrıca Ek-1, Ek-2 ve Ek-3' te E3 sistemine ait hacimsel olarak kümülatif partikül boyut dağılımı ve Ek-4' te D20, D50 ve D80' deki nano-SiO₂ tanecik boyutu sonuçları bulunmaktadır. Buradan nano-SiO₂ taneciklerinin büyümesi üzerine trietilamin sistemlerinin oldukça etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Alkil aminlerin bazlık karakterleri indüktif etkiye bağlı olarak değişmektedir. Ancak kimyasal bir sistem içerisinde bazlık karakterleri değerlendirilirken hem indüktif hem de sterik etkinin göz önünde bulundurulması gerekir. Alkil zincir uzunluğu arttıkça; belli

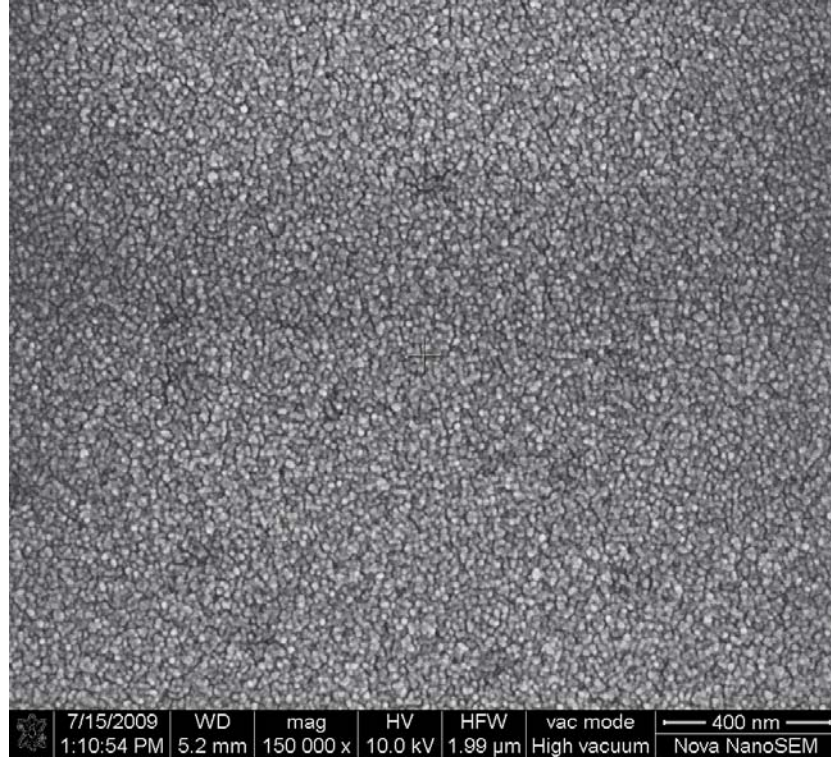
bir karbon sayısına kadar indüktif etki baskındır, ancak zincir uzaması ve/veya dallanmış olması sterik etkiyi ön plana çıkarmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda TEA ile TPA ve TBA' nın bazlığı karşılaştırıldığında indüktif etkiden çok sterik etki ön plana çıkması nedeniyle TEA' içeren sistemlerde tanecik büyümesi daha yoğun gözlenmiştir.

Bu çalışmada TMA, TEA, TPA, TBA baz katalizörlerinin partikül boyutu değişimi üzerine etkisi incelendi. Partikül boyutundaki en büyük değişim TEA ile katalizlenmiş sistemlerde gözlemlendi. TEA ile TMA' nin bazlığı karşılaştırıldığında indüktif etki nedeniyle TEA' nın bazıklığı daha fazladır; TEA ile TPA ve TBA' nın bazlığı karşılaştırıldığında indüktif etkiden çok sterik etki ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle TEA sistemlerindeki tanecik boyutundaki büyümeler diğer sistemlere göre daha baskın olduğu Şekil 3.18' deki grafikten görülmektedir.

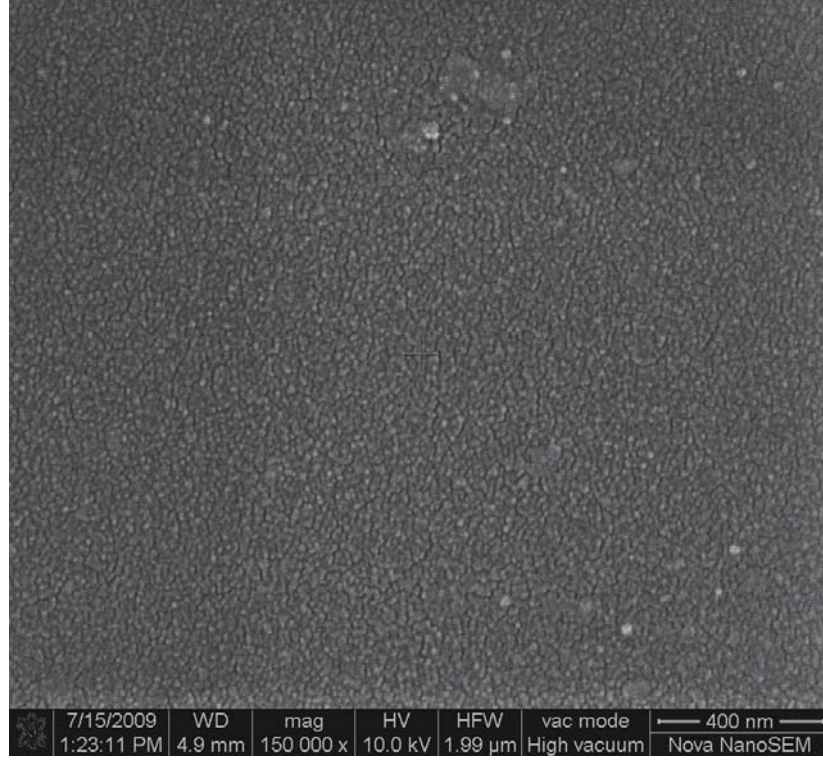
3.4. Cam Yüzeylerine Uygulanan AR Kaplamaların Karakterizasyonu ve Bu Kaplamalara Uygulanan Testler

3.4.1. SEM analizi

Farklı partikül boyutlarına sahip nano-SiO₂ tanecikleri içeren A, E1 ve E3 sistemleri bir gün yaşlandırıldıktan sonra, bu kolloidal çözeltiler ile kaplanan filmlerin yüzey morfolojileri tarayıcı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 3.18, 3.19 ve 3.20’de kaplama yüzeyinden çekilen FE-SEM (Field emission scanning electron microscopy) fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.19. A sistemine ile kaplanmış örneğe ait FESEM fotoğrafı



Şekil 3.20. E1 sistemine ile kaplanmış örneğe ait FESEM fotoğrafı



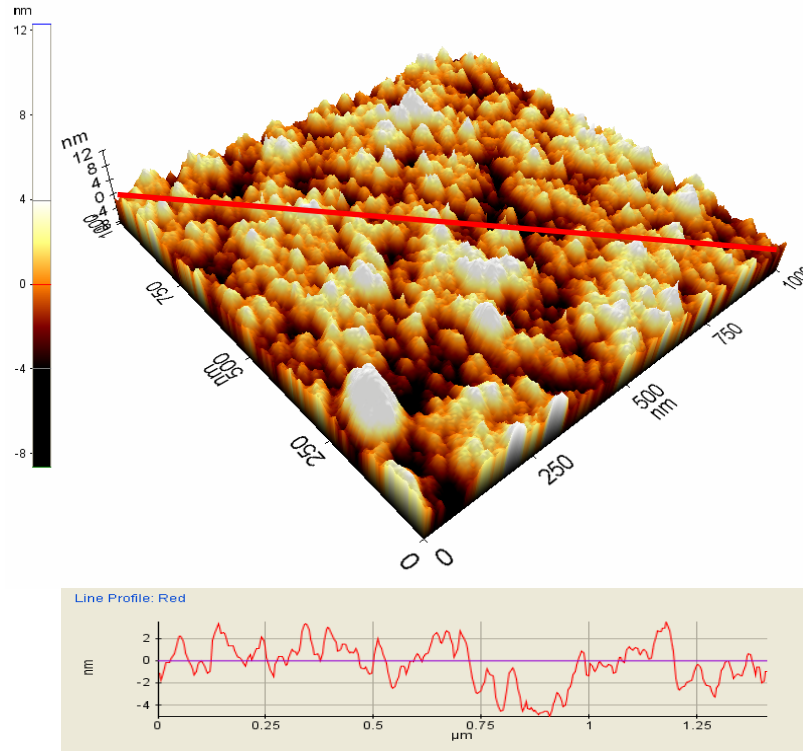
Şekil 3.21. E3 sistemine ile kaplanmış örneğe ait FESEM fotoğrafı

Cam örneklerinin yüzeyleri SiO₂ filmi ile tamamen kaplanmış olması çözeltideki SiO₂ derişiminin uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca kaplama yüzeylerinde herhangi bir çatlak ve benzeri problemlerin olmaması, termal sertleştirilme programının uygun olduğunu göstermektedir.

