

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

**ANORGANİK NANOPARTİKÜLLER İÇEREN
ULTRAVİYOLE KORUYUCU SERT KAPLAMALAR**

Ahmet GENÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2014

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

**ANORGANİK NANOPARTİKÜLLER İÇEREN
ULTRAVİYOLE KORUYUCU SERT KAPLAMALAR**

Ahmet GENÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2014

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

**ANORGANİK NANOPARTİKÜLLER İÇEREN
ULTRAVİYOLE KORUYUCU SERT KAPLAMALAR**

Ahmet GENÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez, Sanayi Bakanlığı tarafından “01405.STZ.2012-1” nolu proje ile desteklenmiştir.

2014

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANORGANİK NANOPARTİKÜLLER İÇEREN
ULTRAVİYOLE KORUYUCU SERT KAPLAMALAR

Ahmet GENÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 25.06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (danışman)

Doç. Dr. Meltem ASILTÜRK

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

.....
.....
.....

ÖZET

ANORGANİK NANOPARTİKÜLLER İÇEREN ULTRAVİYOLE KORUYUCU SERT KAPLAMALAR

Ahmet GENÇER

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Mayıs 2014, 113 sayfa

Yeryüzüne ulaşan güneş ışığındaki UV ışınları canlılar ve organik bileşikler üzerinde zararlara neden olmaktadır. UV ışınlarının enerjisi birçok organik bileşiğin yapısını bozmak için yeterlidir. Organik bileşiklerin karışımları olan yiyecek ve içecekler de UV ışığından kolayca etkilenmektedir. Bunların besin değerlerini uzun süre korumak için UV ışığını geçirmeyen ambalajlarda saklanması gerekmektedir. Bu amaçla Tetra pak ambalajlar ve alüminyum kutular kullanılmaktadır. Tetra pak ambalajlar UV koruması sağlamasına rağmen bileşiminde kullanılan plastik filmdeki katkı maddelerinin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır. Alüminyum kutular içine koyulan yiyecek ve içeceğin zamanla kontaminasyonuna neden olmakta ve tadını değiştirebilmektedir. Kolayca korozyona uğradıklarından bu kutuların kullanım alanları sınırlıdır. Ambalaj malzemesi olarak kullanılan camda bu tür problemlerle karşılaşılmaz.

Cam ambalaj sağlıklı olmasına rağmen UV ışını geçirgendir. Bu durum içinde saklanan yiyecek ve içeceklerin kullanım ömürlerinin kısılmasına yol açtığı için cam ambalajların kullanım alanını sınırlamaktadır. Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle cam ambalajların ışık geçirgenliği yüksek, UV koruyucu bir katman ile kaplanması hedeflenmiştir. Kaplama çözeltileri foksijenel grup içeren silanlar ve UV soğuran TiO₂, ZnO ve CeO₂ gibi anorganik pigmentlerden üretilecektir. Işık geçirgenliğin yüksek olması için nano boyutta pigmentler sentezlenip silan çözeltilerinde homojen dispersiyeye edilecektir. Hazırlanan kaplama çözeltilerinin cam ambalaj yüzeyine püskürtülmesi ve sertleştirilmesiyle UV koruyucu kaplamalı cam ambalaj ürünleri elde edilecektir.

ANAHTAR KELİMELER: UV koruyucu, kaplama, cam ambalaj ürünleri, sol-jel

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)

Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ABSTRACT

UV PROOF HARD COATINGS CONTAINING INORGANIC NANOPARTICLES

Ahmet GENÇER

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

May 2014, 113 pages

The UV part of the sunlight that reaches earth surface causes damage on living organisms and organic molecules. The energy of the UV radiation is enough to break chemical bonds in organic molecules. Food and beverage which are compositions of different compounds are easily affected by UV radiation. In order to maintain their freshness, food and beverage must be stored in a proper container to protect them from the sunlight. For this purpose, Tetra pak packaging or aluminum cans are used. Although Tetra pak packaging provides UV protection, the additives such as plasticizers and Bisphenol A used in the manufacture of the plastic film of the inner surface of the packaging system are being suspected of having a negative impact on human health. The taste and quality of food and beverage placed in aluminum cans may change with time because of the contamination caused by the packaging material. The fact that aluminum corrodes easily limits its utilization as packaging material in many areas, as well. There are no such problems with glass as packaging material.

The glass is transparent to UV radiation although it is a healthy for packaging purposes. Its high transparency to UV radiation, which shortens the shelf life of food and beverage products, limits its utilization as packaging material. In this proposal, a transparent coating by sol-gel method will be applied on glass container to make UV proof. The coating solutions will be prepared from silane carrying functional groups and UV absorbing inorganic pigments such as TiO_2 , ZnO ve CeO_2 . In order to maintain high transparency of the coating to visible light, first the nanoparticles of TiO_2 , ZnO ve CeO_2 will synthesized and then their surface will be modified to get homogeneous dispersions of nanoparticles in silane solutions. The UV proof coating will be produced by spraying the obtained coating solutions onto the surface of glass containers and curing it on the production line.

KEYWORDS: UV proof, coating, glass containers, sol-gel

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Supervisor)

Assoc. Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Asst. Prof. Dr. Murat AKARSU

ÖNSÖZ

“Binlerce kilometrelik bir yolculuk bile, tek bir adımla başlar.” Lao Tsu

Durmadan, devamlı öğrenmeyi, yeni şeyler keşfetmeyi hep sevdim. Çocukluğumdan beri, bana sorduklarında; “Büyüyünce bilim adamı olacağım.” derdim. Tabii ki koyduğum hedef çok yüksek, ancak Yüksek Lisans öğrenimimi tamamlamakla bu yoldaki ilk somut adımımı attığımı ve bu yolun devamını getirebileceğimi umuyorum.

Ayrıca,

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum hocam; Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ’a,

Engin bilgi ve tecrübesiyle beni sürekli doğru yöne yönlendiren ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı hocam Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU’ya,

Tüm çalışmalarında olabildiğince yol gösteren, bilgileriyle her daim katkıda bulunan A.Ü. Sol-Jel Laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma,

Dostların çok zor bulunduğu bu hayatta, bana kardeş olan, hayatıma samimiyet ve renk katan, başta Cem YURTLAK ve Ali Kemal OĞUR olmak üzere tüm dostlarıma,

Beni bugünlere getiren, hiçbir şeyi benden esirgemeyen ailem, Selver UZUNAKKAŞ ve Gülten BAYRAM’a ve tabii ki, benim için olan önemi birkaç kelimeyle ifade edilemeyecek denli büyük olan, yeri herkesten ve herşeyden ayrı olan, eşim Gül Merve GENÇER’e,

Sonsuz şükranlarımı borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	2
2.1. Elektromanyetik Işıma	2
2.2. UV Işımanın Dünya Üzerine Etkisi	4
2.3. Yeryüzüne Ulaşan UV Işımanın Bağlı Olduğu Etmenler	5
2.3.1. Bulut örtüsü.....	5
2.3.2. Stratosferdeki ozon	5
2.3.3. Yeryüzüne ulaşan güneş ışığının eğimi	6
2.3.4. Aerosoller.....	6
2.3.5. Yükseklik	6
2.3.6. Yeryüzünün yansıtıcılığı	6
2.4. Fotofiziksel Prosesler ve Fotokimyasal Reaksiyonlar	7
2.4.1. Fotofiziksel prosesler	7
2.4.2. Fotokimyasal reaksiyonlar	8
2.5. UV Koruyucu Maddeler.....	11
2.5.1. İnorganik UV koruyucular	12
2.5.2. UV Koruyucu inorganik nanopartiküllerin sentezi.....	14
2.5.2.1. Titanyum dioksitin sentezi	14
2.5.2.2. Çinko oksitin sentezi.....	14
2.5.2.3. Seryum oksitin sentezi	15
2.5.3. Nanopartiküllerin deaglomerasyonu	15
2.5.4. Nanopartikül dispersiyonlarının stabilizasyonu.....	17
2.5.4.1. Nanopartikül etkileşimleri.....	17
2.5.4.2. Katı-sıvı ara fazında elektriksel çift tabaka oluşturma metodu (<i>elektrostatik stabilizasyon</i>)	18
2.5.4.3. Polimerlerin veya sürfektantların nanopartikül yüzeyine adsorbe edilmesi (sterik stabilizasyon)	19
2.6. Saydam Kaplama Elde Edebilmek İçin Gerekli Olan Şartlar	20
2.7. UV Koruyucu Hibrit Sistemler	22

2.8. Nanokompozit Materyallerin Sol-Jel Yöntemi ile Sentezi	23
2.9. Organik-İnorganik Hibrit Nanokompozitlerin Özellikleri	24
2.9.1. Mekanik özellikleri	24
2.9.2. Optik özellikleri	24
2.10. Sol-Jel Sentez Yöntemleri	25
2.10.1. Tarihçe	25
2.10.2. Sol-Jel yönteminde çıkış maddeleri	25
2.10.3. Sol-Jel yöntemi: genel bakış	26
2.10.4. Sol-Jel yönteminin reaksiyon basamakları	27
2.10.4.1. Sol-Jelin kritik basamağı: hidroliz ve kondenzasyon	30
2.10.5. Sol-Jel yönteminin avantajları	31
2.10.6. Sol-Jel yönteminin dezavantajları	32
2.11. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri	32
2.11.1. Daldırma ile kaplama (dip-coating) tekniği	32
2.11.2. Döndürerek kaplama (spin-coating) tekniği	33
2.11.3. Püskürterek kaplama (spray-coating) tekniği	33
3. MATERYAL VE METOT	34
3.1. Kullanılan Kimyasallar	34
3.2. Kullanılan Cihazlar	34
3.3. METOT	36
3.3.1 UV soğurucu anorganik nanopartiküllerin sentezi	36
3.3.1.1. TiO ₂ sentezlenmesi	36
3.3.1.2. ZnO sentezlenmesi	37
3.3.1.3. CeO ₂ sentezlenmesi	38
3.3.2. Sentezlenen nanopartiküllerin dispersiyonu ve yüzey modifikasyonu	39
3.3.3. Kaplama çözeltilerinin hazırlanması	40
3.3.4. Glyeo-Levasil sistemleri	44
3.3.5 İnce film kaplamaların yapılması	46
3.3.5.1. Sprey metodu ile ince film kaplamada el ile yapılan ön denemeler	47
3.3.5.2. İnce film kaplamaların sprej püskürtme cihazı ile yapılması	48
4. BULGULAR	49
4.1. Partikül Boyutu Analizleri	49
4.1.1. Titanyum dioksit partiküllerinin partikül boyutu analizleri	49
4.1.2. Seryum oksit partiküllerinin partikül boyutu analizleri	50
4.1.3. Çinko oksit partiküllerinin partikül boyutu analizleri	50
4.2. Sentezlenen Çinko oksitlerin Karakterizasyonu	51
4.2.1. Çinko oksitlerin FT-IR spektroskopisi incelemeleri	52
4.2.2. Sentezlenen Çinko oksitlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları	54

4.2.3. Sentezlenen Çinko oksitlerin XRD analizleri	55
4.2.4. Sentezlenen Çinko oksitlerin TEM görüntüleri	58
4.3. Nanopartiküllerin Silanlar ile Modifikasyonu Sonrası Partikül Boyutu Analizleri.....	60
4.3.1. Seryum oksitin modifikasyon sonrası partikül boyut analizi.....	60
4.3.1.1. GLYEO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları	61
4.3.1.2. GLYEO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları	62
4.3.1.3. AMMO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları	63
4.3.1.4. AMMO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları	64
4.3.2. Titanyum dioksitin modifikasyon sonrası partikül boyut analizi.....	65
4.3.2.1. GLYEO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları	65
4.3.2.2. GLYEO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları	66
4.3.2.3. AMMO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları	67
4.3.2.4. AMMO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları	68
4.3.3. Partikül boyut analizi sonuçları.....	69
4.4. Modifiye Edilmiş Partiküllerin FT-IR Spektrumları	72
4.4.1. Modifiye edilmiş titanyum oksitlerin FT-IR spektrumları	72
4.4.1.1. GLYEO ile modifikasyon sonrası.....	72
4.4.1.2. AMMO ile modifikasyon sonrası	74
4.4.1.3. MP TES ile modifikasyon sonrası	76
4.4.2. Modifiye edilmiş seryum oksitlerin FT-IR spektrumları.....	78
4.4.2.1. GLYEO ile modifikasyon sonrası.....	78
4.4.2.2. AMMO ile modifikasyon sonrası	80
4.4.2.3. MP TES ile modifikasyon sonrası	82
4.4.3. Modifiye edilmiş çinko oksitlerin FT-IR spektrumları.....	83
4.5. Denenen Kaplama Sistemlerinin FT-IR Spektrum Takibi.....	83
4.6. Sprey Püskürtme Yöntemi ile Kaplamaların Yapılması.....	88
4.6.1. Yüzey aktif ajan kullanılan ve kullanılmayan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü	89
4.6.2. Glyeo-Levasil sistemi ile hazırlanan kaplama sistemleri.....	91
4.7. Glyeo-Levasil Sistemleri ile Yapılan Kaplamaların UV-Vis Spektrumları.....	93
4.8. Yapılan Kaplamaların Mekanik Testleri.....	98

4.8.1. Asit-Baz testi.....	98
4.8.2. Tutunma testi.....	98
4.8.3. Kalem sertlik testi	100
4.8.4. Yumuşama testi.....	100
4.9. Mekanik Testlerin Sonuçları	101
4.10. Nanopartikül Katkılanmış Şeffaf Cam Ambalaj Kaplamalarının Etkinliğinin Araştırılması.....	102
5. TARTIŞMA	104
6. SONUÇ	107
7. KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Hamaker sabiti
c	Vakum altında ışığın hızı
E	Enerji
G^θ	Gibbs serbest enerjisi
h	Planck sabiti
$h\nu$	Işıma
I	Ortamdan geçen ışığın şiddeti
I_0	Ortama gelen ışığın şiddeti
k_H	Hidroliz reaksiyonu hız sabiti
k_C	Kondenzasyon reaksiyonu hız sabiti
n	Kırılma indisi
r	Yarıçap
R	Yansıma
s	İki cisim arası mesafe
S_0	Temel singlet hal
$S_1 - S_2$	Uyarılmış singlet hal
T_1	Uyarılmış triplet hal
T	Geçirgenlik
vdW	van der Waals etkileşimleri
ν	Frekans
λ	Dalga boyu
θ	Dağılım açısı

Kısaltmalar

DLS	Dinamik Işın Saçılımı
DNA	Deoksiribonükleik Asit
EMR	Elektromanyetik Radyasyon
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HALS	Engellenmiş Amin Işık Stabilizörleri
IEP	İzoelektrik Nokta
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PINC	Polimer-inorganik Nanokompozit
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
UV	Ultra-Viyole
XRD	X-Işını Saçılımı
VOC	Uçucu Organik Bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik ışımının gösterimi	2
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgelerinin detaylı gösterimi	3
Şekil 2.3. UV ışımının Dünya atmosferinde soğurulduğu veya yansıtıldığı bölgeler	5
Şekil 2.4. Jablonski diyagramında absorpsiyon, floresans ve fosforesans'da gerçekleşen elektron geçişlerinin gösterimi	7
Şekil 2.5. Standart serbest enerji diyagramı	9
Şekil 2.6. TiO ₂ partikülü yüzeyinde fotokatalitik süreç aşamaları.....	13
Şekil 2.7. Aglomerasyona sebep olan, partiküller arası boyun oluşumu	16
Şekil 2.8. Aglomerasyonu engelleme yöntemleri	17
Şekil 2.9. Kaplamanın geçirgenliğini etkileyen ana etmenlerin şematik gösterimi	20
Şekil 2.10. Farklı ZnO sistemleri ile kaplanmış tahta yüzey	22
Şekil 2.11. Sol-Jel prosesinin şematik gösterimi	30
Şekil 3.1. Kaplama sistemlerinde çalışılan polimerleşebilen silanlar	41
Şekil 3.2. Levasil ürünlerinde anyonik karakterli SiO ₂ partiküllerinin gösterimi.....	45
Şekil 3.3. Sprey kaplama ünitesi	47
Şekil 3.4. El ile yapılan sprej kaplama numunesi	47
Şekil 3.5. Cam şişeleri kaplamada kullanılan püskürtme kaplama ünitesi	48
Şekil 4.1. Geri soğutucu düzeneğinde titanyum dioksit sentezinde reaksiyon süresinin partikül boyuna etkisi; (a) 8 saat 92 °C refluks, (b) 16 saat 92 °C refluks	49
Şekil 4.2. Geri soğutucu düzeneğinde nitrik asit (a) ve hidroklorik asit (b) kullanılarak sentezlenen sistemler.....	49
Şekil 4.3. Sigma-Aldrich'ten satın alınan seryum oksit partiküllerinin partikül dağılımı	50
Şekil 4.4. (a) Çinko klorürden sentezlenen çinko oksit partikül boyut ölçümü (b) çinko klorürden sentezlenen çinko oksit şeffaf kaplaması.....	51
Şekil 4.5. EG yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.6. PEG 200 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.7. PEG 400 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.8. Gliserin yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu.....	53

Şekil 4.9. Etilen glikol, polietilen glikol 200, polietilen glikol 400 ve gliserin ortamlarında sentezlenmiş çinko oksitlerin UV-Vis geçirgenlik spektrumları	54
Şekil 4.10. Gliserin yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı	55
Şekil 4.11. EG yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı	56
Şekil 4.12. PEG 200 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı	56
Şekil 4.13. PEG 400 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı	57
Şekil 4.14. EG yüzey modifiye ajanı ile pH=13'de sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı	57
Şekil 4.15. Etilen glikol ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri	59
Şekil 4.16. Polietilen glikol 200 ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri	59
Şekil 4.17. Polietilen glikol 400 ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri	59
Şekil 4.18. Gliserin ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri	59
Şekil 4.19. Seryum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları	61
Şekil 4.20. Seryum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları	62
Şekil 4.21. Seryum oksit (A) ve 1x (B), 2x (C), 3x (D) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları	63
Şekil 4.22. Seryum oksit (A) ve 1x (B), 2x (C), 3x (D) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları	64
Şekil 4.23. Titanyum oksit (A) ve 1x (B), 2x (C), 3x (D) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları	65
Şekil 4.24. Titanyum oksit (A) ve 1x (B), 2x (C), 3x (D) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları	66
Şekil 4.25. Titanyum oksit (A) ve 1x (B), 2x (C), 3x (D) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları	67

Şekil 4.26. Titanyum oksit (A) ve 1x (B), 2x (C), 3x (D) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları	68
Şekil 4.27. GLYEO, MPTES ve AMMO ile modifiye edilmiş çinko oksit dispersiyonları	70
Şekil 4.28. (a) modifiye edilmemiş CeO ₂ solü (b) MPTES modifiye edilmiş CeO ₂ solü (b) modifiye edilmemiş TiO ₂ solü ve (d) MPTES modifiye edilmiş TiO ₂ solü.....	70
Şekil 4.29. 1x GLYEO modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	72
Şekil 4.30. 2x GLYEO modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	73
Şekil 4.31. 3x GLYEO modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	73
Şekil 4.32. 1x AMMO modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	74
Şekil 4.33. 2x AMMO modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	75
Şekil 4.34. 3x AMMO modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	75
Şekil 4.35. 1x MPTES modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	76
Şekil 4.36. 2x MPTES modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	77
Şekil 4.37. 3x MPTES modifiye TiO ₂ FT-IR spektrumu	77
Şekil 4.38. 1x GLYEO modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu	78
Şekil 4.39. 2x GLYEO modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu	79
Şekil 4.40. 3x GLYEO modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu	79
Şekil 4.41. 1x AMMO modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 4.42. 2x AMMO modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 4.43. 3x AMMO modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 4.44. 1x MPTES modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.45. 2x MPTES modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.46. 3x MPTES modifiye CeO ₂ FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 4.47. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan GLYEO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu	84
Şekil 4.48. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan GLYEO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu	84
Şekil 4.49. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan GLYMO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu	85
Şekil 4.50. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan GLYMO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu	85
Şekil 4.51. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan MPTES sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu	86
Şekil 4.52. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan MPTES sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu	86

Şekil 4.53. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan MPTS sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu.....	87
Şekil 4.54. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan MPTS sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu.....	87
Şekil 4.55. (a) BYK 306 girilmeyen portakal kabuğu görünümlü kaplama ve (b) BYK 306 girilmiş sistemler ile yapılan kaplama	89
Şekil 4.56. (a) Şekil 4.55-a ve (b) Şekil 4.55 -b’de gösterilen kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçümleri	90
Şekil 4.57. Ağırlıkça %5 – 35 arası değişen miktarlarda TiO ₂ katısı içeren çözeltiler...	91
Şekil 4.58. Ağırlıkça %5 – 35 arası değişen miktarlarda CeO ₂ katısı içeren çözeltiler..	91
Şekil 4.59. Ağırlıkça %5 – 20 arası değişen miktarlarda ZnO katısı içeren çözeltiler ...	91
Şekil 4.60. Farklı miktarlarda TiO ₂ nanopartikülü içeren kaplamaları.....	92
Şekil 4.61. Farklı miktarlarda CeO ₂ nanopartikülü içeren kaplamalar	92
Şekil 4.62. Farklı miktarlarda ZnO nanopartikülü içeren kaplamalar	93
Şekil 4.63. Püskürtme kaplama cihazı ile yapılan cam şişe kaplamalar	93
Şekil 4.64. Ağırlıkça %5-35 TiO ₂ katısı içeren kaplamaların UV spektrumları.....	94
Şekil 4.65. Ağırlıkça %5-35 CeO ₂ katısı içeren kaplamaların UV spektrumları.....	94
Şekil 4.66. Ağırlıkça %5-20 ZnO katısı içeren kaplamaların UV spektrumları	95
Şekil 4.67. Ağırlıkça %10 TiO ₂ nanopartikülü içeren çözeltilerden yapılan ve farklı kalınlıklara sahip kaplamaların UV-Vis spektrumları	96
Şekil 4.68. Ağırlıkça %10 CeO ₂ nanopartikülü içeren çözeltilerden yapılan ve farklı kalınlıklara sahip kaplamaların UV-Vis spektrumları	96
Şekil 4.69. Ağırlıkça %10 ZnO nanopartikülü içeren çözeltilerden yapılan ve farklı kalınlıklara sahip kaplamaların UV-Vis spektrumları	97
Şekil 4.70. Baz testi aparatları	98
Şekil 4.71. Erichsen marka Cross Hatch Cutter Model 295 tutunma testi aparatı.....	98
Şekil 4.72. Erichsen marka Scratch Hardness Tester Model 291 kalem sertlik testi aparatı.....	100
Şekil 4.73. E. coli bakterisinin 37°C’de ve 200 rpm dairesel döndürme hızında inkübasyonu sonucu oluşturulan büyüme eğrisi	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. CeO ₂ , TiO ₂ ve ZnO nanopartiküllerinin ortama göre değişkenlik gösteren kolloidal etkileşim parametreleri	18
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar	34
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar	34
Çizelge 3.3. Titanyum oksit sentezinde denenen sistemler ve içerikleri	36
Çizelge 3.4. Asidin etkisini incelemek için HCl ve HNO ₃ varlığında sentezlenen 1. sistem	36
Çizelge 3.5. Nanopartiküllerin yüzey alanlarına göre 1x, 2x ve 3x miktarlarda yüzey modifiyeleyici silan miktarları	40
Çizelge 3.6. Birinci basamak olan ön hidrolizde denenen sistemlere örnekler	43
Çizelge 3.7. İkinci basamak olan epoksi halka açılma ve radikalik reaksiyonlarda kullanılan kompleks miktarları	43
Çizelge 3.8. Üçüncü basamak olan kaplama çözeltilerinin uygun katı oranlarına seyreltilmesi ve nanopartikül katkılanması	44
Çizelge 3.9. Toplam katıda ağırlıkça farklı %'lerde TiO ₂ içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması	45
Çizelge 3.10. Toplam katıda ağırlıkça farklı %'lerde CeO ₂ içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması	46
Çizelge 3.11. Toplam katıda ağırlıkça farklı yüzdelerde ZnO içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması	46
Çizelge 4.1. Çeşitli silanlar ile modifiye edilen nanopartiküllerin 3 ve 24 saat sonraki hacimsel ortalama partikül boyutları.....	69
Çizelge 4.2. Cross-cut tutunma testinde ASTM D 3363 standartları ve sınıflandırması.....	99
Çizelge 4.3. TiO ₂ , CeO ₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların kalem sertlik testleri.....	101
Çizelge 4.4. TiO ₂ , CeO ₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların tutunma testleri .	101
Çizelge 4.5. TiO ₂ , CeO ₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların baz dayanım testleri.....	101
Çizelge 4.6. TiO ₂ , CeO ₂ ve ZnO nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamaların mikro-organizmaları hayatta tutabilme yüzdeleri	103

1. GİRİŞ

Yiyecek ve içeceklerin bileşimi çok çeşitli organik maddelerden oluştuğundan UV ışığından kolayca etkilenmektedirler. UV ışığına maruz kalma sonucunda kimyasal yapılarında değişimler meydana gelmesiyle besleyici değerlerini ve orijinal tatlarını kaybetmektedirler. Ortamda bulunan oksijen de yiyecek ve içeceklerin yapısını değiştirmenin yanında UV ışığının istenmeyen etkisini arttırmaktadır. Bu nedenlerle yiyecek ve içeceklerin tazeliğini koruması için UV ışığını ve oksijeni geçirmeyen ambalajlarda saklanması gerekmektedir.

Yiyecek ve içeceklerin uzun süre tazeliğini koruması için Tetrapak ambalaj ve alüminyum kutular kullanılmaktadır. Tetrapak ambalajlar UV koruması sağlaması ve oksijen geçirgenliği düşük olmasına rağmen kullanılan alüminyum ile temastan kaynaklanan yiyecek kontaminasyonunu ve tat değişimini engellemek amacıyla alüminyum tabakası plastik bir film ile kaplanmaktadır. Bu plastik film aynı zamanda alüminyumun korozyona uğramasını engellemektedir. Plastik film içerisindeki plastikleştiricilerin ve Bisfenol A'nın insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Alüminyum kutular içine koyulan yiyecek ve içeceğin zamanla kontaminasyonuna neden olmakta ve tadını değiştirebilmektedir. Kolayca korozyona uğradıklarından bu kutuların kullanım alanları sınırlıdır.

İnsan sağlığına olumsuz etkisi olmadığından saydam cam sağlıklı ambalaj malzemesidir. Camın oksijen geçirgenliği düşük olmasına rağmen UV ışığını geçirmektedir. Bu durum camın yiyecekler için ambalaj olarak kullanımını sınırlamaktadır. Örneğin süt cam içerisinde sadece günlük saklanabilmektedir. Bu çalışmada cam ambalaj yüzeyine UV koruyucu kaplama uygulanacaktır. UV koruyucu kaplama sayesinde cam ambalaj içerisinde saklanan yiyecek ve içeceklerin kullanım ömürleri uzatılması hedeflenmektedir.

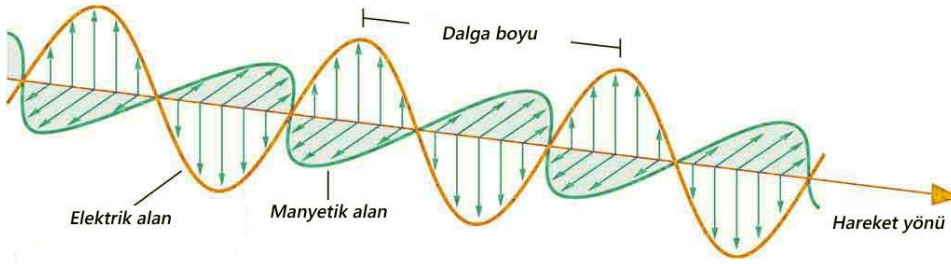
UV koruyucu organik bileşiklerin akrilik, alkid gibi polimer reçinelerinin içinde çözülmesiyle kaplama çözeltileri kolayca hazırlanır. Fakat kullanılan polimerlerinin UV ışınına karşı dayanımları zayıf olduğundan bunlara alternatif olarak UV dayanımı organik polimerlere göre daha iyi olan fonksiyonel silan türevlerinden oluşan karışımlar kullanılırlar. UV koruyucu organik bileşiklerin kaplama içerisindeki miktarlarının zamanla azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla kaplama UV koruma fonksiyonunu zamanla yitirmektedir.

Kaplamadaki UV koruyucu organik bileşiklerin miktarının zamanla azalma problemi metal oksitlerin kullanımında gerçekleşmemektedir. Nano boyuttaki ZnO, TiO₂, CeO₂ partiküllerinin akrilik, poliüretan, polistiren ve poliester gibi organik kaplama çözeltilerine ilave edilmesiyle veya silanların bağlayıcı olarak kullanıldığı silika sollarında homojen olarak dispersiyeye edilmesiyle kaplama karışımları hazırlanmıştır. UV koruyucu organik bileşiklerin ve metal oksitlerin koruma etkinlikleri karşılaştırıldığında anorganiklerin etkinliklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan partikülün boyutu küçüldükçe UV koruyuculuk performansı artmaktadır. Fakat partikülün boyutunun küçülmesiyle beraber metal oksitin ışığı soğurmaya başladığı dalgaboyu da düşmektedir. Örneğin 35 nm boyutundaki ZnO 395 nm ve altı dalgaboylu tüm ışınları soğururken, 5 nm ZnO için bu dalgaboyu değeri 303 nm'dir. Bu nedenle en iyi UV koruyuculuk ve ışık geçirgenlik için kullanılan metal oksitin boyutunun kullanım amacına göre seçilmesi gerekmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Elektromanyetik Işıma

Elektromanyetik radyasyon (EMR) radyan enerjinin bir formudur ve ortamda elektromanyetik dalgalar ve/veya foton parçacıkları yoluyla yayılır. Vakum altındaki ortamda iken düz bir hat üzerinde ve ışık hızı adı verilen karakteristik bir hız ile yol alır. Elektrik alan ve manyetik alan olmak üzere iki komponenti vardır ve birbirlerine dik düzlemlerde belirli bir frekansta salınırlar.



Şekil 2.1. Elektromanyetik ışımının gösterimi

Işımanın frekansı, ışık hızının dalga boyuna oranıdır:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{veya} \quad f = \frac{E}{h} \quad \text{veya} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

c = Vakum altında ışığın hızı, 299,792,458 m/s

h = Planck sabiti, $6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J s

ν = Frekans, devir / saniye (Hertz)

E = Enerji, joule

Işımayı oluşturduğu düşünülen ve ışık hızıyla hareket ettiği varsayılan parçacıklara foton adı verilir. Işımanın parçacık özelliği, moleküllerin ışımayı soğurmalarının açıklanmasında çok yararlıdır. Bu özellik, ışımının, enerjisi belli büyüklüklerden oluştuğu ve belli büyüklükler halinde alınıp verildiği şeklinde açıklanır. Bu büyüklüklere kuantum ve ışıma enerjisine kuantlanmış enerji adı verilir. Fotonlar, kuantlanmış enerji taşıyan parçacıklardır.

Einstein – Planck bağıntısına göre:

$$E = h \nu \quad (2.2)$$

h = Planck sabiti, $6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J.s

ν = Frekans, devir / saniye (Hertz)

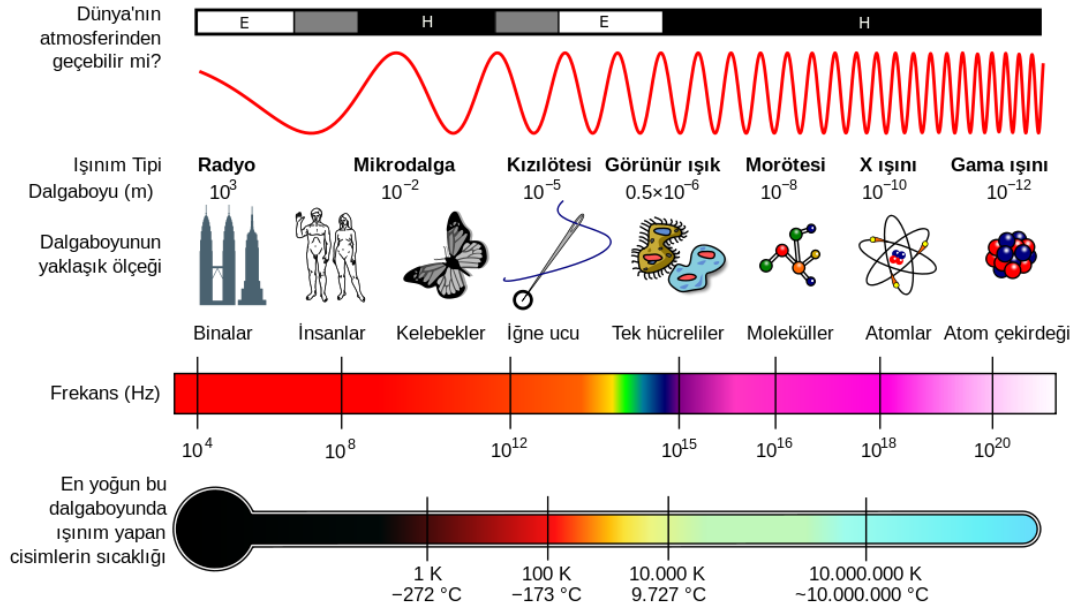
Formüldeki E, ışınım enerjisi, hem ışınım dalgaları ve hem de foton akımlarını kapsar. Işınım enerjisi sürekli değil kesikli biçimdedir ve kuantumlar halinde alınıp verilebilir. Einstein – Planck bağıntısına göre, bir ışınım türünün enerjisi yalnız frekansına (veya dalga boyuna) bağlı olduğunu belirtir, sonuçta bir ışınım demetinin şiddeti birim zamandaki ve birim yüzeydeki foton sayısına bağlı olacaktır halde foton başına enerjisi sabit frekansta sabittir. Bu nedenle elektromagnetik ışınım türleri dalga boylarına (veya frekanslarına) göre sınıflandırılırlar (Erdik 2008).

Buna göre, elektromanyetik spektrum aşağıdaki gibi frekanslarına/dalga boylarına göre çeşitli bölgelere ayrılır:

- Radyo dalgaları
- Mikrodalgalar
- İnfrared radyasyonu
- Görünür ışık
- Ultraviyole ışınım
- X-ışınları
- Gama ışınları

Sıralamada aşağıya doğru inildikçe dalga boyu küçülür / frekans artar ve ışınımın sahip olduğu enerji de aynı doğrultuda yükselir.

Elektromanyetik spektrumun bölümlerini daha iyi kavramak için aşağıda verilen Şekil 2.2’deki tablo incelenebilir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgelerinin detaylı gösterimi

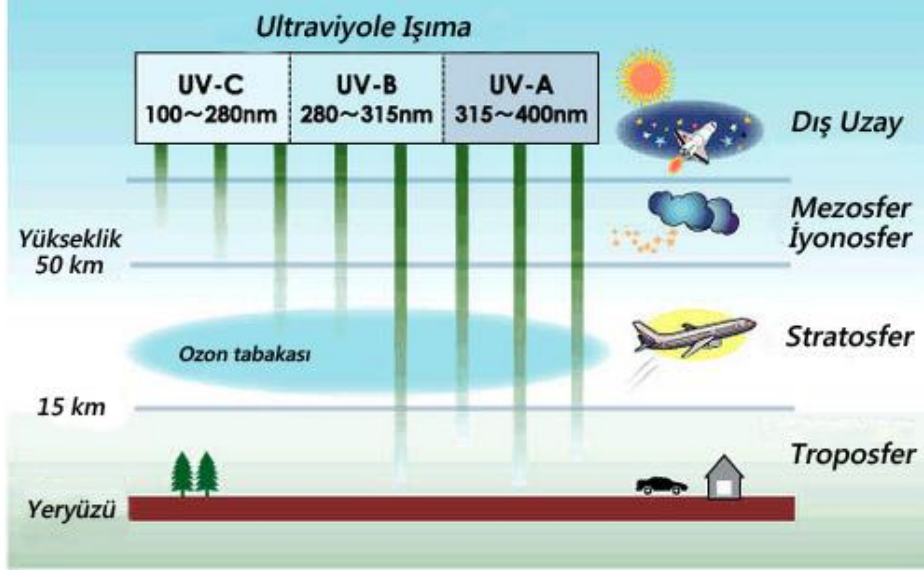
Kozmik ışınlar, gama ve X ışınları sahip oldukları yüksek enerji nedeniyle çekirdek reaksiyonlarına neden olurlar. UV ışınları enerjisi elektronik geçişlere, kızılötesi ve mikrodalga bölgesinin enerjisi moleküler geçişlere, geriye kalan radyo frekans dalgalarının enerjileri ise çekirdek spin geçişlerine sebep olurlar.

Dünya yüzeyi için en büyük ışık, dolayısıyla elektromanyetik ışınlar kaynağı güneştir ve güneşten yayılan elektromanyetik ışınların yeryüzüne ulaşan kısmının zararlı olacak kadar yüksek bir miktarı ultraviyole bölgeye tekabül eden ışımaya aittir. UV ışınları, sahip olduğu yüksek enerjisi ile elektronik geçişlere sebep olur ve özellikle organik bileşikler olmak üzere yeryüzü üzerindeki çoğu maddeye zarar verip yapısını bozar.

2.2. UV Işımanın Dünya Üzerine Etkisi

Güneş, Şekil 2.2’de görülebileceği üzere kızılötesi ışınlar ve gama ışınları arasındaki elektromanyetik spektrum aralığında ışınlar yapar (10^{12} ve 10^{20} frekans aralığında). Işımanın dalga boyu küçüldükçe ya da frekansı arttıkça sahip olduğu enerji ve maddelere zarar verme potansiyeli artar. Çok düşük dalga boyuna sahip olan gama ışınları daha güneş yüzeyine ulaşmadan solar plazma tarafından soğurulur. X-ışınları ise dünya atmosferi tarafından tamamen soğurulur. Dolayısıyla dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınları çoğunluğu kızılötesi ışın olmak üzere ultraviyole ışınları içerir.

Güneşten gelen UV ışınları doğal çevre üzerinde büyük rol oynar ve canlı cansız tüm nesnelere etkiler. İyi yönde olduğu kadar kötü yönde de etkisi vardır. Örneğin, 320 – 400 nm aralığındaki daha yüksek dalga boyuna ve daha düşük enerjiye sahip ve UV-A bölgesi olarak adlandırılan UV ışınları bölgesi deride D vitamininin oluşumunda önemli bir role sahiptir ancak fazla miktarda maruz kalınması durumunda güneş yanıklarına ve gözde katarakta sebep olur. UV-B olarak adlandırılan, elektromanyetik spektrumda 290 – 320 nm arasında gösterilen ışınlar bölgesi ise yaşamın temel yapıtaşı olan deoksiribonükleik asit (DNA) üzerine ciddi hasarlara sebep olur. 100-280 nm arasındaki daha yüksek enerjiye sahip olan UV-C bölgesi ise dünya yüzeyine neredeyse hiç ulaşamaz.



Şekil 2.3. UV ışımının Dünya atmosferinde soğurulduğu veya yansıtıldığı bölgeler

2.3. Yeryüzüne Ulaşan UV Işımanın Bağlı Olduğu Etmenler

2.3.1. Bulut örtüsü

Bulut örtüsü, yeryüzüne ulaşan UV-A ve UV-B ışınlarının miktarı üzerinde yüksek oranda etkilidir. Buluttaki her bir su damlacığı gelen UV ışımayı kırar ve uzaya geri yansıtır, yani yeterince kalın olan bir bulut tabakası yeryüzündeki organizmaları ve materyalleri neredeyse tüm UV ışımadan koruyabilir. Bulutun opaklığı/yoğunluğu arttıkça UV-B'yi geçirgenliği de azalır.

2.3.2. Stratosferdeki ozon

Yeryüzünden itibaren 20 ve 50 km yükseklik arasında bulunan, sıcaklığı -55 ile -3 arasında değişen ve bol miktarda ozon (O₃) gazı içeren atmosfer tabakasına stratosfer adı verilir. Stratosferde bulunan ozon çok yüksek miktarlarda UV ışımayı absorbe edebilir.

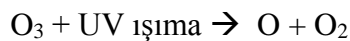
Stratosferde bulunan oksijen molekülleri UV ışıma ile atomlarına ayrılır:



Diğer bir reaksiyon ile oksijen ozona dönüşür:



Ancak oluşan ozon, yine UV ışıma tarafından oksijene bozunur:



Toplam ozon miktarı bu iki reaksiyon arasındaki dengeye bağlıdır.

Ozon oluşumu için gerekli olan düşük dalga boyuna sahip UV ışınlarının dünyanın atmosferi tarafından yansıtıldığı ve/veya soğurulduğu için atmosferde 20 km yüksekliğin altında ve atmosferin çok incelmediği 50 km yüksekliğin üzerinde ozon oluşamaz. Yani ozon oluşumu ancak 20 ve 50 km yükseklikler arasında, stratosferde meydana gelebilir.

Buradaki ozon miktarı azaldıkça, daha düşük dalga boyuna ve daha yüksek enerjiye sahip UV-C ve UV-B ışınları yeryüzüne daha çok miktarda ulaşır.

2.3.3. Yeryüzüne ulaşan güneş ışığının eğimi

Güneş ışığı çoğu durumda yeryüzüne eğik bir açıyla ulaşır. Böylece UV ışını fotonları daha çok yüzey alanına yayılır, ışık yeryüzüne ulaşana dek daha çok miktarda ozon ile etkileşir ve daha çok miktarda UV-B ışınları ozon tarafından absorbe edilir.

2.3.4. Aerosoller

Bulutların aksine, troposferde bulunan toz, duman gibi aerosoller UV-B ışınlarını yalnızca dağıtmakla kalmayıp aynı zamanda soğururlar. Bu soğurmanın miktarı genellikle düşüktür ancak ağır duman ve tozun bulunduğu ortamlarda aerosol partikülleri ışınların %50'ye varan oranlarda absorbe edebilirler.

2.3.5. Yükseklik

Yüksek yerlerde yaşayan canlılar genellikle daha çok solar radyasyona, dolayısıyla daha zararlı olan UV-B ışınlarına maruz kalırlar. Bunun nedeni, yüksek yerlere ulaşan UV-B ışınlarının daha az yol kat etmesi ve radyasyonu absorplayacak maddelerle etkileşime girme şansının daha düşük olmasıdır.

2.3.6. Yeryüzünün yansıtıcılığı

Kar, yüksek oranda yansıtıcı bir maddedir. Karlı alanlarda yeryüzüne ulaşan UV-B ışınları atmosfere yansır. Atmosferdeki hava ve aerosoller tarafından tekrar geri yansıtılan UV-B ışınları sonucu karlı bölgelerde bulunan canlılar ve maddeler daha çok UV ışınlarına maruz kalır. Yeni yağmış kar, UV ışınlarını ortalama %94 oranında geri yansıtır. Bu oran, kar olmayan herhangi bir toprak örtüsünde %2-4 ve okyanuslarda %5-8 arasında değişir.

