

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

**NANO METAL OKSİT PARTİKÜLLERİN SENTEZİ, YÜZEY  
MODİFİKASYONU ve HİBRİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI**

**Esin BURUNKAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALİ**

**ANTALYA**

**2008**

**NANO METAL OKSİT PARTİKÜLLERİN SENTEZİ, YÜZEY  
MODİFİKASYONU ve HİBRİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI**

**Esin BURUNKAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALİ**

**2008**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO METAL OKSİT PARTİKÜLLERİN SENTEZİ, YÜZEY  
MODİFİKASYONU ve HİBRİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

Esin BURUNKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 16.12/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (100) not takdir edilerek  
Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ.....

(Danışman)

Doç. Dr. Birsen Ş. BÜYÜKTAŞ.....

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA.....

## ÖZET

### NANO METAL OKSİT PARTİKÜLLERİN SENTEZİ, YÜZEY MODİFİKASYONU ve HİBRİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

**Esin BURUNKAYA**

**Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ**

**Aralık 2008, 78 Sayfa**

Bu çalışmada nano boyutta alüminyum katkılı çinko oksit (AZO), kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve anataz-titandioksit ( $TiO_2$ ) gibi metal oksitleri sol jel yöntemi ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak düşük sıcaklıkta kristal ve saf olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen nano metal oksitler polar ve/veya apolar çözücü ortamında şeffaf olarak disperse edilerek, yüzeyleri Metakrilik asit (MA), 2-Asetoasetoksietilmetakrilat (MAA) ve Metakrilpropiltrioksilan (MPTES) ligandlarıyla modifiye edilmiştir. Yüzeyleri modifiye edilen nano metal oksitler ve organik matriks olarak seçilen Bisfenol A etoksilat diakrilat (EBECRYL) karışımları silisyum plaka yüzeyine kaplanmıştır. Kaplamalar radikalik olarak polimerleştirilerek, yüksek kırılma indisine ve iyi mekanik dayanıma sahip şeffaf ince filmler hazırlanmıştır.

Sentezlenen partiküllerin yapıları X-RAY Diffraction (XRD) tekniği ile, tanecik boyutları ve tanecik dağılımları, partikül boyut analizörü ile, partiküllerin yüzey modifikasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) tekniği ile, kaplama sonucu oluşan transparan ince filmlerin kırılma indisleri ve kaplama kalınlıkları Elipsometre cihazı ile incelendi.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Nano metal oksit, hidrotermal yöntem, sol-jel, ince film, hibrit malzemeler, yüzey modifikasyonu, yüksek kırılma indisi.

**JÜRİ:** Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)  
Doç. Dr. Birsen Ş. BÜYÜKTAŞ  
Yard. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS and SURFACE MODIFICATION OF NANO METAL OXIDE PARTICLES AND PREPARATION OF HYBRID MATERIALS**

**Esin BURUNKAYA**

**Master Thesis, Department of Chemistry**

**Adviser: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ**

**December 2008, 78 Pages**

In this study, high purity and crystal metal oxides like aluminum doped zinc oxide (AZO), tin doped indium oxide (ITO) and anatase titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) were synthesized using hydrothermal and sol-gel methods at low temperature. The surface of the synthesized nano particles were modified with Methacrylic acid (MA), 2-Acetoacetoxyethylmethacrylate (MAA) and Methacrylpropyltriethoxysilan (MPTES) ligands after obtaining a clear dispersion in polar and nonpolar solvent medium. Surface modified nano metal oxides were coated on to the Si-wafer surfaces with Bisphenol A etoxilate diacrylate (EBECRYL) mixture which was chosen as an organic matrix. Clear, transparent and good mechanical strength thin films were obtained on to the Si-wafer substrates by radical polymerization.

The structure of the nano metal oxides were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and the size and distribution of the nano metal oxides were measured by Particle Dimension Analyzer. Fourier Transform Infrared Spectroscopy technique was used for surface modification. The thickness and refractive indices of the thin films were investigated by Elipsometric technique.