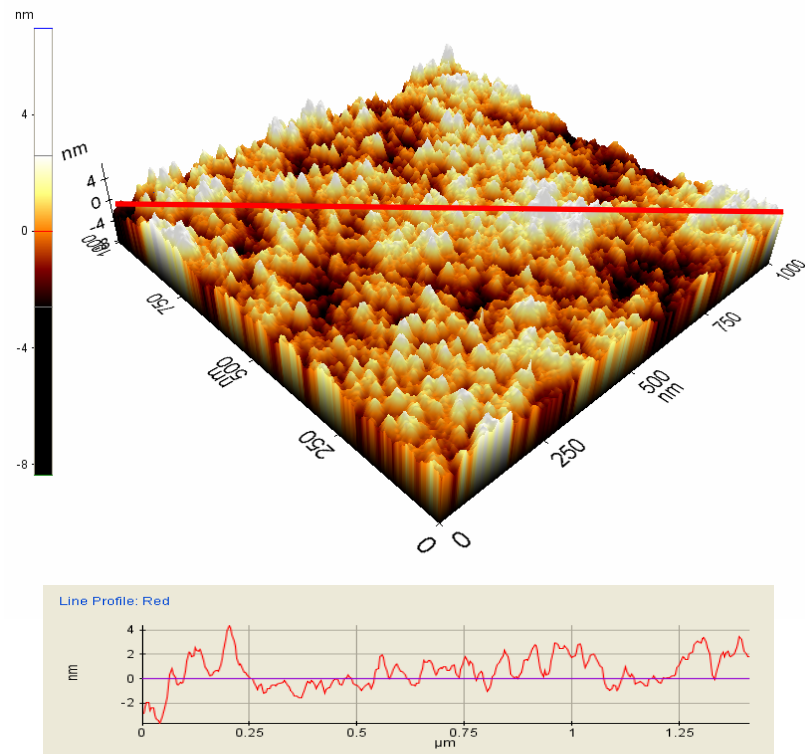
A ve E1 sistemlerinden elde edilen filmlerin morfolojileri ve SiO₂ partikül boyutları birbirleri arasında benzerlik gösterirken, E3 sisteminden elde edilen filmin morfolojisi diğerlerine göre tamamen farklılık göstermektedir. Bu yapı oldukça gözenekli ve büyük partiküllerden meydana gelmiştir.

Kaplanmış cam örneklerine uygulanan termal sertleştirme programı tüm örnekler için aynıdır ancak morfolojilerindeki farklılıklar sistemlerin kimyasal kompozisyonlarından kaynaklanmaktadır. Sistemlerin amin konsantrasyonuna bağlı partikül boyutundaki farklılıklar elde edilen filmlerin morfolojilerinin farklı olması ile sonuçlanmıştır.

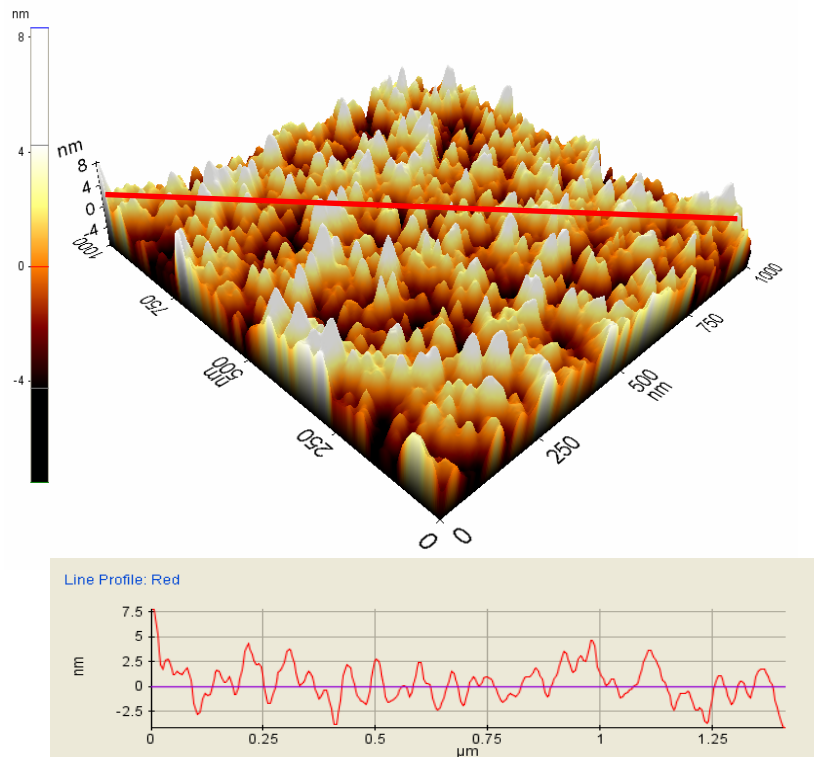
3.4.2. AFM analizi



Şekil 3.22. A sisteminin AFM fotoğrafı ve çizgi profili



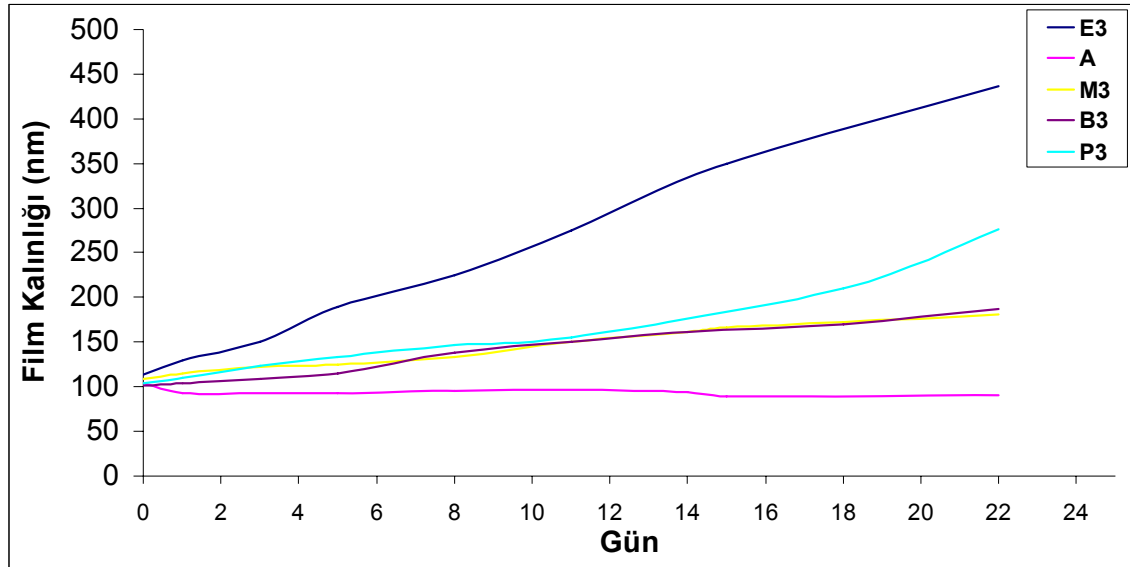
Şekil 3.23. E1 sisteminin AFM fotoğrafı ve çizgi profili



Şekil 3.24. E3 sisteminin AFM fotoğrafı ve çizgi profili

Bir gün yaşlandırılmış A, E1 ve E3 sistemlerinden kaplanmış ve ısıtılmış uygulanmış filmlerin AFM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.2.1, Şekil 3.2.2 ve Şekil 3.2.3’ de görülmektedir. E3 sisteminden elde edilen partikül boyu E1’ den elde edilen partikül boyutundan daha büyük olduğu görsel olarak incelendiğinde anlaşılmaktadır. Ayrıca amin konsantrasyonunun partikül boyutu üzerine olan etkisi bu fotoğraflarda görülmektedir, yani amin konsantrasyonu arttırıldığında oluşan nano-SiO₂ partiküllerin büyüklükleri ve filmin gözenekliliği artmaktadır.