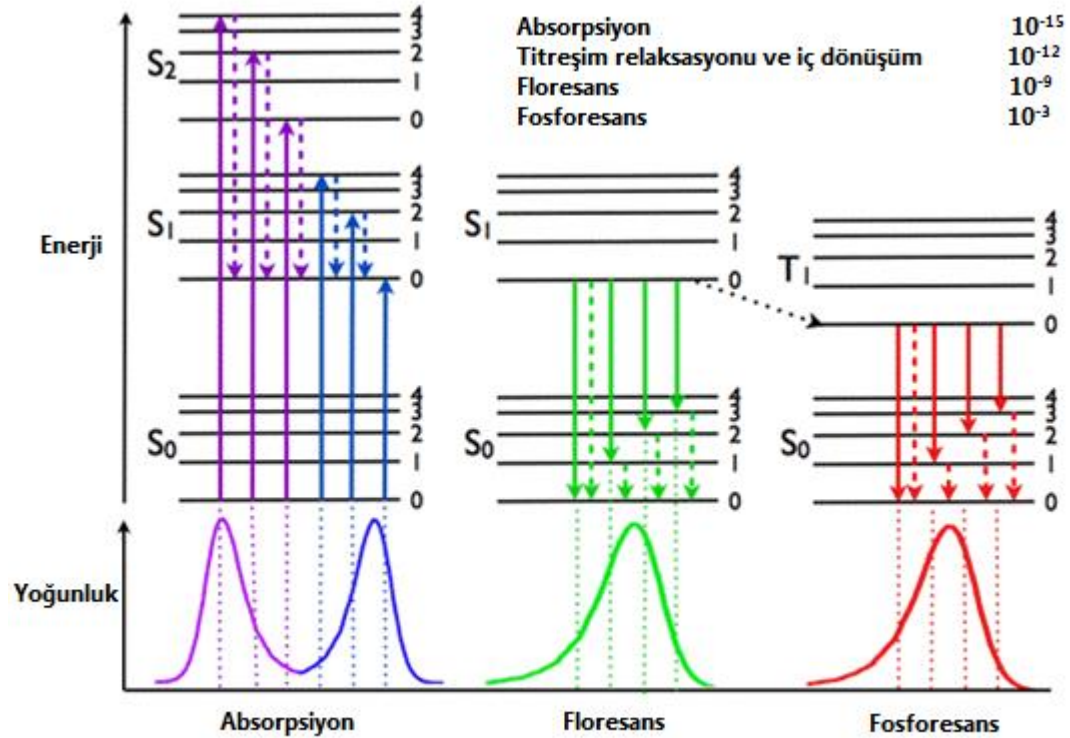
Yukarıda bahsedilen faktörler tarafından engellenemeyen ve yeryüzüne ulaşan UV ışınları, yeryüzündeki materyaller ile etkileşimlerinde sahip oldukları yüksek enerji nedeniyle foto-fiziksel değişimlere ve foto-kimyasal reaksiyonlara neden olurlar ve sonuç olarak maddenin yapısında bozulmalar meydana gelir.

2.4. Fotofiziksel Prosesler ve Fotokimyasal Reaksiyonlar

2.4.1. Fotofiziksel prosesler

Maddenin üzerine düşen ışığa ile molekül tarafından uygun miktarda enerji soğurularak absorpsiyon meydana gelir ve bunu takiben floresans ve fosforesans gibi fiziksel prosesler meydana gelebilir. Bu olaylar esnasında maddenin kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmaz.

Aşağıdaki Jablonski diyagramında (Jablonski 1993) bu prosesler esnasında enerji seviyelerindeki değişim gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Jablonski diyagramında absorpsiyon, floresans ve fosforesans'da gerçekleşen elektron geçişlerinin gösterimi.

Yukarıdaki Şekil 2.4'te renkli kalın oklar; absorpsiyon (mor, mavi) ve emisyon (floresans için yeşil, fosforesans için kırmızı) prosesleri esnasında gerçekleşen radiatif (ışıklı) geçişleri göstermektedir. Çizgili oklar (mor, mavi, kırmızı, yeşil) ise ışısız geçişleri (sönümlenme) göstermektedir.

Jablonski diyagramında molekülün elektronik durumları ve bunlar arasındaki geçişleri, enerji seviyelerine bağlı olarak dikey doğrultuda gösterilmiştir. S_0 temel singlet hal, S_1 ve S_2 uyarılmış singlet hal ve T_1 uyarılmış triplet hali göstermektedir.

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal; bir singlet hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında

elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarılma meydana gelmez. Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber, triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Bununla beraber, daha da önemlisi, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet triplet geçişinin, karşı gelen singlet singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir. Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır.

Bir molekül ultraviyole ya da görünür bölge ışınları ile uyarılınca absorpsiyon meydana gelir. Işınlama kesilince uyarılmış halden temel hale dönerken ışın yayabilirler. Işıma yapan madde tarafından yayımlanan ışın absorblanan ışından daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalga boyuna sahiptir. Işınlama kesildikten sonra maddenin yayımladığı ışın kısa ömürlü ise (10^{-9} - 10^{-8} sn) floresans, uzun ömürlü ise ($< 10^{-4}$ sn) fosforesans meydana gelir.

Uyarılmalar aşağıdaki gibi olur.

Temel Singlet Hal → Uyarılmış Singlet Hal → Floresans

Temel Singlet Hal → Uyarılmış Singlet Hal → Uyarılmış Triplet Hal → Fosforesans

2.4.2. Fotokimyasal reaksiyonlar

Foto-kimyasal reaksiyonların iki ana kuralı bulunmaktadır (Coyle 1991):

İlk kural olan Grotthuss – Draper kuralına göre, nesnenin yüzeyine gelen ve yansıyan / saçılan ışımın miktarı önemli değildir. Sadece soğurulmuş olan ışım kimyasal reaksiyonları başlatmada etkilidir. Moleküler seviyede düşününce bu kural oldukça açıktır: eğer molekülün absorbe edebileceği band genişliğinde foton enerjisi yoksa elektronlar uyarılmış hale geçemez ve bunu takiben fotokimyasal reaksiyonlar başlayamaz.

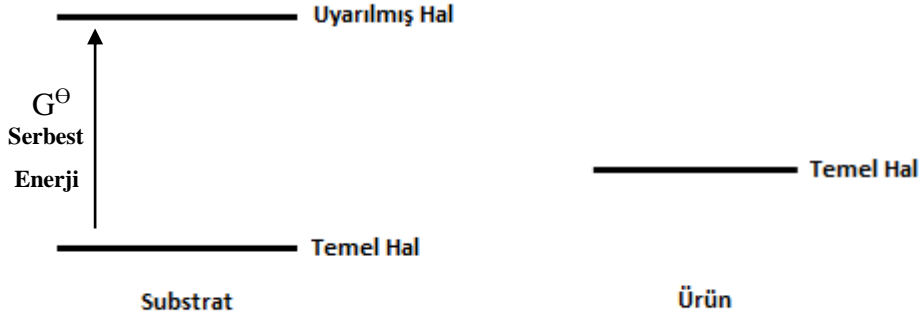
İkinci kural olan Stark – Einstein kuralına göre molekülün tek bir fotonu absorplaması ile ilk fotokimyasal eylem de başlar. Çoğu durum için bu kural geçerlidir ancak lazerler gibi çok yoğun ışık kaynakları kullanıldığı durumlarda aynı anda iki veya daha fazla fotonun absorplanması gerçekleşebilir.

Fotokimya, elektronik olarak uyarılmış haldeki maddenin gireceği reaksiyonlar üzerinden yürür ve maddenin uyarılmış haldeki davranışı ile temel haldeki davranışı arasında ciddi farklar vardır.

✓ **Birinci fark;**

Elektronik uyarılmış hal temel hale göre daha yüksek enerjiye sahiptir ve termodinamik olarak bakıldığında daha fazla reaksiyona açık demektir.

Şekil 2.5'deki diyagramı inceleyelim: aynı molekülün uyarılmış hali, temel hali ve kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşabilecek potansiyel bir ürün gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Standart serbest enerji diyagramı

Temel halden ürünün oluşmasına yol açacak olan reaksiyon serbest enerjide (Gibbs enerjisi) bir artışı getirmektedir ve kendiliğinden meydana gelmez. Eğer serbest enerji farkı çok büyük değilse, homojen çözelti içerisinde denge halindeki üründen küçük bir miktar elde edilebilir. Diğer yandan, uyarılmış halden fotokimyasal reaksiyon ile ürünün oluşumu sonucu serbest enerjide düşüş meydana gelmektedir ve reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilir. Bu durum sayesinde yüksek enerjili bileşikler, örn: yüksek halka gerilimine sahip maddeler, fotokimyasal reaksiyonlar ile kolayca elde edilebilir. Fotokimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilebilecek bileşiklerin sayısı geleneksel termal yöntemlerle elde edilebilen bileşiklerin sayısından daha yüksektir.

✓ **İkinci fark;**

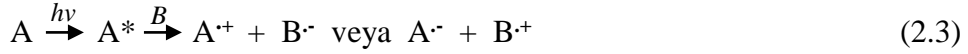
Uyarılmış haldeki elektronların dağılımı temel haldeki elektronların dağılımından büyük farklılık gösterir. Bu durum kimyasal reaksiyonlar üzerinde oldukça etkilidir, sonuçta organik reaksiyonlar genellikle elektron dağılımlarını temel olarak ifade edilir.

Temel hal ve uyarılmış hal durumlarının elektronik özelliklerinin arasındaki ikinci fark da işte bu farklı elektron dağılımından kaynaklanan elektron-verme ve elektron-alma kabiliyetleridir. Bir molekülün uyarılmış hali, temel haline göre daha iyi elektron verici ve alıcıdır.

Elektron verme kabiliyeti iyonlaşma potansiyeli (bir elektronu tamamen koparmak için gerekli olan enerji) ile ölçülebilir. En yüksek dolu moleküler orbital ile iyonlaşma limiti arasındaki enerji farkı iyonlaşma potansiyelini verir ve bir elektronun tamamen koparılıp radikal katyonu oluşturmak için gerekli olan enerjiye eşittir. İyonlaşma potansiyeli uyarılmış hal için daha düşüktür. Bu da demektir ki temel haldeki duruma göre elektronlar iyonlaşma limitine çok daha yakındır.

En düşük boş moleküler orbitali doldurmak üzere bir elektronun alınması ve bu işlem esnasında enerjinin salınması elektron affinitesi olarak adlandırılır ve elektron alma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. En düşük enerjili orbital yarı dolu olmasından dolayı uyarılmış hal için gerekli olan enerji temel haldeki duruma göre daha fazladır.

Elektron verme ve elektron alma kabiliyetlerindeki farklılıklar nedeniyle uyarılmış hal temel hale göre çok daha farklı redoks özellikleri gösterir. Bir elektronun uyarılmış hale taşınması ile fotokimyasal reaksiyon ve takip eden radikal katyon ve anyon reaksiyonları başlar (2.3).



Kimyasal davranışlarını da etkileyen uyarılmış hal ve temel hal arasındaki bu farklılıkların dışında, fotokimyaya özgün özellikler katan başka pratik durumlar da vardır. Bir termal reaksiyonda, ısı enerjisi karışım içerisinde bulunan tüm türlere (substrat, solvent ve ürünler) gelişigüzel bir şekilde yayılır ve bazı durumlarda, örneğin ısı duyarlı bileşiklerin hazırlanmasında, zorluk çıkarır. Bir fotokimyasal reaksiyonda ise, prensipte, ışık tek bir türe spesifik olarak gönderilebilir. Sistemde bulunan tüm türlerin absorpsiyon karakteristikleri göz önüne alındığında, uyarıcı olarak uygun dalga boylu ışın kullanma yoluyla ya da elde edilmek istenen uyarılmış halin enerjisine uygun bir algılayıcı kullanma yoluyla bu gerçekleştirilebilir. Bu yol kullanılarak termal olarak kararsız maddeleri ortam sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda sentezlemek mümkündür.



Birçok termal reaksiyon geri dönüşümsüz gerçekleşir ancak bazılarında substrat ve ürün arasında bir denge durumu oluşur ve geri dönüşümlü olabilir. Denge durumu substrat ve ürün arasındaki serbest enerji farkına ($\Delta G^\ominus = -RT \ln K$) bağlıdır ve sıcaklık ile değişkenlik gösterir. Bu koşullar nadiren fotokimyasal reaksiyonlarda geçerlidir, çoğu reaksiyon geri dönüşümsüz ilerler (2.4) ve uyarılmış hal ile ürün arasında termodinamik bir denge yoktur.

2.5. UV Koruyucu Maddeler

UV ışımının sebep olduğu foto-fiziksel bozunmayı ve foto-kimyasal reaksiyonları engellemek için UV ışımayı absorbe edip daha az zararlı olan ısı enerjisine dönüştüren ve/veya UV ışıma sonucu ortamda oluşan radikalleri yakalayarak zincirleme radikalik tepkimeleri sonlandıran materyaller (organik UV koruyucular) ya da UV ışımayı absorbe edip dönüşümlü olarak uyarılmış hale geçen (inorganik UV koruyucular) materyaller kullanılabilir. Alternatif bir koruma şekli de UV ışığını yansıtacak pigmentli kaplamalardır, ancak transparan olmadıklarından dolayı kaplandığı yüzeyin rengini ve görünümünü bozduğu için pigmentli kaplamalar genellikle tercih edilmez. Transparan özellik sergileyen, kaplandığı yüzeyin görünümünü bozmayan ve uzun süre boyunca dayanabilen UV koruyucu kaplamalara olan ilgi günümüzde büyük oranda artmıştır.

UV korumanın sağlanması için organik ve inorganik UV absorplayıcılar kullanılabilir. Kullanılan UV koruyucu organik bileşikler UV ışığını soğurarak ışık enerjisini ısıya dönüştürürler veya buldukları ortamdaki diğer bileşiklerin UV ışığıyla etkileşmesi sonucunda oluşan radikalleri yakalayarak zincirleme radikalik tepkimeleri sonlandırırlar. Işık enerjisini ısıya çevirebilen UV soğurucu organik bileşik sınıfları 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol, 2-hidroksibenzofenon, hidroksifenilimidin, salisik asit türevleri, siyanoakrilatlardır. Bu bileşikler belirli ışık soğurma aralıklarına sahiptirler ve bunlardan teknikte yaygın olarak kullanılanlarının maksimum soğurmaları 330 ile 350 nm arasındadır. Radikal yakalayıcı organik bileşikler ise fenolik antioksidantlar ve sterik engelli amin ışık koruyucular (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS)'dır (Valet 1996). Günümüzde en çok kullanılan organik UV absorplayıcılar 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazol (BTZ) ve 2-hidroksifenil-s-triazin (HPT) türevleridir. En çok kullanılan inorganik UV absorplayıcılar ise titanyum dioksit, çinko oksit ve seryum oksit partikülleridir.

Kullanılacakları alana göre UV absorplayıcıları seçilirken birincil (foto-kimyasal) ve ikincil (fiziksel) özellikleri dikkate alınır:

- UV korumada etki mekanizması ve ışığı süzme/perdeleme kabiliyeti birincil özelliklere örnek olarak verilebilir. Örneğin BTZ ve HPT türü organik UV absorplayıcıların etki mekanizması, keto-enol tautomerizm mekanizması üzerinden yürür ve UV enerjisini absorplayarak daha az zararlı olan ısı enerjisine dönüştürür. İnorganik UV absorplayıcılar ise uyarılmış duruma geçmeleri için gerekli olan bant aralığında enerjii doğrudan absorplayarak ve ışığı saçarak/yansıtarak etki gösterirler.

Organik UV absorplayıcıların kullanıldığı durumlarda foto-kimyasal degradasyon gibi kimyasal bozulmalardan dolayı ve migrasyon, evaporasyon gibi fiziksel kayıplardan dolayı UV koruma etkinliği zamanla kaybedilebilir (Decker vd 1995).

İnorganik UV absorplayıcılar ise foto-degradasyona ve fiziksel kayıplara karşı kararlıdır, uzun süre boyunca etkin kalmaları sayesinde organik UV absorplayıcılara kıyasla büyük avantaja sahiptirler ancak aynı zamanda yüksek

foto-katalitik aktiviteye sahip olmalarından dolayı, Örn: TiO_2 , radikal oluşumuna ve bağlayıcının oksidasyonuna neden olabilir ve kaplamanın zamanla bozulmasına neden olabilirler. Bunu engellemek için foto-katalitik aktiviteyi azaltacak önlemler alınmalıdır.

- Fiziksel durum (katı ya da sıvı), termal kararlılık ve dış görünüm (renk), çözünürlük gibi etmenler ikincil özelliklere örnek olarak verilebilir. Özellikle transparan kaplama gereken durumlarda, renksiz madde kullanılması gerektiğinden organik UV absorplayıcıların kullanımı büyük ölçüde kısıtlanmaktadır. İnorganik UV absorplayıcılar transparan UV koruyucu kaplamalar elde etmek gerektiği koşullarda daha esnek şartlar sağlarlar (Christian vd 2012).

İnorganik partiküller kullanıldığı durumlarda, partikül boyutları ayarlanarak rahatlıkla transparan, uzun süre dayanımlı ve etkili UV koruyucu kaplamalar elde edilebilir. Bir sonraki bölümde inorganik UV absorplayıcı maddeler açıklanacaktır.

2.5.1. İnorganik UV koruyucular

TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , GaN , Bi_2S_3 , CdS ve ZnS gibi yarı-iletken nanopartiküller, dolu valans bandları ve boş iletkenlik bandlarına sahiptirler ve UV absorplayıcı özellik göstermektedirler, ayrıca foto-aktiftirler (Kubacka vd 2011). Ancak yüksek foto-aktiviteye sahip olmaları aynı zamanda fotokatalitik davranışı da beraberinde getirir ve istenmeyen reaksiyon ürünleri meydana gelebilir ya da nanopartiküllerin içinde dispersiye oldukları organik matris zamanla bozunabilir.

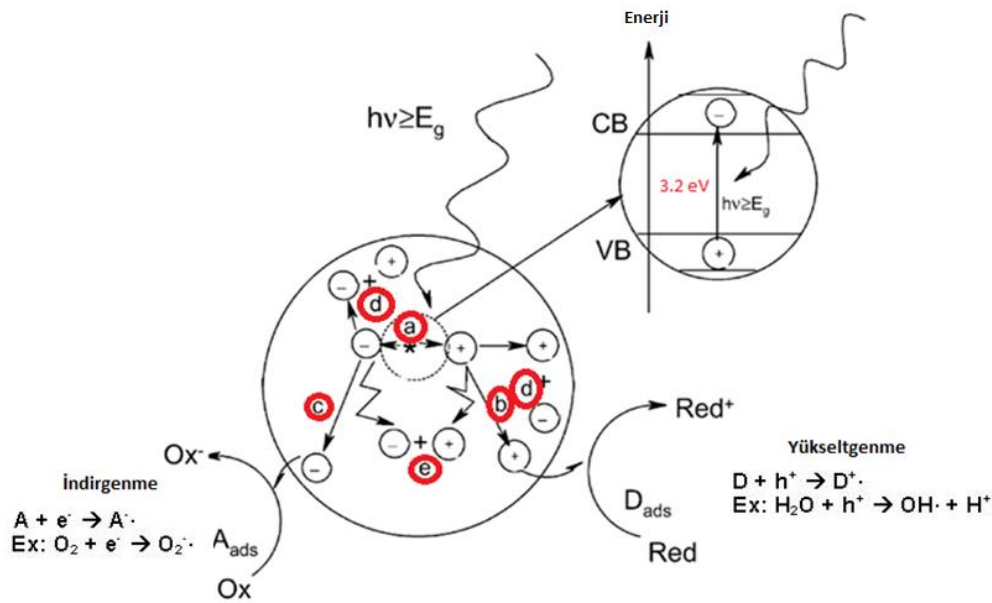
Çinko oksit nanopartikülleri, TiO_2 ile kıyaslandıklarında daha düşük fotokatalitik aktivite sergilemektedirler ancak luminesans özellik gösterirler yani UV ışımaya maruz kaldıklarında görünür bölgede bir ışımaya yaparlar (Xiong 2010 ve Matsuyama vd 2012). CeO_2 'in ise band genişliği görünür bölgeye daha yakındır (400 nm'e yakın) böylece daha iyi UV koruma özelliği gösterir ve daha düşük fotokatalitik aktiviteye sahiptir.

CeO_2 , düşük fotokatalitik etkiye sahip olduğundan dolayı organik matrislerde yüzey modifikasyonuna gerek duyulmadan kullanılabilir ve UV absorplayıcı olarak daha iyi bir aday olarak gösterilmektedir. 10-20 nm aralığında partikül boyutuna sahip CeO_2 nanopartikülleri kullanılarak polikarbonat substratlar üzerine UV-absorplayıcı ve sürtünmeye dirençli nanokompozit kaplamalar yapılmıştır (Mosher vd 2006). Nanopartiküller 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan matrisi içerisinde dispersiye edilerek nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Polikarbonat substratın çizilme ve sürtünmeye karşı direncini arttırmış aynı zamanda UV koruyucu özellik kazandırmıştır.

Titanyum dioksit ve çinko oksit geniş bant aralığı olan yarı-iletkenlerdir. Görünür bölgede transparandırlar ve UV bölgeyi CeO_2 kadar olmasa da etkili bir şekilde absorbe ederler. UV ışımaya maruz kaldıklarında oluşan yük taşıyıcılar, yük oluşturmada, kimyasal reaksiyonları başlatmada veya ışık yaymada kullanılabilir

(Hagfeldt ve Gratzel 1995, Carp vd 2004). Işık ile uyarılma sonucu fotokatalitik materyalin yüzeyinde oluşan radikal türleri (Örn: $O_2^{2\cdot}$ ve $OH\cdot$) ile organik moleküllerin parçalanması olarak tabir edilen fotokataliz reaksiyonu bu işlemin sonuçlarından biridir (Linsebigler vd 1995 ve Fujishima vd 2008). Radikal oluşumu aynı zamanda hidroksil gruplarının yüzey yoğunluğunu artırır ve TiO_2 'nin iletme karakteristiklerini değiştirir (Wang vd 1997 ve Yu vd 2001).

TiO_2 nanopartikülünün kendi kendini temizleyen, fotokatalitik yüzeylerde sıkça kullanıldığı bilinmektedir, ancak UV koruma amacıyla hibrit matrislerde kullanıldığı durumlarda gösterdiği yüksek foto-katalitik davranış nedeniyle organik bağlayıcıları zamanla parçalamakta ve UV koruyucu kaplamanın işlevini yitirmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.6. TiO_2 partikülü yüzeyinde fotokatalitik süreç aşamaları;
 (a) elektron boşluğu oluşumu, (b) (+) yükseltgenme, (c) (-) indirgenme,
 (d) ve (e) elektron boşluğunun kapanması (rekombinasyon)

TiO_2 'in yük oluşum ve rekombinasyon basamakları yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, oluşan yükün rekombinasyonunu engelleyen organik veya inorganik bileşiklerle yüzey modifikasyonu yapılarak bastırılabilir (Kobayashi ve Kalriess 1997 ve Ukaji vd 2007).

Belirli bir kritik partikül boyutuna kadar, örn titanyum dioksit için 10 nm, partikül boyutu küçüldükçe fotokatalitik aktivite artar. Kritik partikül boyutu limitinin altında geniş bant aralığı ve elektron boşluğunun rekombinasyon olasılığının yüksek olması sebebiyle görünür ışık altında fotokatalitik özellikte kayıplar meydana gelir (Zhang vd 1998).

Transparan, kendi kendini temizleyen titanyum dioksit kaplamaları günümüzde cam ürünler üzerinde sıkça kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, yüzeye adsorbe olan organik kirliliklerin fotokatalitik bozunması ve ışık ile uyarılmış süperhidrofilik yüzey özelliklerini bir araya getirirler, böylece su yüzeyi daha çok ıslatır ve kirlilikleri beraberinde götürür (Zhang vd 2006). TiO_2 filmleri genellikle organik prekursorlar ile birlikte daldırma kaplama metodu ile uygulanırlar, daha sonra ısıl işlem ile organik kısımlar yok edilir ve istenilen anataz fazı elde edilir. Dış kısmı tamamen cam olan gökdelen gibi binalardaki başarısı görüldükçe, fotokatalitik, kendi kendini temizleyen ve UV koruma özelliği olan kaplamalara duyulan ilgi gittikçe artmıştır. Şehir içi kullanımlarda bu kaplamalar havada bulunan NO_x gibi organik kirliliklerin (örn: uçucu organik bileşikler, VOC) derişimini azaltacak yönde de etki ederler.

Fotokatalitik kaplamaların anti-bakteriyel etkileri de ayrıca ilgi çekicidir. Fotokatalitik kaplamaların anti-bakteriyel etkisi, özellikle hastane gibi, devamlı bakteri bulunduran ortamlarda tercih edilen bir özelliktir (Sunada vd 1998). Ancak çoğu durumda, istenilen anataz yapısını elde etmek için gerekli olan termal sıcaklık uygulanmamaktadır. Bu gibi durumlarda fotokatalitik nanopartiküllerin dispersiyonları kullanılmaktadır.

2.5.2. UV koruyucu inorganik nanopartiküllerin sentezi

2.5.2.1. Titanyum dioksitin sentezi

Atmosfer basıncında TiO_2 'nin üç farklı polimorfu bulunmaktadır: rutil, anataz ve brokit. Anataz yarı-kararlı bir hal olup, ortalama 600 °C ve üzeri ısıl işlem sonucu rutile dönüşmektedir. Brokit yapısı da yarı-kararlıdır, sentetik tozlarda nadiren ana faz olarak kullanılır bu nedenle hakkında çok fazla çalışma yoktur. Rutil hali daha kararlı (bulk formunda) olmasına rağmen, anataz ve brokit formları partikül boyu küçüldükçe termodinamik olarak daha kararlı hale gelirler ve ince taneli tozlarda sık sık kullanılırlar. Bazı özel durumlar hariç, anataz formu TiO_2 'nin fotoaktivite yönünden en aktif fazıdır (Augustynski 1993 ve Tanaka vd 1993).

TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. TiO_2 sentezi için kullanılan başlatıcılar yüksek reaktiviteye sahip olduklarından dolayı oluşacak partikülün boyutları ve şekli üzerinde kontrol sağlamak zordur. Dahası, ortam basıncında sentezlenen nanopartiküller genellikle amorf yapısında ya da yetersiz bir kristallenme ile anataz formunda meydana gelmektedir. Bu nedenle, prekursorların reaktifliğini azaltmak ve kristalleşmeyi arttırmak amacıyla çalışmalar yapılmıştır (Doeuff vd 1987 ve Gopal vd 1997). Başlatıcıların reaktifliğini azaltmak ve oluşacak partiküller üzerinde daha fazla kontrol sahibi olabilmek için karboksilik asit, asetik asit, oleik asit gibi çeşitli materyaller kullanılmıştır.

2.5.2.2. Çinko oksitin sentezi

Çinko oksit için kullanılan prekursorlar TiO_2 prekursorları ile kıyaslandığında daha az reaktiflik gösterir ve nanopartiküllerin oluşumu bir seri ara ürün üzerinden gerçekleşir (Spanhel 2006). Bu nedenden dolayı, sentezlenen partikül karışımı

genellikle çinko hidroksit türleri de içermektedir. Bu türler suya ve yaşlanmaya duyarlıdır.

Kübik wurtzite ZnO nanopartiküllerini, çinko nitrat ve çok dişli bir ligand olan ve böylece partiküllere güçlü bir şekilde adsorbe olarak kristal büyümesini sağlayan tris(hidroksimetil)aminometan kullanarak oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda elde etmek mümkündür (Bauermann vd 2006). Alkol içerisinde çinko asetat dihidrat çözüldükten sonra bu çözeltiye bir baz (LiOH, NaOH veya tetrametilamonyum hidroksit) eklenerek derişimi yüksek çinko oksit nano-kristal süspansiyonları elde edilebilir (Spanhel ve Aderson 1991 ve Meulenkamp 1998). Çinko asetat ve etanol arasındaki 120 °C’de gerçekleşen solvotermal reaksiyonunda, etilasetat oluşumu esnasında hidroksit iyonlarının açığa çıkmasıyla wurtzite yapıda nano-kristaller elde edilebilir (Du vd 2004).

2.5.2.3. Seryum oksitin sentezi

Seryum tuzlarının, yüksek sıcaklıklarda sıvı ortamında çöktürülmesi ile hafif çökelmiş seryum oksit nanopartikülleri oluşturulabilir. Nanopartiküllerin boyut ve şekillerinin üzerinde çökeltme koşullarının (sıcaklık, solvent, karşıt iyonlar ve reaksiyonun son pH’ı) büyük etkisi olsa da, uygun yüzey aktif ajanlar kullanılmadığı müddetçe aglomerasyonun önlenmesi mümkün değildir (Seghal vd 2005).

2.5.3. Nanopartiküllerin deaglomerasyonu

Nanopartikül tabanlı materyaller kendilerine has özelliklerini tam anlamıyla yerine getirebilmeleri için, içerdikleri partiküllerin ya nano boyutta aglomere olmadan bulunmaları, ya da en küçük, birincil aglomeratlar (yığınlar) halinde bulunmaları gereklidir. Aglomerasyon önlenemediği takdirde istenilen özellikler elde edilemez. Örneğin geçirgenlik ve diğer optik özellikler nano-partiküllerin boyutuna, aglomere olma derecesine ve çözelti içerisindeki kirliliklere yüksek oranda duyarlıdır.

Deaglomerasyon, çözelti içerisinde yığın oluşturmuş nano-partiküller arasındaki bağları kırmak yoluyla gerçekleştirilir.

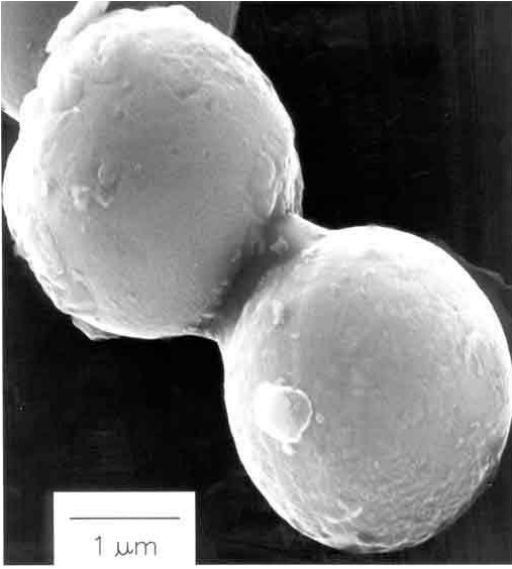
Mekanik olarak bu işlem bilyalı değirmen ile dövmek, yüksek-kesme kuvveti ile karıştırmak veya ultrasonik banyo kullanmak gibi yöntemler kullanarak gerçekleştirilebilir. Mekanik deaglomerasyon için uygun miktarda enerji seçilerek istenilen düzeyde ayrışma sağlanabilir.

Aşağıda farklı kuvvetlerde mekanik enerji uygulayan cihazlar ve kullanılabileceği durumlara örnekler verilmiştir:

- ✓ Düşük miktarda enerji: örn: karıştırıcı
 - Ön karışımların hazırlanmasında kullanılır.
 - Optimum olmayan ölçüde deaglomerasyon elde edilir.

- ✓ Orta miktarda enerji: örn: ultrasonikatör, rotor stator
 - Düşük miktarda katı içeren sistemlerde kullanılabilir.
 - Uygun ölçüde deaglomerasyon elde edilir.
- ✓ Yüksek miktarda enerji: bilyalı değirmen
 - Yüksek miktarda katı içeren sistemlerde rahatlıkla kullanılabilir.
 - Optimum deaglomerasyon ve öğütme elde edilir.

Kimyasal deaglomerasyon ise, nanopartikülün kendisini etkilemeden, nanopartiküller arasında oluşan ve çökmeye sebep olan bu boyun (Şekil 2.7) kısmının kontrollü bir biçimde çözülmesi ile gerçekleştirilir.



Şekil 2.7. Aglomerasyona sebep olan, partiküller arası boyun oluşumu

Dolayısıyla, bu partiküller arası boyun bölgesinin ve yığın halindeki nanokristallerin arasındaki çözünürlük farkı göz önüne alınarak, boyun bölgelerini çözecek ancak nanokristallere zarar vermeyecek koşullar ve çözeltiler kullanılmalıdır.

ZnO, TiO₂ ve CeO₂ nanopartikülleri göz önüne alındığında, metal katyonlarının iyonik potansiyelleri gibi nedenlerden dolayı (Bauermann 2006), sulu ortamda her birinin etkilenmeden kimyasal deaglomerasyona karşı inert davranış gösterdiği koşullar büyük farklılık göstermektedir. Örneğin ZnO'nun sulu ortamda çözünebilirliği pH'a büyük ölçüde bağlıdır: pH 7 altında ve pH 13 üzerinde yüksek çözünürlük sergiler. CeO₂'nin ve özellikle TiO₂'nin çözünebilirliği ortam pH'ı ile pek değişmez (Dange vd 2007 ve Liv vd 2002).

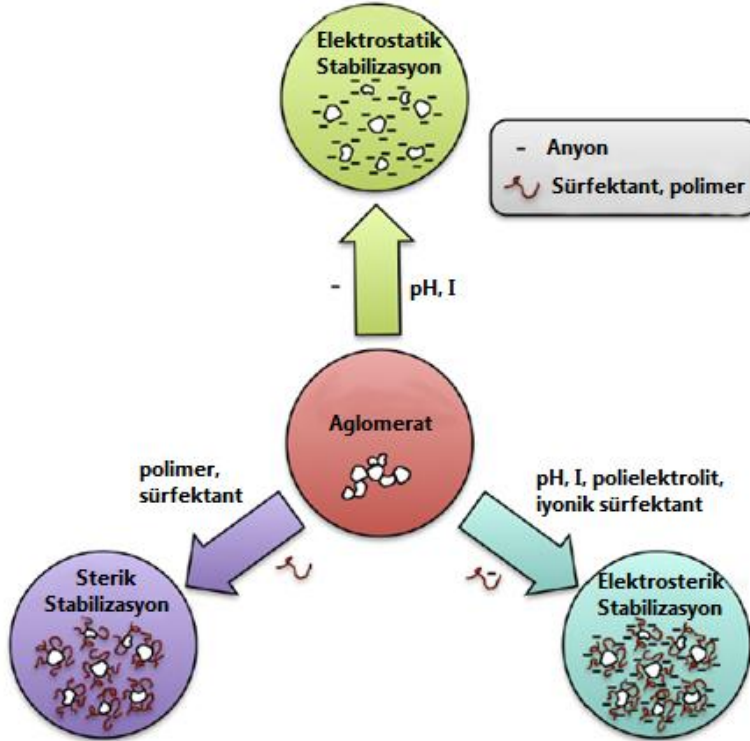
2.5.4. Nanopartikül dispersiyonlarının stabilizasyonu

Transparan kaplamalar ve filmlerde kullanılan foto-aktif ve UV-bloklayıcı nanopartiküllerin performansları, aglomerasyona uğramamaları, kullanılan film ortamına uyumlu olmaları ve film yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmaları gibi faktörlere bağlıdır. Polar ya da apolar ortamda kolloidal formda kararlı dispersiyonlar elde etmek birincil ölçüde önemlidir ve bunu sağlamak için partiküller arası kuvvetlerin doğası hakkında temel bir fikir edinmek gereklidir (Israelachvili 2011). Nanopartiküller ve matris (polimerik ya da inorganik) arasındaki uyumu kontrol etmek de oluşacak son ürünün mikro-yapısını ayarlamak için oldukça önemlidir.

2.5.4.1. Nanopartikül etkileşimleri

Nanopartikül dispersiyonlarının reolojik özellikleri ve ışık-saçınım davranışları üzerinde partiküller arası kuvvetlerin büyük rolü vardır. Örneğin, partiküller arası kuvvetleri itici formdan çekici forma değiştirmek suretiyle derişik nanopartikül dispersiyonlarının viskozitesi artırılabilir ve sert macun haline getirilebilir. Flokülasyon ya da agregasyon sonucu ışığı saçan büyük topaklar oluşabilir. Partiküller arası etkileşimleri anlamak ve onları istenilen doğrultuda kontrol edebilmek, iyi dispersiyeye olmuş kararlı sollar elde edebilmenin ilk yoludur.

Çoğu nanopartikül sisteminde baskın olan üç partiküller arası etkileşim bulunmaktadır: van der Waals etkileşimleri, elektrostatik (çift tabaka) etkileşimler ve sterik kuvvet. Aşağıdaki şekilde bunlar gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Aglomerasyonu engelleme yöntemleri

Birbirine yakın moleküllerin ya da partiküllerin dipolleri arasındaki etkileşimler sonucu elektrodinamik bir etkileşim olan van der Waals etkileşimleri meydana gelir. Van der Waals (*vdW*) etkileşim enerjisinin büyüklüğü, V_{vdW} , Hamaker sabiti (A) ve partiküllerin yarıçapı (r) ile doğru orantılıdır ve partiküller arası mesafe (s) ile ters orantılıdır (Hamaker 1937). Hamaker sabitinde, ρ_1 ve ρ_2 etkileşen iki maddenin sahip olduğu atom sayısı ve C partiküller arası etkileşim katsayısıdır.

$$V_{vdW} = - \frac{Ar}{12s} \quad \text{ve} \quad A = \pi^2 \times C \times \rho_1 \times \rho_2 \quad (2.5)$$

Hamaker sabiti malzemeye özgüdür ve partiküller ile solvent arasındaki dielektrik özellik farkının artması ile artar. En yaygın kullanılan üç solvent içerisinde TiO_2 , CeO_2 ve ZnO nanopartiküllerinin Hamaker sabitleri verilmiştir. TiO_2 'in Hamaker sabiti diğerlerine göre önemli ölçüde yüksektir.

Çizelge 2.1. CeO_2 , TiO_2 ve ZnO nanopartiküllerinin ortama göre değişkenlik gösteren kolloidal etkileşim parametreleri (Dagastine vd 2000 ve Bell vd 2000)

Hamaker sabiti, A ($\times 10^{-21}$ J)			
Materyal	Su	İzopropanol	Hegzan
CeO_2	41	46	35
TiO_2	60	79	59
ZnO (wurtzite)	26	30	19

Çizelge 2.1 incelendiğinde, her birinin aynı partikül boyutuna sahip olduğu durumda TiO_2 'nin su, izopropanol ve hegzan içerisindeki dispersiyonunda van der Waals kuvvetlerinin daha yüksek olduğu ve çökmeye daha yönelimli olduğu görülmektedir.

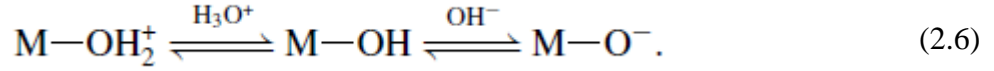
Nanopartikül dispersiyonlarını kolloidal olarak kararlı formda tutabilmek için, van der Waals etkileşimlerinin üstesinden gelecek bir itici kuvvete gereksinim vardır. Kararlı bir sistemde, maksimum çekici kuvvet $1 - 2 k_B T$ civarında olmalıdır, böylece çekici kuvvet bu kadar düşük iken hafif bir çökme gerçekleşse bile ufak bir ısı işlem ya da çalkalama ile partiküller arası bağlar koparılabilir ve tekrar homojen bir dispersiyon elde edilebilir.

Aşağıda, nanopartikül dispersiyonlarını stabilize etmek için en yaygın olarak kullanılan iki metot verilmiştir:

2.5.4.2. Katı-sıvı ara fazında elektriksel çift tabaka oluşturma metodu (elektrostatik stabilizasyon)

Elektriksel çift tabaka etkileşimleri, yüklü bir iyonun yüzeyinde zıt iyonların birikmesi olayına dayanır. Sıvı içerisindeki nanopartiküllerin yüzeyinde net bir yükün oluşumu, yüzey gruplarının ayrışması, iyonların adsorpsiyonu ya da çözünmesi ve kristal yapıda kusurların bulunması gibi çeşitli nedenlere bağlı olarak gerçekleşir (Pugh ve Bergström 1994).

Su içerisindeki metal oksit nanopartiküllerinin yüzeyinde yük oluşumunda etmen olan ana mekanizma, yüzeydeki hidroksil gruplarının ayrışmasından kaynaklanır ve pH'a bağlıdır:



Yüzey yükünün nötr olduğu pH'a izoelektrik nokta (IEP) denir. CeO₂ ve TiO₂'in izoelektrik noktaları yaklaşık pH 6,5'dadır. ZnO için izoelektrik noktası pH 9'dadır. Böylece pH kontrolü ile elektrostatik olarak nanopartikül dispersiyonlarını stabilize etmek mümkündür. Widegren ve Bergström'ün yaptığı çalışma elektrostatik stabilizasyona örnek olarak verilebilir: uygun pH koşullarını ayarlayarak ve etanolü ortamda pH ölçümleri yapılarak kararlı kolloidal partikül dispersiyonları elde etmişlerdir (Widegren ve Bergström 2000).

2.5.4.3. Polimerlerin veya sürfektantların nanopartikül yüzeyine adsorbe edilmesi (*sterik stabilizasyon*)

Bazı durumlarda, yalnızca pH'ı kontrol ederek nanopartikül dispersiyonunu kararlı hale getirmek olanaksız olmaktadır. Bu gibi durumlarda uygun sürfektantlar veya polimerik dispersantlar kullanılarak sterik stabilizasyon kullanılmaktadır. Bu maddeler nanopartiküllerin yüzeyine adsorbe olduklarında aglomere olmalarını engelleyen koruyucu bir ara katman oluştururlar. Metal oksit nanopartikülleri için, adsorbsiyon işlemi için partikül yüzeyinde yüksek miktarda bulunan hidroksil grupları hedef alınır. Daha büyük yüzey alanının kaplanması için genellikle hidrojen bağı yapabilen maddeler (eterler, alkoller ve akrilamidler), asit – baz reaksiyonları veren maddeler (örn: karboksilik asit) ya da elektrostatik etkileşim sergileyen maddeler (örn: fosfatlar ve karboksilatlar)'den yararlanılır (Neouze ve Schubert 2008 ve Farrokhpay 2009).

Sterik stabilizasyonun kullanıldığı durumlarda aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır (Napper 1977):

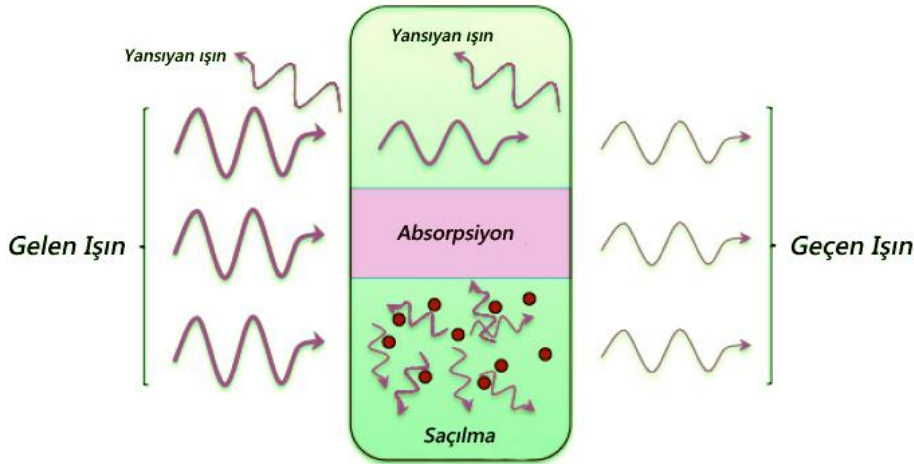
- ✓ Adsorbe edilen katmanın kalınlığı van der Waals etkileşimlerini engelleyecek ölçüde kalın olmalıdır.
- ✓ Kullanılan moleküller nanopartikül yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olabilmeli ve tüm nanopartikül yüzeyini kaplamalıdır.
- ✓ Kullanılan sürfektant ya da dispersiyon ajanının, çözgen içerisine uzanan kuyruk kısımlarının yapısına uygun bir şekilde çözgen ortamı sağlanmalıdır.

2.6. Saydam Kaplama Elde Edebilmek İçin Gerekli Olan Şartlar

Transparan materyaller, iletilen ışığın yoğunluğundaki düşük ya da göz ardı edilebilir miktardaki kayıplar ile karakterize edilmektedirler. Geçirgenlik, T , ortamdan geçen ışığın şiddetinin (I) gelen ışığın şiddetine (I_0) olan oranına denmektedir:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

Geçirgenlik, aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi, yansıma, saçılma ve absorpsiyon gibi etmenlere bağlıdır.



Şekil 2.9. Kaplamanın geçirgenliğini etkileyen ana etmenlerin şematik gösterimi (Faure vd 2013)

Kaplama gerçekleşen yansıma, partikül boyutundan ve film kalınlığından bağımsızdır ve sadece filmin kırılma indisi değeri ile değişir. Bu parametreyi ayarlamak zordur ancak nano-boyutta poroziteye sahip kaplamalar yapılarak filmin kırılma indisi düşürülebilir, böylece hem saçılma miktarı hem de yansıma miktarı azaltılmış olur.

Yansıma, ışık ışınlarının yüzeye geldikleri açı yani temas açısı ve ışının geçtiği iki farklı ortamın spesifik kırılma indislerine bağlıdır. Işının geçtiği iki farklı ortamın kırılma indisleri arasındaki fark arttıkça ışının kırılması, dolayısıyla yansıması artar. Fresnel eşitlikleri (Bellver ve Rodriguez 2001) göz önüne alındığında yansımanın değeri matematiksel olarak hesaplanabilir. Işının yüzeye dik bir konumda düşmesiyle oluşan yansıma (R) aşağıdaki formülle belirlenir;

$$R = (n_0 - n_s / n_0 + n_s)^2 \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8’de n_0 ve n_s , sırasıyla ilk ve ikinci ortamın kırılma indislerini göstermektedir.