**KEY WORDS:** Nano metal oxide, Hydrothermal method, sol-gel, thin film, hybrid materials, surface modification, high refractive index.

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Adviser)

Assoc. Prof. Birsen Ş. BÜYÜKTAŞ

Assist. Prof. Dr. Şerafettin YALTKAYA

## ÖNSÖZ

Teknikte kullanım yerine uyarlı ve malzemenin optik özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlayan film kaplamaları, her geçen gün artan oranda kullanılmaktadır. Özellikle cam gibi günlük yaşamı yakından ilgilendiren yüzeylerin ince filmlerle kaplanarak, mekanik, akustik, magnetik, optik, termal gibi fiziksel özellikleri yanında; korozyona dayanıklılık, biyoaktiflik, hidrofobiklik ve hirofillik gibi kimyasal özellikleri de geliştirilerek uygulamada karşılaşılan güçlüklerin üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır. Özel olarak üretilmiş camlar, termal ve mekanik etkilere karşı dayanıklı olmaları, yalıtkan/iletken ve yüksek kırılma indisi özellikleri göstermeleri bakımından öne çıkmaktadır. Bu maddeler günlük yaşamın yanında endüstrinin de vazgeçilmezi haline gelmişlerdir.

Bu amaçla; kırılma indisi ayarlanabilen şeffaf, ince filmler hazırlanarak bunların fiziksel özellikleri yoğun şekilde araştırılmakta olup, özellikle yüksek kırılma indisli ince film kaplamalar optik sektöründe özel bir önem kazanmaya başlamıştır.

Bu çalışmada, gözlük, mercek ve lens yüzeylerinin, yüksek kırılma indisi özelliği kazandırılmış malzemeler ile ince bir film şeklinde kaplanarak, katma değeri daha da yüksek ürünlere dönüştürülmesi sağlanmıştır.

Bu çalışmada bana araştırma fırsatı tanıyan, beni yönlendiren ve destekleyen Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan İnönü Üniversitesi'nden Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN, Dr. Funda SAYILKAN ve Dr. Meltem ASİLTÜRK'e, desteklerinden dolayı NANOen Ar-Ge Danışmanlık Mühendislik Ltd. Şti Genel Müdürü Nedim ERİNÇ' e, bölümümüzün diğer tüm öğretim elemanlarına, bu çalışmayı 107M253 proje numarası ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji.....	4
1.1.1. Nanoteknolojinin tarihi.....	4
1.1.2. Nanoteknolojinin avantajları.....	6
1.1.3. Elde etme yöntemleri.....	7
1.1.4. Gecekteki uygulama alanları.....	7
1.2. Hibrit Malzemeler.....	9
1.2.1. Sol-jel yöntemi.....	11
1.2.1.1. Sol-jel tepkimeleri.....	11
1.2.1.2. Sol-jel prosesinin uygulama alanları.....	18
1.3. Nano Metal Oksitler.....	21
1.3.1. Nano metal oksitlerin sentezi.....	22
1.3.1.1. Sol-jel yöntemi ile nano metal oksitlerin sentezi.....	22
1.3.1.2. Hidrotermal yöntemi ile nano metal oksitlerin sentezi.....	23
1.3.2. Nano metal oksitlerin tepkimeleri.....	26
1.3.2.1. Nano metal oksitlerin stabilizasyonu.....	26
1.3.2.2. Nano metal oksitlerin organik asitler ile tepkimeleri.....	29
1.3.2.3. Nano metal oksitlerin $\beta$ -keto bileşikleri ile tepkimeleri.....	30
1.4. İnce Film Oluşturmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri.....	33
1.4.1. Daldırma ile kaplama tekniği.....	34
1.4.2. Döndürerek kaplama tekniği.....	35
1.4.3. Püskürterek kaplama tekniği.....	36
1.4.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği.....	36