3.4.3. Zamana bağlı film kalınlığındaki değişim



Şekil 3.25. Yaşlandırma yapılmış A ve X3 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerindeki film kalınlıklarının değişimi

Sollerin yaşlanma zamanlarının bir fonksiyonu olarak elde edilen kaplamaların film kalınlıkları Şekil 3.23’ de gösterilmiştir. A sistemindeki SiO₂ film kalınlığı ilk günden itibaren diğer sistemler ile karşılaştırıldığında büyük değişiklik göstermemiştir. Buradan, A sisteminin yaşlandırılması ile elde edilen kaplamaların film kalınlığı üzerinde etkisinin olmadığı görülmektedir, ancak zamanla elde edilen filmin gözenekliliğinde değişiklik meydana getirebilir.

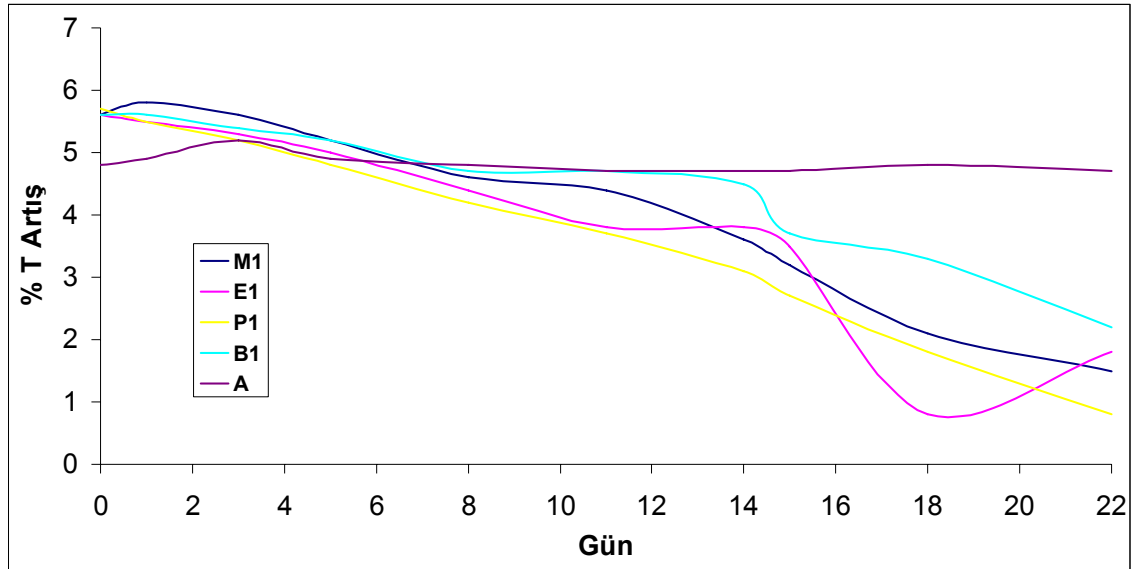
Amin ile katalizlenmiş sistemler karşılaştırıldığında B3 ve M3 sistemleri ile kaplanan örneklerin film kalınlıkları başlangıçta yaklaşık 100 nm iken 22 gün yaşlandırma

sonrasında 150 nm' ye, P3 sistemi ise 250 nm' ye artmıştır. Ancak E3 sistemi ile kaplanan cam örneklerinin film kalınlığı oldukça artış değeri göstererek yaşlandırma sonrasında 450 nm' ye yükselmiştir. Elde edilen bu sonuçlar partikül boyut dağılım sonuçları ile uyum içerisindedir ki E3 sisteminin partikül boyut dağılımındaki büyüme hızı diğer sistemlere göre oldukça hızlıdır. Soldeki partikül boyutundaki artış ile çözeltilerin viskoziteleride artış göstermektedir (Schimidt vd 1998). Tüm sistemlerden yapılan kaplamalar sabit çekme hızında yapılmasına rağmen film kalınlığının giderek artması ise viskozitenin artması ile açıklanabilir.

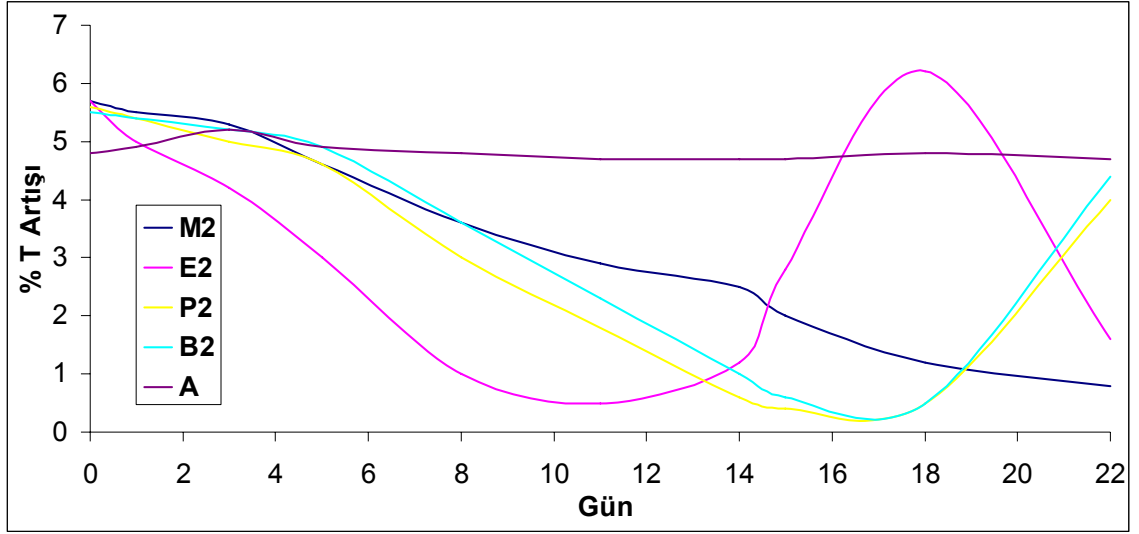
3.4.4. Zamana bağlı %T artış değerlerindeki değişim

Işık geçirgenliği 550 nm' de hazemeter (Haze-Guard Plus, BYK Gardner) ile yapıldı ve % ışık geçirgenliğindeki artış sonucu; SiO₂ kaplı cam örneklerinden, kaplanmamış cam örneğinin % ışık geçirgenliğinin farkı alınarak hesaplandı.

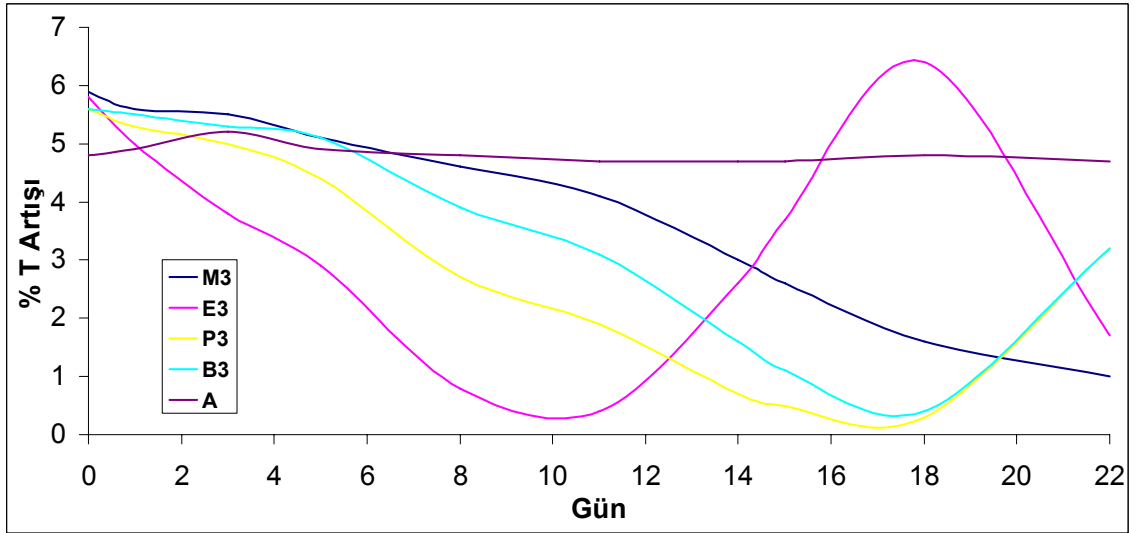
Tüm yaşlandırma süreleri için bütün sistemlerden elde edilen filmlerin % ışık geçirgenlikteki artış değerleri Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26' da gösterilmiştir.