Nanopartikül içeren kaplamalarda geçirgenlik üzerine en büyük etki saçılmada gözlenir. Partikül boyutundaki ya da gelen ışığın dalga boyundaki en ufak farklılıklar çok büyük değişikliklere sebep olabilir. Kullanılan ışığın dalga boyunun $\sim\%10$ ’u ve daha altı (Örn: 400 nm görünür ışık için <40 nm partiküller) partikül boyutuna sahip nano-partiküller kullanıldığında saçılma önemli ölçüde azaltılabilir. Nano-partiküller ve matris arasındaki kırılma indisi farkı azaldıkça saçılma miktarı da azalır. Dolayısıyla, en düşük kırılma indisine sahip olan ZnO ($n_{ZnO} = 2,02$), CeO₂ ($n_{CeO_2} = 2.2$) ve TiO₂ ($n_{TiO_2} = 2.6$) ile kıyaslandığında daha az saçılmaya sebep olur ancak nanopartiküllerin partikül boyutu dağılımının geniş olmaması, partiküllerin mümkün olduğunda küçük ve monodisperse olmaları gereklidir.

Lord Rayleigh’in yaptığı çalışmalar sonucu Rayleigh saçılması adı verilen eşitlik, kaplama yüzeyinde gerçekleşen saçılmanın etkisini gözler önüne sermektedir. Saçılan ışığın yoğunluğu, partikül boyutunun altıncı kuvveti ile doğru orantılı, dalga boyunun ise dördüncü kuvveti ile ters orantılı olarak değişir (Barnett 1942).

Rayleigh Saçılması Denklemi (Seinfeld ve Pandis 2006)’ne göre, aşağıda denklem 2.9’da verildiği üzere, tek bir küçük parçacık tarafından, dalga boyu λ ve yoğunluğu I_0 olan ve polarize olmayan bir ışıktan saçılan ışığın yoğunluğu aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2 R^2} \right) \left(\frac{2 \pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (2.9)$$

Denklemden R parçacıktan uzaklığı, θ dağılım açısını, n parçacığın kırılma indisini, d ise parçacığın çapını göstermektedir.

Dolayısıyla partikül boyutunun mümkün olduğunca küçük tutulmasıyla transparan kaplamalar elde edilebilir. Şekil 2.10 incelendiğinde partikül boyutunun kaplama sistemi üzerine etkisi daha net bir şekilde görülmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 2.10. (a) kaplama yapılmamış tahta yüzey, (b) 150-300 nm partikül boyutuna sahip ZnO sistemi ile kaplanmış tahta yüzey, (c) ~35 nm partikül boyutuna sahip monodisperse ZnO sistemi ile kaplanmış tahta yüzey.

UV-koruyucu kaplamalar genellikle çok ince oldukları için, yukarıda bahsedilen saçılma ve absorpsiyon oldukça önemli hale gelmektedir. Bu nedenle partikül boyutu mümkün olduğunca küçük olmalı, partikül dağılımı homojen (monodisperse) olmalı ve aglomerasyon engellenmelidir. Ayrıca bu kaplamaların genellikle renksiz olmaları istenir, dolayısıyla kullanılan inorganik nanopartiküllerin ve/veya organik maddelerin görünür bölgede ışık absorpsiyonu çok düşük olmalıdır (Ebert ve Bhushan 2012 ve Caseri 2003).

2.7. UV Koruyucu Hibrit Sistemler

Nanokompozit, hibrit malzeme, terimi ilk olarak 1990'da yayınlanan polimerler ile ilgili bir literatür yayınında, bir arabanın çeşitli kısımları için üretilen kil-polimer karışımı parçaları tanımlamak için kullanılmıştır. Toyota marka arabanın triger kayışını koruyan parçanın kil ve naylon-6 nanokompozit malzemesi ile yapılması, polimerik nanokompozitlerin otomotiv sektöründe ilk kullanım örneğidir (Okada ve Usuki 2006). O günden beri polimerik nanokompozitler katalizör, elektronik ve opto-elektronik parçalar, kromotografik ayırımelerde sabit faz, alev dayanıklı hibrit membranlar, yiyecek paketleme filmleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Dahası, biyomateryallerin ve metal nanopartiküllerinin kombinasyonu sayesinde biyoloji ve medikal bilimde biyo-fotonik ve biyo-görüntüleme alanlarında ciddi atılımlar olmuştur. Tıp alanında da büyük atılımlar gerçekleştirilmiştir: örneğin nano-boyutlu parçacıklar vücut içerisine enjekte edildiklerinde genellikle makrofajlar tarafından yabancı cisim olarak nitelendirilmekte ve ilaç etkisini yerine getiremeden kan akışından uzaklaştırılmaktadır. Ancak polietilen glikol (PEG) gibi maddeler ile nanopartikülün modifikasyonu sonrasında bu materyaller biyo-uyumluluk göstermekte ve vücut içerisindeki dolaşım süreleri uzamaktadır (Golander vd 1992).

Organik polimerlerin ve inorganik nanopartiküllerin kullanıldığı nanokompozit hibrit kaplamalar, başlı başına yeni bir sınıf materyal türü oluştururlar ve diğer mikro-partikül versiyonları ile kıyaslandığında tamamen yeni özellikler getirirler (Jeon ve Baek 2010). Bu sınıf materyaller, polimerlerin sahip oldukları düşük ağırlık ve kolay şekillendirilebilirlik gibi özellikleri ve inorganik nanopartiküllerin kendilerine has eşsiz özelliklerini bir araya getirirler. Bu iki farklı madde birleştirilerek elde edilen nanokompozitlerin kullanılmasıyla optik, mekanik, elektrik, manyetik ve reolojik özelliklerde gelişme kaydedilebilir (Breiner ve Mark 1998 ve Rong vd 2001). Ancak nanopartiküller, polimer matrisinde yeterli bir şekilde dispersiyeye alamadıkları zaman aglomere olmaya yüksek eğilim gösterirler ve bu da oluşturulan nanokompozitlerin optik ve mekanik özelliklerinde düşmeye sebep olur (Yang vd 2006 ve Kruenate vd 2004).

Nanopartiküllerin sulu ortamda veya polimer matrisinde dispersiyon kararlılıklarını arttırabilmek için yüzeylerini modifiye etmek önemlidir. Bunun için, van der Waals etkileşimini alt edecek ölçüde itici güç katabilecek olan polimer sürfektantlar veya diğer modifikatörler kullanılabilir, bunlar bölüm 2.5.4'de anlatılmıştır.

İlk hibrit matris sistem çalışmalarından biri olan polimer-altın nanokompozit çalışması (Caseri 2000 ve 2009) polimer-inorganik nanokompozit (PINC) konusunda muhtemelen yapılan ilk çalışmalardan biridir ve dikroizm (iki ayrı gözlem yönüne göre iki ayrı renge bürünme özelliği) gibi ilginç optik özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Optik alanlarda kullanılmak üzere polimer-inorganik nanokompozit materyallere altının nano-dolgu maddesi olarak katılanmasından sonra, gümüş, platin, palladyum, rodyum, bakır ve civa gibi metaller de bu tür sistemlere katılanmış ve incelenmiştir (Caseri 2009).

2.8. Nanokompozit Materyallerin Sol-Jel Yöntemi ile Sentezi

Hibrit materyalleri sentezlemede birkaç farklı metot izlenebilir.

- ✓ Önceden sol-jel ağı oluşturulmuş (hidroliz ve kondenzasyonu gerçekleştirilmiş) bir maddenin doğrudan organik fonksiyonel grupları ile polimerleştirilmesidir. Vinil veya epoksi gruplarının polimerizasyonu ve serbest radikal veya katyonik polimerizasyon işlemleri buna örnek verilebilir (Hsiue vd 2000 ve Song vd 2001).
- ✓ Alternatif olarak, tetraetiloksisilane (TEOS), tetrabütil titanat veya alüminyum izo-propoksit gibi başlatıcıların, polivinilasetat, polimetilmetakrilat, polieterimid, polivinil alkol gibi önceden oluşturulmuş fonksiyonel organik polimerler ile birlikte karıştırılarak eş zamanlı sol-jel hidroliz ve kondenzasyonunun gerçekleştirilmesi yöntemi kullanılabilir. Du ve çalışma arkadaşları, süperoksit radikal sensör uygulamaları için sol-jel sentez yöntemini kullanarak ZnO / polivinilpirolidon nanokompozit ince filmi sentezlemişlerdir (Du vd 2007). Garcia ve çalışma arkadaşları sol-jel yöntemi ile naylon-6 / SiO₂ nanokompozitlerini sentezlemişlerdir (Garcia vd 2004).

- ✓ İn situ polimerizasyon kullanılabilir. Bu metotta inorganik nanopartiküller öncelikle polimerleştirilecek monomer içerisinde dispersiye edilirler ve karışım uygun koşullar sağlanarak polimerleştirilir. Park ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak demir oksit – epoksi vinil ester nanokompozit materyalleri sentezlemişlerdir (Park vd 2003). Evora ve Shukla, in situ polimerizasyon ile polyeester / TiO_2 nanokompozit materyallerini sentezlemişlerdir (Evora ve Shukla 2003).

2.9. Organik-İnorganik Hibrit Nanokompozitlerin Özellikleri

2.9.1. Mekanik özellikleri

İnorganik partikülleri organik matris içerisine eklemenin ana amaçlarından birisi yüksek mekanik özellikler (yüksek gerilme ve bükülme gücü, sertlik, dayanıklılık vs.) kazanmaktır.

Ou ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, naylon-6 içerisine silika nanopartikülleri katılanmış ve ağırlıkça %5 silika nanopartikülü (50 nm) eklendiğinde gerilme kuvvetinde %15'lik, kopma direncinde %150'lik ve darbe direncinde %78'lik bir artış meydana geldiği görülmüştür (Ou vd 1998). Bir başka çalışmada ABS (akrilonitril bütadien stiren) içerisine mikro-boyutlu ve nano-boyutlu kalsiyum karbonat eklenmiş ve numuneler incelendiğinde nanopartikül içeren ABS örneklerinin darbe direncinde ve Young modülünde büyük ölçüde artma meydana geldiği görülmüştür (Jiang vd 2005).

2.9.2. Optik özellikleri

Işık absorpsiyonu (UV ve görünür bölge), fotoluminesans, yüksek kırılma indisi ve dikroizm gibi optik özellikleri gerektiren uygulamalarda PİNC materyaller yaklaşık yüz yıldır önemli bir yer tutmaktadır. Bu materyallerin optik özellikleri, polimer matris içerisinde dispersiye olmuş olan inorganik partiküllerin boyutlarına, sistem içerisinde homojen dağılımlarına ve çökelme kararlılıklarına büyük ölçekte bağlıdır (Casari 2009).

Polimer-inorganik nanokompozitler arasında en çok çalışılan ve ürün olarak kullanılanları TiO_2 , SiO_2 , ZnO ve kil içeren PİNC materyallerdir. Bu materyallerin potansiyel kullanım alanları oldukça geniştir. Örneğin, polimer / SiO_2 nanokompozitleri optik cihazlarda, mikro-elektronik ürünlerde ve biyo-aktif kemik dolgularında kullanılmaktadır. Polimer / TiO_2 nanokompozitleri kemik onarımında ve gaz ayırım membranlarında kullanılmaktadır. Polimer / ZnO nanokompozitleri antibakteriyel özelliklerinden dolayı yiyecek paketlenmede sıklıkla kullanılır. Polimer-kil nanokompozitleri bariyer filmlerde, tel ve kablolarda ve yiyecek paketlenmede sıklıkla kullanılır. Bunların dışında UV koruyucu kaplamalarda TiO_2 , SiO_2 , ZnO en çok kullanılan inorganik partiküllerdir.

2.10. Sol-Jel Sentez Yöntemleri

2.10.1. Tarihçe

İnorganik seramik ve cam materyallerin sol-jel yöntemi ile üretilmesine duyulan ilgi ilk olarak 1800'lerin başlarında Ebelman (Ebelmen 1846 ve 1847) çalışmaları ile ortaya çıkmıştır. Bu bilim insanları tetraetil ortosilikat (TEOS)'un asidik koşullarda hidrolizi üzerine çalışmışlar ve "cam-benzeri yapıda" bulunan silisyum dioksit elde etmişlerdir ancak sentezlenen jellerin herhangi bir deformasyona uğramadan kurumaları için gerekli olan süre çok uzun olduğu için bu çalışma çok ilgi çekmemiştir.

1800'lerin sonu ve 1920'lerin başı arasında geçen sürede, sol-jel yöntemi tekrar ilgi odağı olmuştur. Lord Rayleigh (Rayleigh 1919), Ostwald (Ostwald 1897) gibi dikkate değer birçok kimyager konuya odaklanarak, jellerin çökmesi ile birlikte kristal yapının oluşması arkasındaki fenomeni araştırmışlardır. Bu çalışmalardan bir çok literatür bilgisi çıkmış olmasına rağmen fiziksel-kimyasal prensipler açısından bakıldığında nispeten az veri elde edilmiştir.

1950'lerde ise sol-jel metodunun önemi iyice anlaşılmıştır. Roy ve çalışma arkadaşları (Roy vd 1954) kolloidal jel formunda yüksek kimyasal homojenliğe sahip maddeler elde edebileceklerini anlamış ve Al, Si, Ti, Zr gibi maddeleri ve sol-jel yöntemini kullanarak, geleneksel metotlarla elde edilemeyecek birçok farklı seramik oksit kompozisyonları sentezlemişlerdir. Yine aynı tarihlerde (1950'ler-1960'lar) Iler'in silika kimyasında çığır açan çalışması (Iler 1955) sonucu ilk ticari kolloidal silika tozları sentezlenmiştir. Stober ve çalışma arkadaşları (Stober vd 1968) Iler'in çalışmasını bir adım öteye taşıyarak TEOS hidrolizinde katalizör olarak amonyum kullanıldığı zaman oluşacak ürünlerin morfolojisini ve partikül boyutunu kontrol edebilmenin mümkün olduğunu göstermişlerdir. Daha sonra alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ile mikron-altı TiO₂, doplanmış TiO₂, ZrO₂, doplanmış SiO₂ gibi partiküller oluşturulmuştur. Takip eden çalışmaların başarısı ile sol-jel metoduna olan ilgi büyük ölçüde artmıştır. Yüksek saflığa ve homojenliğe sahip materyalleri geleneksel cam eritme ya da seramik tozu kullanma gibi metotlara kıyasla çok daha düşük sıcaklıkta elde etme potansiyeli sol-jel yönteminin popüler olmasındaki itici etmen olmuştur.

2.10.2. Sol-Jel yönteminde çıkış maddeleri

Literatürde birçok inorganik bileşiğin jel oluşturduğuna dair bilgiler varsa da, organik çözenlerde düşük çözünürlük sergilemeleri gibi nedenlerden dolayı bunlardan çok azı pratik açıdan sol-jel yönteminde kullanılmaktadır.

Kullanılacak sisteme uygunluğuna göre aşağıdaki çıkış maddeleri sol-jel yönteminde kullanılır:

Tuzlar: Nitratlar, asetatlar gibi çözünebilen metal tuzları veya oksit ağı oluŐturabilen tuzlar

Oksitler: Ağı modifiye edebilen oksitler (Na_2O , Li_2O , K_2O ...)

Hidroksitler: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$,...

Organik Bileşikler: Kelat yapıcı ligandlar (β -diketonlar, asitler ve türevleri,...), aminler, aılatlar,...

Metal alkolatlar: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Zr}(\text{OEt})_4$,...

Silanlar: Tetraetoksisilan, viniltrimetoksisilan,...

Yukarıdaki ıkıŐ maddeleri arasından silan bileşikleri ve metal alkolatlar sol-jel yönteminde en çok kullanılanlardır. Bunun başlıca nedeni kimyasal özelliklerinin diğer bileŐiklere oranla daha fazla bilinmesi, böylece reaksiyon koşullarının daha kontrollü gerçekleŐtirilebilmesidir.

2.10.3. Sol-Jel yöntemi: genel bakış

apı 1-100 nm olan katı partiküllerden oluşan, kolloidal partiküllerin bir sıvı içerisindeki dispersiyon durumlarına sol adı verilir. Birbiri içerisinde bağlı, mikron-altı boyutlarda porlara sahip ve ortalama uzunlukları bir mikrondan daha büyük ağ yapısındaki maddelere jel adı verilir. Flory tarafından tartıŐıldıđı üzere (Flory 1953) jel tabiri dört sınıfa ayrılabilen çeşitli maddeleri kapsar:

- (1) İyi düzenlenmiŐ lamella formunda yapılar,
- (2) Tamamen düzensiz, kovalent polimerik ağ yapıları,
- (3) Genel olarak düzensiz, fiziksel agregasyon ile meydana gelmiŐ polimer ağ yapıları,
- (4) zel düzensiz yapılar.

Sol-jel monolitleri üretmek için genel olarak üç farklı yaklaŐım kullanılır:

- ✓ Metot 1, kolloidal tozlardan oluşan çözeltinin jelleŐtirilmesi.
- ✓ Metot 2, bir alkoksit veya tuz başlatıcının hidroliz ve polikondenzasyonunun gerçekleştirilmesi ve bunu takiben jellerin hiper-kritik koşullarda kurutulması.
- ✓ Metot 3, alkoksit başlatıcının hidroliz ve polikondenzasyonu, ardından yaŐlandırılması ve ortam Őartlarında kurutulması.

Bir dizi farklı kolloidal partiküllerin birleŐerek ağ yapısı oluŐturmasıyla (metot 1) veya bir organo-metalik prekursorun eş-zamanlı hidroliz ve polikondenzasyonu ile birbirine bağlı 3 boyutlu ağ yapısı oluŐturmasıyla silika jeli meydana gelebilir. Oluşan jel ağ yapısının porları içerisindeki sıvı, hiper-kritik koşullar

(kritik-nokta kurutma, metot 2) altında gaz fazında uzaklaştırıldığında bu ağ yapısı bozulmaz ve aerojeller elde edilebilir. Uygun koşullarda çalışıldığında %98 oranında por (hava) içeren ve çok düşük yoğunluğa sahip olan aerojeller elde edilebilir.

Jelin porları içerisindeki sıvı geleneksel ısıl işlem uygulanarak (kurutma, metot 1 ve 3) uzaklaştırıldığında jel yapısında kapiler kuvvet nedeniyle çökmeler meydana gelir ve büzülme gerçekleşir. Bu yapıya sahip monolit materyallere 'xerogel' adı verilir.

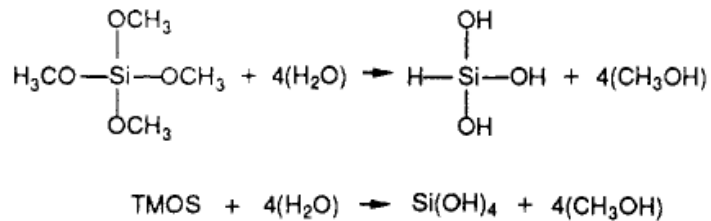
2.10.4. Sol-Jel yönteminin reaksiyon basamakları

Sol-jel metodunun basamakları genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Çıkış maddesinin istenilen çözgen içerisindeki bir çözeltisinin hazırlanması.
2. Üretilen malzemeye göre gerekli tepkenlerin katılımı ile homojen bir karışımın elde edilmesi.
3. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu, karışımın bir jele dönüştürülmesi.
4. Elde edilen jelin istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (kurutma, sinterleme, çözgen uzaklaştırma gibi) tabi tutulması.

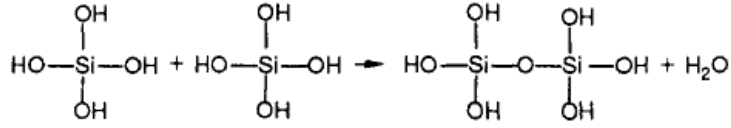
Yukarıda özetlenen, baştan sona yürütülebilecek sol-jel metodunun basamakları aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Hidroliz ve kondenzasyon basamakları eş-zamanlı olarak yürür. Kondenzasyon basamağından sonra istenilen basamakta reaksiyon çeşitli yöntemlerle yavaşlatılır ya da sonlandırılır ve istenilen nitelikte farklı ürünler elde edilebilir (Şekil 2.11).

- **Basamak 1: Hidroliz ve kondenzasyon;** Çıkış maddesi olarak kullanılacak ürünlerden biri olan sıvı alkoksit prekursor çözeltisi, Örn: TMOS, $(\text{Si}(\text{OR})_4)$, su (H_2O) ile karıştırıldığında hidroliz gerçekleşir:

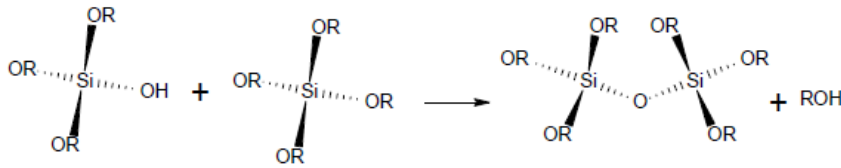


Oluşan tetrahedra silika, kondenzasyon reaksiyonuna girerek siloksan bağlarını oluşturur. Kondenzasyon burada su kondenzasyonu ve alkol kondenzasyonu olarak ikiye ayrılabilir:

➤ Su kondenzasyonu

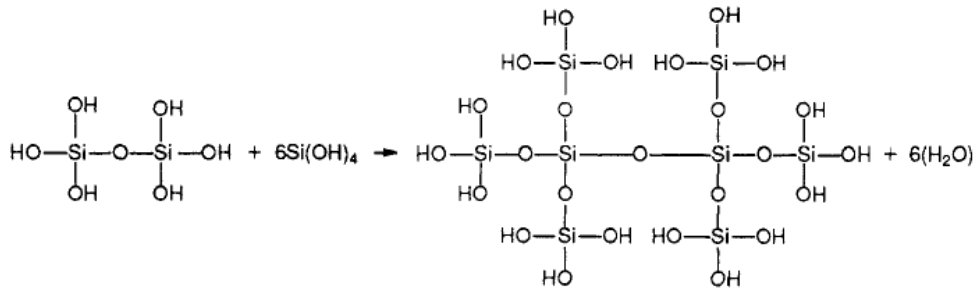


➤ Alkol kondenzasyonu



Tüm OR gruplarının hidroliz olabilmesi için 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.

Kalan –OH grupları üzerinden polikondenzasyon devam eder ve sonuç olarak bir SiO₂ ağ yapısı meydana getirir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan su ve alkol, ağ yapısı içerisindeki porlarda hapsedilir.

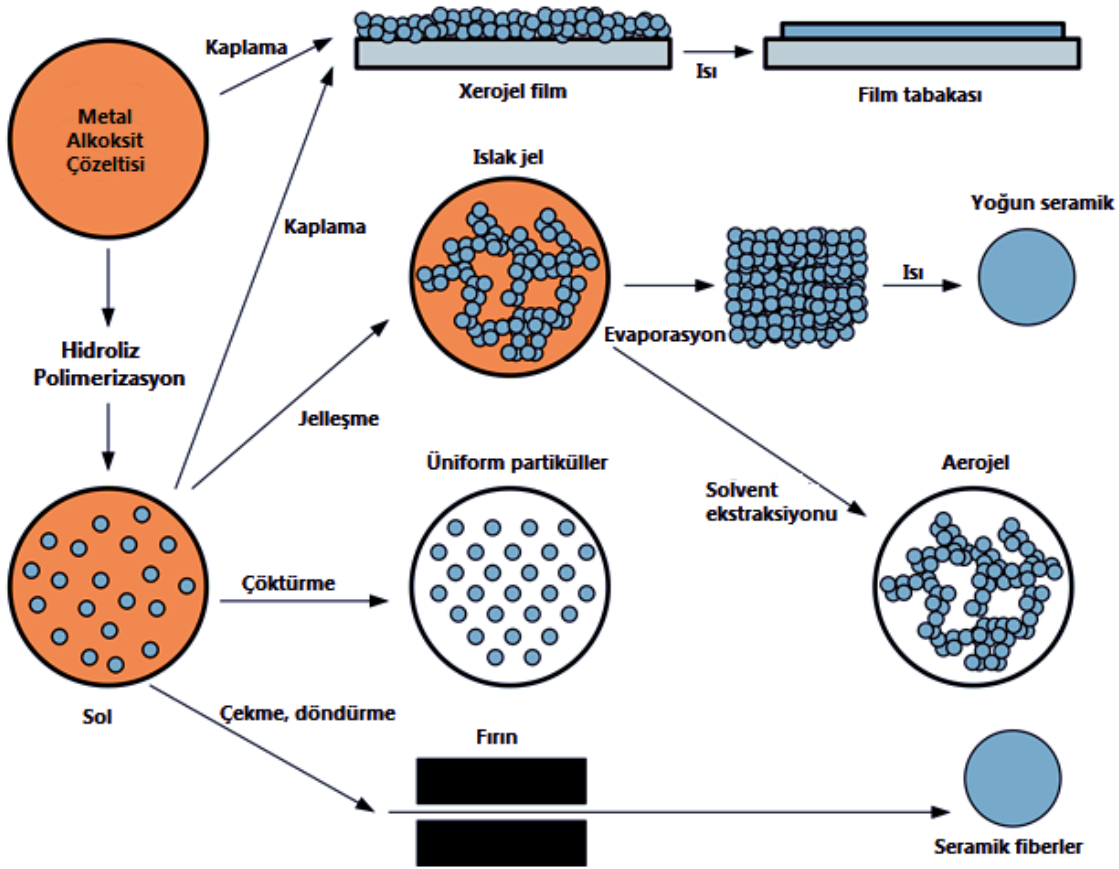


TMOS ve H₂O çözeltisi karışımı mekanik olarak karışmaya devam ettirildikçe bahsedilen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları birçok farklı yerde eşzamanlı olarak meydana gelir. Yeterince Si-O-Si bağı meydana geldiği zaman kolloidal partiküller (sol) olarak davranırlar. Oluşan partiküllerin boyutları ve partiküller arasındaki çapraz-bağlanma derecesi başlıca su/alkoksit oranı olmak üzere çeşitli değişkenlere bağlıdır. 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 uçlardan bağlanmış ve farklı uzunluğa sahip çok dallanmış yapılar oluşabilir.

- **Basamak 2: Jelleşme:** Oluşan koloidal partiküller ve kondenze silika türleri zamanla birbirlerine bağlanır ve üç boyutlu bir ağ yapısı oluştururlar. Oluşan ağ yapısının fiziksel özellikleri, partiküllerin boyutuna ve partiküller arasında meydana gelen çapraz bağlanmanın derecesine büyük ölçüde bağlıdır. Jelleşme esnasında viskozitede keskin bir yükseliş meydana gelir.
- **Basamak 3: Yaşlandırma:** Belirli bir süre boyunca, sıvı içerisinde jelin bekletilmesi ile yaşlandırma süreci gerçekleştirilir. Bu süreç boyunca partiküller arası oluşan boyunlar kalınlaşır ve porozite azalır dolayısıyla jel daha sağlam hale gelir.
- **Basamak 4: Kurutma:** Kuruma esnasında porlar arasında bulunan sıvı faz uzaklaştırılır. Bu süreç boyunca yüksek kapiler stres oluşur ve kaçınılmaz olarak jelin yapısını bozacak şekilde çatlama meydana gelir. Kapiler stresi azaltmak için sürfektantlar kullanılabilir, porların hacmi artırılabilir ya da hiper-kritik kurutma metodu kullanılabilir.
- **Basamak 5: Dehidrasyon (kimyasal stabilizasyon):** Yukarıdaki işlemlerden geçen jelin porlarının içerisinde reaksiyona girmemiş Si-OH gruplarının uzaklaştırılması ile kimyasal olarak kararlı jeller elde edilebilir.
- **Basamak 6: Yoğunlaşma (sinterleme):** Gözenekli jeli yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak işleme tabi tutmak tüm yapı boyunca yoğunlaşmaya sebep olur. Gözenekler elimine edilir ve yoğunluk büyük ölçüde artar. Yoğunlaşma sıcaklığı jelin üç boyutlu ağ yapısına ve yüzey alanına bağlıdır. Alkoksit jelleri 1000 °C gibi sıcaklıklarda yoğunlaştırılabilir (Klein ve Garvey 1984).

Sol-jel metodu ile sentezlenen bir maddenin en başından en sonuna dek geçirdiği işlemler yukarıda özetlenmiştir. Materyalin kullanılacağı alanda gerekli olan özelliklere göre işlem istenilen basamakta durdurulabilir ve gerekli teknikler kullanılarak (örn: daldırma ile kaplama) son ürün haline dönüştürülebilir. Yukarıda özetlenen basamaklar aşağıdaki Şekil 2.11 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Sol-Jel Prosesinin Şematik Gösterimi

2.10.4.1. Sol-Jelin kritik basamağı: hidroliz ve kondenzasyon

Sol-jel metodunun en önemli basamağı hidroliz ve kondenzasyon basamağıdır. Takip eden tüm reaksiyon basamakları (yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve yoğunlaşma) hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşacak olan jelin yapısal özelliğine bağlıdır.

Hench ve Orcel (Hench ve Orcel 1986), Scherer ve Brinker (Brinker ve Scherer 1989), Artaki ve çalışma arkadaşlarının (Artaki vd 1986) da belirttikleri üzere hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının kinetiğini etkileyen birçok etmen bulunmaktadır. En önemlileri: sıcaklık, katalizörün (asit / baz) derişimi ve doğası, çözünenin özellikleri ve kullanılan alkoksit başlatıcının türüdür.

Aelion (Aelion vd 1950), yaptığı bir çalışmada farklı solventler içerisinde TEOS'un hidrolizini gerçekleştirmiş ve ortamdaki elektrolitin derişiminin etkisini incelemiştir. Asidik ortam içerisinde H^+ (H_3O^+) ve bazik ortam içerisinde OH^- elektrolitlerinin derişiminin artması ile birlikte hidroliz reaksiyonunun hız sabitinin (k_H) de doğrusal bir şekilde arttığını görmüştür.

Orcel (Orcel 1987) tarafından belirtildiği üzere kullanılan çözünenin doğasının hidroliz reaksiyonunun hız sabiti (k_H) üzerinde 'ikincil' bir etkisi vardır. Artaki, Zerda

ve Jonas (Artaki vd 1985) tarafından yapılan bir çalışmada farklı çözümler içerisinde hidroliz reaksiyonlarının hız sabitleri (k_H) NMR ölçümleri alınarak belirlenmiş ve farklı çözümler içerisindeki hidroliz reaksiyonunun hızları için şöyle bir sıralama bulunmuştur: asetonitril > metanol > dimetilformamid > dioksan > formamid. Asetonitril içerisinde gerçekleşen reaksiyonun hız sabiti, formamid içerisinde gerçekleşen reaksiyon hız sabitinden 20 kat daha büyüktür.

Yine Aelion'un yaptığı çalışmada (Aelion vd 1950) oranının (mol su / mol TEOS) 1.86'dan 3.72'ye artması ile birlikte reaksiyonun hız sabitinin (k_H) 0.042'den 0.059 L. mol⁻¹. s⁻¹. [H⁺]⁻¹ 'e arttığı görülmüştür.

Silisyum atomuna bağlı olan alkoksi gruplarının doğası da reaksiyonun hız sabitini değiştirmektedir. Genel bir kural olarak, alkoksi grubundaki alkil zincirinin uzunluğu ve hacmi arttıkça reaksiyonun hız sabiti azalır (Schmidt vd, 1981, 1985 ve 1986). Örneğin Si(OR)₄ için, R = C₂H₅ olduğu durumda $k_H = 51 \times 10^{-3}$ L . mol⁻¹. s⁻¹. [H⁺]⁻¹ iken, R = (CH₃)₂CH(CH₂)₃CH(CH₃)CH₂ olduğu durumda $k_H = 3 \times 10^{-3}$ L. mol⁻¹. s⁻¹. [H⁺]⁻¹ olmaktadır yani reaksiyon hızı 17 kat düşmektedir.

Kondenzasyon reaksiyonun hızı hakkında literatürde çok veri bulunmamaktadır. Artaki ve çalışma arkadaşlarının (Artaki vd 1985) yaptığı bir çalışmada kondenzasyon reaksiyonu hız sabiti $k_C = 3,3 \times 10^{-6}$ L. mol⁻¹. s⁻¹ olarak bulunmuştur ancak bu çalışmada hidroliz reaksiyonun hız sabiti üzerine bir veri bulunmamaktadır. Schmidt ve çalışma arkadaşlarının (Schmidt vd 1986) da belirttiği gibi reaksiyon mekanizmalarını belirlemek ve hız sabitlerini ölçmek oldukça zordur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları herhangi bir anda birbirlerinden ayırt edilemezler ve her ikisi de eş-zamanlı olarak gerçekleşirler (Yoldaş 1984).

Klemperer ve meslektaşlarının (Klemperer vd 1988) silika solları üzerinde yaptıkları çalışma hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları üzerinde oldukça farklı bilgiler açığa çıkarmıştır: asidik koşullar altında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu daha çok lineer yapıda olan ve düşük çapraz-bağlanmaya sahip polimerler ortaya çıkmaktadır. Bazik koşullar altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise yüksek ölçüde çapraz-bağlanma gerçekleşmiş dallanmış polimerler elde edilmektedir. Bunun nedenini Orcel ve çalışma arkadaşlarının (Orcel vd 1988) yaptığı çalışma daha detaylı olarak açıklamıştır: asidik ortam hidroliz reaksiyonunu hızlandırırken bazik ortam kondenzasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Hızlı hidroliz ve yavaş kondenzasyon lineer polimerizasyonu sağlarken, yavaş hidroliz ve hızlı kondenzasyon daha dallanmış ve büyük polimerler oluşumuna neden olmaktadır (Brinker vd 1982). Asit (H⁺) varlığında hidroliz reaksiyonlarının hızlandığı ve baz (OH⁻) varlığında kondenzasyon reaksiyonlarının hızlandığı bugün iyi bilinen bir olgudur (Prassas ve Hench 1984).

2.10.5. Sol-jel yönteminin avantajları

- 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 1988).

- Bağ oluşumu çözelti içerisinde gerçekleştiği için tam bir stokiyometri oluşur (Dislich 1985).
- Tepkimenin düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) gerçekleştirilmesi 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 1988). Bu çözeltilerin viskozitesinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskürtme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994).
- Oldukça saf başlangıç maddeleri kullanılabilmesi için yüksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Dislich 1985).
- 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 1988).

2.10.6. Sol-Jel yönteminin dezavantajları

Bunlar:

- Jelleşme ve ısı 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

2.11. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

Kaplanacak substratın cinsi (örn: cam, seramik, metal veya polimer), son kaplama üzerinde büyük etkiye sahiptir. Transparan kaplamalarda en yaygın kullanılan materyaller yüksek geçirgenliğe, kimyasal ve termal kararlılığa ve düşük maliyete sahip borosilikat camlardır. Ancak camın kristal olmayan yapısı ve Na^+ ve Ca^{+2} 'nin borosilikat cam yüzeyinden kaplanan titanyum dioksit tabakasına geçmesi, fotokatalitik aktivitede zamanla düşme gerçekleştirmektedir. Bu gibi durumlarda TiO_2 katmanından önce SiO_2 veya Al_2O_3 gibi koruyucu bir ara katman atmak ya da substrat yüzeyine sülfürik asit uygulamak gibi ön işlemler uygulanmalıdır.

2.11.1. 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. Herhangi bir yüzeyin bu teknikte 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.

Yüksek optik kalitede ve homojen kalınlığa sahip kaplamaların yapımında daldırma ile kaplama yöntemi sıklıkla kullanılır.

2.11.2. Döndürerek kaplama (spin-coating) tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği, uzun zamanlardan beri ince film oluşturmada kullanılmaktadır. Kaplama çözeltisinin, küçük bir gölet oluşturacak şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra substratın yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanır. Merkezci hızlandırma, kaplama çözeltisinin tamamının substrat üzerinde yayılmasını ve yüzeyde ince bir film oluşmasını sağlar. Film kalınlığı ve diğer özellikler kaplama çözeltisinin özelliğine (Viskozite, katı oranı, yüzey gerilimi v.b) bağlıdır ve kaplama işlemindeki parametreler kaplama çözeltisinin 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 çözeltisinin dağıtılması, sıvının ince bir şekilde yayılması için yüksek hızla (500-3000 rpm) döndürme ve film üzerinden çözeltinin fazlasının uzaklaştırılması için kurutma basamaklarını içerir. Döndürme hızı 10 saniye ile birkaç dakika arasında olabilir. Dönme hızı ve süresi kaplamanın kalınlığını belirlemede önemlidir.

2.11.3. Püskürterek kaplama (spray-coating) tekniği

Bu teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, sprey 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.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Üretici Firma
Titanyum izopropoksit	TPT	ABCR
Çinko nitrat heksahidrat	Zn(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	Merck
Çinko asetat dihidrat	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	Fluka
Çinko klorür	ZnCl ₂	ABCR
Seryum nitrat heksahidrat	Ce(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Etilen glikol	EG	ABCR
Polietilenglikol 200	PEG 200	Merck
Polietilenglikol 400	PEG 400	Merck
Gliserin	-	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Potasyum hidroksit	KOH	Merck
Etanol (teknik)	C ₂ H ₅ OH	-
Etanol (saf)	C ₂ H ₅ OH	Merck
3- glisidiloksi propiltrioksolan	GLYEO	Dynasylan
3-aminopropiltrimetoksolan	AMMO	Dynasylan
3-metakriloksi propiltrioksolan	MPTES	Dynasylan
3-metakriloksi propiltrimetoksolan	MPTS	Dynasylan
Alüminyum tri-sek-bütoksit	Al(O ^s Bu) ₃	Merck
Etil asetoasetat	HacacOEt	ABCR
1-metoksi-2- propanol	PM	-
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	Merck
Bütül glikol	BG	-
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Formik asit	CH ₂ O ₂	Merck
Nitrik asit	HNO ₃	Merck
Benzoil peroksit	-	Sigma-Aldrich
Levasil 200S/30	Levasil 200S/30	Obermeier
BYK 306 yüzey modifikatör	BYK 306	BYK Chemie

3.2. Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Çalışmalardaki Kullanım Alanı
Döndürerek Kaplama Ünitesi	Yerli (yaptırıldı)	Kaplama ların ön denemelerinin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Sprey kaplama kabini	Yerli (yaptırıldı)	Düz cam üzerine kaplamaların el ile sprej atılarak ön denemelerinin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.
Otomatik sprej kaplama ünitesi	Yerli (yaptırıldı)	Ön denemeleri gerçekleştirilen kaplamaların şişe üzerinde kaplamalarının yapılmasında kullanıldı.
Terazi	Precisa	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
Magnetik karıştırıcı	IKA	Çözeltileri hazırlama esnasında karıştırmada kullanıldı.
Etüv	Thermo Heraeus	Kaplamaların sertleştirilmesinde kullanıldı.
Vakum etüv	Nüve EV 018	Sentezlenen ZnO, TiO ₂ ve CeO ₂ partiküllerinin kurutulmasında kullanıldı.
Geri soğutucu düzeneği	-	Nanopartiküllerin sentezlenmesinde kullanıldı.
FT-IR spektrofotometresi	Bruker Tensor 27	Sentezlenen kaplama sistemlerinin reaksiyonlarını takip etmede ve nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunu takip etmede kullanıldı.
UV-Vis spektrofotometresi	Varian Carry 5000	Kaplamaların UV koruyucu performanslarının takibi için kullanıldı.
Partikül boyut ölçüm cihazı (DLS)	Zetasizer Nano-ZS	Sentezlenen ve modifiye edilen partiküllerin partikül boyutu ölçümü
X-Ray Kristalografi Cihazı	Şişecam Cam Araştırma Merkezi Lab.	Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin kristal yapısını tanımlamada kullanıldı.
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	Akdeniz Üniversitesi Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalı	Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin partikül boyutunun belirlenmesi için kullanıldı.
Yüzey Pürüzlülük Ölçüm Cihazı	Mahr Perthometer M1	Kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü ölçmede kullanıldı.
Tutunma testi aparatı	Erichsen Cross Hatch Cutter Model 295	Sprej ile yapılan kaplamaların cam yüzeyine tutunmalarını ölçmede kullanıldı.
Kalem sertlik testi aparatı	Erichsen Scratch Hardness Tester Model 291	Kaplamaların sertlik ölçümlerinde kullanıldı.
Baz testi aparatı	Yerli (yaptırıldı)	Kaplamaların üretim koşullarında oluşabilecek alkali ortama dayanımlarını test etmede kullanıldı.
İnkübatör	Tomy SX-300E	Kaplamaların mikro-organizmalar üzerindeki UV koruma etkinliği testi için mikro-organizmaların büyütülmesinde kullanıldı.

3.3. METOT

3.3.1 UV soğurucu anorganik nanopartiküllerin sentezi

3.3.1.1. TiO₂ sentezlenmesi

TiO₂ sentezinde, çıkış maddesi olarak titanyum izopropoksit (TPT, %98) kullanıldı. Çözgen olarak etanol ve katalizör olarak hidroklorik asit kullanılmıştır. Farklı oranlarda su ve asit varlığında sentezler yapılmış ve buna bağlı olarak partikül boyutları ve oluşan partiküllerin dispersiyon kolaylığı (çökelmenin gerçekleşmemesi) gibi etmenler incelenmiştir.

Çizelge 3.3. Titanyum oksit sentezinde denenen sistemler ve içerikleri

Sistem No.	TPT (mol)	Etanol (mol)	HCl (mol)	H ₂ O (mol)	Ağırlıkça %TiO ₂	mol H ₂ O / mol Ti	mol asit / mol Ti	mol alkol / mol Ti
1	0,315	0,636	0,158	0,632	18,54	2	0,5	2
2	0,158	0,316	0,079	0,347	18,42	2,2	0,5	2
3	0,035	0,069	0,016	0,086	18,27	2,5	0,45	2
4	0,100	0,300	0,045	0,300	16,04	3	0,45	3

Çizelge 3.3'de gösterildiği üzere, farklı asit, alkol ve su oranlarında titanyum oksit sentezi gerçekleştirilmiştir. Her bir sistem, 8 saat ve 16 saat olmak üzere geri soğutucu düzeneğinde 92 °C sıcaklıkta reaksiyona tabi tutularak sıcaklık ve sürenin partikül boyutu üzerine etkisi incelenmiştir.

Gerçekleştirilen sentezler ve üretilen şeffaf kaplamalar sonucu, sistem içerisinde dispersiyon, şeffaflık, kararlılık yönünden en iyi özellikleri sergileyen 1 numaralı sentez yöntemi olmuştur.

Bunun üzerine 1 numaralı sistemin bir de farklı asit ortamında sentezlenmesi için HNO₃ varlığında denemeler gerçekleştirilmiştir:

Çizelge 3.4. Asidin etkisini incelemek için HCl ve HNO₃ varlığında sentezlenen 1. sistem

Sistem No.	TPT (mol)	Etanol (mol)	HCl (mol)	H ₂ O (mol)	Ağırlıkça %TiO ₂	mol H ₂ O / mol Ti	mol asit / mol Ti	mol alkol / mol Ti
1	0,315	0,636	0,15	0,632	18,54	2	0,5	2
Sistem No.	TPT (mol)	Etanol (mol)	HNO ₃ (mol)	H ₂ O (mol)	%TiO ₂	mol H ₂ O / mol Ti	mol asit / mol Ti	mol alkol / mol Ti
5	0,315	0,636	0,158	0,632	18,54	2	0,5	2

Diğer sistemler için de aynı gerçekleşen sentez sürecine örnek olarak 4 numaralı sistemin sentez prosedürü şu şekildedir; 28,56 g. (0,1 mol) titanyum izopropoksit bir balon içerisine tartılmıştır. 13,8 g. (0,3 mol) saf etanol ilave edilerek balon manyetik karıştırıcı üzerine alınmıştır. Güçlü karıştırma esnasında 4,45 g. (0,045 mol) hidroklorik

asit (Merck, %37) damla damla eklenmiştir. Katalizörün eklenmesinin ardından 2,61 g. su damla damla ilave edilmiştir. Ardından balon 92 °C'deki ısıtıcıly manyetik karıştırıcılı geri soğutucu düzeneğine takılarak 16 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta şeffaf sol görünümde olan sistem, zamanla çökelme sonucu süt beyazı bir renge bürünmüştür. Su ile %5 katı oranına seyreltildiği zaman çözelti tekrar şeffaf bir hal almaktadır. Partikül boyutu analizi Malvern marka Zetasizer Nano-ZS model cihaz ile gerçekleştirilmiş ve sonuçları bölüm 4.1.1'de verilmiştir.