1.4.5. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği.....	37
2. MATERYAL ve METOT.....	38
2.1. Materyal.....	38
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	38
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	40
2.2. Metot.....	41
2.2.1. Hidrotermal yöntemle nano metal oksit partiküllerin sentezi.....	41
2.2.1.1. Alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) sentezi.....	41
2.2.1.2. Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) sentezi.....	41
2.2.1.3. Anataz titanyum oksit (TiO <sub>2</sub> ) sentezi.....	42
2.2.2. Sentezlenen nano metal oksitlerin disperse edilmesi.....	42
2.2.3. Yüzey modifikasyonu ve hibrit malzemelerin hazırlanması.....	44
2.2.3.1. AZO:MA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	46
2.2.3.2. AZO:MAA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	47
2.2.3.3. AZO:MPTES-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	47
2.2.3.4. ITO:MA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	47
2.2.3.5. ITO:MAA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	48
2.2.3.6. ITO:MPTES-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	48
2.2.3.7. TiO <sub>2</sub> :MA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	48
2.2.3.8. TiO <sub>2</sub> :MAA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	48
2.2.3.9. TiO <sub>2</sub> :MPTES-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması.....	49
2.2.4. Silisyum plakalar üzerine kaplamaların uygulanması ve sertleştirilmesi.....	49
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	50
3.1. XRD Analizi.....	50
3.2. Partikül Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi.....	52
3.3. Ligandlar ve yüzeyi modifiye edilen nano metal oksitlerin FT-IR Spektrumları.....	55
3.3.1. MA ligandı ve MA ligandı ile modifiye edilen AZO, ITO, TiO <sub>2</sub> nano metal oksitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	55

3.3.2. MAA ligandı ve MAA ligandı ile modifiye edilen AZO, ITO, TiO <sub>2</sub> nano metal oksitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	59
3.3.3. MP TES ligandı ve MP TES ligandı ile modifiye edilen AZO, ITO, TiO <sub>2</sub> nano metal oksitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	63
3.4. Kaplamaların Kırılma İndisi ve Kalınlık Ölçüm Sonuçları.....	67
4. SONUÇ.....	69
5. KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ	

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

AZO	Alüminyum katkılı çinko oksit
BG	2-Bütoksietanol
$d_{hkl}$	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
EBECRYL	Bisfenol A etoksilat diakrilat
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
g	gram
hkl	Kristal düzlemlerini belirten miller indisleri
ITO	Kalay katkılı İndiyum oksit
M	Metal atomu
MAA	2-Asetoasetoksietilmetakrilat
MA	Metakrilik asit
MPTES	Metakrilpropiltrioksisisilan
TRIGONOX	ter-Amil peroksi-2-etilhekzanoat
$Ti(OPr^i)_4$	Titanyum izopropoksit
TWEEN 80	Polietilen glikol sorbitan monooleat
XRD	X-RAY Diffraction

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Otoklavda kullanılan aletler.....	24
Şekil 1.2. Polar ve apolar çözügen sistemlerinde sol oluşturabilen nano metal oksit taneciklerinin sentez mekanizması .....	25
Şekil 1.3. Nano metal oksitlerin yüzey modifikasyonu.....	28
Şekil 1.4. $\beta$ -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi.....	30
Şekil 1.5. $\beta$ -diketo bileşiğinin tek dişli bağlanması.....	31
Şekil 1.6. $\beta$ -diketo bileşiğinin çift dişli bağlanması.....	31
Şekil 1.7. Karbon bağlı $\beta$ -diketo komplekslerinin genel yapısı.....	32
Şekil 1.8. $\beta$ -diketo kelat kompleksinin yapısı.....	32
Şekil 1.9. $\beta$ -diketo bileşiklerinin olefin kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 1.10. Daldırma ile kaplama tekniği.....	34
Şekil 1.11. Döndürme ile kaplama tekniği.....	35
Şekil 2.1. Çözücü içerisinde nano boyuta sahip nano metal oksit taneciklerin şeffaf dispersiyonunun hazırlanması .....	43
Şekil 2.2. Toluen ve su içerisinde nano boyuta sahip nano metal oksit taneciklerin şeffaf dispersiyonunun hazırlanması.....	44
Şekil 2.3. Nanon metal oksit partiküllerinin MA ligandı ile yüzeyinin modifiye edilme reaksiyonu .....	44
Şekil 2.4. Nanon metal oksit partiküllerinin MAA ligandı ile yüzeyinin modifiye edilme reaksiyonu .....	45
Şekil 2.5. Nanon metal oksit partiküllerinin MPTES ligandı ile yüzeyinin modifiye edilme reaksiyonu .....	45
Şekil 2.6. Yüzeyi modifiye edilen nano metal oksit partiküllerinin organik matriks ile radikalik olarak polimerleştirilme ürünü.....	46
Şekil 3.1. AZO'ya ait XRD spektrumu.....	50
Şekil 3.2. ITO'ya ait XRD spektrumu.....	51
Şekil 3.3. $TiO_2$ 'ye ait XRD spektrumu.....	52
Şekil 3.4. AZO'ya ait partikül boyutunun hacimsel dağılımı.....	53
Şekil 3.5. ITO'ya ait partikül boyutunun hacimsel dağılımı.....	53