Şekil 3.26. Yaşlandırma yapılmış A ve X1 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerinin %T artışındaki değişim



Şekil 3.27. Yaşlandırma yapılmış A ve X2 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerinin %T artışıdaki değişim



Şekil 3.28. Yaşlandırma yapılmış A ve X3 sistemlerinden kaplanmış cam örneklerinin %T artışıdaki değişim

Amin katalizörü içermeyen solden ve içeren sollardan 0. gün, 1. gün, 3. gün, 5. gün, 8. gün, 11. gün, 14. gün, 15. gün, 18. gün ve 22. günler de elde edilen filmlerin % ışık geçirgenliğindeki artış sonuçları kaydedildi.

A sisteminin yaşlandırma sonucunda ortalama partikül boyutundaki ve film kalınlığındaki değişimleri diğer sistemlere göre önemli ölçüde değildir. A sisteminden elde edilen kaplamaların ışık geçirgenliğindeki % artışları partikül boyu ve film

kalınlığı sonuçları ile uyum göstererek, önemli ölçüde olmadığı gözlemlendi. A sistemi ile kaplanmış cam örneklerinde % 4,8 lik ışık geçirgenliği değeri elde edildi, asit+baz katalizörlerinin kullanıldığı sistemlerde ise ilk 4 gün içerisinde % 5,7' lik artış gözlemlendi.

Asit+baz katalizörünün kullanıldığı sistemlerdeki yaşlandırma zamanları A sisteminden elde edilen kaplanmış cam örneklerinin ışık geçirgenliğinden daha yüksek ışık geçirgenliği olan günler göz önüne alınarak değerlendirildiğinde; ilk 4 ila 6. günler arasında asit +baz katalizörünün kullanıldığı sistemler ile kaplanmış cam örneklerinin geçirgenliği A sisteminden kaplanmış örneklerin geçirgenliğinden fazladır. Sonraki günlerde %T artış değerleri amin sistemlerinde düşüş gösterirken A sisteminde böyle bir sonuç gözlenmedi.

Sistemlerdeki ışık geçirgenliklerindeki artış yüzdeleri, E1 sistemi için 18. günden sonra, E2 sistemi 11. günden sonra, P2 ve B2 sistemleri 18. günden sonra, E3 sistemi 11. günden sonra, P3 ve B3 sistemleri ise 18. günden sonra beklenmedik bir şekilde yükselmeye başladı (Bkz. Şekil 3.26-3.28).

Sollerin yaşlandırmaları sonucu elde edilen kaplamaların ışık geçirgenliklerindeki azalmalar ve artışlar optik özelliklerle açıklanabilmektedir (Vincent vd. 2007, Prevo vd. 2005, Fowles vd. 1989). Geçirgen yüzeylerin AR kaplanmasının amacı, kaplanmış cam örneklerin yüzeylerinden meydana gelen yansıma kayıplarının azalması ile ışık geçirgenliğinin artırılmasıdır. Yansıma (R) değeri eşitlik 1.1' de olduğu gibi hesaplanabilmektedir (Prevo vd. 2005, Fowles vd. 1989). Bu eşitliğe göre 1.52 kırılma indisine sahip kaplanan cam örneği göz önüne alındığında atmosfer koşulları altında filmin kırılma indisi 1.23 olarak hesaplanmaktadır. Böyle düşük kırılma indisi değerini elde etmek amacıyla gözenekli malzemelerin kullanılması gerektiği sonucuna varılmaktadır, çünkü malzemelerin kırılma indisleri yoğunlukları ile doğrudan ilişkilidir. Gözeneklerde hava bulunmaktadır ve havanın kırılma indisinin 1 olduğu göz önünde bulundurulduğunda, gözenekli filmlerin yoğun filmlere göre (gözenek boyutunun gelen ışının dalga boyundan daha küçük olduğu durumlarda) daha düşük kırılma indisi değerlerine sahip olmaktadır. Gözeneklilikle malzemenin kırılma indisini ilişkilendirilen eşitlik aşağıda görülmektedir.

$$nc = (\varphi_p n_p^2 + (1 - \varphi_p) n_a^2)^{\frac{1}{2}}, \quad d_p \ll \lambda \quad (1.5)$$

n_p ve n_a sırasıyla partikül ve havanın kırılma indislerini, φ_p kaplamadaki partiküllerin hacim kesrini göstermektedir. Eşitlik 1.5' teki φ_p değeri değiştirilerek malzemenin kırılma indisi optimum değerinde elde edilebilir. Filmin gözenekliliği koloidal çözeltideki partiküllerin dağılımı ve boyutu ile doğrudan ilişkilidir.

Kaplamanın kırılma indisine bağlı olarak ışık geçirgenliği kritik değere (film kalınlığının gelen ışığın dalga boyunun $\frac{1}{4}$ 'üne eşit olduğunda) kadar film kalınlığına da bağlı olarak artar ve daha sonra film kalınlığının artmaya devam etmesi ile ışık geçirgenliği azalır. En düşük geçirgenlik değerindeki artış ise gelen ışının dalga boyunun yarısı kalınlığındaki filmlerde görülmektedir. Film kalınlığındaki daha fazla artış ile geçirgenlikteki ikinci en yüksek geçirgenlik değeri "three quarter wavelength" de de elde edilir (Prevo vd. 2005).

Bu çalışmada nano-SiO₂ partiküllerinin büyüklüğü, baz katalizörü ve yaşlandırma süresi ile ayarlanmıştır. Ayrıca film kalınlığının zamanla artışı şekil 3.25' te görülmektedir. Işık geçirgenliğindeki değişim filmin kalınlığı ve gözenekliliği (gözenekliliğe bağlı kırılma indisi) arasındaki ilişki ile açıklanmaktadır. Başlangıçtaki geçirgenlik değerlerinin yüksek olması film kalınlığının dalga boyunun $\frac{1}{4}$ ' ü değeri civarında olmasıyla açıklanabilir (başlangıçta elde edilen film kalınlıkları 100-130 nm arasında ve ışık geçirgenliği ise 550 nm dalga boyunda okunmuştur).

Yaşlandırma zamanının artmasıyla E3 ve P3 sistemleriyle kaplanan örneklerin film kalınlıklarının diğer sistemlere göre artışı daha fazladır. Bu örneklerin ışık geçirgenlikleri değerlerinin kısa sürede azalması bu sonuçla paralellik göstermektedir. E3 sistemi ile kaplanan cam örneklerindeki en düşük geçirgenlik değerine sahip olduğu andaki film kalınlığı, geçirgenlik ölçümünün alındığı dalga boyunun (550nm) yarısı değerine yakın değerdedir (~240 nm). P3 ve B3 örneklerinin ışık geçirgenliklerindeki en düşük artış E3 örneğinkinden daha uzun zamanda gözlenmektedir, çünkü partiküllerin büyüme hızı ve film kalınlığı E3 örneğinden daha düşüktür.

Özetle ışık geçirgenliği SiO₂ partikül boyut ve dağılımı, film kalınlığı ve elde edilen filmin gözenekliliğine bağlı kırılma indisi ile doğrudan ilişkilidir (Brinker ve Scherer 1990, Chen 2001, Kesmez 2010).