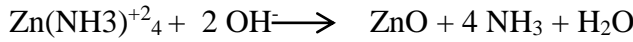
3.3.1.2. ZnO sentezlenmesi

Çeşitli çinko tuzlarından yola çıkılarak çinko oksit sentezi gerçekleştirildi.

- **Çıkış maddesi olarak çinko sülfat**

10,93 g. çinko sülfat su ile 100 mL'e tamamlanarak 0,38 M çinko sülfat çözeltisi oluşturuldu. 0,71 M amonyak ilave edildi ve $Zn(NH_3)_4^{+2}$ kompleksinin oluşması için manyetik karıştırıcıda 10 dakika boyunca bekletildi. Kompleks için ligand görevi yaparak çinko oksit partikül oluşumunda etkili olması amacıyla 0,8 g. (0,016 mol) hidrazin eklendi. Çözelti, 80 °C ısıtıcıly manyetik karıştırıcılı geri soğutucu düzeneğine takılarak 4 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Süreç esnasında 4 M NaOH ile pH 8,5'da sabit tutuldu. Partiküllerin aglomerasyonunu engellemek amacıyla 0,08 g. sodyum oleat eklendi.

Gerçekleşen reaksiyon;



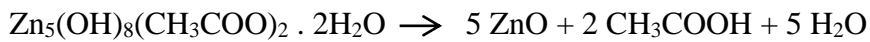
Reaksiyon sonunda oluşan çözelti santrifüj edilerek saf su ve etanol ile sırasıyla ikişer defa yıkandı. Kalan toz, vakum etüvde 60 °C'de bir gece boyunca kurutuldu.

- **Çıkış maddesi olarak çinko asetat**

Balonjoje içerisindeki 1,098 g çinko asetat dihidrata mutlak etanol ilave edilmesiyle 0,1 M'lık 50 ml çinko asetat karışım hazırlandı. Karışım 80 °C'de 3 saat boyunca geri soğutucu altında bekletildiğinde şeffaf homojen bir çözelti elde edildi. Bu aşamada elde edilen çözelti, çinko oksit üretimindeki ara ürün olan bir başlatıcıdır. Burada gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Geri soğutucudan alınan balon, 4 °C'ye soğutulduktan sonra $[OH^-] / [Zn^{+2}] = 0,1$ olacak şekilde LiOH katalizörü ilave edildi. Sıcaklık termometre ile takip edilerek, yaklaşık 4 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi.



Bu çözeltiye aglomerasyonu önlemek için 0,25 mL oleik asit ilave edildi.

Ancak bu yöntemde, verimin çok düşük olması ve çinko oksit partiküllerinin istenilen boyutta olmaması sebebiyle bu sentez yönteminden vazgeçildi.

- **Çıkış maddesi olarak çinko klorür**

1,6 g. yüksek saflıktaki NaOH bir balonjojeye alınıp su ile tamamlanarak 2 M baz çözeltisi elde edildi. 2 M inorganik asidik çinko çözeltisi hazırlamak için, 2,72 g. ZnCl₂ bir balona tartılarak üzerine 10,02 g. etilen glikol ilave edildi. 60 °C'de manyetik karıştırıcılı geri soğutucu altında tamamen çözülmesini sağlamak için bir saat süreyle bekletildi. Çözünme gerçekleştikten sonra 26,72 g. etilen glikol ilave edildi ve kuvvetli karıştırma esnasında 2 M baz çözeltisi büret yardımı ile damla damla çözeltiye eklendi. Çözelti pH'ı 9'a ulaştığı zaman baz çözeltisi eklenmesi kesildi ve balon 80 °C'deki manyetik karıştırıcılı geri soğutucuya takılarak 2 saat süreyle reaksiyon devam ettirildi. Ardından soğutucudan çıkartılan çözelti, santrifüj edilerek saf su ve etanol ile ikişer kez yıkanarak 50 °C'de etüvde 1 gece kurumaya bırakıldı.

➤ **ZnO sentezi sonuç sistem**

Çinko klorürden elde edilen çinko oksitten şeffaf bir kaplama elde edilebilmesi ve bu kaplamaların uygun UV absorblaması nedeniyle bu yöntem ile çinko oksit sentezine odaklanmaya karar verilmiştir. Ayrıca bu yönteme ait herhangi bir literatür verisine rastlanılmaması nedeniyle çinko oksit sentezleri etilen glikolün yanı sıra polietilen glikol 200, polietilen glikol 400 ve gliserin gibi farklı yüzey modifiye ajanları kullanılarak pH 9 ve pH 13'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çinko oksit tozlarının partikül boyutları ölçülüp yapı özellikleri UV-Vis, FT-IR ve XRD difraksiyonu ile incelenmiştir. Bu incelemelerin sonuçları bölüm 4.2'de verilmiştir.

3.3.1.3. CeO₂ sentezlenmesi

Seryum oksit sentezi için yapılan ilk denemede çıkış maddesi olarak seryum nitrat kullanılmıştır. 0,02 mol Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O, 20 ml mutlak etanol içerisinde çözüldü ve damla damla 0,16 mol trietanol amin eklendi. Elde edilen açık sarı renkteki çözeltinin oda sıcaklığında zaman içerisinde kahverengine dönüştüğü gözlemlendi. 1 saat boyunca kuvvetli karıştırmanın sonucunda kahverengi renkli çökelek halinde partiküller oluştu. Bu karışıma 300 ml saf su ilave edilerek seyreltilti. Karıştırmaya bırakılan çözeltide bir süre sonra sarı çökelek halinde seryum oksitin oluştuğu teyit edildi. Elde edilen katı kısım santrifüj ile ayrılarak sırası ile saf su ve etanol ile ikişer kez yıkandı.

Yapılan bir diğer çalışmada, 0,05 mol Ce(NO₃)₃, 25 ml etilen glikol ve 100 ml etanol karışımı içerisinde oda sıcaklığında homojen bir şekilde çözüldü. 0,2 mol KOH çözeltisi eklenerek, 50 °C'de geri soğutucu düzeneğine takıldı. Çökeltmenin sağlanması için 0,2 g. H₂O₂ damla damla eklendi. 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Elde edilen katı kısım santrifüj ile ayrılarak sırası ile saf su ve etanol ile ikişer kez yıkandı.

Nanopartiküller içeren çözeltilerden şeffaf kaplamalar üretilmesi için nanopartiküllerin monodisperse olması ve bunların dispersiyonun homojen olması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalarda monodisperse olduğu iddia edilen deneysel prosedürler izlenerek seryum oksit nanopartiküller sentezlenmeye çalışılmıştır. Fakat yapılan çalışmalarda homojen dispersiyona sahip seryum oksit sollarının hazırlanması başılamamıştır. Sentezlenen partiküller su ve etanol ortamında hemen çökmeye başlaması nedeniyle DLS yöntemi ile sağlıklı şekilde partikül ölçümü yapılamamıştır. Cam substrat üzerine yapılan kaplama denemelerinde de kaplamaların sarımsı ve opak olduğu gözlenmiştir.

Çıkış maddesi olarak seryum tuzlarının kullanılmasıyla homojen ve çökme gerçekleşmeyen seryum oksit çözeltisi elde edilemediğinden ve çıkış maddesi olarak seryum alkoksitlerin kullanımının aşırı pahalı olması nedeniyle, piyasada hazır bir şekilde satılan Sigma-Aldrich'den satın alınan ağırlıkça %20 CeO₂ nanopartikül içeren sulu dispersiyonu kullanıldı. Bu seryum oksit dispersiyon çözeltisinin partikül dağılımı ve UV-Vis absorpsiyon spektrumu bölüm 4.1.2'de verilmiştir.

3.3.2. Sentezlenen nanopartiküllerin dispersiyonu ve yüzey modifikasyonu

Sentezlenen nanopartiküllerin hazırlanacak çözeltilerde ve kaplamalarda kararlı ve homojen şekilde dispersiyon edilmesi bunların yüzeylerinin modifiye edilmesi ile sağlanabilmektedir. Bu proje kapsamında modifikasyon işlemi için üç farklı fonksiyonel grup içeren silan bileşiği kullanılmıştır: 3- glisidiloksi propil trietoksisisilan (GLYEO), 3- aminopropil trimetoksisisilan (AMMO) ve 3- metakriloksi propil trietoksisisilan (MPTES).

Modifikasyon işlemi için sentezlenen partiküllerin küresel olduğu kabul edilerek aşağıdaki formüle (Akarsu 2007) göre teorik yüzey alanı hesabı yapılmıştır:

$$\text{Yüzey alanı (m}^2\text{/g)} = \frac{3}{(\text{Partikülün yarıçapı, m}) \times (\text{Partikülün yoğunluğu, g/m}^3)} \quad (2.10)$$

Burada sentezlenen partiküllerin yoğunluğu $d_{\text{CeO}_2} = 7,2 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{TiO}_2} = 3,9 \text{ g/cm}^3$ ve $d_{\text{ZnO}} = 5,6 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. Yüzey alanı hesabında TiO₂ ve CeO₂ nanopartikülleri için DLS yöntemi ile elde edilen partikül boyutları (bölüm 4.1.1 ve 4.1.2) ve ZnO nanopartikülü için TEM analizi sonucu elde edilen partikül boyutları (bölüm 4.2.4) kullanılmıştır. Literatürde silanların yüzeydeki kapladığı alan 3,5 silan/nm² olarak verilmektedir. (Akarsu 2007) Bu değer ve hesaplanan teorik partikül yüzey alanı değerleri kullanılarak partikül yüzeyinin tamamen silanlar ile kaplanması için gerekli miktarlar hesaplanmıştır. Hesaplanan silan miktarları 1, 2 ve 3 katları şeklinde artırılarak yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir ve artırma katları 1x, 2x ve 3x ile temsil edilmiştir.

Nanopartiküllerin su içerisinde %5'lik çözeltileri hazırlanıp karıştırma sırasında bunlara aşağıdaki tabloda verilen miktarlarda silanlar ilave edilmiş ve belirli bir süre boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir.

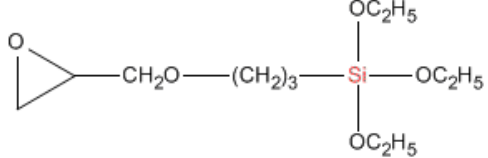
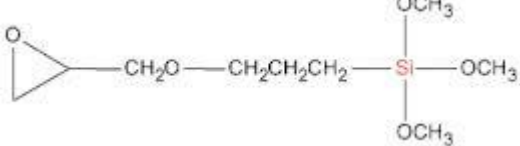
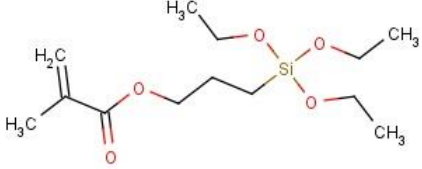
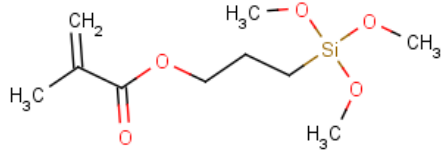
Çizelge 3.5. Nanopartiküllerin yüzey alanlarına göre 1x, 2x ve 3x miktarlarda yüzey modifiyeleyici silan miktarları

Nanopartikül	Yüzey alanının;	GLYEO/ g. partikül	AMMO / g. partikül	MPTES / g. partikül
CeO ₂	1x katı	0,155 g.	0,102 g.	0,138 g.
	2x katı	0,308 g.	0,206 g.	0,276 g.
	3x katı	0,465 g.	0,309 g.	0,414 g.
TiO ₂	1x katı	0,067 g.	0,043 g.	0,057 g.
	2x katı	0,134 g.	0,086 g.	0,114 g.
	3x katı	0,201 g.	0,129 g.	0,171 g.
ZnO (Etilen glikol ve gliserin)	2x katı	0,044 g	0,028 g	0,038 g
ZnO (polietilen glikol 200)	2x katı	0,048 g	0,030 g	0,040 g

Elde edilen nanopartikül sollarındaki partikül boyutu dağılımının zamanla değişimi (3 ve 24 saat sonra) takip edilmiştir. Modifiye edilen nanopartiküller 60 °C etüve konulup bir gün boyunca kurutulmuş ve elde edilen tozların FT-IR spektrumları KBr pellet yöntemi ile alınmıştır. Sonuçlar bölüm 4.4'de verilmiştir.

3.3.3. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

Kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında değişik fonksiyonel gruplar taşıyan silanlardan 3-glisidiloksipropiltrimetoksilan (GLYEO), 3-glisidiloksipropiltrimetoksilan (GLYMO), 3-metakriloksipropiltrimetoksilan (MPTES), 3-metakriloksipropiltrimetoksilan (MPTS) kullanıldı.

3-glisidiloksipropiltrioksisilan (GLYEO)	
3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GLYMO)	
3-metakriloksipropiltrioksisilan (MPTES)	
3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTS)	

Şekil 3.1. Kaplama sistemlerinde çalışılan polimerleşebilen silanlar

Kaplama çalışmalarında, kullanılan silanların hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrasında oluşan ve uçucu olmayan kısımları üzerinden, yani katı miktarları üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Aşağıda silanların 1 molündeki katı miktarları verilmiştir.

MPTES	: 290,43 g/mol ... 179 g katı	(%62 katı)
MPTS	: 248,35 g/mol ... 179 g katı	(%72 katı)
GLYEO	: 278,42 g/mol ... 167 g katı	(%60 katı)
GLYMO	: 236,34 g/mol ... 167 g katı	(%71 katı)

Kaplama çözeltileri 3 basamakta hazırlanmıştır. İlk basamakta kullanılan silanın hidrolizini gerçekleştirmek amacıyla silan başına gerekli olan 1,5 mol su katalizör görevi gören asitin seyreltilmiş çözeltisi kullanılmıştır. Hidroliz işlemi için hidroklorik asit ve formik asit olmak üzere iki farklı asit katalizör denenmiştir. İkinci basamakta silanların taşıdığı polimerleşebilen grupların polimerizasyonunu sağlamak amacıyla değişik türde (katılma veya radikalik) başlatıcılar ortama ilave edilmiştir. Epoksi halkası açmak için, kullanılan silanın mol miktarının %30'u ve %40'ı kadar molce 1/1 alüminyum butilat/etil asetoasetat kompleksi kullanılmıştır. Çifte bağ içeren kaplama sistemlerinde ise polimerizasyonun gerçekleştirilmesi için ağırlıkça %1,1 benzoil peroksit ilavesi yapılmıştır. Üçüncü basamakta ise, sistemdeki katı miktarı sprey ile

kaplama tekniğine uygun olacak şekilde seyreltme ile ayarlanmakta ve UV koruyucu özelliği kazandıracak nanopartiküller eklenmekte ve çözelti kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Epoksi halkasını açmada kullanılan molce 1/1 alüminyum bütilat/etil asetoasetat kompleksini hazırlamak için 123,16 g (0,5 mol) alüminyum tri-sek-bütoksit $[Al(O^sBu)_3]$ cam şişe içerisine tartılmış ve manyetik karıştırıcıda karışmakta iken üzerine 65,07 g (0,5 mol) etil asetoasetat $[HacacOEt]$ eklendi ve çözelti bir gece karışmaya bırakılmıştır.

Yukarıda anlatılan kaplama çözeltisi hazırlanma prosedürüne örnek olarak GLYEO sistemi aşağıda detaylı olarak verilmiştir:

- **1.basamak: Silan hidrolizi**

20 g (0,07184 mol) GLYEO cam şişe içerisine tartılmıştır ve manyetik karıştırıcıda iken üzerine 1,94 g (0,1078 mol su) 0,1 M HCl asit damla damla eklenmiştir. Asit çözeltisinin eklenmesinden sonraki 1. – 6. ve 24. saatlerde FT-IR spektrumları alınarak hidroliz reaksiyonu takip edilmiştir ve 24. saat sonunda hidroliz reaksiyonunun tamamlandığı kanısına varılmıştır. FT-IR spektrumları bölüm 4.5’de verilmiştir.

- **2.basamak: Başlatıcı ilavesi**

Bu basamakta ise hidroliz olmayan diğer fonksiyonel ucu, epoksi halkasını açmak ve kaplamadaki inorganik kısmı arttırmak için silanın molce %30’u ve %40’ı kadar molce 1/1 alüminyum bütilat/etil asetoasetat (HacacOEt) kompleksi kullanılmıştır.

1.basamakta hazırlanan hidrolizi gerçekleştirilmiş GLYEO çözeltisinden 8 g (0,02873 mol) alınıp cam şişe içerisine tartılmış ve manyetik karıştırıcıda iken üzerine damla damla 4,33 g (0,01149 mol) (silanın molce %40’ı kadar Al) Al (1:1) HacacOEt tartılmıştır. Çözelti 2 saat boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Hazırlanan bu çözeltideki toplam katı miktarı %39’dur.

- **3.basamak: Nanopartiküllerin eklenmesi ve kaplama çözeltilerinin hazırlanması**

1.ve 2. Basamaklardan geçerek hidrolizi ve epoksi açılması gerçekleştirilen %39 katı içeren son GLYEO çözeltisinden 1,028 g tartılarak 8 g’a metoksipropanol (PM) ile tamamlanarak toplam katı oranı %5’e indirgenmiştir. Daha sonra 2 g bütil glikol (BG) eklenerek %4 katı oranına seyreltilmiştir. %4 katı içeren bu son çözeltiliye, ağırlıkça katı miktarının %5-10 ve 15’i kadar UV koruyucu özellik sağlayacak olan nanopartiküller eklenmiş ve 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda bekletildikten sonra kaplama çözeltisi hazır hale getirilmiştir.

Yukarıda GLYEO için özetlenen kaplama çözeltisinin hazırlanma prosedürü, tablo halinde verilmiş olan sistemler için de aynı şekilde gerçekleşmektedir ancak MPTS ve MPTES gibi olefinik bağlar içeren akrilatlı sistemlerde, epoksi halka açıcı Al(1:1)HacacOEt yerine radikalik başlatıcı olan benzoil peroksitten ağırlıkça %1,1 kadar kullanılmıştır.

Çizelge 3.6. Birinci basamak olan ön hidrolizde denenen sistemlere örnekler

1.basamak – Silan Hidrolizi			
Hidroklorik asit kullanılan sistemler			
Kullanılan silan	0,1 M HCl	Mol su/mol silan	Mol silan/mol asit
20 g GLYEO	1,94 g	1,5	370
20 g GLYMO	2,28 g	1,5	371
20 g MP TES	2,27 g	1,5	370
20 g MPTS	2,17 g	1,5	371
Formik asit kullanılan sistemler			
Kullanılan silan	%3,5'lik CH₂O₂	Mol su / mol silan	Mol silan / mol asit
20 g GLYEO	1,94 g	1,5	50
20 g GLYMO	2,28 g	1,5	50
20 g MP TES	2,27 g	1,5	50
20 g MPTS	2,17 g	1,5	50

Çizelge 3.7. İkinci basamak olan epoksi halka açılma ve radikalik reaksiyonlarda kullanılan kompleks miktarları

2.basamak - Başlatıcı İlavesi			
Hidroklorik asit kullanılan sistemler			
Kullanılan ön hidroliz edilmiş silan	Epoksi Halka Açılma Reaksiyonu		Radikalik Reaksiyon
	Molce %40 Al(1:1)HacacOet	Molce %30 Al(1:1)HacacOet	Ağırlıkça %1,1 Benzoil peroksit
8 g ön hidroliz GLYEO	4,326 g	3,25 g	--
8 g ön hidroliz GLYMO	5,098 g	3,83 g	--
8 g ön hidroliz MP TES	--	--	0,088 g
8 g ön hidroliz MPTS	--	--	0,088 g

Çizelge 3.8. Üçüncü basamak olan kaplama çözeltilerinin uygun katı oranlarına seyreltilmesi ve nanopartikül katkılanması

3.basamak - Nanopartiküllerin Eklenmesi ve Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması					
Kullanılan silan	Eklenen PM	Eklenen BG	Toplam çözelti	Toplam çözeltideki katı miktarı	Ağırlıkça eklenen nanopartikül miktarı (TiO₂, CeO₂, ZnO)
1,03 g GLYEO (%40 Al(1:1)HacacOEt)	6,97 g	2 g	10 g	%4	Sistemdeki toplam %4 katının; %5-10-15'i kadar
0,94 g GLYEO (%40 Al(1:1)HacacOEt)	7,06 g	2 g	10 g	%4	Sistemdeki toplam %4 katının; %5-10-15'i kadar
0,93 g GLYMO (%40 Al(1:1)HacacOEt)	7,07 g	2 g	10 g	%4	Sistemdeki toplam %4 katının; %5-10-15'i kadar
0,84 g GLYMO (%40 Al(1:1)HacacOEt)	7,16 g	2 g	10 g	%4	Sistemdeki toplam %4 katının; %5-10-15'i kadar
0,53 g MPTES (%1,1 Benzoil peroksit)	7,47 g	2 g	10 g	%4	Sistemdeki toplam %4 katının; %5-10-15'i kadar
0,56 g MPTS (%1,1 Benzoil peroksit)	7,44 g	2 g	10 g	%4	Sistemdeki toplam %4 katının; %5-10-15'i kadar

Farklı kaplama sistemlerinin denenmesi sonucu elde edilen kaplamaların genel olarak mekanik özellikleri incelendiğinde en iyi özellik GLYEO kullanılan kaplamalarda elde edilmiştir. Bu kaplamaların kalem sertlikleri 7-8 H arasında değişmektedir.

3.3.4. Glyeo-Levasil sistemleri

Kaplamaların sertliğinin artırılması amacıyla Obermeier firmasının Levasil 200S/30 ürünü silan çözeltisine ilave edildi. Kullanılan Levasil 200S/30, asidik sulu ortamda ağırlıkça %30 oranında ortalama 200 m²/g yüzey alanına sahip ortalama 15 nm partikül boyutunda homojen dispersiyeye edilmiş SiO₂ nanopartikülleri içermektedir.



Şekil 3.2. Levasil ürünlerinde anyonik karakterli SiO₂ partiküllerinin gösterimi (Levasil 200S/30)

Levasil ürünü kullanıldığında kaplamaların kalem sertlikleri 9H'a yükselmektedir (Çizelge 4.3). Bu nedenle, denemelerde en iyi sonucu veren GLYEO polimerleşebilen silan ve Levasil 200S/30 silan dispersiyonu sistemi kullanılarak yapılacak olan kaplama sistemi tekrar gözden geçirilmiş ve aşağıdaki gibi bir sistem çıkarılmıştır.

Aşağıda Çizelge 3.9, 3.10 ve 3.11'de verildiği üzere GLYEO-Levasil sistemine ağırlıkça farklı miktarlarda UV-koruyucu nanopartikül eklenerek hazırlanan kaplama çözeltileri için de aynı gerçekleşen sentez prosedürü toplam katıda ağırlıkça %5 TiO₂ nanopartikülü içeren sistem için şu şekildedir: İlk adım olarak stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltisi ağırlıkça %50 GLYEO - %50 Levasil 200S/30 içermektedir. Buna göre 10 g GLYEO (0,036 mol) cam kap içerisine alınmış ve manyetik karıştırıcıda karışmakta iken üzerine 10 g Levasil 200S/30 eklenmiştir. Çözelti bir gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra hazırlanan 20 g'lık stok çözülden 5 g'ı ayrı bir cam kap içerisine alınmıştır. Üzerine 7,13 g PM ve 3,2 g BG ilave edilmiştir. Çözelti karışmakta iken %18 katı içeren TiO₂ sisteminden 0,67 g ilave edilmiştir. Son çözelti 2 saat boyunca karışmaya bırakılmış ve sprey kaplama yapmadan on dakika öncesinde 0,08 g BYK 306 ilave edilmiştir.

Çizelge 3.9. Toplam katıda ağırlıkça farklı %'lerde TiO₂ içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Toplam katıda ağırlıkça % TiO ₂	GLYEO-Levasil stok	PM	BG	Eklenen %18 katı içeren TiO ₂ dispersiyonu	g SiO ₂	g TiO ₂	Ağırlıkça % toplam katı
%5	5 g	7,13 g	3,20 g	0,67 g	2,28 g	0,12 g	% 15
%10	5 g	7,11 g	3,37 g	1,39 g	2,28 g	0,25 g	% 15
%15	5 g	7,08 g	3,57 g	2,22 g	2,28 g	0,40 g	% 15
%20	5 g	7,03 g	3,80 g	3,17 g	2,28 g	0,57 g	% 15
%25	5 g	7,00 g	4,05 g	4,22 g	2,28 g	0,76 g	% 15
%30	5 g	6,94 g	4,35 g	5,44 g	2,28 g	0,98 g	% 15
%35	5 g	6,90 g	4,68 g	6,83 g	2,28 g	1,23 g	% 15

Çizelge 3.10. Toplam katıda ağırlıkça farklı %'lerde CeO₂ içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Toplam katıda ağırlıkça % CeO ₂	GLYEO-Levasil stok	PM	BG	Eklenen %20 katı içeren CeO ₂ dispersiyonu	g SiO ₂	g CeO ₂	Ağırlıkça % toplam katı
%5	5 g	7,20 g	3,20 g	0,60 g	2,28 g	0,12 g	% 15
%10	5 g	7,25 g	3,37 g	1,25 g	2,28 g	0,25 g	% 15
%15	5 g	7,30 g	3,57 g	2,00 g	2,28 g	0,40 g	% 15
%20	5 g	7,35 g	3,80 g	2,85 g	2,28 g	0,57 g	% 15
%25	5 g	7,42 g	4,05 g	3,80 g	2,28 g	0,76 g	% 15
%30	5 g	7,48 g	4,35 g	4,90 g	2,28 g	0,98 g	% 15
%35	5 g	7,57 g	4,68 g	6,15 g	2,28 g	1,23 g	% 15

Çizelge 3.11. Toplam katıda ağırlıkça farklı yüzdelerde ZnO içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Toplam katıda ağırlıkça % ZnO	GLYEO-Levasil stok	PM	BG	Eklenen %5 katı içeren ZnO dispersiyonu	g SiO ₂	g ZnO	Ağırlıkça % toplam katı
%5	5 g	5,40 g	3,20 g	2,40 g	2,28 g	0,12 g	% 15
%10	5 g	3,50 g	3,37 g	5,00 g	2,28 g	0,25 g	% 15
%15	5 g	1,30 g	3,57 g	8,00 g	2,28 g	0,40 g	% 15
%20	5 g	-	3,80 g	11,40 g	2,28 g	0,57 g	% 15

Çinko oksit ile yapılan denemelerde sistemdeki ZnO miktarını ağırlıkça %20 ile sınırlandırılmıştır. Bunun sebebi %15 katı oranında ZnO katkılı olduğu durumda kaplama istenmeyen ölçüde opak olmaktadır. Hazırlanan çözeltilerin fotoğrafları bölüm 4.6.2'de verilmiştir.

3.3.5 İnce film kaplamaların yapılması

Sprey uygulamaların başlangıcında etanol, izopropanol gibi kaynama noktası düşük çözümler kullanılmıştır ancak çözümlerin daha substrata ulaşmadan buharlaşması sebebiyle, bağlayıcı sistem cam substrat üzerinde homojen bir film oluşturacak şekilde dağılamamakta ve pürüzlü bir yüzeyin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle kaynama noktası yüksek olan çözümlerin kullanılması tercih edilmiştir. 1-Metoksi-2-propanol (PM)'ün kaynama noktası 120 °C, bütil glikol (BG)'nin kaynama noktası ise

171 °C'dir. Sistemlerde ana çözen olarak PM kullanılmıştır. Bunun yanı sıra her sisteme kaynama noktası daha yüksek olan BG'den ağırlıkça ~%20 kadar eklenerek, hem nanopartiküllerin dispersiyonunun iyileştirilmesi hem de spreyle kaplama gerçekleştirildiğinde substrat üzerinde çözenlerin kademeli olarak buharlaşması sayesinde daha homojen bir kaplama elde edilmesi hedeflenmiştir.

3.3.5.1. Sprey Metodu ile ince film kaplamada el ile yapılan ön denemeler

Kaplamaların spreyle kaplama yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Ön denemeler, Şekil 3.3'de gösterilen, Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan spreyle kaplama kabini kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Kullanılan püskürtme tabancasının nozzle çapı 0,8 mm'dir. 2-3 bar basınç ile kaplama yapılacak cam substrata 8-10 cm uzaklıktan kaplama yapılmıştır.

Toplamda 3 kat spreyle atılmıştır. Her katmanda kontrollü bir şekilde yüzey taranarak, daha homojen bir kaplama elde etmek hedeflenmiştir.

Hava çekişli ve su perdeli olan bu spreyle kaplama ünitesi ile spreyle esnasında atılan artık çözen buharı çekilmektedir. Böylece spreyle dumanının ortam içerisinde hareket ederek optik kaplama üzerinde krater oluşumu gibi yüzeysel hatalara neden olması engellenmektedir.

Şekil 3.3. Spreyle kaplama ünitesi

El ile yapılan ön denemeler sonucu aşağıdaki gibi düz ve homojen bir yüzeye sahip kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 3.4. El ile yapılan spreyle kaplama numunesi

3.3.5.2. İnce film kaplamaların sprey püskürtme cihazı ile yapılması

El ile yapılan ön denemeler sonucu elde edilen homojen kaplamalar referans alınarak, proje kapsamında satın alınan otomatik sprey kaplama cihazı ile aynı kaplama kalitesinde şişe kaplaması çalışmaları yapılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.5. Cam şişeleri kaplamada kullanılan püskürtme kaplama ünitesi; (a) genel görünüş, (b) otomasyon sistemi, (c) kontrol paneli

Tez çalışması kapsamında kullanılan püskürtme kaplama ünitesi gerekli ayarlar girildikten sonra tamamen otomatik bir şekilde şişeleri kaplamaktadır. Şekil 3.5-(a)'da görülen şişe hareketli bant boyunca ilerleyerek ortada sprey tabancasının önünde durur ve kendi eksenini etrafında dönmeye başlar. Sprey tabancası dikey yönde istenilen yükseklik boyunca ve istenilen hızda hareket eder ve koşullar (hava basıncı, tabanca ağız genişliği, çözelti geçme miktarı) ayarlanarak sprey kaplama yapılır. Cihazda bulunan fan çekişi ile sprey tozu çekilir, kaplama yapılırken substrat dışında atılan artık çözelti su perdesi tarafından hapsedilir ve böylece minimum çevre zararı ve kirlilik elde edilmiştir.

Şişe devri ayarı maksimum 92 devir/dakika hıza ayarlanabilir. Sprey tabancasının dikey hareket hızı ise maksimum 77 mm/sn hıza ayarlanabilir. Sprey tabancası dikey hareketi boyunca sadece yükselirken (Şekil 3.5-(c) "tek") yada hem yükselip hem alçalırken (Şekil 3.5-(c) "çift") sprey püskürtebilecek şekilde ayarlanabilmektedir.

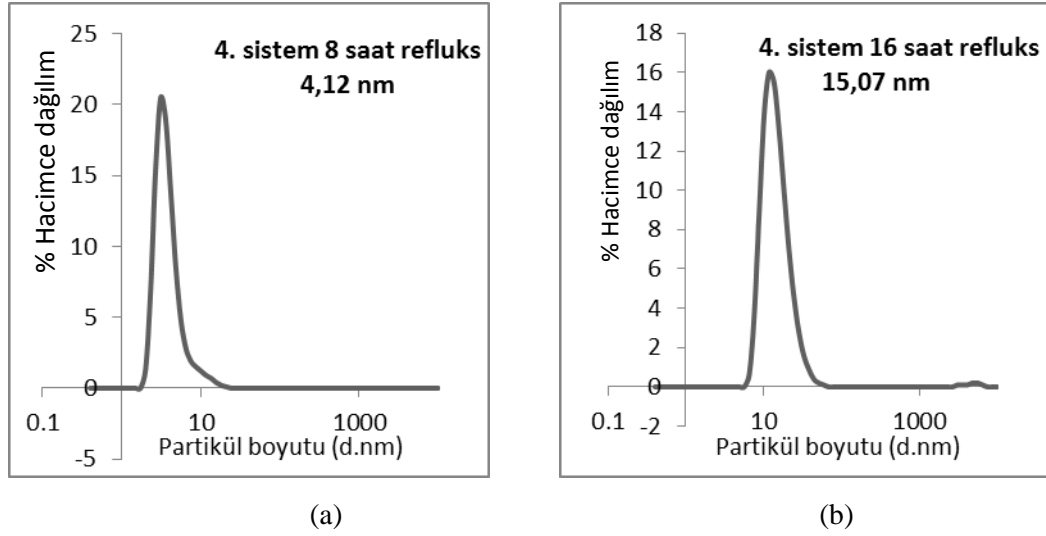
Şekil 4.63'de sprey kaplama cihazı ile yapılan şişe kaplamaların fotoğrafı verilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Partikül Boyutu Analizleri

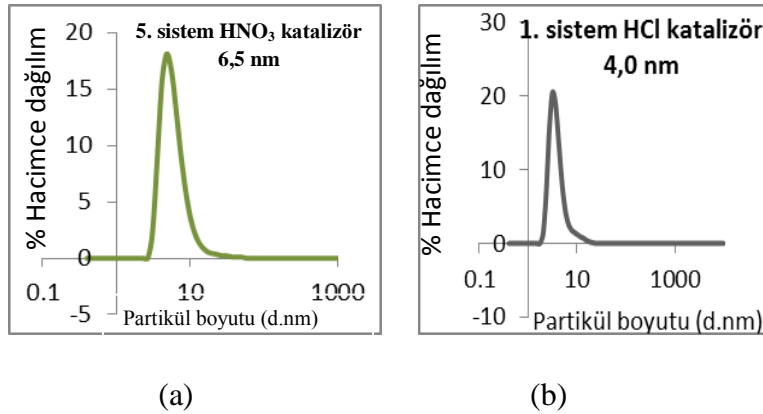
4.1.1. Titanyum dioksit partiküllerinin partikül boyutu analizleri

DLS yöntemiyle partikül boyutu analizlerinde denenen tüm sistemlerde 8 saat boyunca ısı muamelesi sonunda partikül boyutlarının 2 ile 3 nm arası olduğu saptanmıştır. Isı muamelesi süresi 16 saate çıkarıldığında partiküllerin boyutu yaklaşık 15 nm'ye çıkmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Geri soğutucu düzeneğinde titanyum dioksit sentezinde reaksiyon süresinin partikül boyuna etkisi; (a) 8 saat 92 °C refluks, (b) 16 saat 92 °C refluks

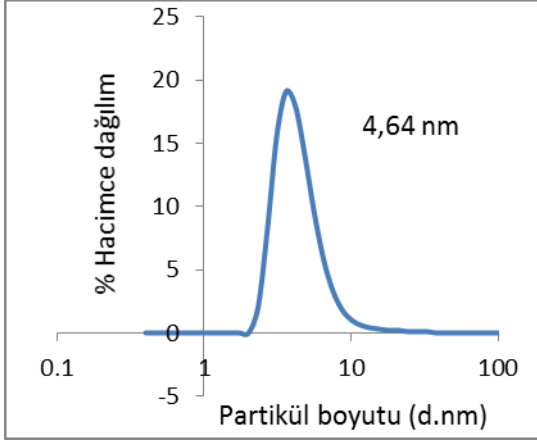
92 °C'de 8 saat boyunca geri soğutucu altında sentezlenen, farklı katalizörlere sahip olan 1. sistem (HCl asit) ve 5. sistem (HNO₃ asit) ile sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerinin partikül boyutları aşağıda verilmiştir. HNO₃ kullanıldığında partikül boyutu daha büyük olmaktadır.



Şekil 4.2. Geri soğutucu düzeneğinde nitrik asit (a) ve hidroklorik asit (b) kullanılarak sentezlenen sistemler

Sentezlenen titanyum dioksitler su ile kolayca dispersiye olmakta ve bunlardan elde edilen kaplamalar şeffaf özelliğini korumaktadır. Ancak nitrik asit varlığında sentezlenen titanyum dioksitin sulu çözeltisi uzun süre stabil kalmamakta ve jelleşmektedir.

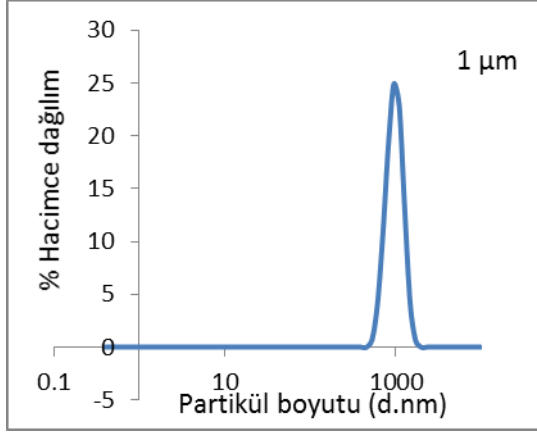
4.1.2. Seryum oksit partiküllerinin partikül boyutu analizleri



Şekil 4.3. Sigma-Aldrich'ten satın alınan seryum oksit partiküllerinin partikül dağılımı

4.1.3. Çinko oksit partiküllerinin partikül boyutu analizleri

Sentezlenen çinko oksitlerin partikül boyutu DLS yöntemi ile Şekil 4.4-(a)'da görüldüğü gibi 1 μm olarak ölçülmüştür. Fakat bu çözeltinin solü dödürme yöntemi ile cam subsrat üzerine uygulandığında (Şekil 4.4-(b)) şeffaf kaplamalar elde edilmiştir. Bilindiği üzere kırılma indeksi 1,98 olan çinko oksitin boyutları 1 μm olan partiküllerinden şeffaf kaplamaların üretilebilmesi mümkün değildir (bkz: Rayleigh saçılma eşitliği). DLS ölçümü ile doğru bir şekilde ölçülemeyen çinko oksit partiküllerinin partikül boyutları TEM mikroskop görüntüleri alınıp bunların incelenmesi ile düzgün bir biçimde belirlenmiştir. Polietilen glikol 200, polietilen glikol 400, gliserin ve etilen glikol ortamlarında sentezlenen çinko oksit nanopartiküllerinin TEM mikroskop görüntüleri bölüm 4.2.4'de verilmiştir.



(a)



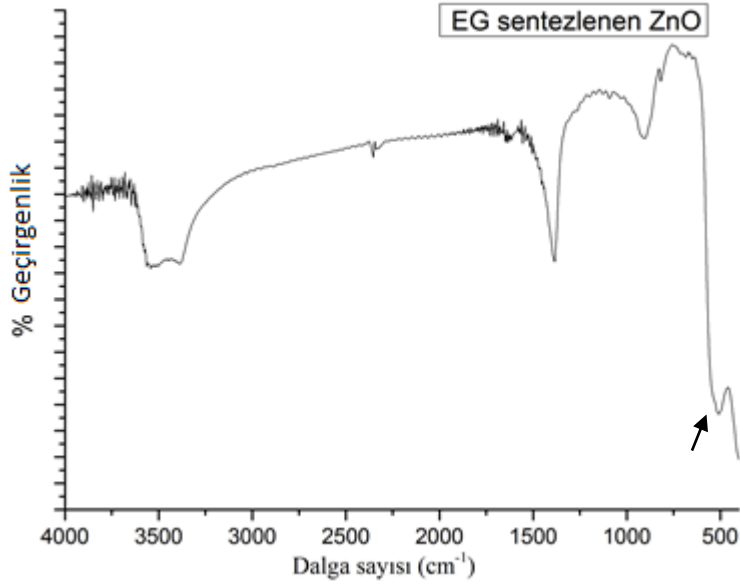
(b)

Şekil 4.4. (a) Çinko klorürden sentezlenen çinko oksitin partikül boyut ölçümü
(b) çinko klorürden sentezlenen çinko oksitin şeffaf kaplaması

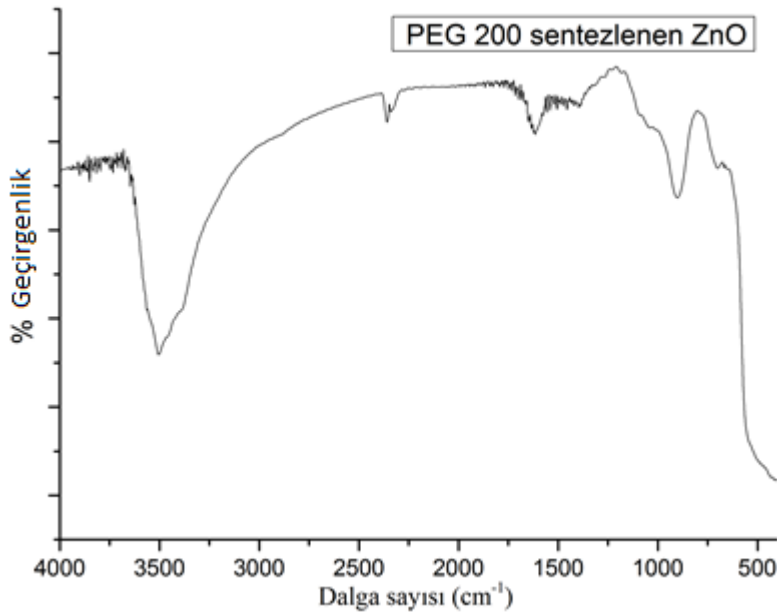
4.2. Sentezlenen Çinko oksitlerin Karakterizasyonu

Literatürde etilen glikol, polietilen glikol 200, polietilen glikol 400 ve gliserin gibi farklı yüzey modifiye ajanı ortamlarında çinko oksit nano-partiküllerinin sentezi üzerine bir bulguya rastlanılmamış ve bu konu üzerinde detaylı bir şekilde çalışılarak bir makale ile literatüre katkıda bulunmak hedeflenmiştir. Sentezlenen çinko oksit nano-partiküllerinin FT-IR ve UV-Vis spektrumları, XRD analizleri ve TEM görüntüleri bulgular kısmında verilmiştir.