Şekil 3.6. TiO <sub>2</sub> 'ye ait partikül boyutunun hacimsel dağılımı.....	54
Şekil 3.7. MA ligandına ait FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 3.8. MA ligandı ile modifiye edilen AZO partiküllerinin FT-IR spektrumu .....	56
Şekil 3.9. MA ligandı ile modifiye edilen ITO partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 3.10. MA ligandı ile modifiye edilen TiO <sub>2</sub> partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 3.11. MAA ligandına ait FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 3.12. MAA ligandı ile modifiye edilen AZO partiküllerinin FT-IR spektrumu .....	60
Şekil 3.13. MAA ligandı ile modifiye edilen ITO partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 3.14. MAA ligandı ile modifiye edilen TiO <sub>2</sub> partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 3.15. MPTES ligandına ait FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 3.16. MPTES ligandı ile modifiye edilen AZO partiküllerinin FT-IR spektrumu .....	64
Şekil 3.17. MPTES ligandı ile modifiye edilen ITO partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 3.18. MPTES ligandı ile modifiye edilen TiO <sub>2</sub> partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	66

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Farklı $\beta$ -diketo bileşiklerinin enol yüzdeleri.....	31
Çizelge 2.1. Farklı miktarlardaki $TiO_2$ için gerekli MPTES, EBECRYL ve TRIGONOX miktarları.....	49
Çizelge 3.1. Farklı miktarlarda $TiO_2$ içeren MPTES:EBECRYL karışımlarıyla yapılan kaplamaların kırılma indisi ve kaplama kalınlığı sonuçları.....	67
Çizelge 4.1. Komplekslere ait IR değerleri.....	70

## 1. GİRİŞ

“Yüksek refraktif indisli” leri teknolojik malzemelerin günlük yaşamdaki önemli kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Bu tür malzemeler genellikle, ya organik temelli polimerler veya değişik organik gruplar içeren şeffaf sentetik reçineler ile hazırlanmaktadır. Optik özelliği olan lensler, prizmalar, optik dalga yönlendiriciler ve disk materyalleri üretmek için kullanılan malzemelerin renksiz ve şeffaf olması gerekmektedir. Özellikle gözlük lensleri söz konusu olduğunda; işlenebilir, son derece hafif olmaları, renklenebilir özelliğe sahip olmaları gibi nedenlerle geniş bir uygulama alanına sahip şeffaf sentetik reçineler, anorganik cam malzemeler yerine kullanılmaya başlanmıştır. Optik materyaller olarak kullanılacak olan sentetik reçinelerin değişik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlardan en önemlisi de refraktif indisidir (Matsuda vd 1999). Örneğin, yüksek refraktif indise sahip sentetik reçineler lens olarak kullanıldıkları zaman, aynı odak mesafesini oluşturmak için, düşük refraktif indisli malzemelerden daha ince hale dönüştürülebilmektedir.