3.3.5. İntegre edilmiş solar geçirgenlik (Integrated solar transmittance)

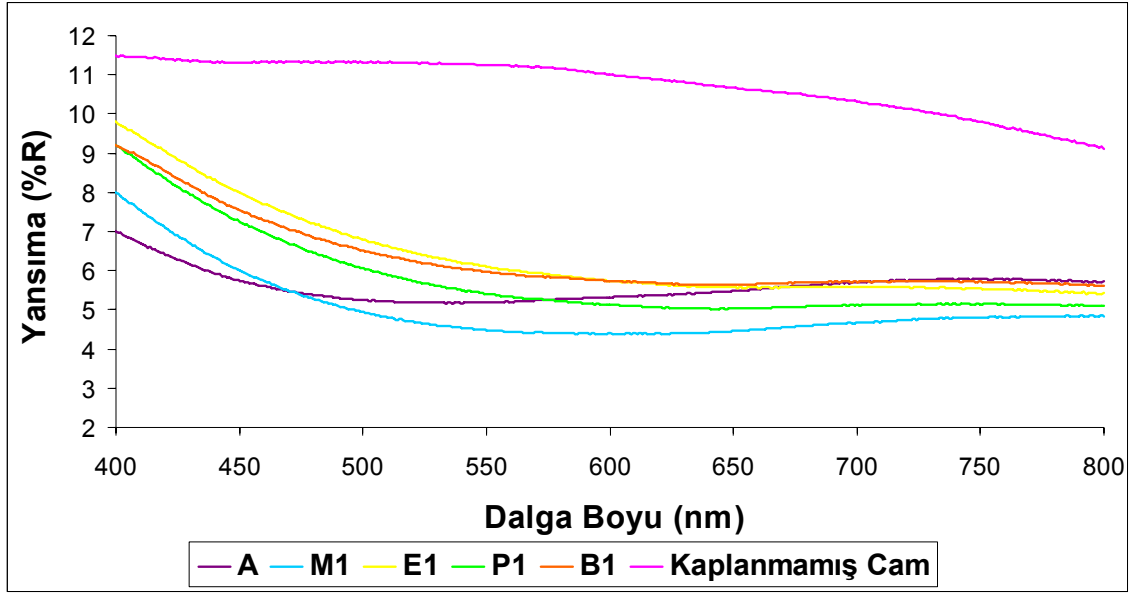
EN410 standardına göre(European Standard EN 410 1998). 300-2500 nm dalga boyu aralığındaki %T verileri kullanılarak integre edilmiş solar geçirgenlik (integrated solar transmittance) değerleri hesaplanmıştır.

Bölüm 3.4.4' te elde edilen farklı ışık geçirgenliği değerlerine sahip bazı örneklerin (0. günde A, B3 ve E3 sistemlerinden kaplanmış cam örnekleri) integre edilmiş solar geçirgenlik (integrated solar transmittance) değerleri şöyledir; kaplamasız camın solar geçirgenliği 0,851, A sistemi ile kaplanmış cam örneğinin 0.896' ya, P3 ve E3 sistemleri ile kaplanmış cam örneklerinin solar geçirgenlikleri sırasıyla 0.904' e ve 0.908' e artmıştır.

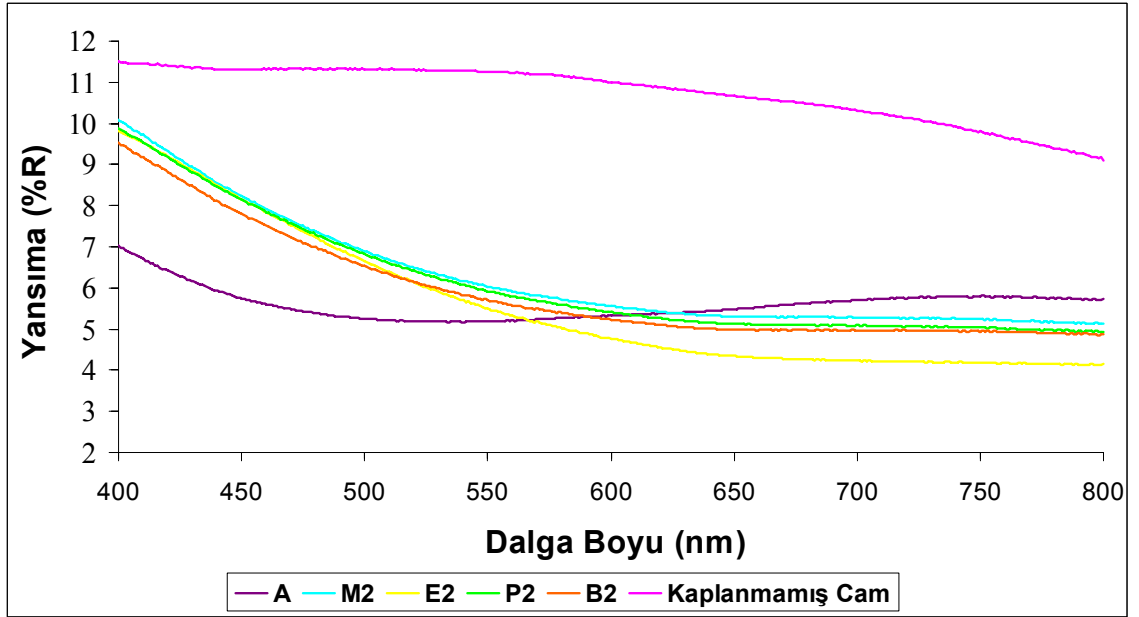
3.3.6. %R sonuçları

Tüm ince filmlerin yüzde yansıtma değerleri diffuse reflectance aparatı (DRA) ile kombine edilmiş Varian Carry 5000 model UV–Vis–NIR spektrofotometre kullanılarak ölçüldü ve bu amaçla focusing mirror kullanıldı.

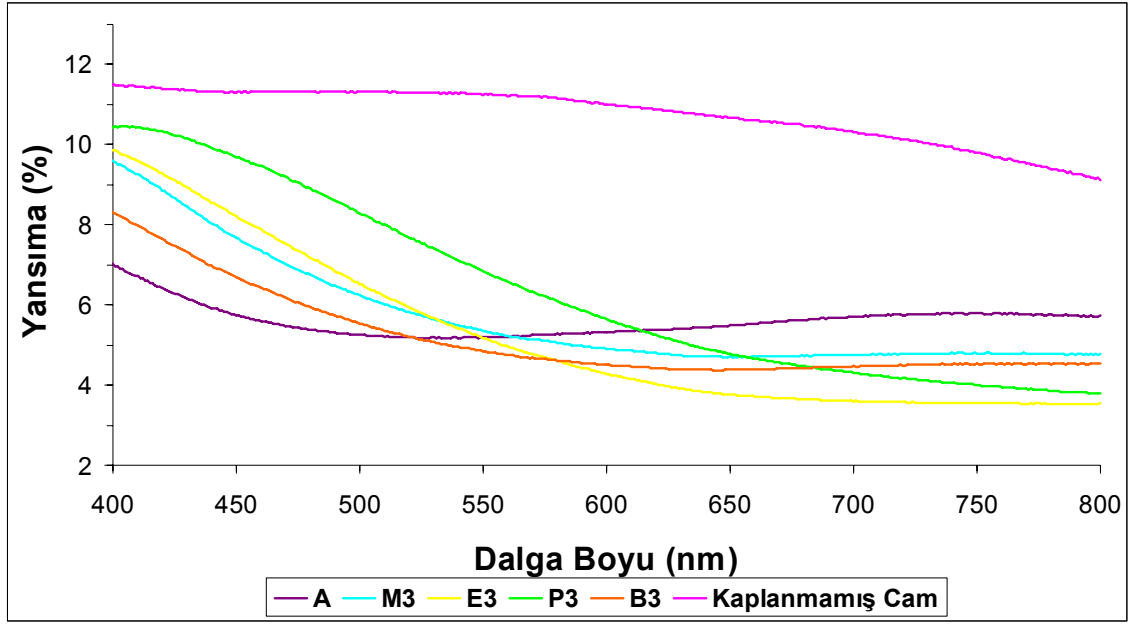
Bir gün yaşlandırılmış sollar den kaplama yapıp sertleştirilen örnekler üzerinde DRA analizi yapılmıştır. Kaplanmış filmlerin antireflektif özelliklerinin diffuse reflectance analysis (DRA) sonuçları Şekil 3.29, Şekil 3.30 ve Şekil 3.31' de gösterilmiştir.



Şekil 3.29. A, X1 sistemlerinden kaplanmış ve kaplanmamış cam örneklerinin diffuse reflectance analiz (DRA) spektrumları



Şekil 3.30. A, X2 sistemlerinden kaplanmış ve kaplanmamış cam örneklerinin diffuse reflectance analiz (DRA) spektrumları



Şekil 3.31. A, X3 sistemlerinden kaplanmış ve kaplanmamış cam örneklerinin diffuse reflectance analiz (DRA) spektrumları

DRA analizinden elde edilen sonuçlar, geçirgenlikteki % artış sonuçları ile uyum içerisindedir. Kaplanmamış cam örneğinin yansıtması kaplanmış cam örnekleri ile karşılaştırıldığında her durumda oldukça yüksek olduğu Şekil 3.29 – 3.30 ve 3.31’ de görülmektedir. Kaplanmamış cam örneği dalga boyunun değişimi ile yansıtmasında kaplanmış cam örneklerinde olduğu gibi büyük değişimlere sahip değildir. Örneğin 400 nm’ de 11,5 %R değeri, 800 nm’ de ise 10 %R değerine sahiptir. Kaplanmış cam örneklerinde ise 400 nm’ deki yansıtma %’si 7 ila 10 arasındadır.