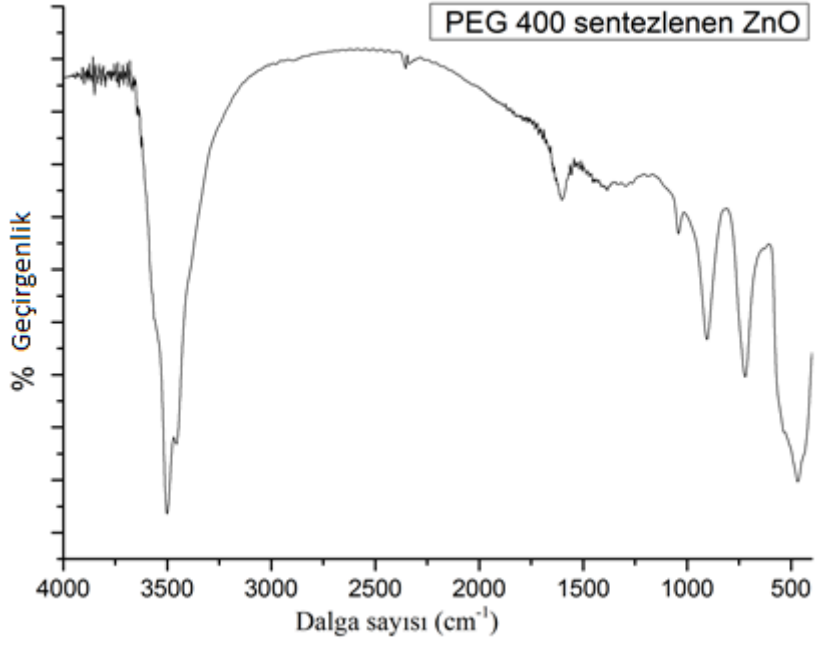
4.2.1. Çinko oksitlerin FT-IR spektroskopisi incelemeleri



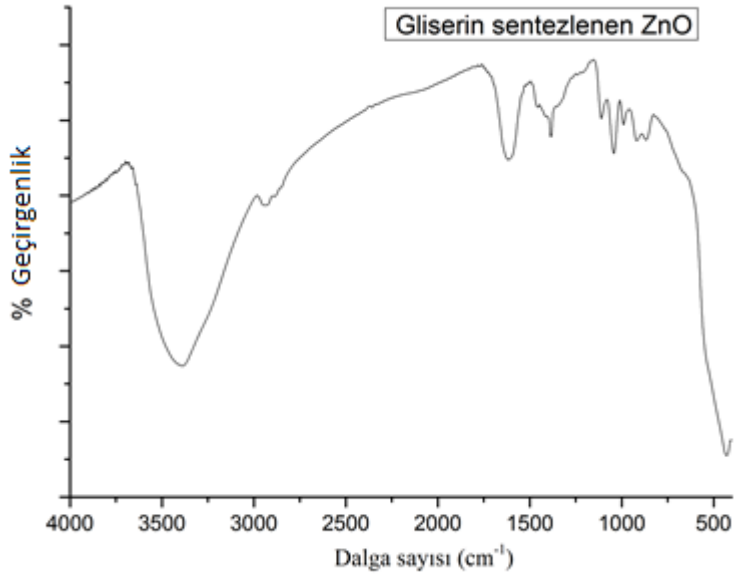
Şekil 4.5. EG yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu



Şekil 4.6. PEG 200 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu



Şekil 4.7. PEG 400 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu

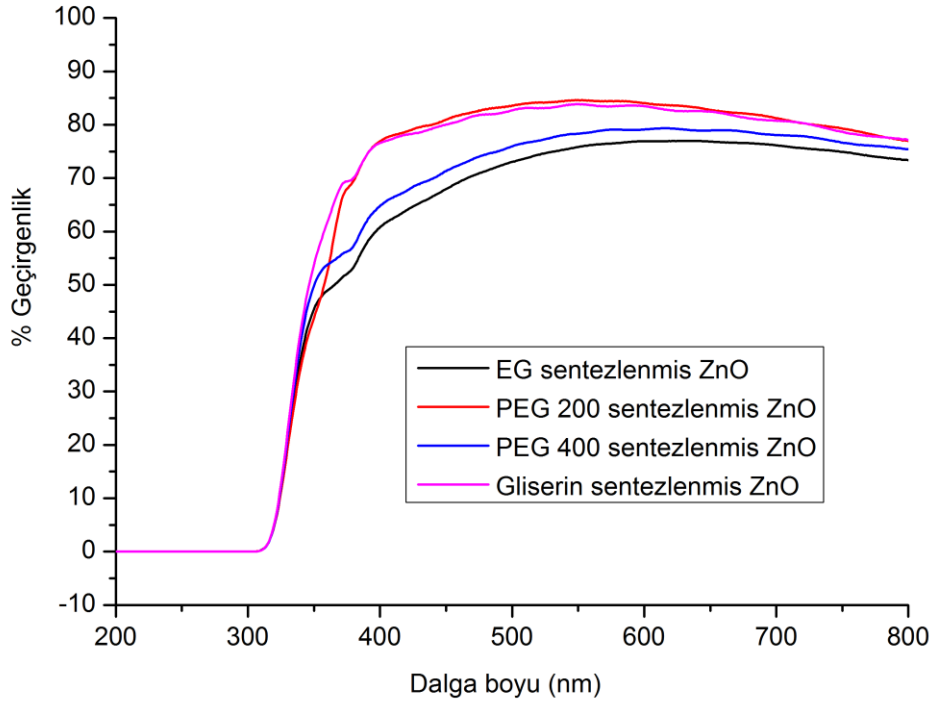


Şekil 4.8. Gliserin yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit'in FT-IR spektrumu

Sentezlenen çinko oksitlerin FT-IR spektrumlarında 400-500 cm^{-1} aralığında Zn-O gerilmesine ait şiddetli pikler görülmektedir. Bunlara ilaveten spektrumlarda adsorplanmış su ve partikül yüzeyindeki OH gruplarından kaynaklanan pikler 3500-3000 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} 'de gelmektedir. Bu piklerin şiddetleri kullanılan yüzey modifiye ajanına göre değişim göstermektedir. PEG 400 kullanılarak sentezlenen çinko oksitin IR spektrumundaki 950 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin simonkolleite kristal yapısına ait olduğu düşünülmektedir.

4.2.2. Sentezlenen çinko oksitlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları

Sentezlenen çinko oksitlerin kaplamalarının UV-Vis geçirgenlik spektrumları aşağıda verilmiştir:



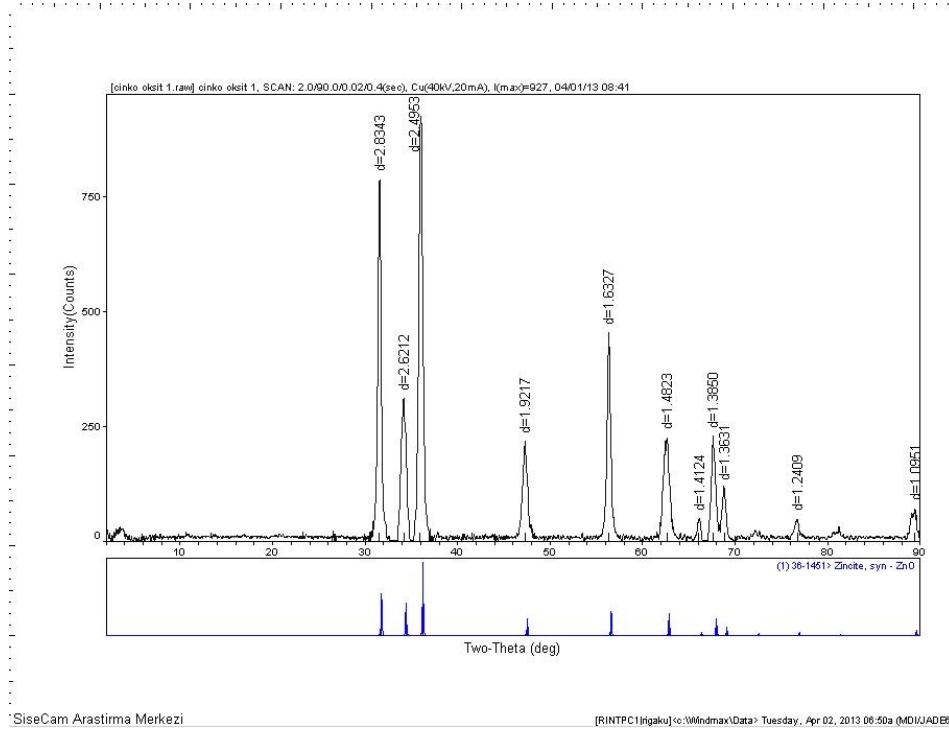
Şekil 4.9. Etilen glikol, polietilen glikol 200, polietilen glikol 400 ve gliserin ortamlarında sentezlenmiş çinko oksitlerin UV-Vis geçirgenlik spektrumları

Çinko oksit kaplamalarının geçirgenlikleri ortamdaki yüzey modifiye ajanına bağlı olarak değişmektedir. Geçirgenlik gliserin ve polietilen 200 (PEG 200) kullanılarak sentezlenen çinko oksit kaplamalarında %80 civarında iken EG ve PEG 400 ile sentezlenenlerde ise %70 civarındadır. Bunun sebebinin EG ve PEG 400'de sentezlenen ZnO partiküllerinin aglomerasyonu olduğu düşünülmektedir. Kaplamaların UV absorpsiyon bantları arasında çok büyük farklılıklar göze

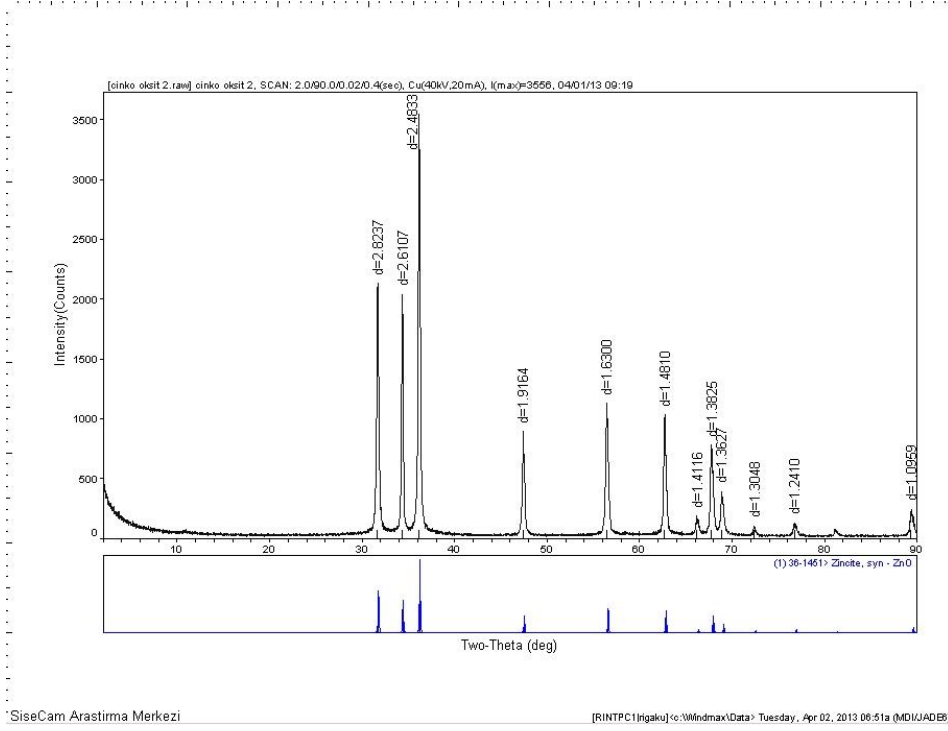
çarpmamakla birlikte etilen glkol ortamında sentezlenen çinko oksit partikülleri biraz daha iyi performans göstermektedirler.

4.2.3. Sentezlenen çinko oksitlerin XRD analizleri

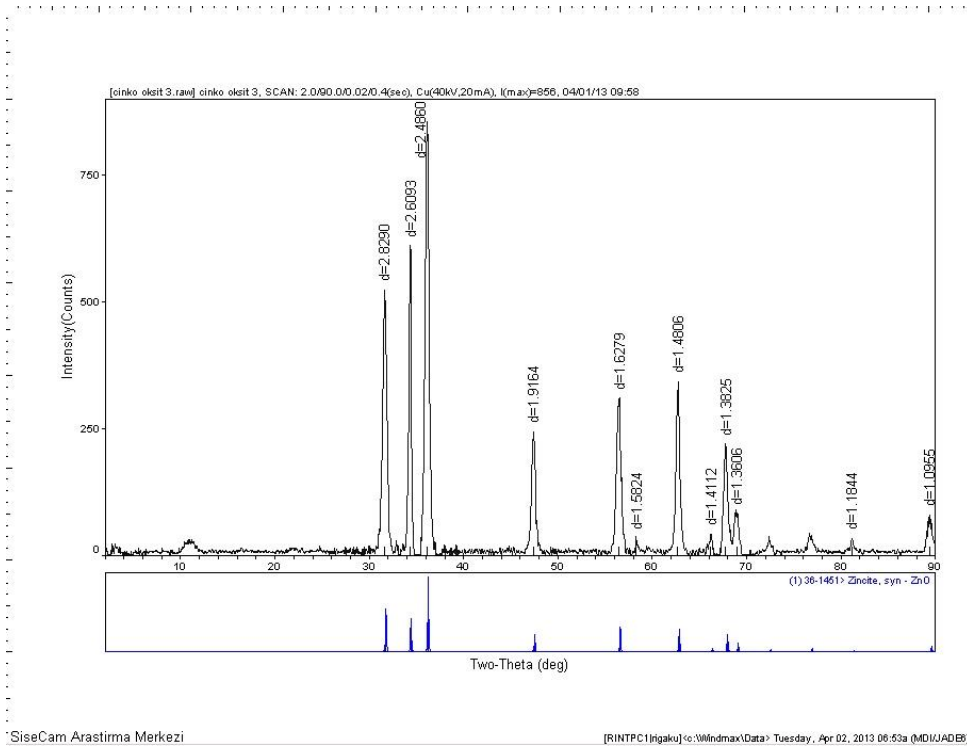
Aşağıdaki şekillerde farklı yüzey modifiye ajanları ve farklı pH'larda sentezlenen çinko oksit tozlarına ait XRD diyagramları verilmiştir.



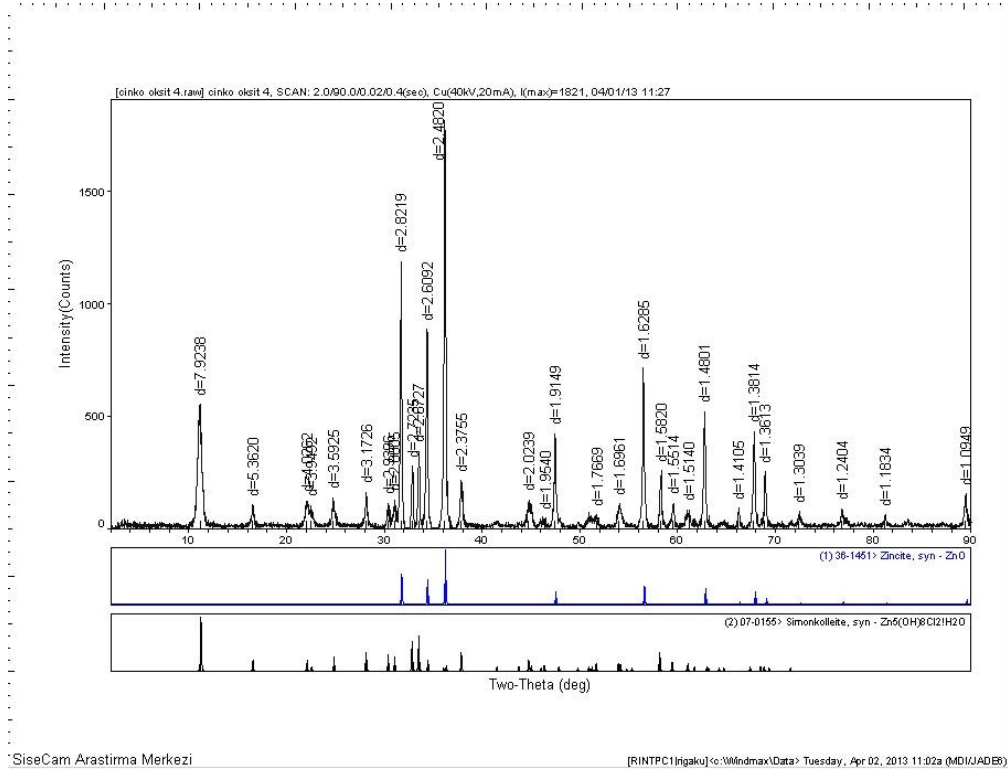
Şekil 4.10. Gliserin yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı



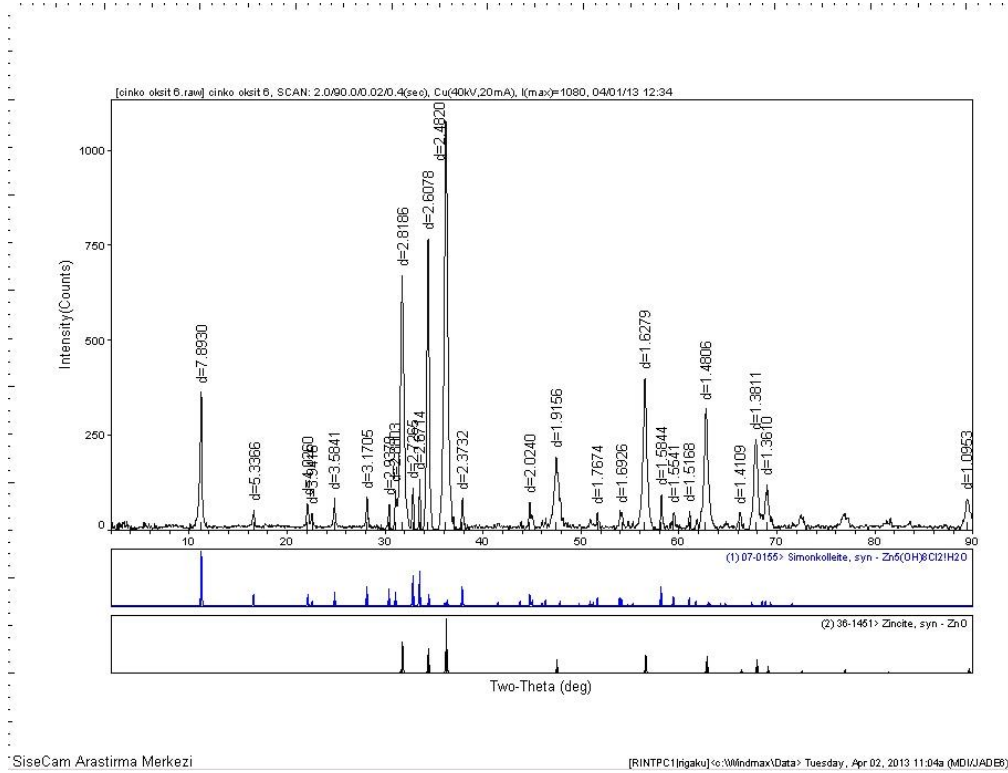
Şekil 4.11. EG yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı



Şekil 4.12. PEG 200 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı



Şekil 4.13. PEG 400 yüzey modifiye ajanı ile pH=9'da sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı



Şekil 4.14. EG yüzey modifiye ajanı ile pH=13'de sentezlenen çinko oksit tozunun XRD diyagramı

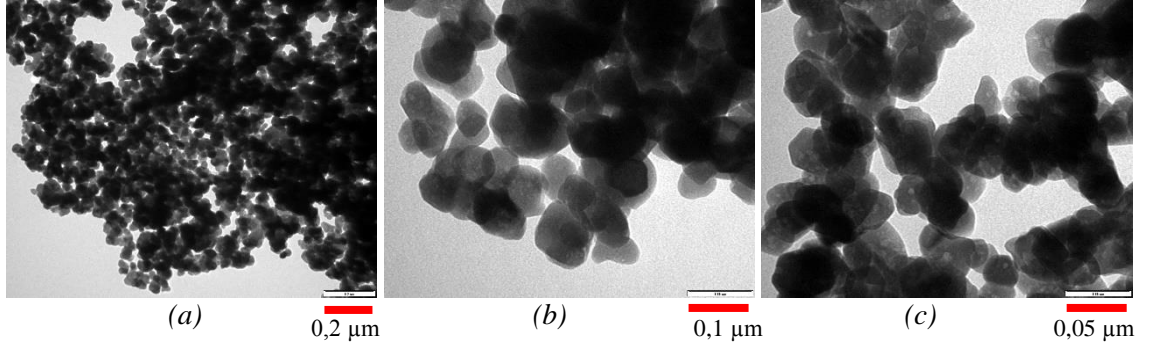
XRD analizleri sentezlenen çinko oksit tozlarının tamamının kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Fakat kristallerin yapıları ise yüzey modifiye ajanı ve ortam pH'sına göre farklılık göstermektedir. pH=9'da gliserin, EG ve PEG 200 yüzey modifiye ajan olarak kullanıldığında sadece *zincite* kristali elde edilirken ortamda PEG 400 olduğunda ise *zincite* ve *simonkolleite* kristalleri oluşmaktadır. Ortamın pH'sı 13'e çıkarıldığında EG yüzey modifiye ajanı ile *zincite* kristallerinin yanında *simonkolleite* kristalleri de elde edilmektedir.

4.2.4. Sentezlenen çinko oksitlerin TEM görüntüleri

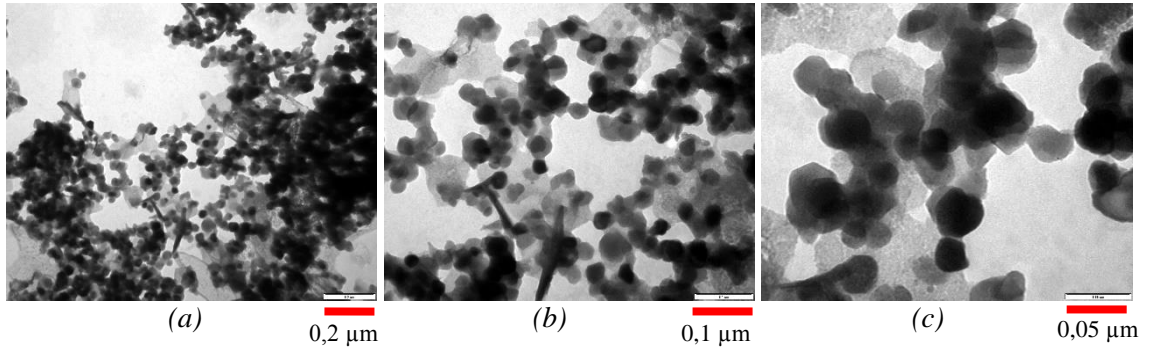
Çinko klorürden çıkılarak sentezlenen ZnO nanopartikülleri, sulu ortamda ve kaplama çözeltisi içerisinde en iyi dispersiyonu ve şeffaf cam kaplama üzerinde en iyi sonucu veren ZnO nanopartikülleri olarak seçilmişti.

Farklı ortamlarda (etilen glikol, polietilen glikol 200, polietilen glikol 400 ve gliserin) sentezlenen bu çinko oksit nanopartiküllerinin partikül boyutları DLS cihazı ile doğru olarak ölçülememişti. Bu nedenle TEM analizleri yapıldı ve elde edilen görüntülerden ortalama partikül boyutları belirlendi.

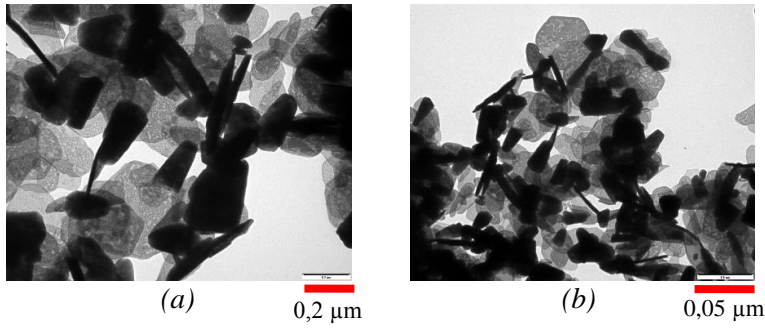
TEM görüntüleri çekilecek olan, farklı ortamlarda sentezlenmiş çinko oksit tozlarından su içerisinde ağırlıkça %0,5'lik dispersiyonlar hazırlandı ve 200 mesh'lik bakır gridler üzerine mikropipet ile damlatıldı. Fazla gelen çözelti peçeteye emdirildi.



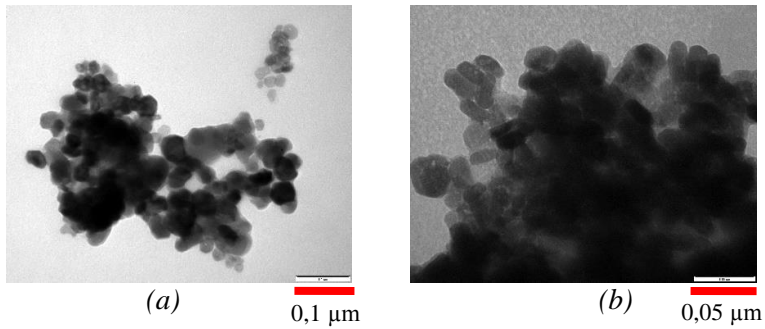
Şekil 4.15. Etilen glikol ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri; (a) 46460 x büyütme, (b) 100000 x büyütme, (c) 215600 x büyütme



Şekil 4.16. Polietilen glikol 200 ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri; (a) 46460 x büyütme, (b) 100000 x büyütme, (c) 215600 x büyütme



Şekil 4.17. Polietilen glikol 400 ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri; (a) 46460 x büyütme, (b) 215600 x büyütme



Şekil 4.18. Gliserin ortamında sentezlenen çinko oksit tozlarının TEM görüntüleri; (a) 100000 x büyütme, (b) 215600 x büyütme

TEM görüntülerinden çinko oksit tozlarının partikül boyutları, etilen glikol ortamında ortalama 34 nm, polietilen glikol 200 ortamında ortalama 32 nm, polietilen glikol 400 ortamında ortalama 245 nm ve gliserin ortamında ortalama 34 nm olarak bulunmuştur.

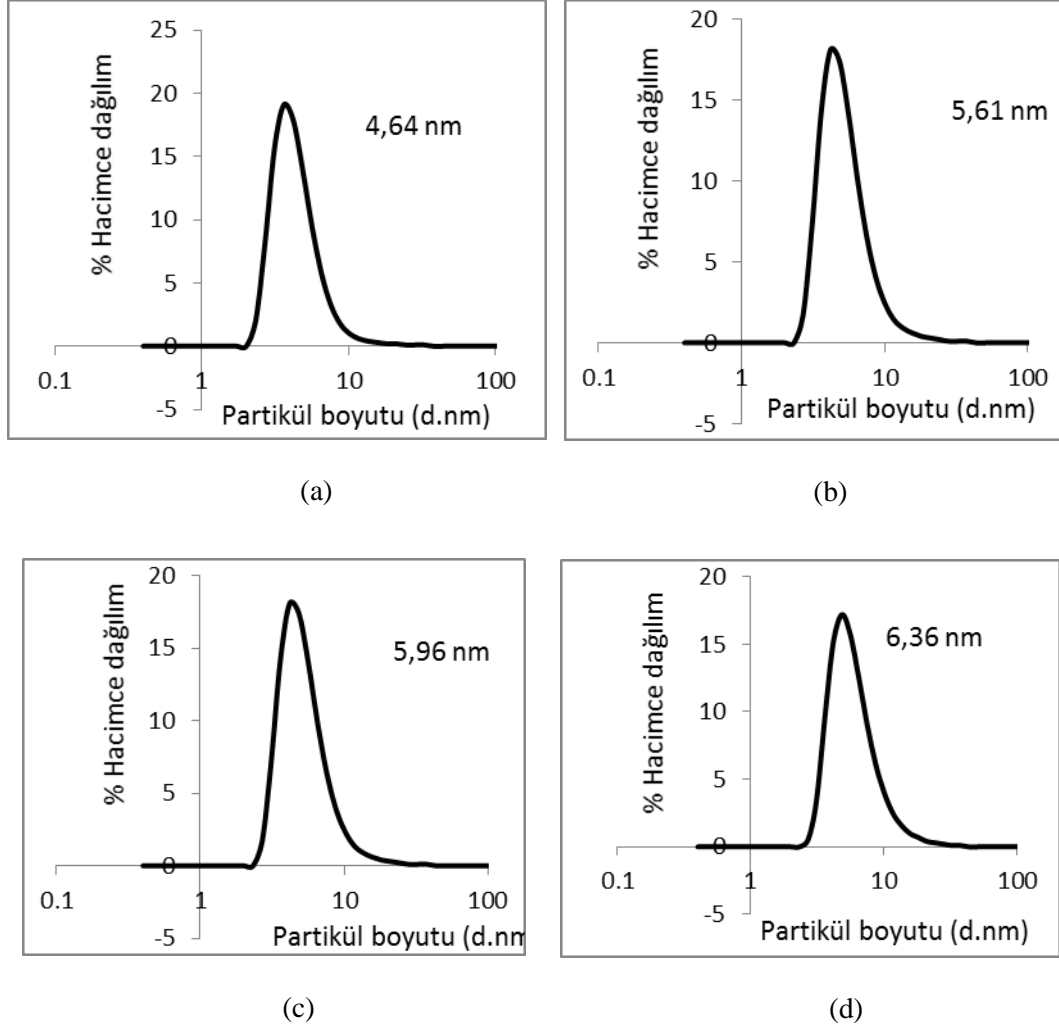
Farklı ortamlarda sentezlenen çinko oksitlerin yukarıda UV-Vis spektrumları, FT-IR spektrumları, XRD analizleri ve TEM görüntüleri incelendiğinde ve sentezlenen bu çinko oksitler kaplama sistemine katıldığında, sistemde dispersiyeye kolaylığı, UV kapatma performansı ve partikül boyutunun küçüklüğü gibi etmenler açısından en iyi sonucu verenin etilen glikol ortamında sentezlenen çinko oksit olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın buradan sonraki basamağındaki kaplama denemelerinde sadece etilen glikol ortamında sentezlenen çinko oksit kullanılmıştır.

4.3. Nanopartiküllerin Silanlar ile Modifikasyonu Sonrası Partikül Boyutu Analizleri

4.3.1. Seryum oksitin modifikasyon sonrası partikül boyut analizi

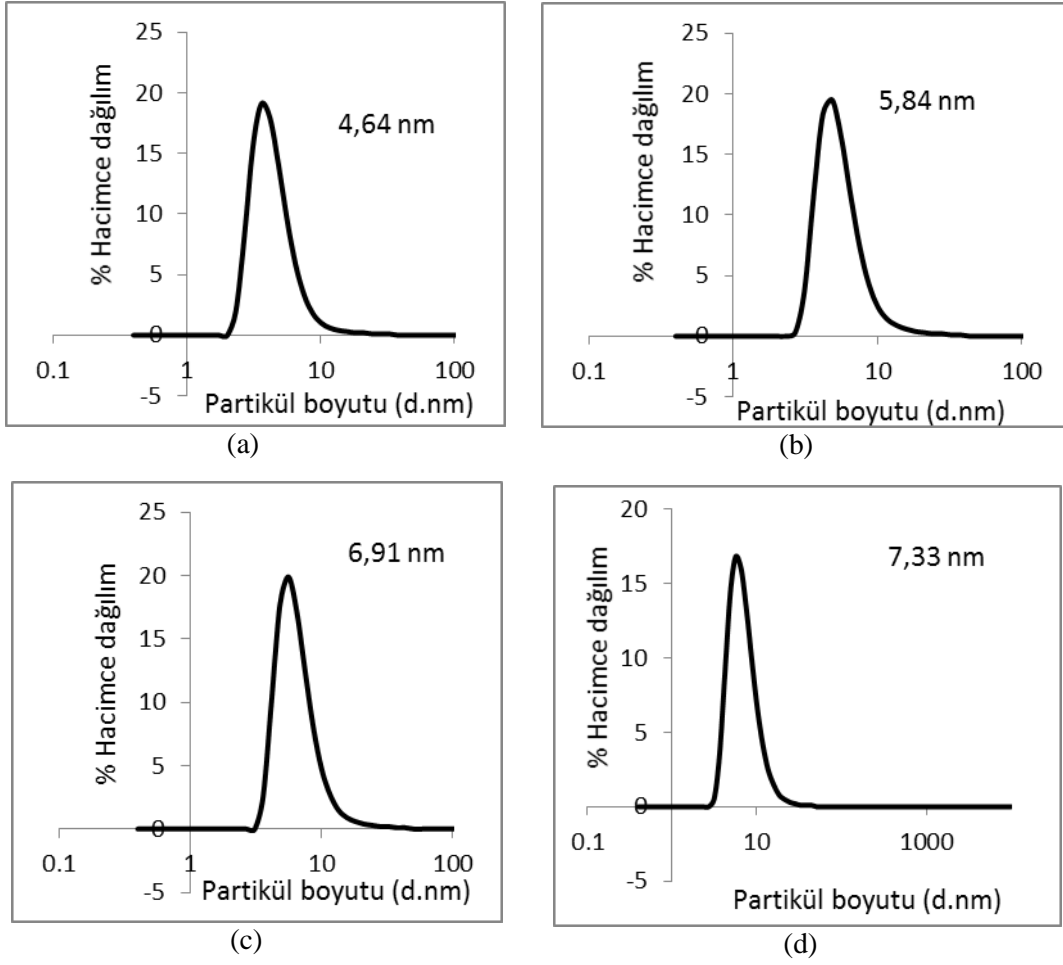
Bölüm 3.3.2’de anlatıldığı gibi GLYEO ve AMMO ile modifiye edilmiş seryum oksit nanopartiküllerinin 3 ve 24 saat sonrasındaki partikül boyut dağılımları aşağıda verilmiştir.

4.3.1.1. GLYEO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları



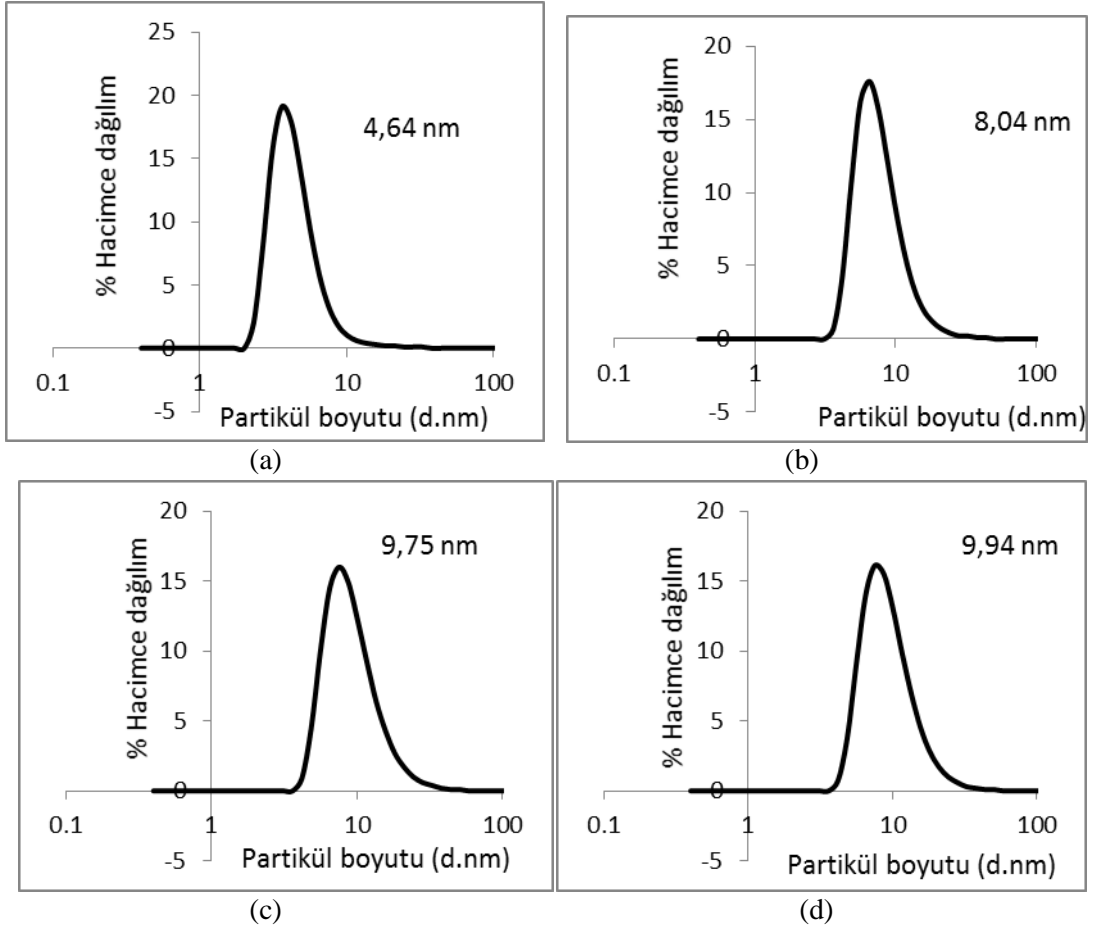
Şekil 4.19. Seryum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.1.2. GLYEO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları



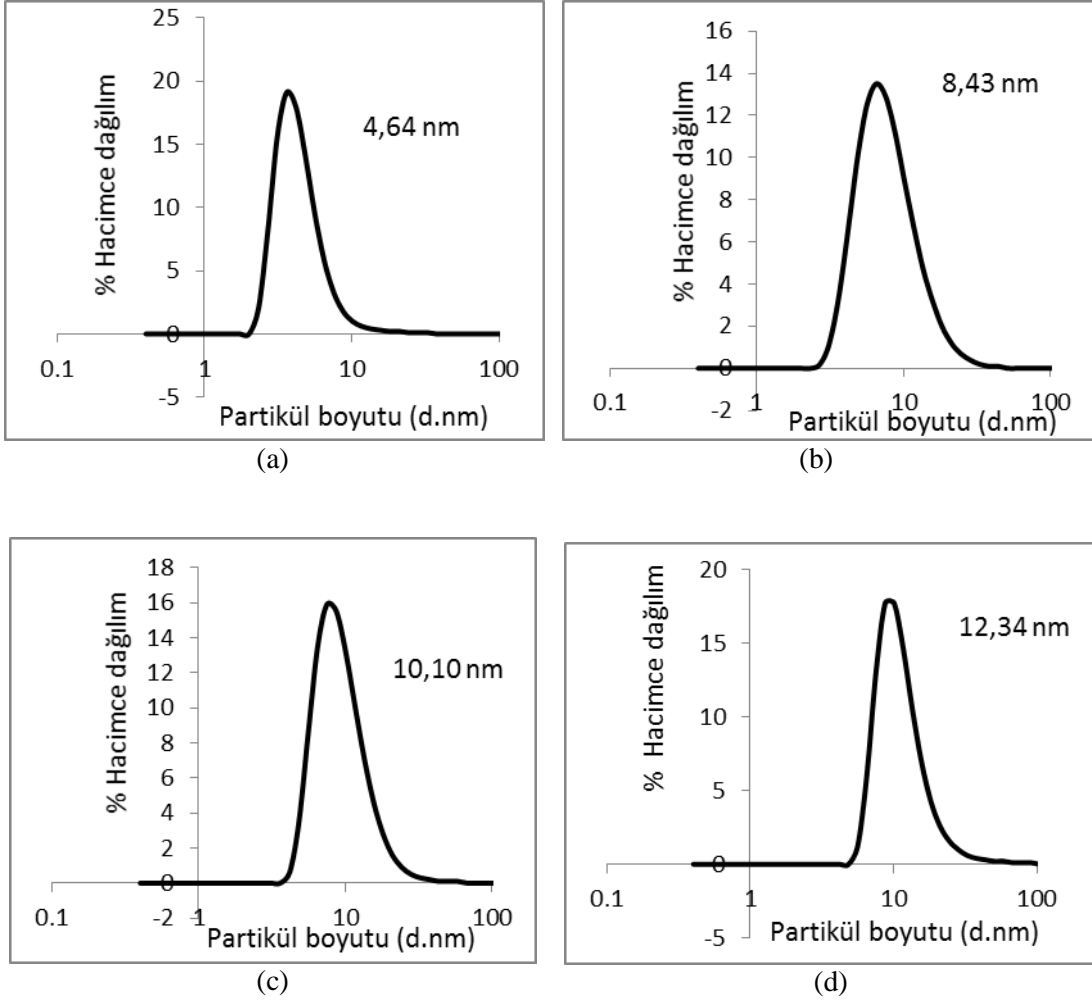
Şekil 4.20. Seryum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.1.3. AMMO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları



Şekil 4.21. Seryum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.1.4. AMMO ile modifiye edilmiş seryum oksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları

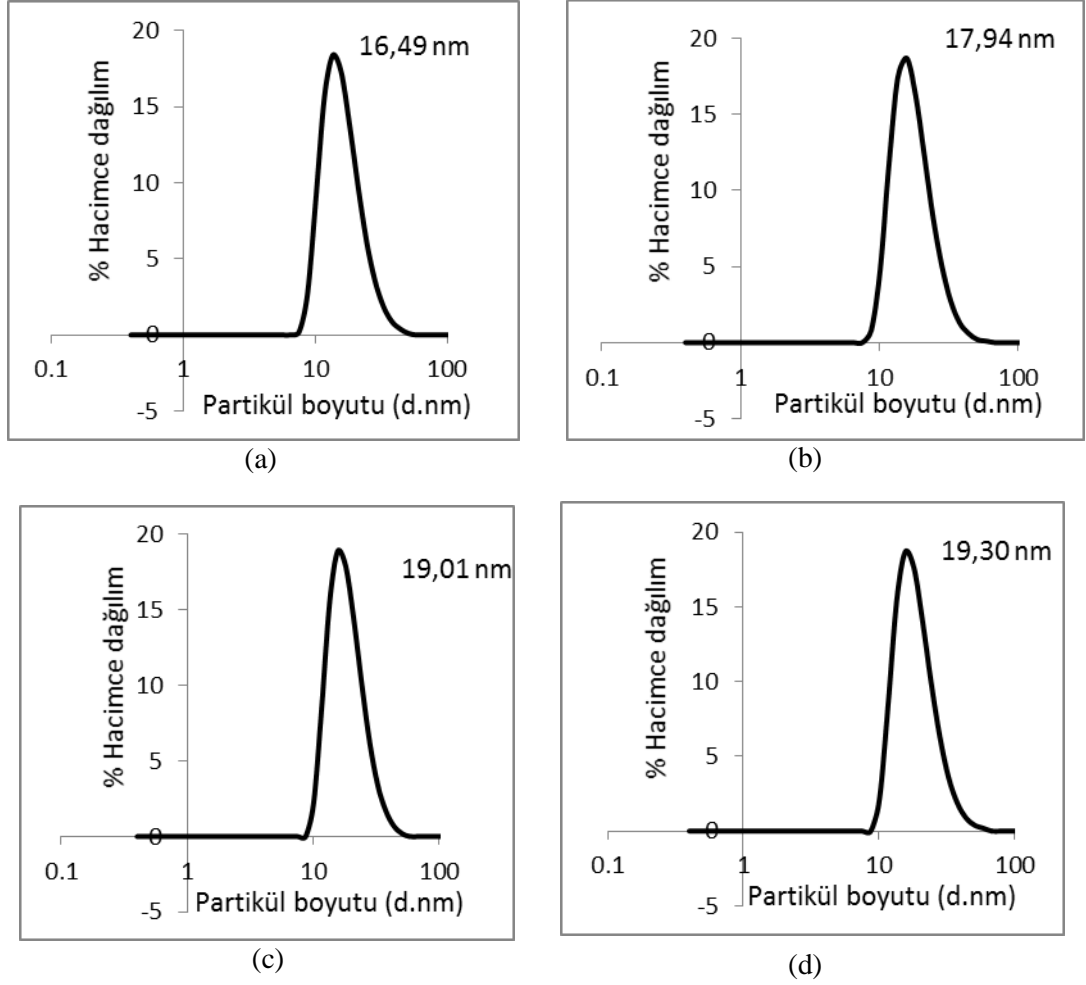


Şekil 4.22. Seryum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen seryum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.2. Titanyum dioksitin modifikasyon sonrası partikül boyut analizi

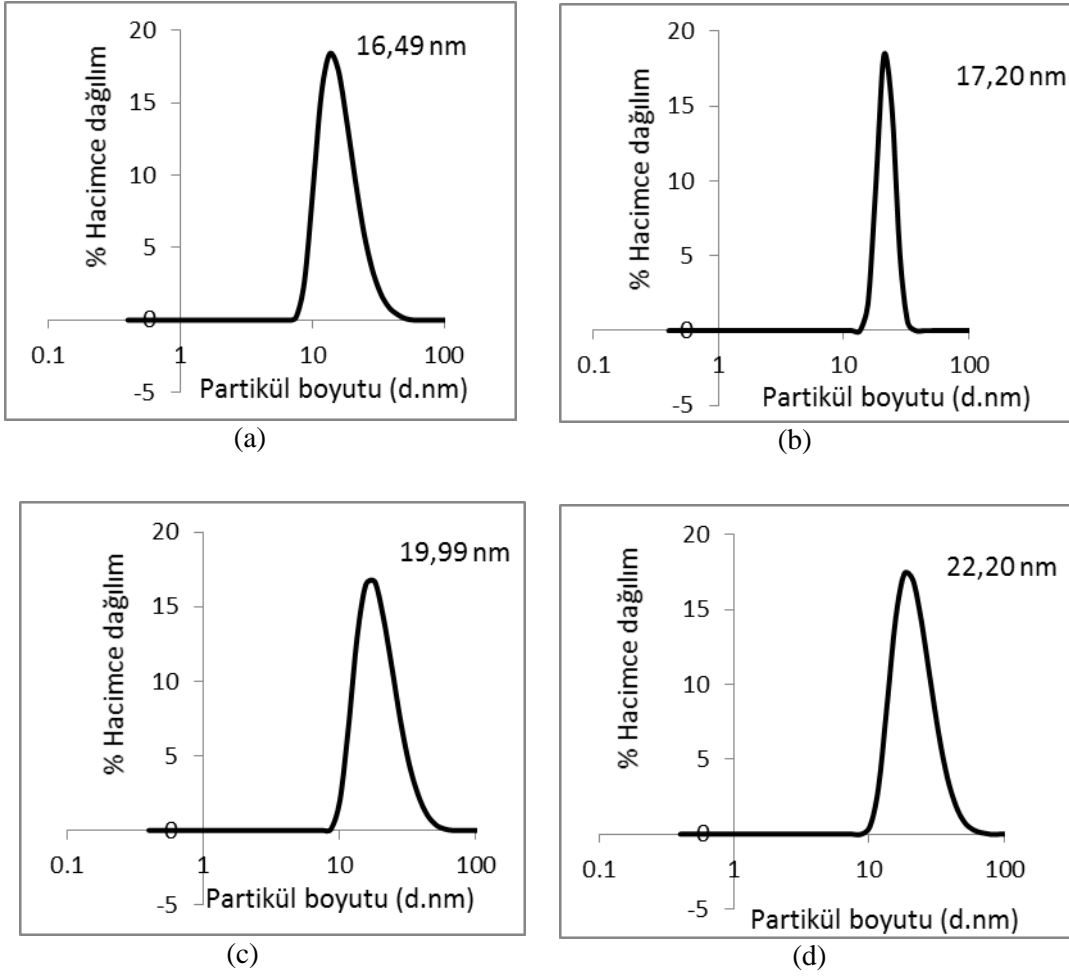
Bölüm 3.3.2’de anlatıldığı gibi GLYEO ve AMMO ile modifiye edilmiş titanyum oksit nanopartiküllerinin 3 ve 24 saat sonraki partikül boyut dağılımları aşağıda verilmiştir.