Kaplanmış cam örneklerinin yansıtması 550 – 600 nm’ den sonra % 4 ila 6 değerlerine düştüğü görülmektedir, bu da oluşturulan film vasıtasıyla antireflektif özelliğin elde edildiğini göstermektedir. 550 nm dalga boyunda % 4,48 lik en düşük yansıtma değerine sahip M1 sistemi ile kaplanmış cam örneğinde elde edilmiştir (Şekil 3.27).

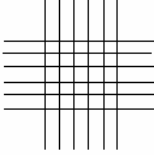
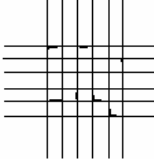
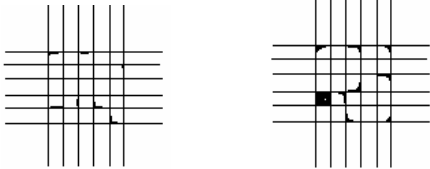
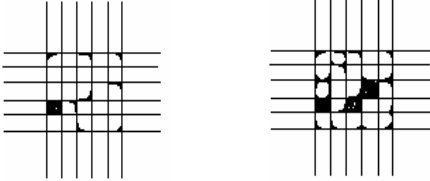
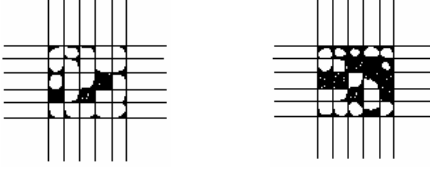
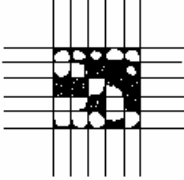
Bu sonuçlar tek basamaklı asit katalizörlü veya iki basamaklı asit + baz katalizörlü sollar ile yansıtma ortalama % 6 azaltmayı sağladığını göstermektedir.

3.3.7. Yüzey sertliğinin ölçülmesi

Kaplamaların yüzey sertliğinin ölçülmesinde Scratch Hardness Tester acc. To Wolff-Wilborn Model 291 kullanılarak yüzey sertlikleri belirlenmiştir. Tüm kaplamalara uygulanan test sonucunda kaplamaların yüzey sertliğinin >9H olduğu bulunmuştur.

3.3.8. Çizme ve tutunma testi

Çizme testi, Erichsen Multi-Cross cutter Model 295 kullanılarak yapıldı. Kaplama bu test cihazı ile çizilerek, yüzeyinde çapraz bölgeler oluşturuldu. Bu test sonucunda Şekil 3.30'da görüldüğü gibi, çizme ve çizdikten sonra özel bir bantla çekme sonucunda kaplamada meydana gelebilecek görüntüler verilmiştir. Yapılan kaplamaların çizme-tutunma testleri, ASTM D 3359 standardına göre değerlendirildiğinde 4B (%5'ten daha düşük sökölme) sınıfında olduğu belirlenmiştir.

TUTUNMA TEST SONUÇLARININ SINIFLANDIRILMASI		
SINIFLANDIRMA	SÖKÜLEN YÜZDE ALAN	ÇAPRAZ ÇİZİLMİŞ YÜZEYDE OLUŞAN SÖKÜLME
5B	% 0	
4B	5%'den az	
3B	% 5 – 15	
2B	% 15 – 35	
1B	% 35 – 65	
0B	65%'	

Şekil 3.32. Kaplamaların çizilme ve tutunma testlerinde kullanılan ASTM D 3359 standardı

4. SONUÇ

Nanoteknolojinin hızla gelişmesi, teknolojik malzemelere olan ihtiyacı da arttırmaktadır. Bu ise nano malzemeler ile teknolojik uygulamalara olan ilginin artmasını da beraberinde getirmektedir. Malzemenin optik özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlayan film kaplamaları, her geçen gün artan oranda kullanılmaktadır. Bu amaçla; kırılma indisi ve film kalınlığı ayarlanabilen ince filmler hazırlanarak antireflektif özellik gösteren ince film kaplamaları önem kazanmaya başlamıştır.

Bu çalışmada söz konusu malzemelerin elde edilmesinde sol-jel yöntemi kullanılarak nano-SiO₂ sentezlendi. SiO₂ sentezi için kullanılan TEOS' un hidrolizi FT-IR ile izlenmiş, oluşan taneciklerin boyut ve dağılımı partikül boyut analizörü ile tayin edildi.

Elde edilen SiO₂ kolloidal çözeltisi seyreltikten sonra farklı tersiyer aminlerin farklı mol oranları kullanılarak çözeltilerdeki tanecik büyümesi izlendi ve aynı zamanda cam yüzeyinde ince film oluşturularak optik özellikleri ve morfolojileri incelendi.

Antireflektif özellik için oluşturulan filmin kırılma indisi bölüm 1.3.2' de bahsedildiği gibi 1,225 olması durumunda en iyi koşullar sağlanmaktadır. Cam yüzeylerinde oluşturulan filmler, SEM ve AFM fotoğrafları incelendiğinde kırılma indisi düşük gözenekli SiO₂ tabakasından oluştuğu görülmektedir.

Taneciklerin zamanla büyümesine bağlı olarak artan viskozite sebebiyle film kalınlıkları, sistemler arasında farklılıklar göstermiştir. Referans çözelti olarak seçilen A sisteminin film kalınlığı ortalama 94 nm' de sabit olarak kalmıştır. Amin ile katalizlenmiş sistemlerden B3 ve M3 sistemi 22 gün sonra film kalınlığında 100 nm' den 150 nm' ye, P3 sistemi ise 250 nm' ye artmıştır. E3 sistemi ile kaplanan örneklerin film kalınlıkları zamanla oldukça artmış ve 450 nm' ye kadar çıkmıştır.

Baz katalizörü ilave edilmemiş ve amin katalizörü ilave edilmiş sistemlerin tanecik boyutları değerlendirildiğinde; baz katalizörü ilave edilmemiş sistemin tanecik boyu ve

dağılım değişimi en az, trietilamin ile katalizlenmiş sistemlerin tanecik boyutlarındaki artış en fazla görüldü. Trimetilamin, tripropilamin ve tribütilamin sistemlerinin partikül boyutları karşılaştırıldığında birbirlerine yakın değerlerde olduğu sonucuna varıldı.

Sol yaşlandırma suresine bağlı olarak amin katalizörünün kullanıldığı sistemlerde %T artış grafiklerine bakıldığında öncelikle düşüş sonrasında artış gözlemlendi. Bu durum film kalınlığı ve filmin gözenekliliğine bağlı kırılma indisi ile doğrudan ilişkilidir.

EN410 standardına göre integre edilmiş solar geçirgenlik (integrated solar transmittance) değerleri, A, P3 ve E3 sistemlerinden kaplanmış cam örnekleri için hesaplandığında sarasıyla %T artış değerleri en fazla 4,5, 5,3 ve 5,7 olarak hesaplandı.

Sonuç olarak bu çalışmada sol-jel yöntemi ile nano boyutta, gözenekli yapıda nano-SiO₂ sentezlendi. Sentezlenen nano-SiO₂ kolloidal solü seyreltilip farklı tersiyer aminlerin farklı mol oranları ile katalizlenerek zamanla solde meydana gelen tanecik boyut dağılımındaki değişim ve bu değişim ile meydana gelen film kalınlığındaki artış sebebi ile antireflektif özellik üzerine olan etkisi incelendi. Sonuçta cam yüzeyinde mekanik dayanımı oldukça iyi, optik olarak homojen görünen ince filmler hazırlandı.

Hazırlamış olduğumuz bu camların 550 nm dalga boyunda ışık geğirgenliği yaklaşık %6 arttırıldı. Bu yöntem ile kaplanmış camlar giriş bölümünde de bahsedildiği gibi birçok alanda kullanım yeri bulmaktadır, bunlardan en önemlisi de güneş panellerinde kullanıldığı durumda enerji veriminde ciddi artışların sağlanacağı kaçınılmaz bir durumdur.

Bu tez çalışması kapsamında, buluş sahipleri olarak “Ertuğrul ARPAÇ, Ömer KESMEZ, Esin BURUNKAYA, Nadir KİRAZ, Erdem ÇAMURLU, Meltem ASİLTÜRK” ün yer aldığı “ Tanecik Boyutu Ayarlanabilir nano-SiO₂ ile Fonksiyonel Kaplama Üretim Yöntemi ve Bu Yöntemle Üretilen Kaplamalar” patent adıyla Türk Patent Enstitüsüne patent alınmak üzere başvuruda bulunulmuştur.

5. KAYNAKLAR

- Abe, K., Sanada, Y., Morimoto, T. 2001. Journal of Sol–Gel Science and Technology . Anti-reflective coatings for CRTs by sol– gel process, 22, 151–166.
- Abe, K., Sanada Y. and Morimoto, T. 1981. Anti-Reflective Coatings for CRTs by Sol-Gel Process. Solar Energy Materials, 5, 159.
- Arountionian, V.M., Martirosyan, K.H., Soukiassian, P. 2006. Journal of Physics D: Applied Physics. Almost zero reflectance of a silicon oxynitride/porous silicon double layer antireflection coating for silicon photovoltaic cells, 39 1623–1625.
- Ashby, M.F., Ferreira, P. J., Schodek D. L. 2009. Nanomaterials, nanotechnologies and design.
- Bellver, Consuelo., Rodriguez, Marcelo., Eikonal equation, alternative expression of Fresnel’s equation and Möhr’s construction in optical anizotropic media. Optics Communication. 2001. 189, 193-209.
- Brinker, C.J. and Sherer, G.W. 1990. Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego
- Brinker, C. S. and Scherer, G. W. 1985. Sol-gel Glass: I. Gelation and gel structure. Journal of Non-Crystalline solids. 100, 31-50.
- Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J. AND Ashley, C. S. 1991. Fundamentals of sol-gel dip coating. Thin Solid Films. 201, 97, 108 Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego.
- Chen, D. 2001. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: a review. Sol Energ Mat Sol C 68:313-336.
- Chu, P-Y., Clark, D.E. 1992. Infrared Spectroscopy of Silica Sols-Effects of Water Concentration. Catalyst, and Aging. Spectroscopy Letters; 25(2): 201.
- Dinguo, Chen, 2001. Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, 313-336
- Dishlich, H. 1985. Sol-gel 1984-2004. Journal of Non-Crystalline Solids. 73, 599–612.
- E., Burunkaya, Kesmez, Ö., Kiraz, N., Çamurlu, H. E., Asiltürk, M., E., Arpaç. 15 April 2010. Sn⁴⁺ or Ce³⁺ doped TiO₂ photocatalytic nanometric films on antireflective nano-SiO₂ coated glass. Materials Chemistry and Physics, 120, 2-3, 272-276.
- Elmer, T.H., Waters, H. 26 April 1977. US Patent 4 019 884.

- European Standard EN 410: Glass in building; determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing characteristics (1998).
- Fowles GR (1989) Introduction to Modern Optics, Dover Publications, New York.
- GOPAL, M., MOBERLY CHAN, W. J., and De JONGHE, L. C., 1997. Room temperature synthesis of crystalline metal Oxides, Journal of materials science 32, 6001-6008.
- Guglielmi, M. 1997. Manufactured in The Netherlands, Sol-Gel Coatings on Metals . Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 443-449, Kluwer Academic Publishers.
- Hinz , P. and Dislich, H. 1986. J. Non-Cryst. Solids, 82, 411.
- Hu, M.Z.-C., Payzant, E.A. and Byers, C.H. 2000. J. Colloid Interface Sci. 222, 20
- Iler, 1979, R. K. The Chemistry of Silica; Wiley: New York, 1979
- Kavaklı, İ. G., Kayhan K. 2002. Single and Double-Layer Antireflection Coatings on Silicon. Turk J Phys 26, 349-354, TUBITAK
- Kesmez, Ö., Çamurlu, H. E., Burunkaya, E., Arpaç. October 2009. Sol–gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂–TiO₂ double-layer nanometric films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 10, 1833–1839.
- Kesmez, Ö., Çamurlu, H. E., Burunkaya, E., Arpaç, E. January 2010. Preparation of antireflective SiO₂ nanometric films. Ceramics International, 36, 1, 391–394.
- Krepelka, J. 1992. 2009-06-17. Maximally flat antireflection coatings. Jemná Mechanika A Optika, (3–5): 53. Retrieved.
- Lev, O., Wu, Z., Bharathi, S., Glezer, V., Modestov, A., Gun, J., Rabinovich, L. and Sampath, 1997. S. Sol-Gel Materials in Electrochemistry, Chem. Mater., 9, 2354–2375.
- Lien, S., Wu, D., Yeh, W., Liu, J. 2006., Tri-layer antireflection coatings (SiO₂/SiO₂–TiO₂/TiO₂) for silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells using a sol–gel technique, 90, 2710–2719.
- Mackenzie, J. D. 1988. Applications of sol-gel process. Journal of Non Crystalline Solids. 100, 162-168.
- Makita, K., Akamatsu, Y. and Takamatsu, A. 1999. J. Sol-Gel Sci. Tech. 14, 175.

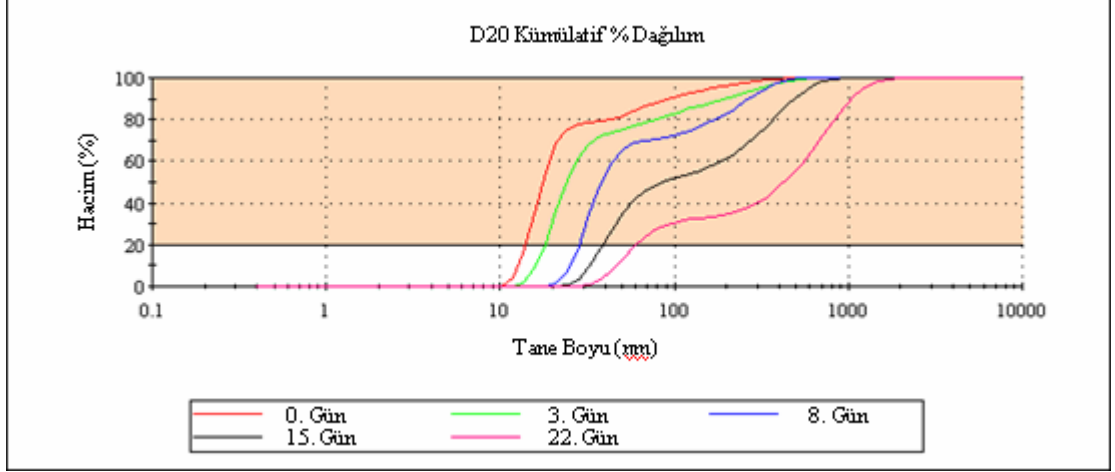
- Matos, M.C., Ilharco, L.M., Almeida R.M. 1992. The Evolution of TEOS to Silica Gel and Glass by Vibrational Spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*. 147-148, 232.
- Moreno, I., Araiza, J., Avendano-Alejo, M. 2005. Thin-film spatial filters. *Optics Letters* 30 (8): 914–916, doi:10.1364/OL.30.000914.
- Nakano, Y. 1995. *J. Colloid Interface Sci.* 171, 386.
- Ono, Y., Otani, Y., Hiratsuka, K. and Morimoto, T. 1992. *SID Digest*, 92, 511.
- Pope, E.J.A., Mackenzie, J.D. 1986. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87, 185-198.
- Prevo, B. G., Hwang, Y., and Velez, O. D. 2005 Convective Assembly of Antireflective Silica Coating Thickness and Refractive Index. *Chem. Mater.* 17, 3642-3651.
- Rahman, I.A., Jafarzadeh, M., Sipaut, C.S. 2009. Ceramics International 351883–1888. Reaction Parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 83, 375-390.
- Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J.L. 1998. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS), *Spectrosc. Lett.* 31, 199-219.
- Saka, S. and Kozuka, H. 1998. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 13, 701.
- Sanada, Y., Hiratsuka, K., Abe, K., Kawasato, T., Ohashi, K., Otani, Y., Nakano K., and Hirai, Hyomen-Gijutsu-Kyokai, T. 1997. *Digest* 95, 330.
- Sanchez, C. and Livage, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New journal of chemistry*. 18, 1007-1047.
- Sanchez, C. Ribot, F. 1994. Design of hybrid organic – inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*. 16, 1014-1028.
- Schmidt, H. 1988. Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 100, 51-64.
- Schmidt, H.K., Geiter, E., Mennig, M., Krug, H., Becker, C., Winkler, R-P. 1998. The sol-gel process for nano-technologies: new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties. *J Sol-Gel Sci Technol* 13:397–404
- Schubert, U. Husing, N. and Lorenz, A. 1995. Hybrid inorganic – organic materials by metal alkoxide. *Chemistry of materials*. 2010–2027.
- Segal, D., 1997, Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.*, 7(8), 1297–1305
- Sidorov, S.N., Bronstein, L.M., Valetsky, P.M. Hartmann, J., Colfen, H., Schnablegger, H. and Antonietti, M. 1999. *J. Colloid Interface Sci.* 212, 197.