4.3.2.1. GLYEO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları



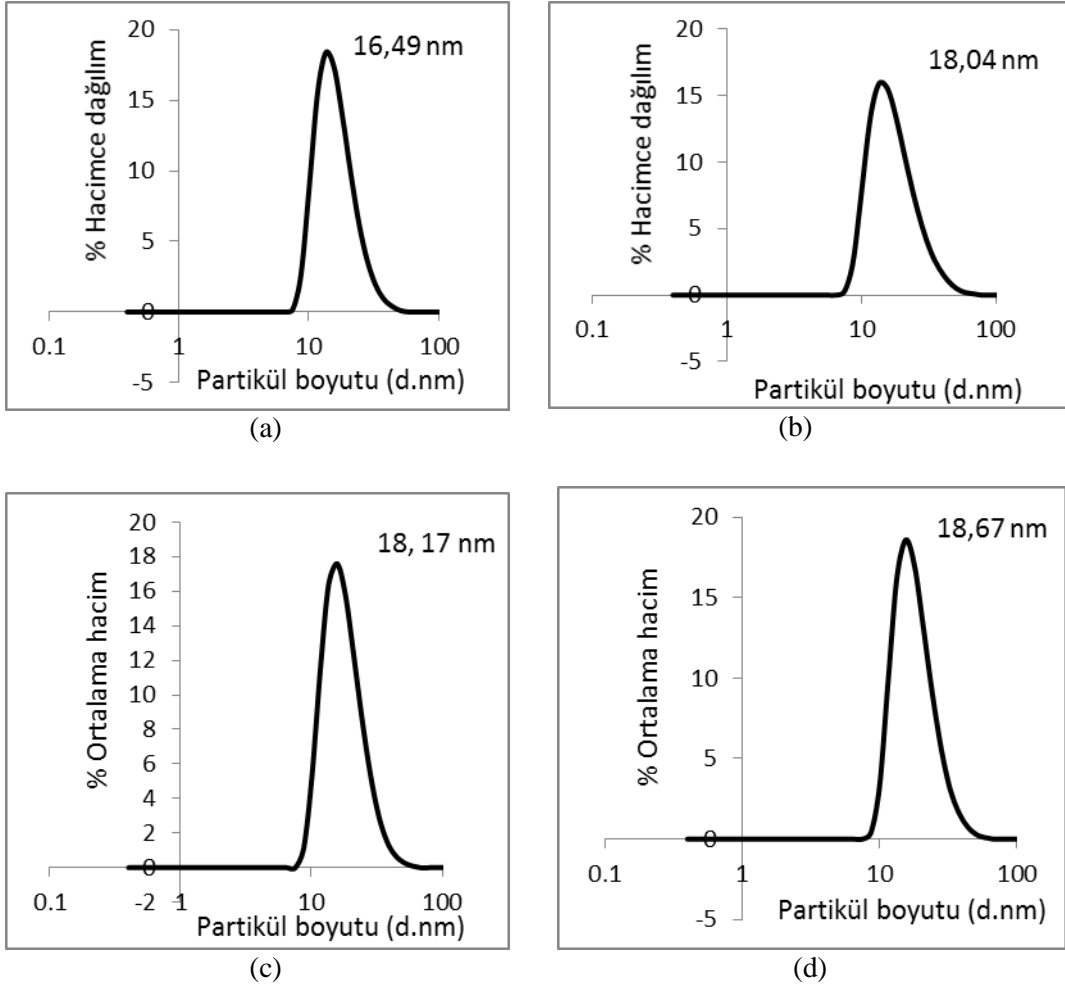
Şekil 4.23. Titanyum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.2.2. GLYEO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları



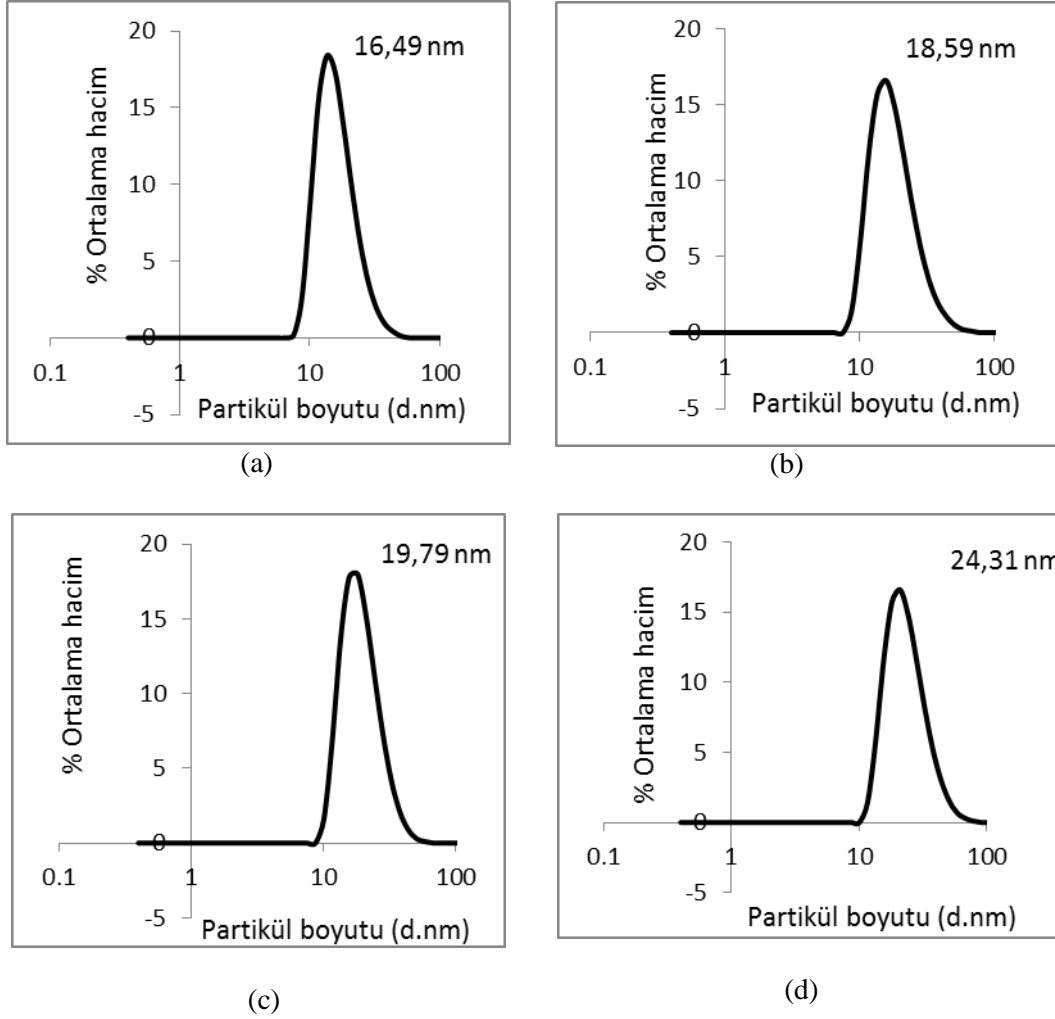
Şekil 4.24. Titanyum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki GLYEO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.2.3. AMMO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 3 saat sonraki partikül boyutları



Şekil 4.25. Titanyum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 3 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.2.4. AMMO ile modifiye edilmiş titanyum dioksitlerin 24 saat sonraki partikül boyutları



Şekil 4.26. Titanyum oksit (a) ve 1x (b), 2x (c), 3x (d) miktarlarındaki AMMO ile modifiye edilen titanyum oksit partiküllerinin 24 saat sonraki boyut dağılımları.

4.3.3. Partikül boyut analizi sonuçları

DLS yöntemi ile ölçülen ve yukarıda verilen partikül dağılımlarından hacimsel olarak ortalama partikül büyüklükleri hesaplanmış ve sonuçlar aşağıdaki tabloda toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çeşitli silanlar ile modifiye edilen nanopartiküllerin 3 ve 24 saat sonraki hacimsel ortalama partikül boyutları

Nanopartikül	Kullanılan silan miktarı ve ortalama partikül büyüklüğü		
	Silan miktarı	GLYEO	AMMO
CeO ₂	3 SAAT SONRA		
	0x	5 nm	5 nm
	1x	6 nm	8 nm
	2x	6 nm	10 nm
	3x	6 nm	10 nm
	24 SAAT SONRA		
	1x	6 nm	8 nm
	2x	7 nm	10 nm
	3x	7 nm	12 nm
	TiO ₂	3 SAAT SONRA	
0x		16 nm	16 nm
1x		18 nm	18 nm
2x		19 nm	18 nm
3x		19 nm	19 nm
24 SAAT SONRA			
1x		17 nm	19 nm
2x		20 nm	20 nm
3x		22 nm	24 nm

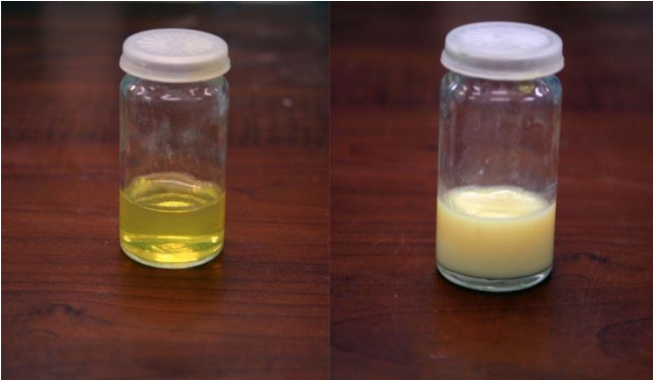
Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere seryum oksit nanopartikülleri değişik miktardaki GLYEO ile modifiye edildiğinde partikül boyutunda 1 nm kadar değişiklik meydana gelmektedir ve 24 saat sonrasında partikül büyüklüğündeki artış yok denecek kadar azdır. Fakat seryum oksitler AMMO ile modifiye edildiklerinde partikül boyutları 5 nm’den, artan AMMO miktarı ile 12 nm’ye kadar çıkmaktadır. Sonuçlar bu büyümenin 3 saat içinde gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı durum titanyum oksit nanopartikülleri için de gözlenmektedir. Sonuçlar kullanılan partiküllerin yüzeyinin tamamen silanlar ile kaplanması için 2 katı kadar silan miktarının yeterli olduğunu göstermektedir. Silan miktarı 3 katına çıkarıldığında partikül yüzeylerinde çok katmanlı silan tabakaların oluşmaya başlamakta ve buna

bağlı olarak partikül boyutu giderek artmaktadır. Bu çok katmanlı silanları kendi aralarında da kondenzasyon olma olasılığı da arttığından partiküllerin boyutu zaman içinde artış göstermektedir.

Modifiye edilmiş solların fotoğrafları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.27. Soldan sağa; 2 katı kadar katı GLYEO, MPTES ve AMMO ile modifiye edilmiş çinko oksit dispersiyonları, (zamanla çökme devam etmekte)



(a)

(b)



(c)

(d)

Şekil 4.28. (a) modifiye edilmemiş CeO_2 solü (b) MPTES modifiye edilmiş CeO_2 solü (c) modifiye edilmemiş TiO_2 solü ve (d) MPTES modifiye edilmiş TiO_2 solü

Modifiye edilen çinko oksit nanopartiküllerinin dispersiyonlarında iyileşme gözlenmemiştir. %5'lik su içerisinde dispersiyonlarında zamanla çökme gerçekleşmektedir ve DLS ile partikül boyutları modifiye edilmesine rağmen ölçülememektedir. Modifiye edilmiş çinko oksitlerin kaplama çözeltilerine eklendikten sonra spreyle kaplama yöntemi ile cam yüzeyler kaplanmıştır ancak modifiye edilmeyen çinko oksit katılanmış kaplamalardaki opak görünüm devam etmektedir.

Nanopartiküller GLYEO ve AMMO ile modifikasyonundan sonra hala şeffaflıklarını korurken, MPTES ile modifiye edildiklerinde nanopartikül sollarının görünümleri Şekil 4.28'deki fotoğrafta olduğu gibi giderek bulanıklaşarak 2 saat sonra çökmeye başlamıştır. Bu nedenle partikül boyutu analizi yapılamamıştır.

Bu durumun nedeni kullanılan MPTES'in hidrofobik karakterli olmasıdır. Polarlığı yüksek olan GLYEO ve AMMO bileşikleri sulu ortam ile uyumlu iken düşük olan MPTES yüzey modifikasyondan sonra partikül yüzeylerini hidrofobik karakterli yaparak bunların çökmesine neden olmaktadır. Çökmenin 2 saat içinde gerçekleşmesi ise silanlar ile yüzey modifikasyon için 2 saat sürenin yeterli olduğununun bir başka kanıtıdır.

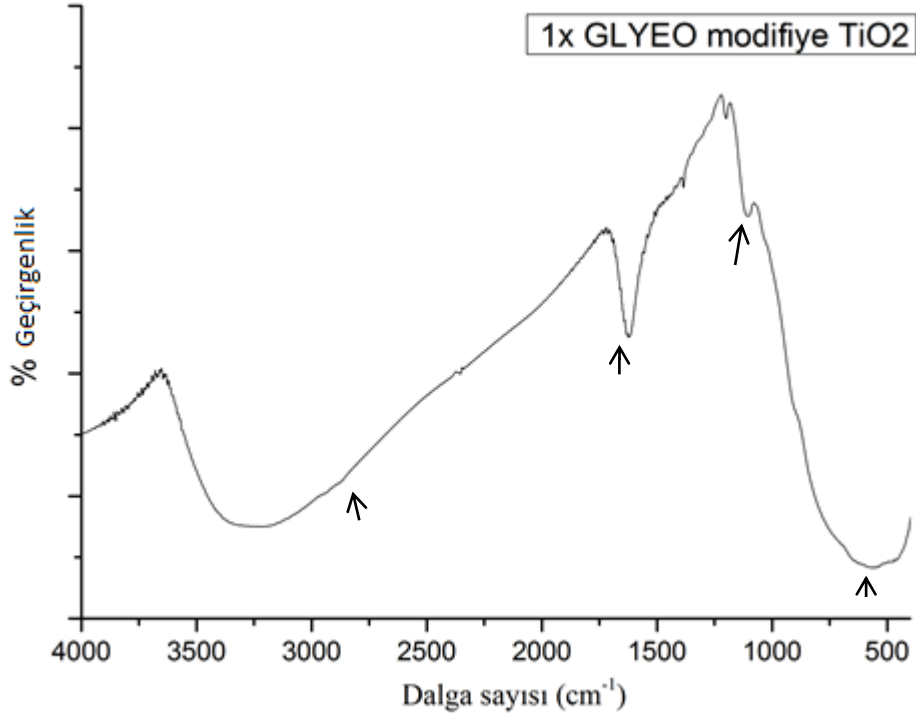
Nanopartiküllerin modifiye edilmesi çalışmalarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiği zaman modifiyeleme işleminin istenilen sonucu vermediği gözlenmektedir. FT-IR spektrumları ve DLS ölçümleri göze alındığında, 2 katı kadar arttırma katında silan ile modifiyeleme işlemi sonucu nanopartiküllerin yüzeyleri başarılı bir şekilde modifiye olmaktadır ancak bu durum dispersiyonlarında herhangi bir iyileşme sağlamamaktadır. Modifiye edilen seryum oksit ve titanyum oksit nanopartikülleri ile kaplamalar yapıldığı zaman opaklık gözlenmektedir. Hâlbuki modifiye edilmemiş titanyum oksit ve seryum oksit partikülleri ile yapılan kaplamalar şeffaf olmaktadır.

4.4. Modifiye Edilmiş Partiküllerin FT-IR Spektrumları

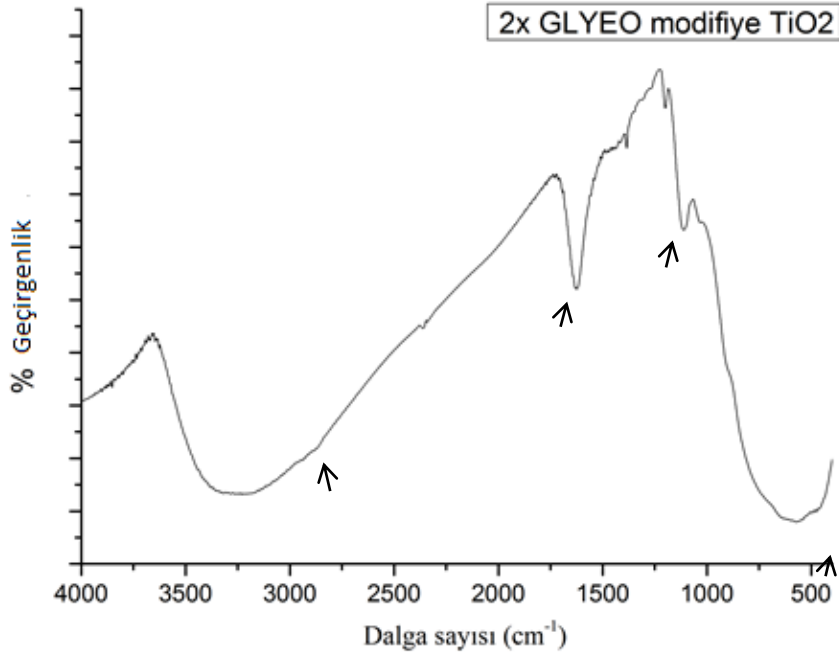
Yüzeyi silanlar ile modifiye edilmiş CeO₂ ve TiO₂ partiküllerine ait FT-IR spektrumları aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Modifiye edilmiş titanyum oksitlerin FT-IR spektrumları

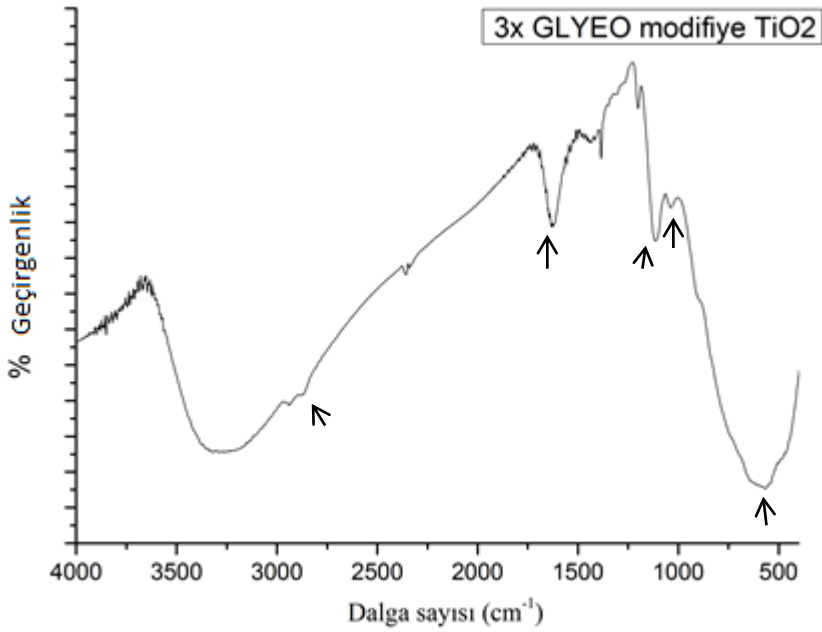
4.4.1.1. GLYEO ile modifikasyon sonrası



Şekil 4.29. 1x GLYEO modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu



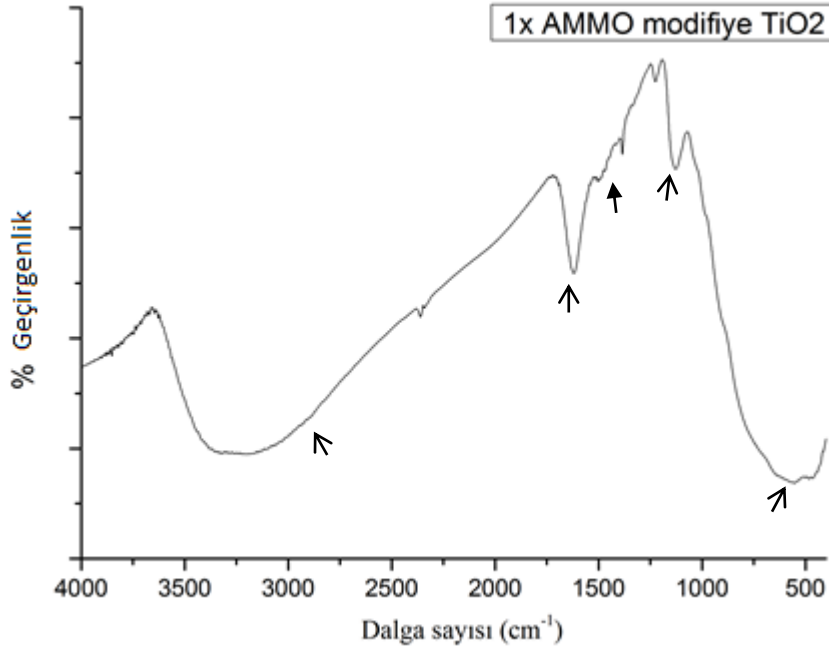
Şekil 4.30. 2x GLYEO modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu



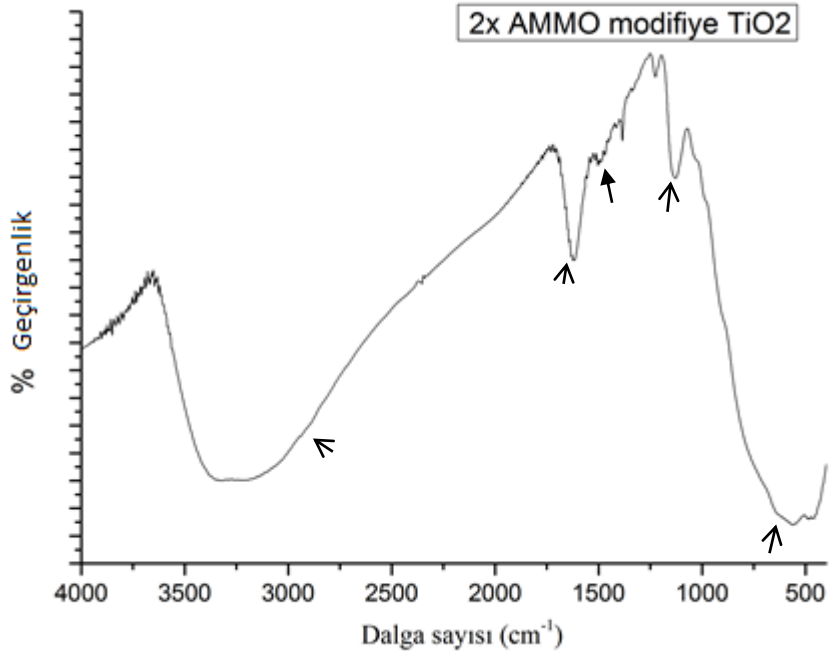
Şekil 4.31. 3x GLYEO modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu

Kullanılan GLYEO miktarının düşük olması nedeniyle 1x GLYEO IR spektrumunda 610 cm⁻¹'de Ti-O gerilmesine, 3400-3200 cm⁻¹'de ve 1630 cm⁻¹'de adsorbe suya ait pikler görülmektedir. GLYEO miktarı 3x katına çıkarıldığında kullanılan silandaki organik gruplara ait pikler belirginleşmeye başlamaktadır. Ayrıca 3x GLYEO spektrumunda 1037 cm⁻¹'de Si-O-Ti piki görülmeye başlanmaktadır.

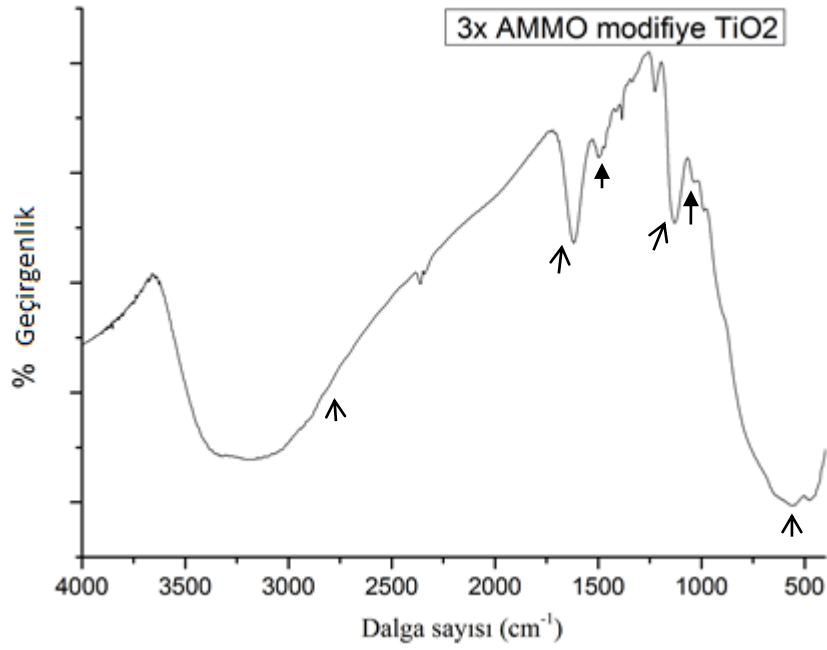
4.4.1.2. AMMO ile modifikasyon sonrası



Şekil 4.32. 1x AMMO modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu



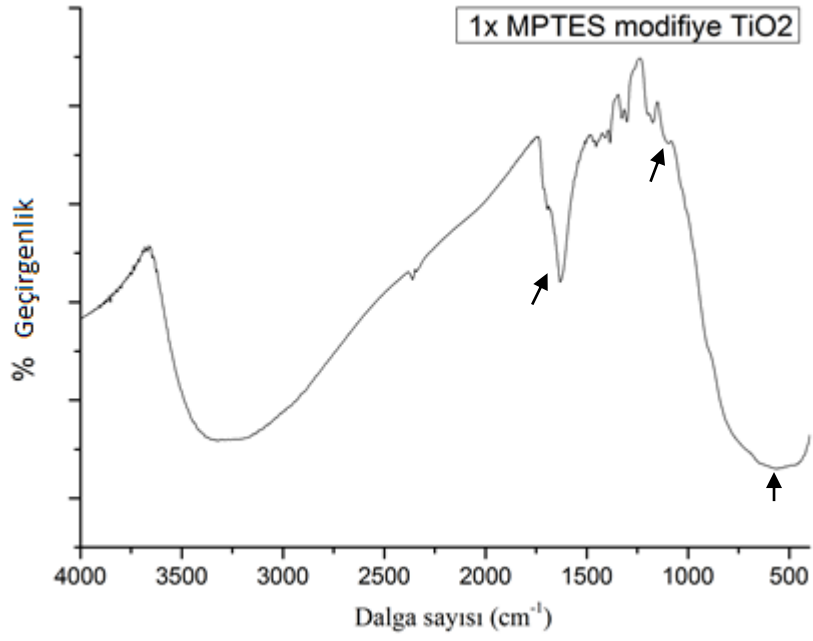
Şekil 4.33. 2x AMMO modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu



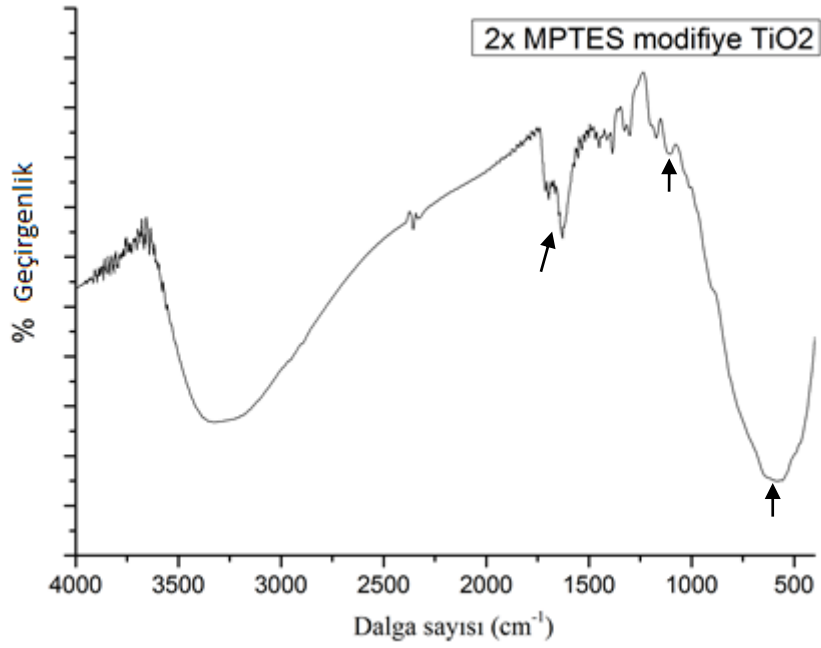
Şekil 4.34. 3x AMMO modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu

Kullanılan yüzey modifiye ajan (AMMO) miktarının düşük olması sebebiyle organik gruplara ait pikler fazla belirgin değildir. 3400-3200 cm⁻¹'de ve 1630 cm⁻¹'de adsorbe suya ait pikler gözlenmektedir ve N-H bağına ait olası absorpsiyon piklerini örtmektedir. Yine adsorbe su pikleri tarafından örtülmüş alifatik C-H gerilmesi 2903 cm⁻¹'de küçük bir omuz olarak gözlenmektedir. 610 cm⁻¹'de Ti-O gerilmesine ait absorpsiyon piki tüm spektrumlarda belirgindir. Modifikasyon oranı arttıkça, özellikle 3x AMMO spektrumunda, 1037 cm⁻¹'de Si-O-Ti piki görünür olmaktadır.

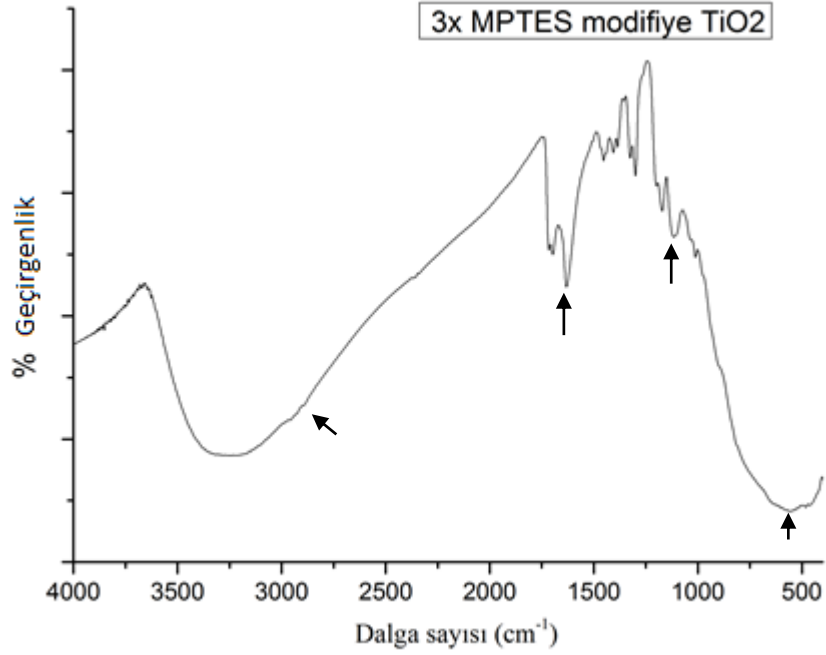
4.4.1.3. MPTES ile modifikasyon sonrası



Şekil 4.35. 1x MPTES modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu



Şekil 4.36. 2x MPTES modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu



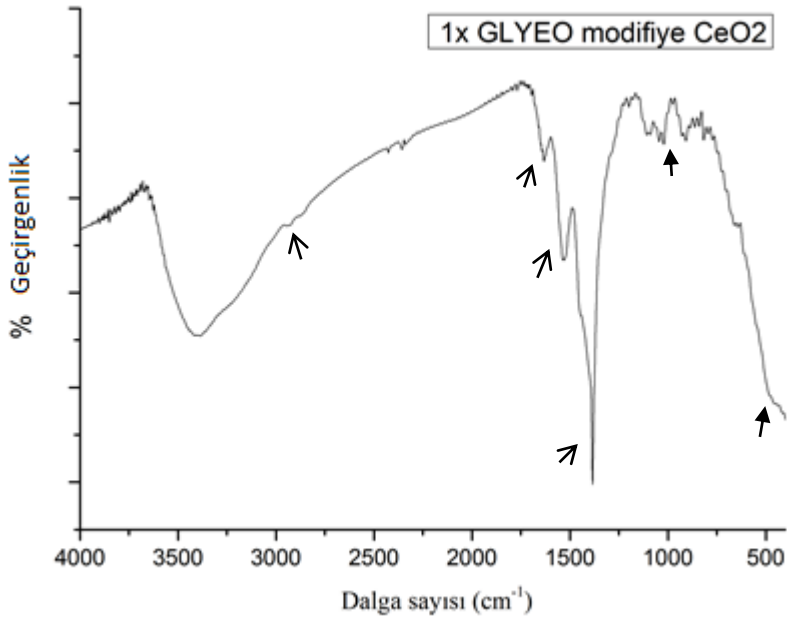
Şekil 4.37. 3x MPTES modifiye TiO₂ FT-IR spektrumu

Kullanılan yüzey modifiye ajan (MPTES) miktarının düşük olması sebebiyle organik gruplara ait pikler fazla belirgin değildir. 3400-3200 cm⁻¹'de ve 1630 cm⁻¹'de adsorbe suya ait pikler gözlenmektedir. MPTES'e ait C=C ve C=O

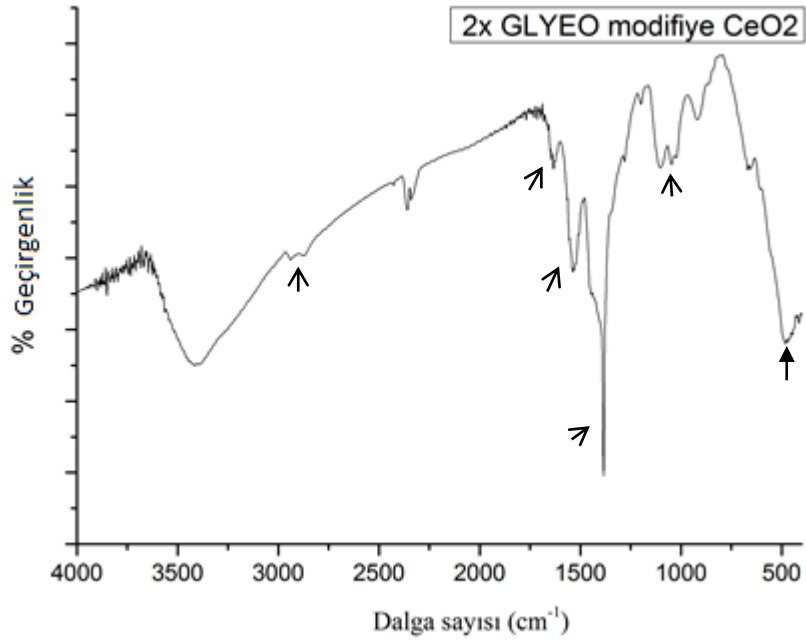
absorpsiyon pikleri adsorbe su piki tarafından örtülmüştür. Yine adsorbe su pikleri tarafından örtülmüş alifatik C-H gerilmesi özellikle 3x MPTES spektrumunda 2903 cm^{-1} 'de küçük bir omuz olarak gözlenmektedir. 610 cm^{-1} 'de Ti-O gerilmesine ait geniş absorpsiyon piki tüm spektrumlarda belirgindir. Modifikasyon oranı arttıkça, özellikle 3x MPTES spektrumunda, 1037 cm^{-1} 'de Si-O-Ti piki görünür olmaktadır.

4.4.2. Modifiye edilmiş seryum oksitlerin FT-IR spektrumları

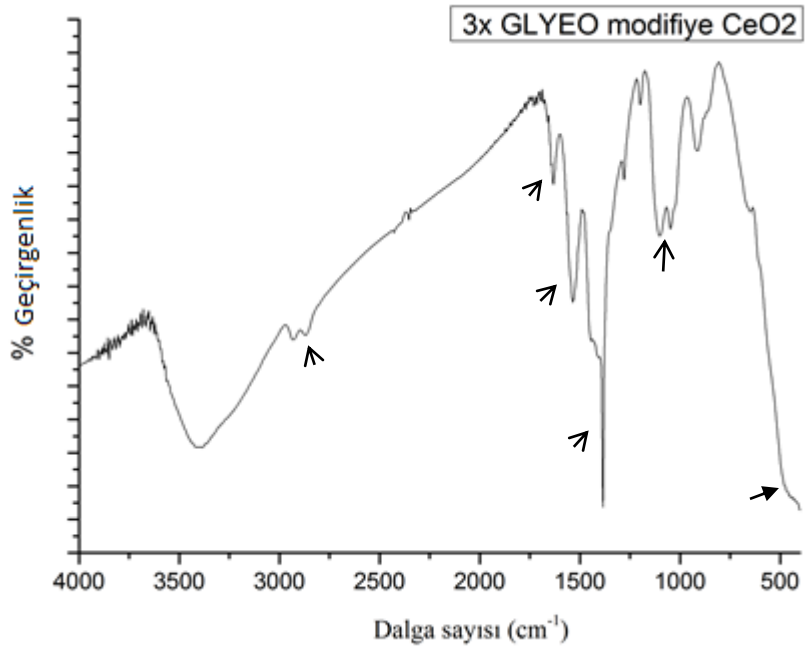
4.4.2.1. GLYEO ile modifikasyon sonrası



Şekil 4.38. 1x GLYEO modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu



Şekil 4.39. 2x GLYEO modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu

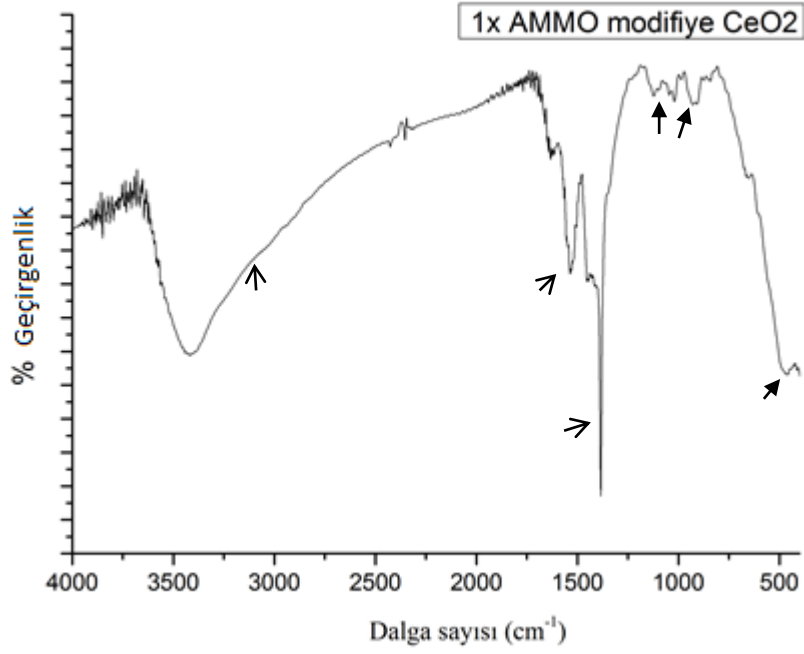


Şekil 4.40. 3x GLYEO modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu

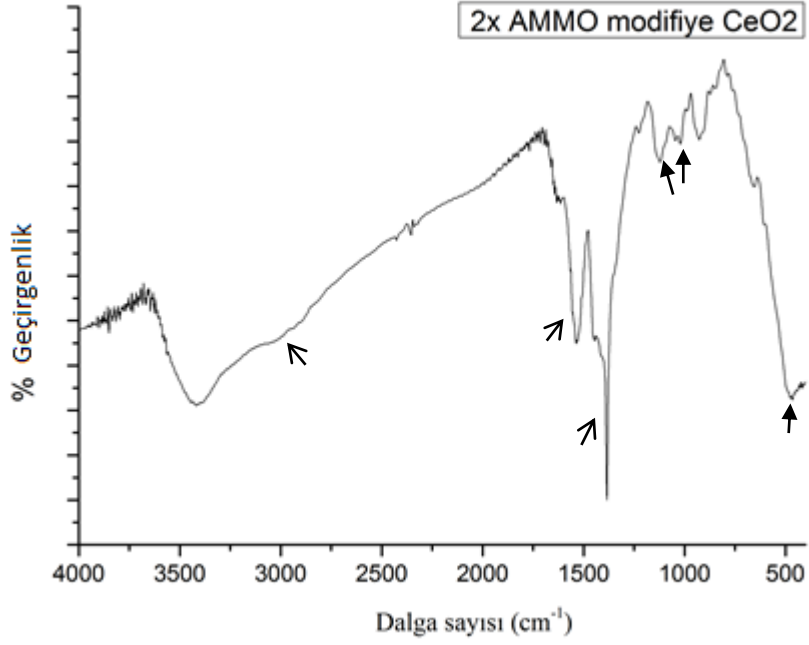
Kullanılan yüzey modifiye ajan (GLYEO) miktarının düşük olması sebebiyle organik gruplara ait pikler belirgin değildir. 3400-3200 cm⁻¹'de ve 1635 cm⁻¹'de adsorbe suya ait pikler gözlenmektedir. 2935 cm⁻¹'de alifatik C-H pikleri

görülmektedir. 1100 ve 1046 cm^{-1} 'deki dublet Si-O-Et grubuna aittir. 500 cm^{-1} 'den itibaren spektrumu kapatan pik Ce-O gerilmesini göstermektedir.

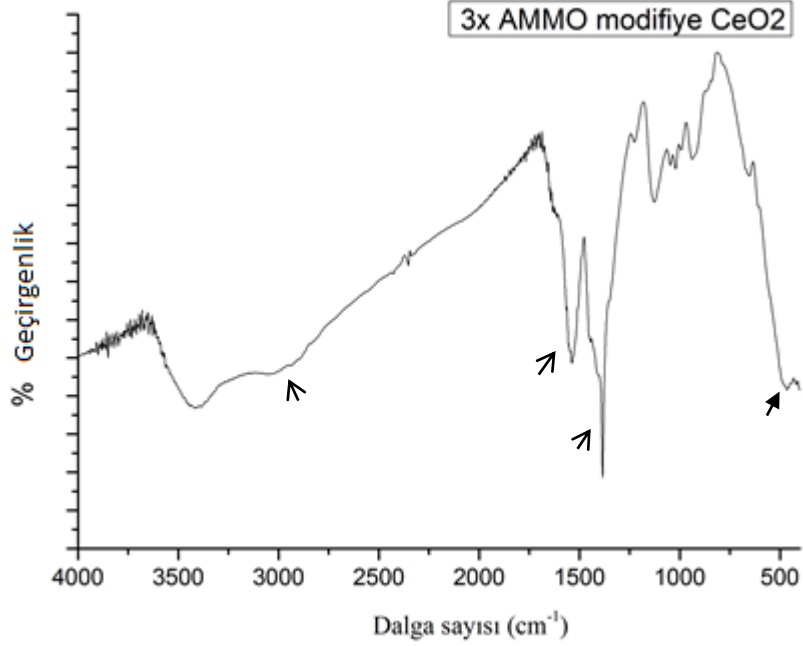
4.4.2.2. AMMO ile Modifikasyon Sonrası



Şekil 4.41. 1x AMMO modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu



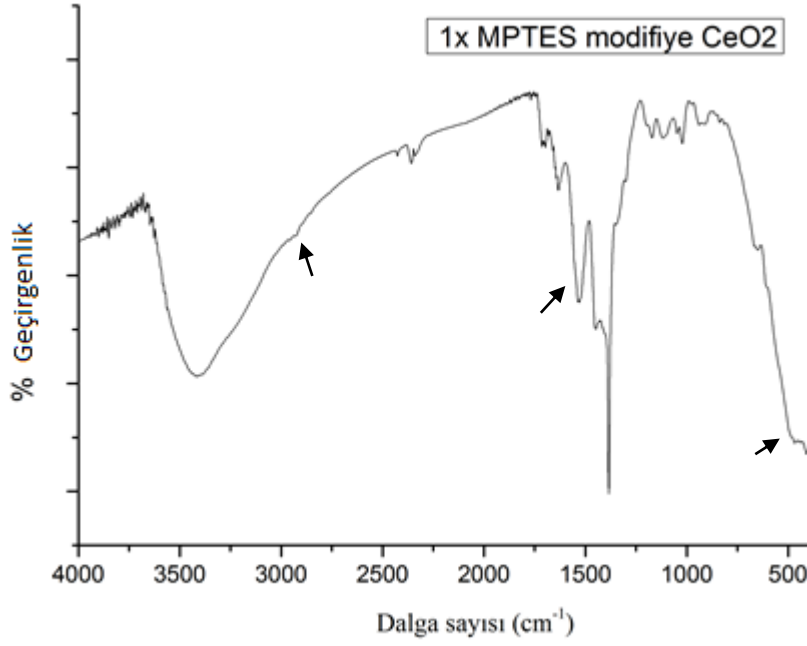
Şekil 4.42. 2x AMMO modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu



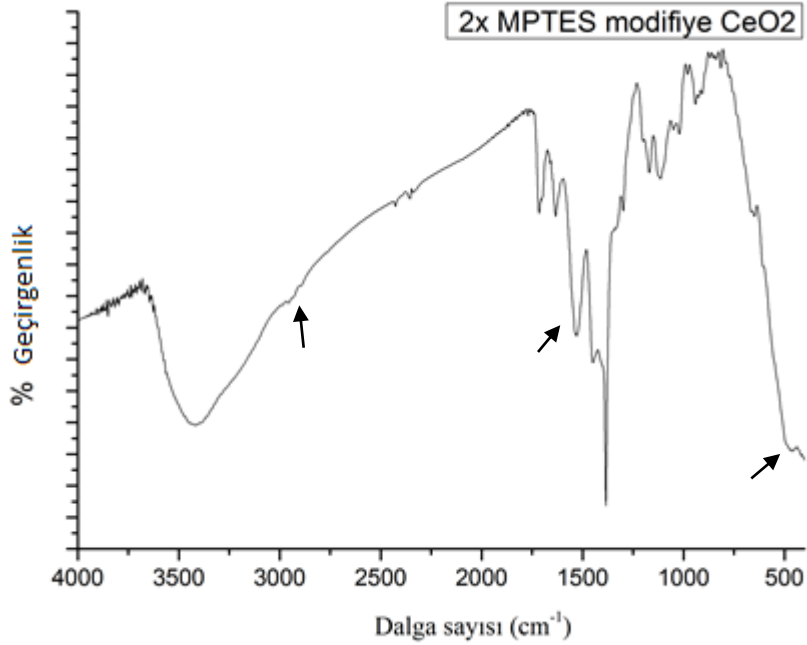
Şekil 4.43. 3x AMMO modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu

Kullanılan yüzey modifiye ajan (AMMO) miktarının düşük olması sebebiyle organik gruplara ait pikler belirgin değildir. 3400-3200 cm⁻¹'de ve 1635 cm⁻¹'de adsorbe suya ait pikler gözlenmektedir. 2931 cm⁻¹'de alifatik C-H pikleri görülmektedir. 500 cm⁻¹'den itibaren spektrumu kapatan pik Ce-O gerilmesini göstermektedir.

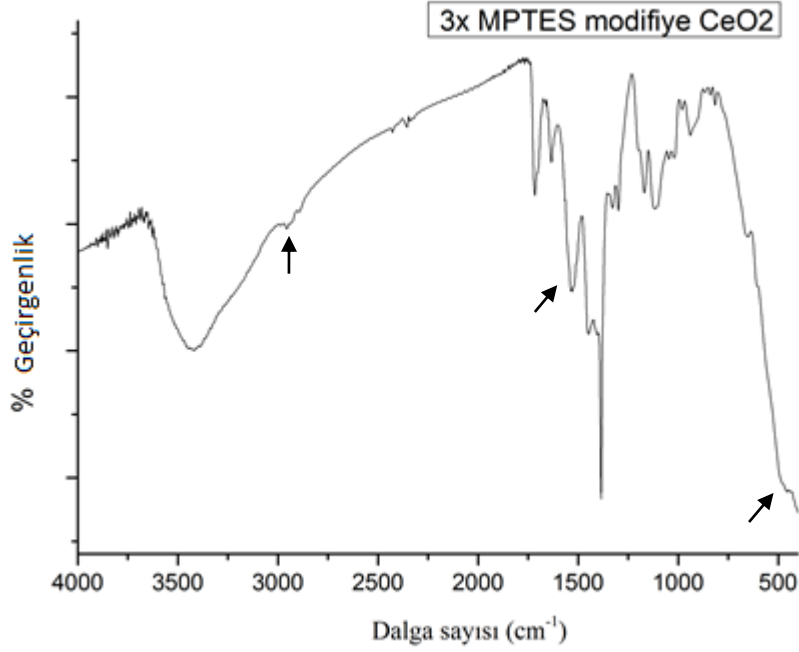
4.4.2.3. MPTES ile modifikasyon sonrası



Şekil 4.44. 1x MPTES modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu



Şekil 4.45. 2x MPTES modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu



Şekil 4.46. 3x MPTES modifiye CeO₂ FT-IR spektrumu

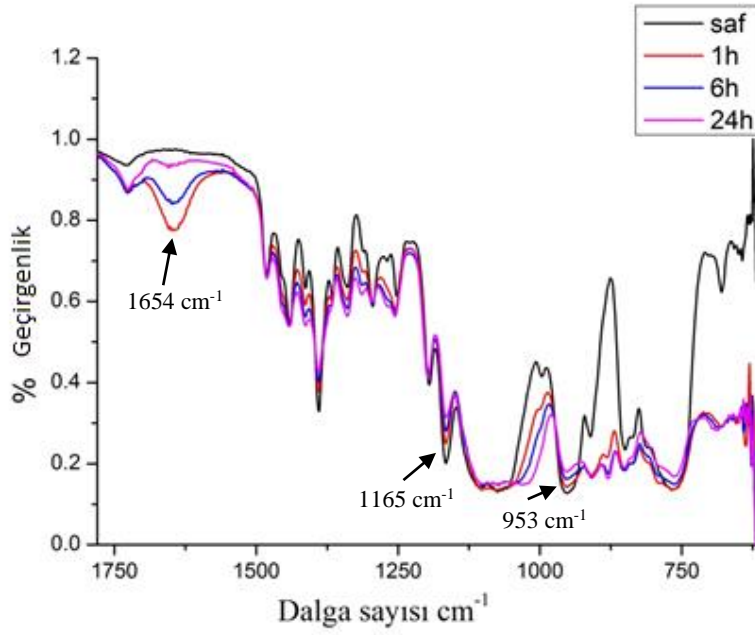
Kullanılan yüzey modifiye ajan (MPTES) miktarının düşük olması sebebiyle organik gruplara ait pikler belirgin değildir. 3400-3200 cm⁻¹'de ve 1635 cm⁻¹'de adsorbe suya ait pikler gözlenmektedir. 2931 cm⁻¹'de alifatik C-H pikleri görülmektedir. C=C ve C=O çift bağlarına ait absorpsiyon pikleri, adsorbe suyun absorpsiyon pikleri tarafından örtülmüştür. 500 cm⁻¹'den itibaren spektrumu kapatan pik Ce-O gerilmesini göstermektedir.

4.4.3. Modifiye edilmiş çinko oksitlerin FT-IR spektrumları

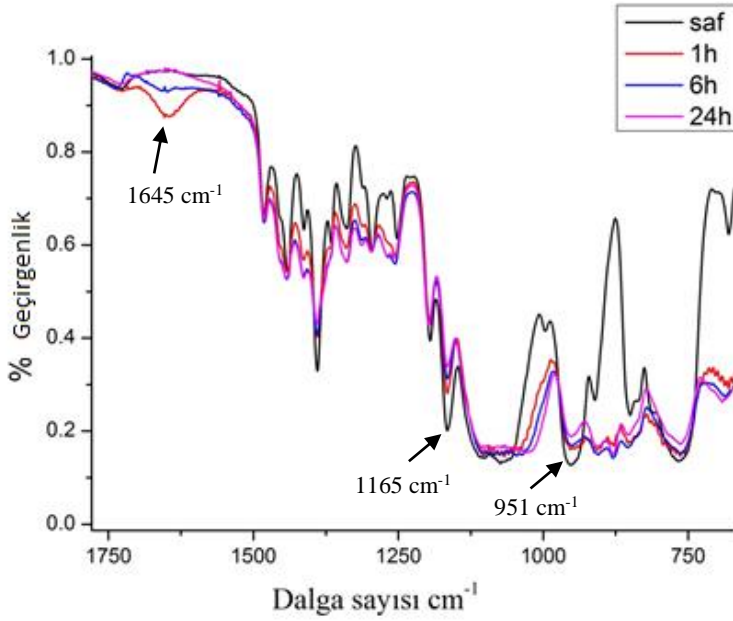
Farklı ortamlarda (polietilen glikol 200, polietilen glikol 400, etilen glikol ve gliserin) sentezlenmiş çinko oksit dispersiyonlarının modifikasyonu sonrası herhangi bir iyileşme görülmemiştir ve DLS ile partikül boyutu ölçümü de yapılamamıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında aglomerasyonun önlenemediği ve çökelmenin devam ettiği görülmüştür. Bu nedenle modifiye edilmiş çinko oksitlerin FT-IR spektrumları alınmamıştır.

4.5. Denenen kaplama sistemlerinin FT-IR spektrum takibi

Bölüm 3.3.3'de anlatılan GLYEO, GLYMO, MPTES ve MPTS polimerleşebilen silanları kullanılarak ön hidrolizleri formik asit ve hidroklorik asit varlığında ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve belirli sürelerde FT-IR analizleri gerçekleştirilerek hidroliz-kondenzasyon reaksiyonu takip edilmiştir. FT-IR spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

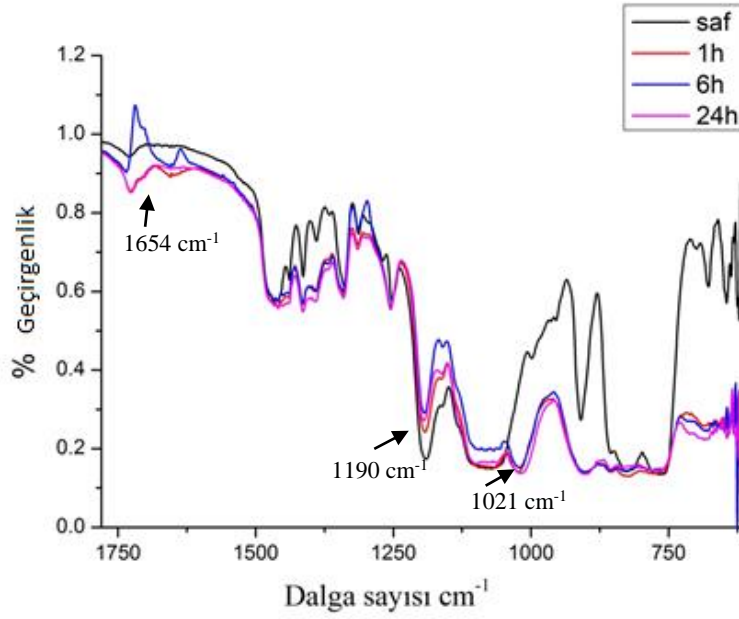


Şekil 4.47. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan GLYEO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

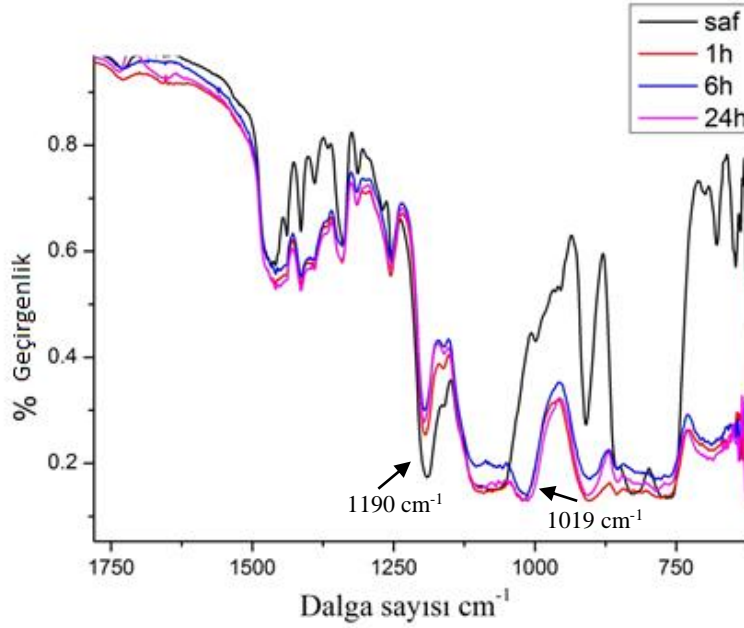


Şekil 4.48. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan GLYEO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

Hidroliz tepkimelerinin ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile takip edilmiştir. Şekil 4.47 ve 4.48'deki FT-IR spektrumlarında; 1645 - 1654 cm^{-1} 'de O-H eğilme pikinin, 1165 ve 951 - 953 cm^{-1} 'de Si-OEt gerilme piklerinin zamanla azalması, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve ortamdaki alkoksi grubunun hidroliz olarak kondenze olduğunu göstermektedir. Oluşan siloksan bağlarına ait gerilme pikleri burada örtüşmeden dolayı gözlenmemektedir. GLYMO kullanılan sistemlerde bu siloksan gerilme pikleri belirgindir.

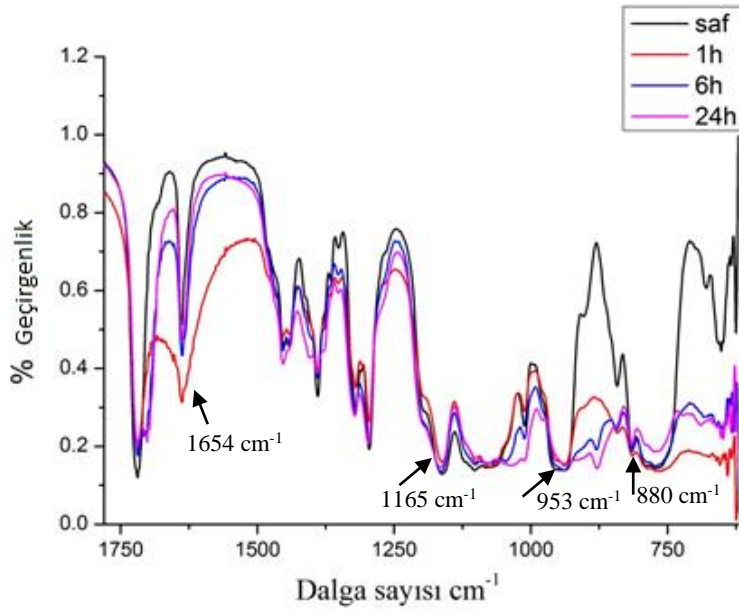


Şekil 4.49. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan GLYMO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

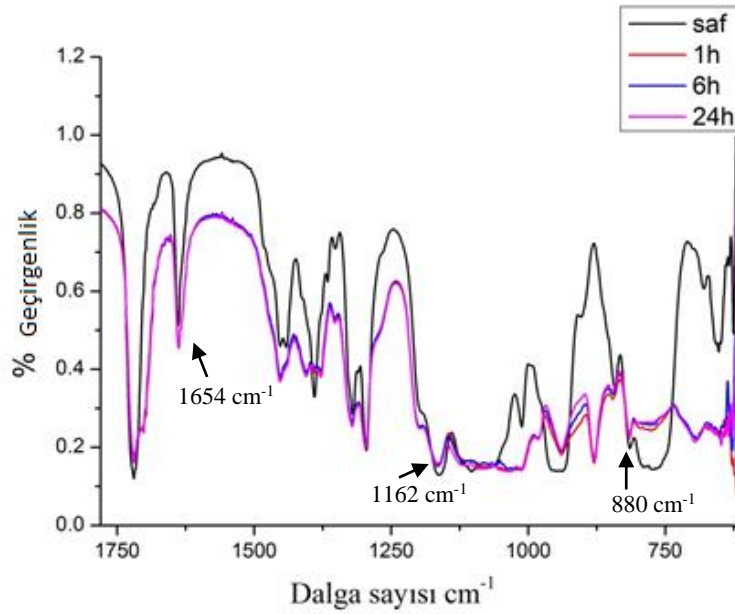


Şekil 4.50. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan GLYMO sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

Şekil 4.49 ve 4.50'deki FT-IR spektrumlarında 1654 cm^{-1} 'de O-H eğilme pikinin, 1190 cm^{-1} 'de Si-OEt gerilme piklerinin zamanla azalması, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve ortamdaki alkoksi grubunun hidroliz olarak kondense olduğunu göstermektedir. $1019 - 1021\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan siloksan ($(\text{RSiO}_{3/2})_x$) bağlarına ait gerilme piklerinin reaksiyon süresi boyunca artış gösterdiği gözlenmektedir.

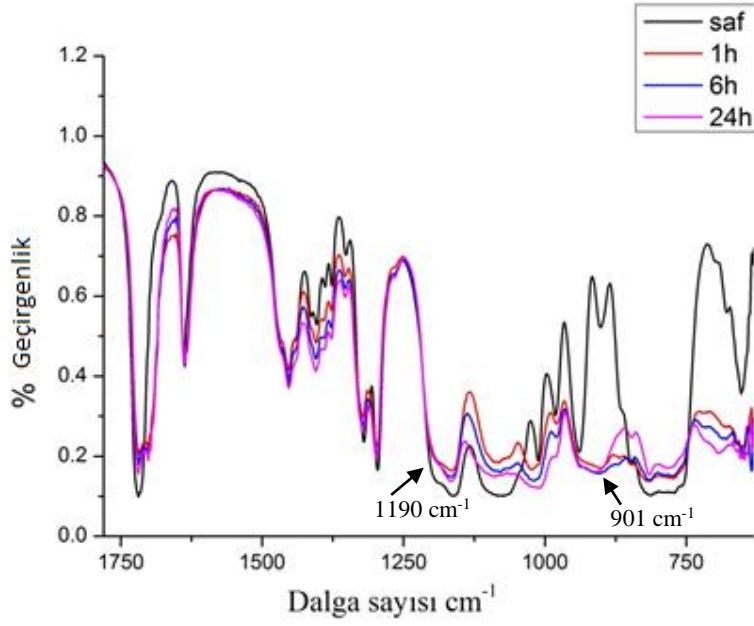


Şekil 4.51. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan MPTES sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

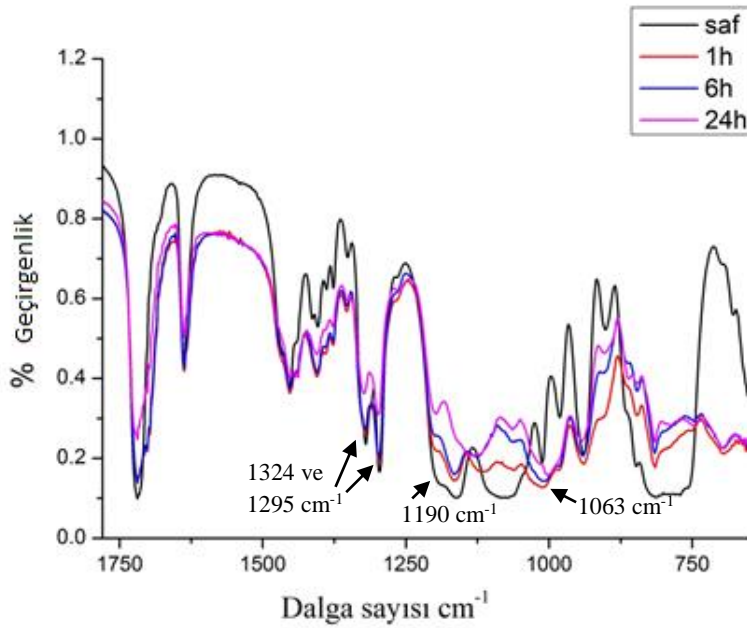


Şekil 4.52. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan MPTES sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

Şekil 4.51 ve 4.52'deki FT-IR spektrumlarında $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gereken O-H eğilme piki, olefinik bağların gerilme pikleri ile çakışmakta ve gözlenmemektedir. Ancak 1162 cm^{-1} 'de Si-OEt gerilme piklerinin zamanla azalması, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve ortamdaki alkoksi grubunun hidroliz olarak kondense olduğunu göstermektedir. 880 cm^{-1} 'de reaksiyon süresince meydana gelen siloksan gruplarının gerilme piki gözlenmektedir.



Şekil 4.53. Asit katalizör olarak formik asit kullanılan MPTS sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu



Şekil 4.54. Asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılan MPTS sisteminin zamanla hidroliz reaksiyonu

Şekil 4.53 ve 4.54'deki FT-IR spektrumlarında; $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gereken O-H eğilme piki, olefinik bağların gerilme pikleri ile çakışmakta ve gözlenmemektedir. Ancak 1190 cm^{-1} 'deki Si-OEt gerilme pikinin zamanla azalması hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve ortamdaki alkoksi grubunun hidroliz olarak kondenze olduğunu göstermektedir. 1063 cm^{-1} 'de oluşan siloksan bağlarına $(\text{RSiO}_{1.5})_x$ ait gerilme pikleri gözlenmektedir.

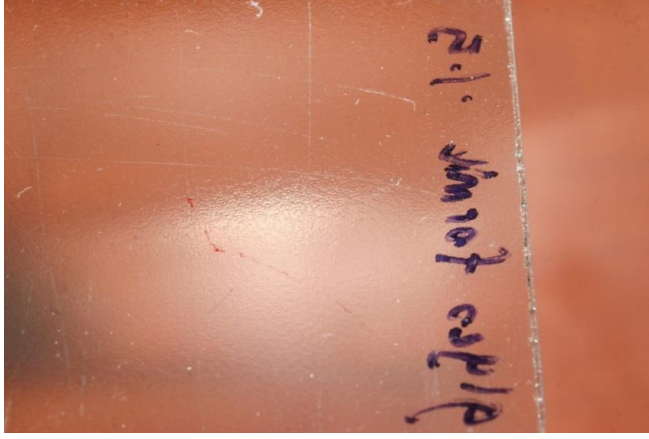
Yapılan denemeler genel olarak değerlendirildiğinde, hidroklorik asit katalizörü varlığında ön-hidrolizleri gerçekleştirilen sistemler, formik asit varlığında ön-hidrolizi yapılan sistemlere göre daha iyi sonuç vermektedirler. FT-IR spektrumlarında da görüldüğü üzere hidroklorik asit varlığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları daha ileri boyutta gerçekleşmekte ve sistemin çapraz bağlanma mertebesini arttırmaktadır ve sonuç olarak substrat üzerinde kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirmektedir.

4.6. Sprey Püskürtme Yöntemi ile Kaplamaların Yapılması

GLYEO ve GLYMO gibi, epoksi halkası içeren silanlarda epoksi halka açıcı olarak silanın molünün %40'ı ve %30'u kadar molce Al(1:1)HacacOEt kompleksi kullanılmıştır. %40'ı kadar kullanıldığı durumlarda çözelti daha kaplama yapılamadan önce jelleşmektedir. %30'u kadar kullanıldığı durumda ise kararlı kalmaktadır, bu çözülden yapılan kaplamaların da yeterli mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür, bu nedenle son olarak silanın molünün %30'u kadar molce Al(1:1)HacacOEt kompleksinin kullanılmasının yeterli geldiği düşünülmektedir.

MPTES ve MPTS gibi, akrilat içeren sistemlerde radikalik başlatıcı olarak sistemin toplam ağırlığının %1,1'i kadar benzoil peroksit kullanılmıştır. Bu çözümlerden yapılan kaplamalar 1 dakika boyunca UV ışığı altında tutulduğunda sertleşmektedir.

Şekil 4.55-(a)'da örneklendiği gibi, başlangıçta denenen kaplama sistemlerinde portakal kabuğu benzeri pürüzlü bir yüzey gözlenmiştir. Bu durumu önlemek, yüzey gerilimini düşürmek ve sprej kaplama esnasında oluşabilecek çözelti birikmelerinin kolayca yayılmalarını ve böylece düz ve homojen bir kaplama (Şekil 4.55-(b)) elde etmek amacıyla toplam sistemde ağırlıkça %0,5 BYK 306 kullanılmıştır. BYK 306; çözgeni 7/2 oranında ksilen/monofenil glikol olan polieter modifiyeli polidimetilsiloksan olup özellikle epoksi sistemleri için önerilen bir ıslatma ajanıdır.



(a)

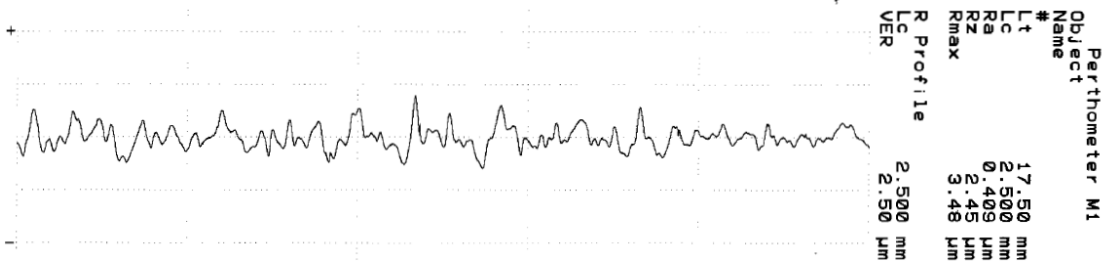


(b)

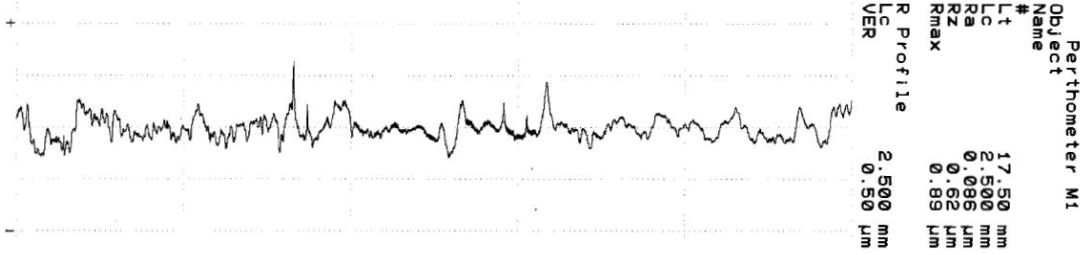
Şekil 4.55. (a) BYK 306 girilmeyen portakal kabuğu görünümlü kaplama ve (b) BYK 306 girilmiş sistemler ile yapılan kaplama

4.6.1. Yüzey aktif ajan kullanılan ve kullanılmayan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü

Mahr Perthometer M1 marka yüzey pürüzlülük ölçer ile yapılan ölçümlerde BYK 306 katkılanmamış kaplamaların ortalama pürüzlülükleri $0,48 \mu\text{m}$, ağırlıkça %0,5 BYK 306 girilen kaplamaların ortalama pürüzlülükleri ise $0,12 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Aşağıdaki Şekil 4.56'da profilometre ölçümlerinden birer örnek verilmiştir.



(a) BYK 306 girilmeyen kaplama



(b) Ağırlıkça %0,5 BYK 306 girilen kaplama

Şekil 4.56. (a) Şekil 4.55-a ve (b) Şekil 4.55 -b'de gösterilen kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçümleri

Yukarıda verilen resimlerde görülebileceği üzere, sentezlenen çinko oksitlerden polietilen glikol 200 ortamında sentezlenen harici diğer çinko oksit tozlarının eklenmesi durumunda şeffaf kaplama özelliği kaybedilmekte ve ayrıca kaplamanın mekanik dayanımında ciddi bir düşüş yaşanmaktadır. Çinko oksit katkılanmamış kaplamaların kalem sertlikleri 6-8 H arasında değişirken, çinko oksit katkılandığı durumlarda kalem sertlikleri 3 H'a kadar düşmüştür. Bu durumun sebebinin asidik kaplama çözeltisi içerisinde konulan çinko oksit pariküllerinin çözünmesi ve bu nedenle oluşan iyonların kaplamanın sertliğine negatif etki yapması olduğu düşünülmektedir. Bu durum titanyum dioksit ve seryum oksit içeren sistemlerde yaşanmamaktadır.

Farklı kaplama sistemlerinin denenmesi sonucu elde edilen kaplamaların genel olarak mekanik özellikleri incelendiğinde en iyi özellik GLYEO silanı kullanılan kaplamalarda elde edilmiştir. Bu kaplamaların kalem sertlikleri 7-8 H arasında değişmektedir. Kaplamanın sertliğini ve mekanik dayanımını daha da arttırmak adına, toplam sisteme ağırlıkça 1:1 miktarda Levasil 200S/30 (asidik sulu ortamda ağırlıkça %30 oranında ortalama 200 m²/g yüzey alanına sahip ortalama 15 nm partikül boyutunda homojen dispersiyeye edilmiş SiO₂ nanopartikülleri) katkılanmıştır. Bu durumda, kaplama sistemi içerisindeki anorganik kısım artırıldığı için tüm kaplamaların kalem sertlikleri 9 H'a yükselmektedir.

4.6.2. Glyeo-Levasil Sistemi ile Hazırlanan Kaplama Sistemleri



Şekil 4.57. Ağırlıkça %5 – 35 arası değişen miktarlarda TiO₂ katısı içeren çözeltiler (bkz: Çizelge 3.9)

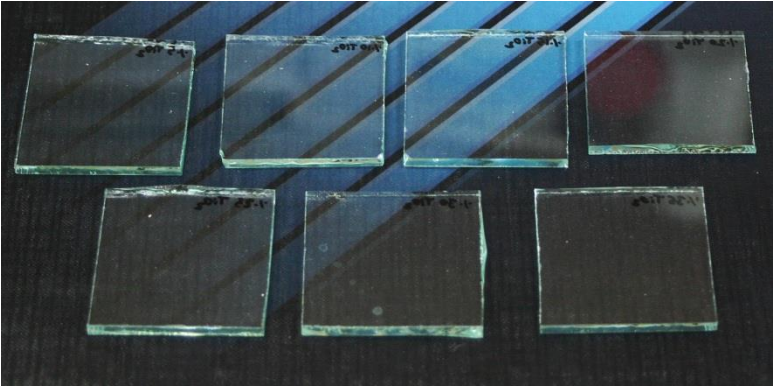


Şekil 4.58. Ağırlıkça %5 – 35 arası değişen miktarlarda CeO₂ katısı içeren çözeltiler (bkz: Çizelge 3.10)

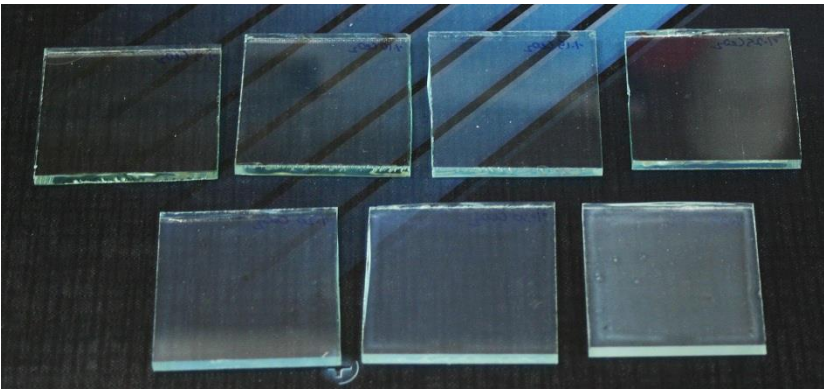


Şekil 4.59. Ağırlıkça %5 – 20 arası değişen miktarlarda ZnO katısı içeren çözeltiler (bkz: Çizelge 3.11)

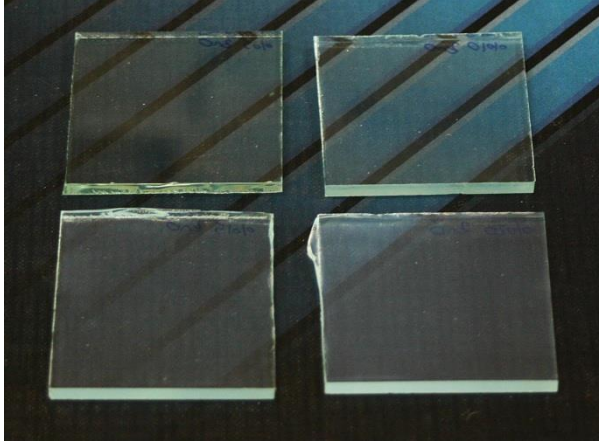
Çizelge 3.9, 3.10 ve 3.11’de hazırlanışları verilmiş ve Şekil 4.57, 4.58 ve 4.59’da fotoğraflar ile gösterilmiş olan çözeltilerden düz cam üzerine spreyle kaplamalar yapılmıştır. TiO_2 içeren sistemlerde katı oranı ne kadar arttırılırsa arttırılırsa kaplamanın şeffaflığında dikkate değer bir kayıp olmamaktadır ancak ağırlıkça %25 – 30 – 35 TiO_2 içeren kaplamalarda yüzeyde harenme görülmektedir. CeO_2 içeren kaplamalarda, ağırlıkça %25 ve üstü miktarlarda CeO_2 içeren kaplamaların UV absorpsiyon performansları oldukça başarılıdır ancak kaplamada istenmeyen ölçüde opaklık gözlenmektedir. ZnO içeren sistemlerde düşük miktarlarda (ağırlıkça %5 – 10) ZnO kullanıldığı zaman UV absorpsiyon performansları yeterli olmamaktadır, %15 ve %20 ZnO içeren sistemlerin kaplamaları opak olmakta ve geçirgenliklerinde önemli ölçüde düşüş gözlenmektedir. Bu sistemler ile yapılan kaplamaların birer adet örnekleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.60. Farklı miktarlarda TiO_2 nanopartikülü içeren kaplamalar: üstte soldan sağa ağırlıkça %5 – 10 – 15 – 20, altta soldan sağa ağırlıkça %25 – 30 – 35 katı içeren kaplamalar



Şekil 4.61. Farklı miktarlarda CeO_2 nanopartikülü içeren kaplamalar: üstte soldan sağa ağırlıkça %5 – 10 – 15 – 20, altta soldan sağa ağırlıkça %25 – 30 – 35 katı içeren kaplamalar



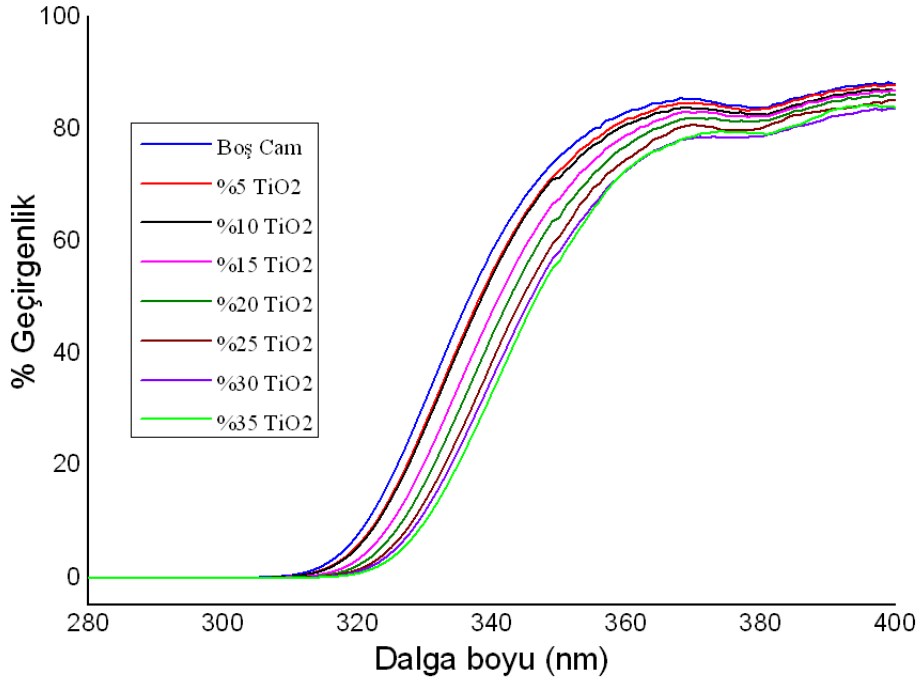
Şekil 4.62. Farklı miktarlarda ZnO nanopartikülü içeren kaplamalar: üstte soldan sağa ağırlıkça %5 ve %10, altta %15 ve %20 katı içeren kaplamalar



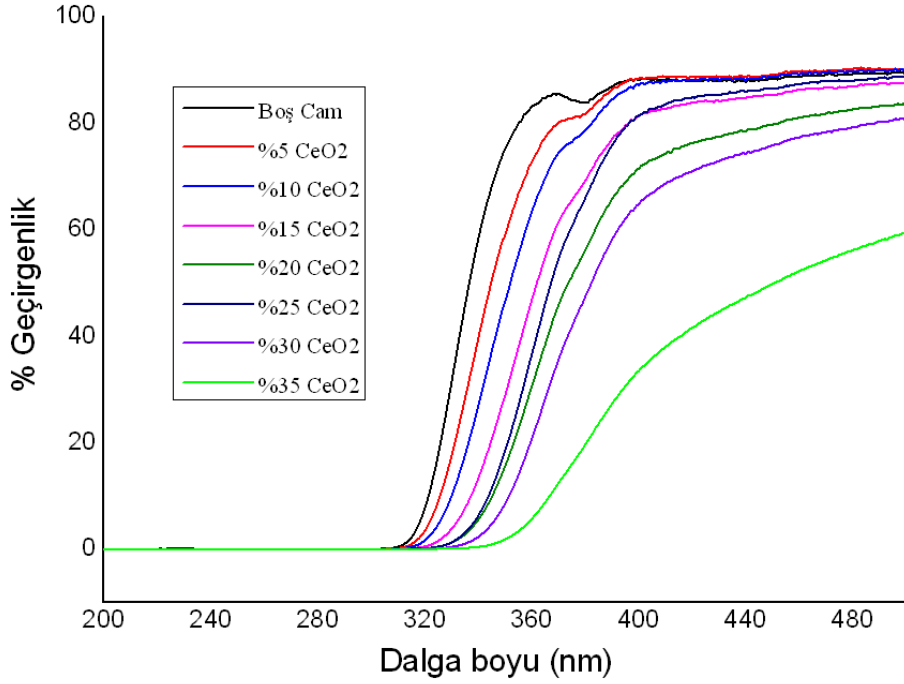
Şekil 4.63. Püskürtme kaplama cihazı ile yapılan cam şişe kaplamalar

4.7. Glyeo-Levasil Sistemleri ile Yapılan Kaplamaların UV-Vis Spektrumları

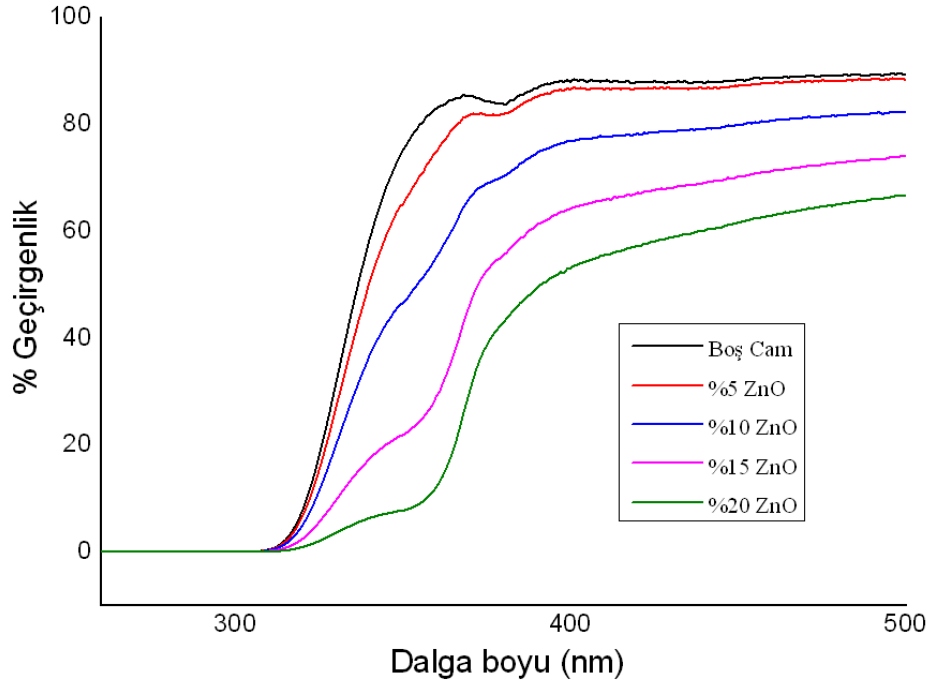
Yukarıda Şekil 4.60, 4.61 ve 4.62’de fotoğraflar ile gösterilmiş olan ve farklı oranlarda UV koruyucu nanopartiküller içeren çözeltilerden yapılan kaplamaların UV absorpsiyon spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.64. Ağırlıkça %5-35 TiO₂ katısı içeren kaplamaların UV spektrumları



Şekil 4.65. Ağırlıkça %5-35 CeO₂ katısı içeren kaplamaların UV spektrumları

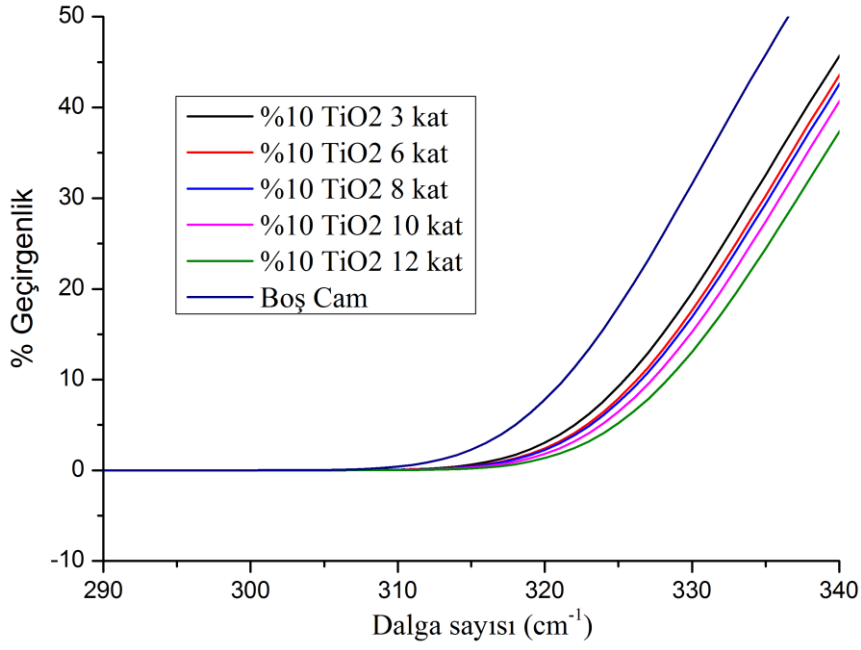


Şekil 4.66. Ağırlıkça %5-20 ZnO katısı içeren kaplamaların UV spektrumları

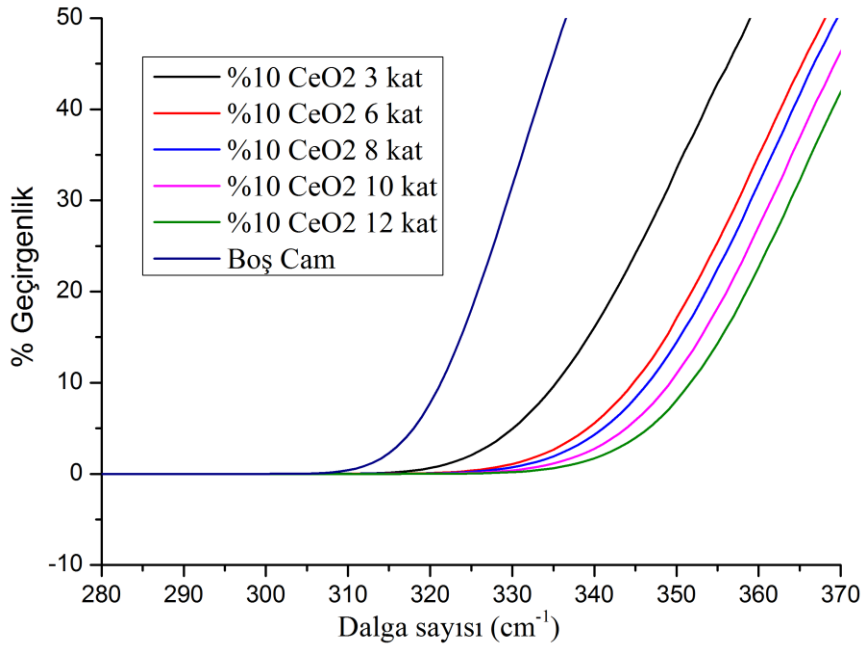
UV ışınım üç bölgeye ayrılır: UV-C (100 – 280 nm), UV-B (280 – 315 nm), UV-A (315 – 400 nm). En yüksek enerjiye sahip ve dolayısıyla en zararlı kısmı olan UV-C bölgesi stratosferde ozon molekülleri tarafından soğurulur ve kalanı troposferdeki bulutlar tarafından geri yansıtılır, dolayısıyla yeryüzüne çok az miktarlarda ulaşır. Yeryüzüne ulaşabilen, yiyecek ve içeceklere en çok zarar veren UV ışınım bölgesi ise UV-B (280 – 315 nm) bölgesidir. Spektrumlar incelendiğinde yeterli UV korumayı sağlayabilmek için minimum %10 nanopartikül katkılamak gerektiği görülmektedir. TiO_2 içeren kaplamalarda ağırlıkça %20'ye kadar nanopartikül eklenebilmektedir. %25 ve üstü miktarlarda eklendiği zaman, artan TiO_2 nanopartikülleri nedeniyle harelennmeler meydana gelmekte ve ayrıca fotokatalitik aktivite de artmaktadır. Dolayısıyla zamanla organik GLYEO bağlayıcı bozunmaktadır. CeO_2 içeren sistemlerde ağırlıkça %20 ve üstü miktarlarda nanopartikül kullanıldığı zaman kaplamalarda opaklık gözlenmektedir. ZnO içeren kaplamalarda ağırlıkça %15 ve üstü miktarlarda nanopartikül kullanıldığı zaman kaplamalar önemli ölçüde geçirgenlik kaybetmekte ve opak olmaktadır.