- Tong, H.-S., Hu, C.-M. 10 December 1996 Multilayer antireflective coating for video display panel, US Patent 5 582 859.
- Tölke, T., Heft, A., Pfuch, A. 2008. Thin Solid Films. Photocatalytically active multilayer systems with enhanced transmission, 516, 4578–4580.
- Turner, C. W. 1991. Sol-gel process principle and applications. Ceramic Bulletin. 70,9.
- Uhlmann, D.R. and Teowee, G. 1998. J. Sol-Gel Sci. Tech. 13, 153.
- Dislich, H. and Hussmann, E. 1981. Thin Solid Films 77, 129.
- Van Bommel, M.J. AND Bernards, T.N.M. 1997. Spin Coating of Titanium Ethoxide Solutions. Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 459–463, Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands.
- Viart, N., Rehspringer, J.L. 1996. Study of the Action of Formamide on the Evolution of a Sol by pH Measurements and Fourier Transformed Infra-red Spectroscopy. J. Non-Cryst. Solids. 195-223.
- Villegas, M.A., Garcia, M.A., Llopis, J. and Fernandez Navarro, J.M. 1999. J. Sol-Gel Sci. Tech. 11, 251.
- Vincent, A., Babu, S., Brinley, E., Karakoti, A., Deshpande, S. and Seal, S. 2007. Role of catalyst on refractive index tunability of porous silica antireflective coatings by sol-gel technique. Journal of Physical Chemistry C, 111, 8291–8298.
- Winkler, R., Arpac, E., Schirraa, H. Sepeura, S., Wegnera, I. and Schmidt, H. 30 August 1999. Aqueous wet coatings for transparent plastic glazing. Thin Solid Films, 1-2, 351, 209-211
- Wu, G., Wang, J., Shen, J., Yang, T., Zhang, Q., Zhou, B., Deng, Z., Fan, B., Zhou, D., Zhang, F. 2000. A novel route to control refractive index of sol-gel derived nano-porous silica films used as broadband antireflective coating. Mater Sci Eng B78:135-139.
- Yangyang, S., Zhuqing, Z., Wong, C.P. 2005. Journal of Colloid and Interface Science, 292, 436–444
- Yoldas, B.E., Partlow, D.P. US Patent 4 535 026, 13 August 1985.
- Yoldas, B.E. 1986. Hydrolytic Polycondensation of Si(OC₂H₅) and effect of
- Yoldas, B.E. 1993. Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 65-77.

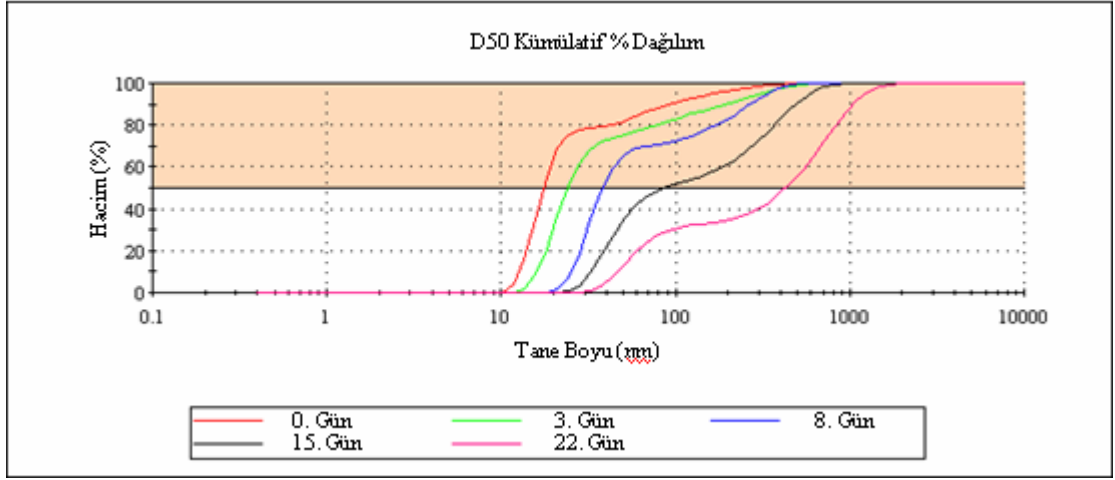
- Yoldas, B.E. 1994. Molecular Design and Processing Effects on Sol-gel derived Thin Films. *Chimica Chronica, New Series*. 23,147-156.
- Yoldas, B.E. 1984. Part IV. Preparation Techniques and Properties of Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 63, 145-154.
- Ypenburg, J.W., Gerding, H. 1972. Vibrational Spectra and Structure(s) of X(OR), Molecules with X=C, Si and R= methyl, ethyl. *Recueil* 91, 1245.

6. EKLER

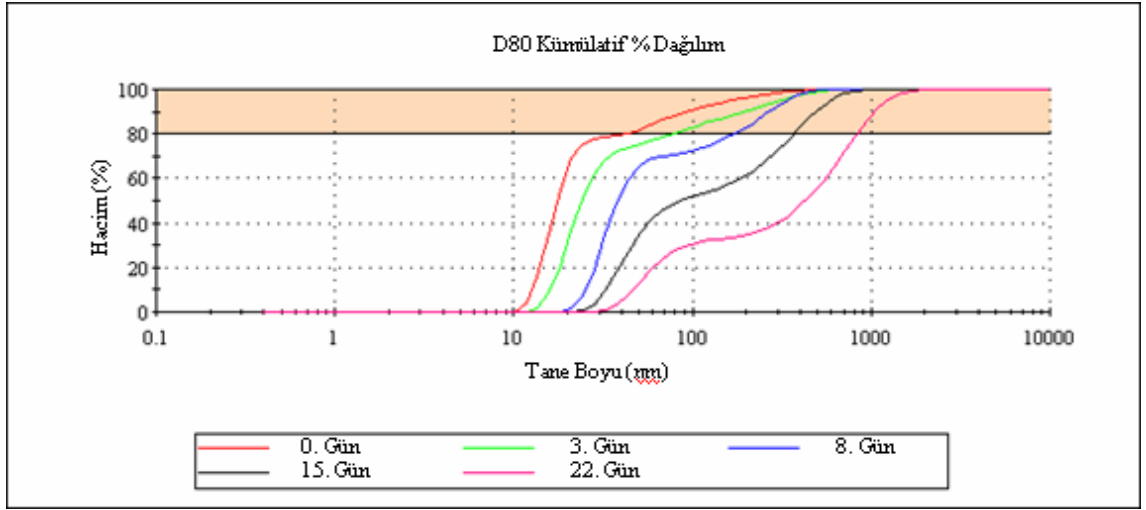
Ek-1 E3 sistemine ait D20 kümülatif % hacim dağılımı



Ek-2 E3 sistemine ait D50 kümülatif % hacim dağılımı



Ek-3 E3 sistemine ait D80 kümülatif % hacim dağılımı



Ek-4 E3 sistemine ait D20, D50 ve D80 deki tanecik boyutları

Yaşlandırma Zamanı	D20(nm)	D50(nm)	D80(nm)
0. gün	13,5	18,2	43,8
3. gün	18,2	24,4	78,8
8. gün	28,2	37,8	164
15. gün	37,8	91,3	396
22. gün	58,8	396	825

ÖZGEÇMİŞ

Ömer KESMEZ 1985 yılında Denizli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Denizli’de tamamladı. 2004 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2008 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir. Uluslar arası SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış-kabul edilmiş sekiz çalışması, üç patent başvurusu, ulusal kongrelerde sunmuş olduğu altı çalışması, uluslar arası kongrede sunmuş olduğu bir çalışması vardır.