Bu koşullar göz önüne alındığında sistemde toplam katının ağırlıkça %10'u kadar nanopartikül içeren kaplama sistemlerinin hazırlanması gerektiği düşünülmüştür.

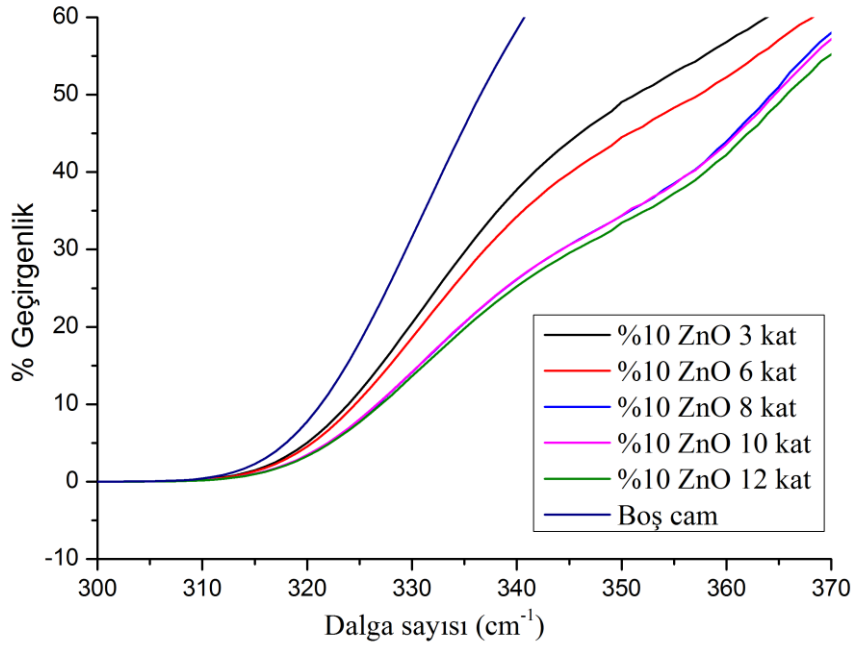
Ağırlıkça %10 nanopartikül içeren kaplamalar farklı katman sayılarında yapılarak film kalınlığının UV korumaya etkisi incelenmiştir:



Şekil 4.67. Ağırlıkça %10 TiO₂ nanopartikülü içeren çözeltilerden yapılan ve farklı kalınlıklara sahip kaplamaların UV-Vis spektrumları



Şekil 4.68. Ağırlıkça %10 CeO₂ nanopartikülü içeren çözeltilerden yapılan ve farklı kalınlıklara sahip kaplamaların UV-Vis spektrumları



Şekil 4.69. Ağırlıkça %10 ZnO nanopartikülü içeren çözeltilerden yapılan ve farklı kalınlıklara sahip kaplamaların UV-Vis spektrumları

Kaplamaların UV koruma performansları incelendiğinde, literatüre uygun bir şekilde $\text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZnO}$ sıralaması görülmektedir ancak ZnO kullanılan kaplamaların UV koruma performansı yeterli gelmemektedir. TiO_2 ve CeO_2 içeren sistemlerde ağırlıkça %10 nanopartikül içeren sistemler ile yapılan kaplamalarda spreyle atılan kat sayısı artırılarak herhangi bir opaklık gözlenmeden filmin kalınlığı artırılabilir. Dolayısıyla, filmin görünür bölgedeki geçirgenliğini etkilemeden istenilen UV koruma seviyesine ağırlıkça %10 nanopartikül içeren sistemlerin film kalınlığını ayarlayarak ulaşmak mümkündür.

4.8. Yapılan Kaplamaların Mekanik Testleri

4.8.1. Asit-Baz testi

Test numuneleri ve test aparatları, ağırlıkça %0,5'lik NaOH çözeltisi ile 65°C'de 30 dakika termal dengenin sağlanması için Heraus marka etüvde bekletildi. Daha sonra baz çözeltisi test örneğinin farklı bölgelerine uygulanarak 5 dakika 65°C'de bekletildi ve ardından örnek yüzeyi su ile temizlendi ve böylece bir çevrim tamamlanmış oldu. Toplamda beş çevrim yapıldı.



Şekil 4.70. Baz testi aparatları

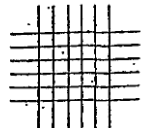
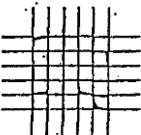
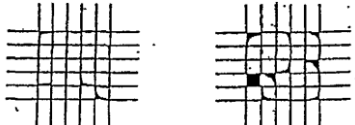
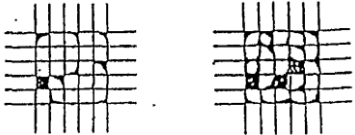
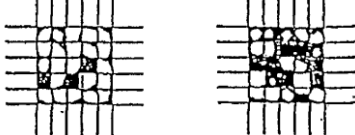
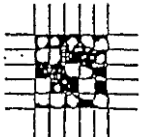
4.8.2. Tutunma testi



Şekil 4.71. Erichsen marka Cross Hatch Cutter Model 295 tutunma testi aparatı

Tutunma testi aparat ile kaplama yüzeyi birbirine dikey yönde ve bir artı şekli oluşturacak şekilde çizildi. Çizilen bölge üzerine bant yapıştırılarak yüzeye iyice yapışması sağlandı. Bant kaldırıldığı zaman çizilen bölgenin etrafında kaplamanın yüzeyden ne ölçüde kalktığı ASTM D 3363 standartına göre incelendi.

Çizelge 4.2. Cross-cut tutunma testinde ASTM D 3363 standartları ve sınıflandırması

Tutunma Testi Sınıflandırma		
Sınıf	% Kaybedilen alan	Çizilen bölgede görsel olarak kaybedilen alan
5 B	% 0 (Hiç)	
4 B	%5 veya daha az	
3 B	%5 – 15	
2 B	% 15 – 35	
1 B	%35 – 65	
0 B	%65 veya daha çok	

4.8.3. Kalem Sertlik Testi

Farklı sertlikteki kalemler, kendi standart ağırlığı olan ve hareket eden parçaya takıldı. Bu konumda kalemler kaplama yüzeyine $\sim 45^\circ$ lik bir açı oluşturmakta ve hareket eden parça su terazisi ile ayarlanarak zemin ile paralel konumda olmaktadır. Daha sonra herhangi bir ağırlık uygulamadan, hareket eden parçanın kendi ağırlığı ile kaplama yüzeyinin farklı sertlikteki kalemler ile çizilip çizilmediği incelendi. Gerekli görüldüğü durumlarda mikroskop ile yüzey incelendi.



Şekil 4.72. Erichsen marka Scratch Hardness Tester Model 291 kalem sertlik testi aparatı

4.8.4. Yumuşama testi

Kaplamalar 70°C 'deki etüve konuldu ve bir saat süre ile bekletildi. Etüvden çıkarıldıktan sonra yüzeylerinden tekrar sertlik testi yapıldı ve herhangi bir düşme olup olmadığı ya da kaplamanın kalkıp kalkmadığı gözlemlendi.

4.9. Mekanik Testlerin Sonuçları

Çizelge 4.3. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların kalem sertlik testleri

Kalem Sertlik Testi Sonuçları			
Ağırlıkça % nanopartikül miktarı	TiO ₂ içeren kaplamalar	CeO ₂ içeren kaplamalar	ZnO içeren kaplamalar
%5	9 H	9 H	9 H
%10	9 H	9 H	8 H
%15	9 H	9 H	8 H
%20	8 H	9 H	8 H
%25	8 H	9 H	-
%30	6 H	9 H	-
%35	6 H	9 H	-

Çizelge 4.4. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların tutunma testleri

Tutunma Testi Sonuçları			
Ağırlıkça % nanopartikül miktarı	TiO ₂ içeren kaplamalar	CeO ₂ içeren kaplamalar	ZnO içeren kaplamalar
%5	5 B	5 B	5 B
%10	5 B	5 B	5 B
%15	5 B	5 B	5 B
%20	5 B	5 B	5 B
%25	5 B	5 B	-
%30	5 B	5 B	-
%35	5 B	5 B	-

Çizelge 4.5. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların baz dayanım testleri

Baz Dayanım Testi Sonuçları			
Ağırlıkça % nanopartikül miktarı	TiO ₂ içeren kaplamalar	CeO ₂ içeren kaplamalar	ZnO içeren kaplamalar
%5	5 çevrim	5 çevrim	5 çevrim
%10	5 çevrim	5 çevrim	5 çevrim
%15	3 çevrim	5 çevrim	3 çevrim
%20	3 çevrim	4 çevrim	3 çevrim
%25	2 çevrim	3 çevrim	-
%30	1 çevrim	3 çevrim	-
%35	1 çevrim	3 çevrim	-

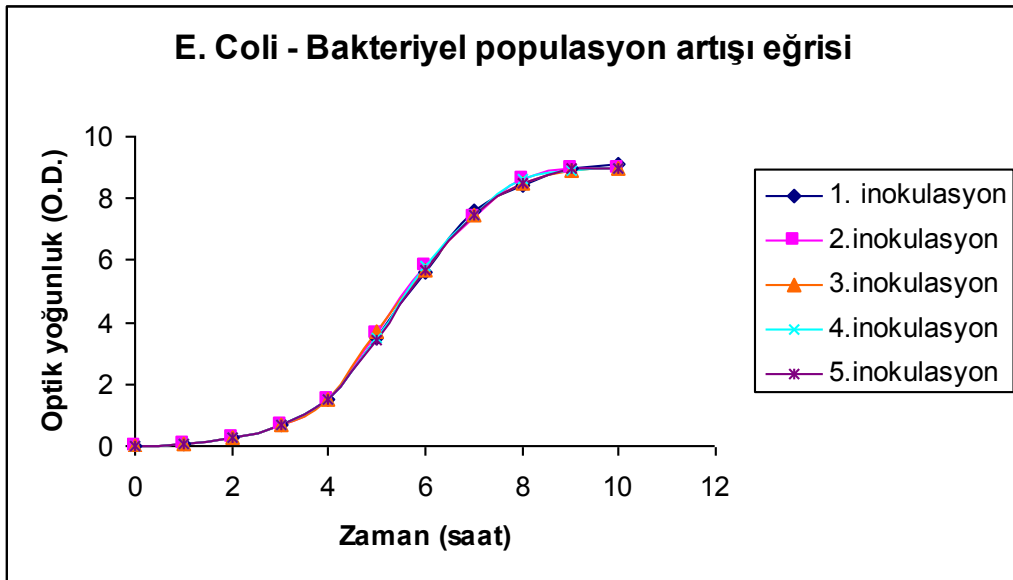
Ağırlıkça %15 ve fazlası miktarlarda TiO₂ ekleme sonucu kaplamanın sertlik dayanım ve baz dayanım özelliklerinde düşme gerçekleştiği, %20 ve üzeri miktarlarda CeO₂ ekleme sonucu kaplamanın baz dayanım özelliğinin düştüğü ve %10 ve üzeri miktarda ZnO eklendiği durumda da sertlik ve baz dayanım özelliklerinin düştüğü görülmüştür ancak TiO₂ ve CeO₂ içeren sistemlerde ağırlıkça minimum %10

nanopartikül eklemek etkili UV koruma özelliği kazanmaya yetmektedir. Bu durum aşağıda verilen Çizelge 4.6'da, mikro-organizmaların hayatta kalma yüzdeleri göz önüne alındığında daha iyi görülmektedir.

4.10. Nanopartikül Katkılanmış Şeffaf Cam Ambalaj Kaplamalarının Etkinliğinin Araştırılması

Kaplamaların UV koruma performanslarını değerlendirmek için mikro-organizmalar üzerinde bir test metodu geliştirilmiştir.

Bunun için, kaplamaların mikro-organizmaları UV ışınından koruma etkinliği testleri yapılmadan önce, bakterinin Laktöz Broth (LB) ortamında bakteriyel popülasyon artış eğrileri oluşturuldu. Tek koloni ekiminden alınan bir koloni, öze ile 5 ml'lik besi ortamına ekildi ve 24 saat 37°C'de inkübe edildi. Bu kültürden, 100 µl alınarak 50 ml'lik sıvı besi-yeri içeren 250 ml'lik erlene aktarıldı. 37°C'de orbital çalkalayıcı inkübatörde 200 rpm dönme hızında inkübe edilerek, optik yoğunlukları ölçülerek bakteriyel popülasyon artış eğrisi oluşturuldu. Elde edilen eğri, aşağıda Şekil 4.82'de görülmektedir.



Şekil 4.73. *E. coli* bakterisinin 37°C'de ve 200 rpm dairesel döndürme hızında inkübasyonu sonucu oluşturulan büyüme eğrisi

Yukarıdaki grafikten de görüldüğü gibi, her bir eğri çıkarılırken tekrarlanabilirliği sağlamak amacıyla 5 farklı deney yapılmıştır. Bu eğriler kullanılarak çalışılan koşullar altında bakterilerin popülasyon artışının maksimum olduğu süre belirlenmiş ve bu sürenin *E. coli* için 5.30 saat olduğu tespit edilmiştir.

Sıvı besi ortamı içinde bu noktaya kadar inkübe edilen bakteri inokulumları 10^{-5} 'e seyreltildi ve buradan 100 µl alınarak katı besin ortamına ekim yapıldı. Ardından petri kaplarının üzerine farklı miktar ve kalınlıklarda UV koruyucu kaplama bulunduran cam örnekleri kapatıldı. Işınlardan sadece cam yüzeyinden geçmesini sağlama amacıyla boşta kalan yerler alüminyum folyo ile kapatıldı. Test edilecek örnekler 290-400 nm aralığını kapsayan UV ışını altında 5 dakika tutuldu ve 37 °C'de 24 saat boyunca inkübe

edildikten sonra oluşan koloniler sayıldı. Testlerde UV ışın gücü 400-320 nm (U-A) aralığında 13,6 W ve 320-290 nm (UV-B) aralığında ise 3W olan Osram Ultra Vitalux 300W marka ve modelli UV lambası kullanıldı.

Çizelge 4.6’da farklı miktarlarda nanopartikül katkılanmış kaplamaların mikro-organizmaları UV ışınından koruma yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. TiO₂, CeO₂ ve ZnO nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamaların mikro-organizmaları hayatta tutabilme yüzdeleri (UV absorplama performansları ile orantılı)

	Numune	UV ile ışınlandırma	Sprey kaplama kat sayısı	Bakteri kolonisi	Mikro-organizmaların hayatta kalma yüzdeleri
Kontrol Gurubu	Kontrol	-	-	320	%100
	Boş cam	+	-	167	%52
	Nanopartikül içermeyen GLYEO sistemi	+	6	181	%57
CeO₂ katkılanmış numuneler	%5 CeO ₂	+	3	215	%67
	%5 CeO ₂	+	6	219	%68
	%7.5 CeO ₂	+	3	201	%63
	%7.5 CeO ₂	+	6	267	%83
	%10 CeO ₂	+	3	210	%66
	%10 CeO ₂	+	6	313	%98
TiO₂ katkılanmış numuneler	%5 TiO ₂	+	3	130	%16
	%5 TiO ₂	+	6	128	%17
	%7.5 TiO ₂	+	3	150	%39
	%7.5 TiO ₂	+	6	170	%49
	%10 TiO ₂	+	3	224	%72
	%10 TiO ₂	+	6	240	%77
ZnO katkılanmış numuneler	%5 ZnO	+	3	220	%11
	%5 ZnO	+	6	110	--
	%7.5 ZnO	+	3	147	%27
	%7.5 ZnO	+	6	251	%28
	%10 ZnO	+	3	180	%43
	%10 ZnO	+	6	200	%55

5. TARTIŞMA

Yeryüzündeki yaşamın ana enerji kaynağı olan güneş ışığındaki dalga boyu 290 nm'in altında olan radyasyon atmosferdeki ozon tabakası tarafından soğurulmaktadır. Yerin yüzeyine ulaşan radyasyonun % 4-6 kısmını mor ötesi (UV) ışınları oluşturmaktadır. Buna rağmen bu % 4-6'luk kısım yeryüzündeki canlılar ve organik bileşikler üzerinde büyük zararlara neden olmaktadır. Dalga boyu 400 nm'in altındaki UV ışınların enerjisi birçok organik bileşiklerin kovalent bağlarını kırmak için yeterli olmaktadır. Örneğin metil amin'deki C-N bağı kırılmak için gerekli enerjinin dalga boyu 362 nm'ye denk gelmektedir.

UV ışınların neden olabileceği zararları önlemek için UV koruyucu kaplamalar geliştirilmiştir. En eski yöntem UV soğurucu pigmentler olan karbon ve mikron boyutundaki titanyum oksit pigmentlerin kaplamalarda kullanılmasıdır. Bu pigmentlerin ışığı geçirmemesi bunların optik amaçlı olarak kullanımını engellemektedir. Saydam kaplamaların üretilmesi UV koruyucu organik bileşiklerin ve nano boyuttaki partiküllerin katkı maddesi olarak kullanımıyla mümkün olmaktadır.

UV korumanın sağlanması için organik ve inorganik UV absorplayıcılar kullanılabilir. Organik UV absorplayıcıların kullanıldığı durumlarda foto-kimyasal degradasyon gibi kimyasal bozulmalardan dolayı ve migrasyon, evaporasyon gibi fiziksel kayıplardan dolayı UV koruma etkinliği zamanla kaybedilebilir. İnorganik UV absorplayıcılar ise foto-degradasyona ve fiziksel kayıplara karşı kararlıdır, uzun süre boyunca etkin kalmaları sayesinde organik UV absorplayıcılara kıyasla büyük avantaja sahiptirler.

Bu çalışmada, bu bahsedilen şeffaf UV koruyucu kaplamaların geliştirilmesi için TiO_2 , CeO_2 ve ZnO nano-partikülleri sentezlenmiştir. Partiküllerin sentezi esnasında asit ve baz derişiminin, sıcaklığın, sürenin ve sentez ortamının etkisi incelenmiş ve oluşan partiküllerin boyutlarının bunlara bağlı olarak değişimi partikül boyut analizörü ile gözlenmiştir. Denenen sentez prosedürlerinden en iyi partikül boyutu dağılımına sahip olan ve kaplama sisteminde en homojen disperse olanları seçilmiş ve cam numune üzerine kaplamada kullanılmıştır.

Sentezlenen nanopartiküllerin sistem içerisinde daha iyi dispersiyeye olması için yüzeylerinin modifiye edilmesi çalışmalarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiği zaman modifiyeleme işleminin istenilen sonucu vermediği gözlenmektedir. FT-IR spektrumları ve DLS ölçümleri göze alındığında, 2 katı kadar arttırma katında silan ile modifiyeleme işlemi sonucu nanopartiküllerin yüzeyleri başarılı bir şekilde modifiye olmaktadır ancak bu durum dispersiyonlarında herhangi bir iyileşme sağlamamaktadır. Modifiye edilen seryum oksit ve titanyum oksit nanopartikülleri ile kaplamalar yapıldığı zaman opaklık gözlenmektedir. Bu duruma yol açan etmenin modifiye edilmiş partiküllerin sistem içerisindeki polimerleşebilen silanlar ile etkileşerek büyüme eğilimi göstermesi olduğu düşünülmektedir. Hâlbuki modifiye edilmemiş titanyum oksit ve seryum oksit partikülleri ile yapılan kaplamalar şeffaf olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı modifikasyon işleminden vazgeçilmiştir.

Kaplamaların üretilmesi için sol-jel yönteminden yararlanılmış ve 3- glisidiloksi propil trietoksisilan (GLYEO), 3-aminopropil trimetoksisilan (AMMO), 3-metakiloksi propil trietoksisilan (MPTES ve 3-metakiloksi propil trimetoksisilan

(MPTS) gibi polimerleşebilen silanlar kullanılmıştır. Bu silanların ön hidrolizleri farklı asitler varlığında gerçekleştirilmiş ve FT-IR spektrumu ile takip edilerek reaksiyonun tamamlanma süreleri belirlenmiştir. Hidroklorik asit katalizörü varlığında ön-hidrolizleri gerçekleştirilen sistemlerin kaplamaları, formik asit varlığında ön-hidrolizi yapılan sistemlerin kaplamalarına göre mekanik dayanım yönünden daha iyi sonuç vermektedirler. FT-IR spektrumlarında da görüldüğü üzere hidroklorik asit varlığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları daha ileri boyutta gerçekleşmekte ve sistemin çapraz bağlanma mertebesini arttırmaktadır ve sonuç olarak substrat üzerinde kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Kaplamaların mekanik özelliklerini daha da arttırmak adına, belirlenen sistemlerin içerisine silika partikülleri ilave edilmiş ve kalem sertliklerinin 9H'a, baz dayanımlarının ise 5 çevrime çıktığı gözlenmiştir. Dolayısıyla son sistem olarak silika partiküllerini içeren kaplama çözeltisinin kullanımına karar verilmiştir.

Çalışmanın başlangıcında kaplamalar döndürme ile kaplama metodu kullanılarak yapılmıştır. Burada amaç hızlı ve pratik bir şekilde kaplamaların ön-denemelerini gerçekleştirmektir. Daha sonra esas hedeflenen şişe ve diğer cam ambalajların kaplanması için spreycaplama metoduna geçilmiştir. Spreycaplamaların başlangıcında etanol, izopropanol gibi kaynama noktası düşük çözügenler kullanılmıştır ancak çözügenin daha substrata ulaşmadan buharlaşması sebebiyle, bağlayıcı sistem cam substrat üzerinde homojen bir film oluşturacak şekilde dağılamamakta ve pürüzlü bir yüzeyin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle kaynama noktası yüksek olan çözügenlerin kullanılması tercih edilmiştir. 1-metoksi-2-propanol (PM)'ün kaynama noktası 120 °C, bütil glikol (BG)'nin kaynama noktası ise 171 °C'dir. Sistemlerde ana çözügen olarak PM kullanılmıştır, bunun yanı sıra her sisteme kaynama noktası daha yüksek olan BG'den ağırlıkça ~%20 kadar eklenerek, hem nanopartiküllerin dispersiyonunun iyileştirilmesi hem de spreycaplama gerçekleştirildiğinde substrat üzerinde çözügenlerin kademeli olarak buharlaşması sayesinde daha homojen bir kaplama elde edilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca bütil glikol yüzey gerilimini de düşürdüğünden dolayı kaplamanın cam substrat üzerinde homojen bir şekilde yayılmasına yardımcı olmaktadır. Daha da homojen ve düz bir yüzey elde etmek amacıyla BYK 306 adı verilen yüzey gerilimini düşürücü ajan kullanılmıştır.

TiO₂ içeren kaplamalarda ağırlıkça %20'den fazla miktarlarda nanopartikül eklendiğinde kırılma indisi farklılıklarından dolayı harelennmeler meydana gelmekte ve ayrıca artan TiO₂ miktarı nedeniyle fotokatalitik aktivite de artmaktadır. Dolayısıyla organik kısımlar içeren polimerleşebilen silan bağlayıcı zamanla bozunmakta ve film cam yüzeyinden kalkmaktadır. %10 TiO₂ kullanıldığı durumlarda bu gözlenmemektedir. CeO₂ içeren sistemlerde ağırlıkça %20 ve üstü miktarlarda nanopartikül kullanıldığı zaman kaplamalarda sarımsı renkte opaklık gözlenmektedir. ZnO içeren kaplamalarda ağırlıkça %15 ve üstü miktarlarda nanopartikül kullanıldığı zaman kaplamalar önemli ölçüde geçirgenlik kaybetmekte ve beyaz renkte opak olmaktadır. Yapılan kaplamaların UV spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.64 – 4.69) yeterli UV korumayı sağlayabilmek için minimum %10 nanopartikül katkılanmak gerektiği görülmektedir, bu nedenle TiO₂ ve CeO₂ içeren sistemlerde yeterli UV koruma optimum koşullarda yakalanabilmektedir ancak ZnO içeren sistemlerde iyi UV korumanın sağlanması için kaplamanın şeffaflığından ödün vermek gerekmektedir.

Bu koşullar göz önüne alındığında sistemde toplam katının ağırlıkça %10'u kadar nanopartikül içeren kaplama sistemlerinin hazırlanması ve daha detaylı incelenmesi gerektiği düşünülmüştür. Ağırlıkça %10 nanopartikül içeren kaplamalar farklı katman sayılarında yapılarak film kalınlığının UV korumaya etkisi incelenmiştir. Daha sonra bu kaplamaların mikro-organizmaları UV ışımāsından koruma performansları incelenmiştir. Yapılan denemelerde kaplama yapılan camlar kullanıldığında mikro-organizmalar hayatta kalmaya devam etmektedir (izelge 4.6). Bu da istenilen UV koruma etkinliğine ulaşıldığının bir ölçütüdür. Böylelikle bu kaplama sistemi kullanılarak cam ambalaj ürünlerinin kullanım alanlarının arttırılması hedeflenmektedir.

6. SONUÇ

Bundan önce yapılan çalışmalarda UV koruyucu kaplamalar genelde cam, tahta, plastik gibi düz malzemelerin yüzeyine uygulanarak bunların UV ışığından korunması hedeflenmiştir. Kaplama çözeltileri akıtma, daldırma ve döndürme yöntemleriyle istenilen yüzeye uygulanmış ve daha sonra kullanılan kaplama malzemesine bağlı olarak ortam sıcaklığı ile 130 °C arası sıcaklıklarda sertleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda UV koruyucu organik bileşiklerin zamanla bozunmaları nedeniyle UV koruma etkinliğinin uzun süre için devam etmediği tespit edilmiştir. Organik bazlı kaplama malzemeler anorganik pigmentlerle beraber kullanıldığında da aynı problem ortaya çıkmıştır. Bu nedenle UV koruyucu kaplamalar silisyum bileşiklerinden üretilmiştir. Silisyum bileşikleri ve anorganik pigmentleri içeren çözeltilerden ışık geçirgenliği yüksek kaplamalar sadece daldırma ve akıtma yöntemleriyle üretilmiştir. Elde edilen kaplamaların kurşun kalem sertliği ise kullanılan kaplama malzemesine bağlı 5 ile 8 H arasında değişmiştir.

Bu çalışma ile alternatif olarak sprey kaplama metodu kullanılarak geçirgenliği yüksek şeffaf kaplamalar elde edilmiştir. Sistemde toplam katının ağırlıkça %10'u kadar nanopartikül içeren kaplama sistemleri hazırlanmış, daha sonra bu kaplamaların mikro-organizmaları UV ışımından koruma performansları incelenmiştir. Yapılan denemelerde kaplama yapılan camlar kullanıldığında, özellikle film kalınlığı arttırıldığında, mikro-organizmalar hayatta kalmaya devam etmektedir (Çizelge 4.6). Bu da istenilen UV koruma etkinliğine ulaşıldığının bir ölçütüdür.

Elde edilen kaplamaların kurşun kalem sertlikleri 9 H, tutunmaları ASTM D 3363 standartına göre 5B, baz testine dayanmaları 5 çevrimdir ve sıcaklık altında kaplamalar yumuşamamakta, sertliklerinde bir değişim olmamaktadır. Yapılan literatür taramalarında cam ambalaj üzerine bu kriterleri yerine getiren kaplama ile ilgili herhangi çalışmaya rastlanılmamıştır. Ağırlıkça %10 nanopartikül içeren sistemler hazırlanıp, sprey metodu ile yapılan film kalınlıkları ayarlanarak mekanik dayanımı iyi olan, görünür bölgede geçirgenliği yüksek olan ve etkin bir şekilde UV koruyucu özellik sergileyen kaplamalar elde edilmiştir.

Böylelikle çalışmalar sonucunda üretilen UV koruyucu sert kaplama kullanılarak insan sağlığına olumsuz etkisi olmayan saydam cam sağlıklı ambalaj malzemeleri üretmek hedeflenmiştir. Camın oksijen geçirgenliği düşük olmasına rağmen UV ışığını geçirmektedir. Bu durum camın yiyecekler için ambalaj olarak kullanımını sınırlamaktadır. Örneğin süt cam içerisinde sadece günlük saklanabilmektedir. Çalışma sonucu üretilen UV koruyucu kaplama sayesinde cam ambalaj içerisinde saklanan yiyecek ve içeceklerin kullanım ömürleri uzatılabilmektedir. Ayrıca kaplama ışık geçirgen olacağından ambalajdaki ürünün sunumuna olumlu yönde katkı sağlayacaktır. Böylelikle cam ambalaj ürünlerinin kullanım alanlarının arttırılması hedeflenmiştir.

7. KAYNAKLAR

- AELÏON, A., LOEBEL, A. and EÏRÏCH, F.J. 1950. *Am. Chem. Soc.*, 5702: 72.
- AKARSU, M. 2007. Production of undoped and doped TiO₂-particles and investigation of their photocatalytic activity, Universität des Saarlandes.
- ARTAKÏ, I., SÏNHA, H., IRWÏN, A.D. and JONES, J. 1985. *J. Non-Cryst. Solids*, 391: 72.
- ARTAKÏ, I., ZERDA, T. and JONAS, J. 1985. Solvent effects on hydrolysis stage of the sol-gel process. *J. Mater. Sci. Lett.*, 3: 493.
- ARTAKÏ, I., BRADLE, M., ZERDA, T.W., JONAS, J., ORCEL, G. and HENCH, L. L. 1986. *In Science of Ceramic Chemical Processing*: 73.
- AUGUSTYNSKÏ J. 1993. *Electrochimica Acta*. Vol. 38: 43.
- BAUERMANN, L.P., BÏLL, J. and ALDÏNGER, F. 2006. *J. Phys. Chem. B.*, 110:, 5182-5.
- BARNETT, C. E. 1942. Some application of wavelength turbidimetry in the infrared. *J. Phys. Chem.* 46: 69-75.
- BELL, N. and DÏMOS, D. 2000. *MRS Proc.*, 625: p. 129.
- BELLVER, C. and RODRÏGUEZ M. 2001. Eikonal equation, alternative expression of Fresnel's equation and MÏhr's construction in optical anisotropic media. *Optics Communication*, 189: 193-209.
- BREÏNER, J.M. MARK, J.E. 1998. Preparation, structure, growth mechanisms and properties of siloxane composites containing silica, titania or mixed silica-titania phases. *Polymer*, Vol. 39: 5486-93.
- BRÏNKER, C.J., KEEFER, K.D., SCHAEFER, D.W., ASHLEY, C.S., 1982. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 48: 47.
- BRÏNKER, C.J. and SCFÏERER, G.W. 1989. *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York.
- BRÏNKER, 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.
- CARP, O., HUÏSMAN, C.L. and RELLER, A. 2004. *Prog. Solid State Chem.*, 32: 33-177.
- CASERÏ, W. 2000. Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 21: 705-22.
- CASERÏ, W. 2003. *Nanocomposites Chemistry of Nanostructured Materials*, 359 p.
- CASERÏ, W. 2009. Inorganic nanoparticles as optically effective additives for polymers. *Chemical Engineering Communications*, 196: 549-72.
- CHRÏSTIAN, S., DANÏEL, R. and ADALBERT, B. 2012. Organic vs inorganic light stabilizers for waterborne clear coats: a fair comparison. *J. Coat. Technol. Res.*, 9 (4): 433-441.
- COYLE, J.D. 1991. *Introduction to organic photochemistry*, 2 p.
- DAGASTÏNE, R.R., PRIÏVE, D.C. and WHÏTE L.R. 2000. *J. Colloid Interface Sci*, 231: 351.

- DANGE, C., PHAN, T., ANDRE, V., RIEGER, J., PERSELLO, J. and FOISSY, A. 2007. *J. Colloid Interface Sci.*, 315: 107.
- DECKER, C., BIRY, S. and ZAHOUÏLY, K., 1995. Photostabilisation of Organic Coatings. *Polym. Degrad. Stab.*, 49: 111–119.
- DOEUFF, S., HENRY, M., SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1987. *J. Non-Cryst. Solids*, 89: 206.
- DU, H., YUAN, F., HUANG, S., LI, J. and ZHU, Y. 2004. *Chem. Lett.*, 33: 770.
- DU, T., SONG, H., ILEGBUSI, O.J. 2007. Sol-gel derived ZnO/PVP nanocomposite thin film for superoxide radical sensor. *Materials Science and Engineering*, Chapter 27: 414–20.
- DİSHLİCH, H. 1985. Sol-gel 1984-2004. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73: 599–612.
- EBELMEN, M. 1846. *Ann. Chimie Phys.*, 16: 129 p.
- EBELMEN, M. 1847. *Acad. Sci.*, 25: 854.
- EBERT, D. and BHUSHAN, B. 2012. *Langmuir*, 28: 11391.
- ERDİK, E. 2008. Organik kimyada spektroskopik yöntemler. 5. Baskı, 2 s.
- EVORA, V.M.F. and SHUKLA, A. 2003. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 361: 358–66.
- FARROKHPAY, S. 2009. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 151: 24.
- FAURE, B., SALAZAR-ALVAREZ, G., AHNİYAZ, A., VİLLALUENGA, I., BERRİOZABAL, G., MİGUEL, Y. and BERGSTRÖM, L. 2013. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 14: 023001.
- FLORY, P.J. 1953. Principles of Polymer Chemistry, Chapter IX.
- FUJİSHİMA, A., ZHANG, X. T. and TRYK, D. A. 2008. *Surf. Sci. Rep.*, 63: 515.
- GARCÍA, M., van VLIET, G., CATE, ten M.G.J., CHAVEZ, F., NORDER, B., KOOÏ, B. et al. 2004. Large-scale extrusion processing and characterization of hybrid nylon-6/SiO₂ nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 15:164–72.
- GOLANDER, C.G., HERRON, J.N., LİM, K., CLAEISSON, P., STENİUS, P. and ANDRADE, J.D. 1992. Properties of immobilized PEG films and the interaction with proteins: experiments and modeling. *Poly(ethylene glycol) chemistry, biotechnical and biomedical applications*, 221-45.
- GOPAL, M., CHAN, W.J.M. and DEJONGHE, L.C. 1997 *J. Mater. Sci.*, 32: 6001.
- HAGFELDT, A. and GRATZEL, M. 1995. *Chem. Rev.*, 95: 49.
- HAMAKER, H. 1937. *Physica*, 4: 1058.
- HENCH, L.L., ORCEL, G.J. 1986. *J. of Non-Cryst. Solids*, 82: 1.
- HSİUE, G.H., KUO, W.J. and JENG, R.J. 2000. Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO₂ nanocomposites. *Polymer*, 41: 2813–25.
- ILER, R. K. 1955. The Chemistry of Silica, New York.
- ISRAELACHVİLİ, J.N. 2011. Intermolecular and Surface Forces, San Diego.

- JABLONSKI, A. 1993. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature*, Vol. 131: 839-840.
- JEON, I.Y. and BAEK, J.B. 2010. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, 3: 3654–74.
- JĪANG, L., L.A.M, Y.C., TAM, K.C., CHUA, T.H., SĪM, G.W. and ANG, L.S. 2005. Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*; 46: 243–52 p.
- KLEĪN, L.C. and GARVEY, G.J. 1984. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 88 p.
- KLEMPERER, W.G. and RAMAMURTHĪ, S. D. 1988. In *Better Ceramics Through Chemistry ZII, Materials Research Society*, Vol. 121: 1.
- KLEMPERER, W.G., MAINZ, V.V., RAMAMURTHĪ, S.D. and ROSENBERG, F.S. 1988. In *Better Ceramics Through Chemistry ZII, Materials Research Society*, Vol. 121: 15.
- KOBAYASHĪ, M. and KALRIĒSS, W. 1997. *Cosmetics Toiletries Mag.*, 112: 83.
- KRUENATE, J., TONGPOOL, R. and PANYATHANMAPORN, T. 2004. Optical and mechanical properties of polypropylene modified by metal oxides. *Surface and Interface Analysis*, 36: 1044–7.
- KUBACKA, A., FERNANDEZ-GARCĪA, M. and COLON, G. 2011. *Chem. Rev.*, 112: 1555.
- LĪ, R., YABE, S., YAMASHĪTA, M., MOMOSE, S., YOSHĪDA, S., YĪN, S. and SATO, T. 2002. *Mater. Chem. Phys.*, 75: 39.
- LĪNSEBĪGLER, A.L., LU, G. and YATES, J. T. 1995. *Chem. Rev.*, 95: 735.
- MACKENZĪE, J.D. 1988. Applications of sol-gel process. *Journal of Non Crystalline Solids*, 100: 162-168.
- MATSUYAMA, K., MĪSHĪMA, K., KATO, T., IRĪE, K. and MĪSHĪMA, K. 2012. *J. Colloid Interface Sci.*, 367: 171.
- MEULENKAMP, E. A. 1998. *J. Phys. Chem. B*, 102: 5566.
- MOSHER, B. P., WU, C., SUN, T. and ZENG, T. 2006. *J. Non-Cryst. Solids*, 352: 3295.
- NAPPER, D.H. 1977. *J. Colloid Interface Sci.*, 58: 390.
- NEOUZE, M.A. and SCHUBERT, U. 2008 *Monatsh. Chem.*, 139: 183
- OKADA, A. and USUKĪ, A. 2006. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291: 1449–76.
- OU, Y., YANG, F. and YU, Z. 1998. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 36: 789–95.
- ORCEL, G. 1987. *The Chemistry of Silica Sol-Gel*; Ph. D. Dissertation. University of Florida, Gainesville.
- ORCEL, G., HENCH, L.L., ARTAKĪ, I., JONES, J. and ZERDA, T.W. 1988. *J. Non-Cryst. Solids*, 105: p 223.
- OSTWALD, W.Z. 1897. *Phys. Chem.*, 27: 365.

- PARK, S.S., BERNET, N., ROCHE, D.L.S. and HAHN, H.T. 2003. Processing of iron oxide epoxy vinyl ester nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 37: 465–76.
- PRASSAS, M. and HENCH, L.L. 1984. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 100 p.
- PUGH, R.J. and BERGSTRÖM, L. 1994. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, 127 p.
- RAYLEIGH, L. 1919. *Philos. Mag.*, 38: 738.
- RONG, M.Z., ZHANG, M.Q., ZHENG, Y.X., ZENG, H.M. and FRIEDRICH K. 2001. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism. *Polymer*; 42: 3301–4.
- ROY, D.M. and ROY, R. 1954. *Am. Mineral.*, 39: 957.
- SANCHEZ, C. and RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic – inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 16: 1014-1028.
- SEINFELD and PANDÍS. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2nd Edition, Chapter 15.1.1.
- SEHGAL, A., LALATONNE, Y., BERRET, J.F. and MORVAN, M. 2005. *Langmuir*, 21: 9359.
- SCHMIDT, H. and KAISER, A. 1981. *Glastechn Ber*, 54: 338.
- SCHMIDT, H. and SCHOLZE, H. 1985. *In Glass. Current Issues*: 253.
- SCHMIDT, H., KAISER, A., RUDOLPH, M. and LENTZ, A. 1986. In *Science of Ceramic Chemical Processing*, 87 p.
- SCHUBERT, U., HUSING, N. and LORENZ, A. 1995. Hybrid inorganic – organic materials by metal alkoxide. *Chemistry of Materials*: 2010–2027.
- SONG, K.Y., CRIVELLO, J.V. and GHOSHAL, R. 2001. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of organic inorganic hybrid. *Chemistry of Materials*, 13: 1932–42.
- SPANHEL, L. and ANDERSON, M.A. 1991. *J. Am. Chem. Soc.*, 113: p. 2826.
- SPANHEL, L. 2006. *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 39: 7.
- STOBER, W., FINK, A. and BOHN, E.J. 1968. *Colloid Interface Sci.*, 26: 62.
- SUNADA, K., KIKUCHI, Y., HASHIMOTO, K. and FUJISHIMA, A. 1998. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 726.
- TANAKA, K., HISANAGA, T. and RIVIERA, A.P. 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 169 p.
- UKAJI, E., FURUSAWA, T., SATO, M. and SUZUKI, N. 2007 *Appl. Surf. Sci.*, 254: 563.
- VALET, A. 1996. *Lichtschutzmittel für Lacke*, 20-44 p.
- WANG, R., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., CHIKUNI, M., KOJIMA, E., KITAMURA, A., SHIMOHIGOSHI, M. and WATANABE, T. 1997. *Nature*, 388 – 431.
- WIDEGREN, J. and BERGSTRÖM, L. 2000. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20: 659.
- XIONG, H.M. 2010. *J. Mater. Chem.*, 20: 4251.

- YANG, H., ZHANG, Q., GUO, M., WANG, C., DU, N.R. and FU, Q. 2006. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites. *Polymer*; 47: 2106–15.
- YOLDAŞ, B.E. 1984. *J. Non-Cryst. Solids*, 63: 145.
- YU, J.G., ZHAO, X.J. and ZHAO, Q. N. 2001. *Mater. Chem. Phys.*, 69: 25.
- ZHANG, Z.B., WANG, C.C., ZAKARIA, R. and YING, J.Y. 1998. *Jour. Phys. Chem. B*, 102: 10871.
- ZHANG, X., JIN M., LIU, Z., NISHIMOTO, S., SAITO, H., MURAKAMI, T. and FUJISHIMA, A. 2006. *Langmuir*, 22: 9477.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet GENÇER, 1988 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2006 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2011 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı. Uluslararası dergilerde yayınlanmış iki çalışması ve bir patent başvurusu vardır.