Organik temelli polimerler, son derece ağır, kırılğan ve çok pahalı olan anorganik camların yerini almaya başlamıştır. Bunlar da tıpkı sentetik reçineler gibi; işlenebilir olmaları, son derece hafif olmaları, dirençli olmaları gibi nedenlerle anorganik optik malzemeler yerine kullanılmaya başlanmıştır (Dislich 1979). Ancak bunlarda da önemli olan malzemelerin refraktif indisidir. Klasik organik polimer malzemelerin en önemli dezavantajı, ışığa karşı duyarlı olmalarıdır. Uzun süre ışıkla temas ettiklerinde, renkleri solabilmekte, serbest radikal zincir kopması sonucunda çapraz bağlanmaya karşı hassas olabilmektedirler. Ayrıca tipik organik polimerlerin refraktif indisleri de 1.3-1.7 arasındaki değerler ile sınırlıdır (Dislich 1979, Hornark 1992, Dislich vd 1973, Meeten 1986). Bu durum polimerlerin, önemli optik uygulamalarda kullanılan yüksek refraktif indisli anorganik camların yerine kullanılmasını engellemektedir (Hornark 1992, Dislich vd 1973, Meeten 1986). Bu nedenle araştırmalar, refraktif indisleri 1.7' nin üzerine çıkarılması üzerine yoğunlaşmıştır.



Bu amaçla literatürde üç tip polimerik malzeme tanımlanmıştır. Bunlardan birincisi, kompozit sistemleri kullanarak elde edilen polimerler. Bu yaklaşım, hibrid malzemenin oluşturulması için organik ve anorganik bileşenlerin karıştırılmasını içermekte olup, kullanılan proses sol-jel'dir. Bu malzemelerin refraktif indisi genel olarak 1.8'e kadar çıkarılabilmektedir (Wang vd 1990, Wang vd 1991a; 1991b; 1991c, Tanio vd 1994). İkinci tip yüksek refraktif indisli polimerler, birinci tip polimerlere benzemekte olup, çözünmüş organik boyalar, anorganik tuzlar ve kolloidal tanecikler ile polimer matriks içermektedir. Bu sistemlerin refraktif indis değerleri 1.55-2.9 aralığındadır (Simmrock vd 1989, Weibel vd 1991, Dislich 1979). Üçüncü tip polimerler, iskelet yapısında yüksek  $\pi$ -elektron yoğunluğu içeren polimerlerdir. Bazı yayınlarda bu tip polimerler için, tamamen aromatik poliamitler ve aromatik heterosiklik halkalı polimerler olduğu belirtilmiştir. Bu son tip polimerler arasında son yıllarda, iskelet yapısındaki yüksek elektron yoğunluğundan dolayı, yüksek refraktif indisi oluşturmak için, polifosfazenlerin de potansiyel olarak kullanılmaya başlandığı görülmektedir (Risser vd 1990, Ferris vd 1990). Ancak, bunların kullanıldığı durumlarda refraktif indisi 1.69'u geçememektedir. Bunların dışında, oldukça iyi ısı kararlılığına sahip olup refraktif indisi 1.68 olan Poli(N-vinil karbazol) de kullanılmaktadır. Fakat bu da oldukça kırılğan bir yapıya sahiptir (Allcock 1972).

Bu malzemelerde, yüksek refraktif indisi yanında, Abbe numarası da plastik lensler için oldukça önemlidir. Abbe numarasının büyük olması dispersiyonun düşük olması anlamına gelmektedir. Genel olarak bilinen şudur: Eğer bir madde yüksek refraktif indise sahipse, Abbe numarası küçüktür. Oysa, kükürt içerikli alisiklik metakrilatlar hem yüksek refraktif indise hem de büyük Abbe numarası içermektedir (Cawley 1974).

Ancak yüksek refraktif indise sahip malzemelerin aynı zamanda, ışıktan etkilenmemesi, yüksek sıcaklıklarda kararlılıklarını koruması, mekanik dayanımlarının oldukça iyi olması, yüzeye çok iyi tutunması, Abbe

numarasının düşük olması gibi özellikleri de taşıması istenmektedir. Bütün bu özellikleri birada taşıyan uygun bir malzeme henüz elde edilememiştir.

Bu çalışmada da, söz konusu malzemelerin elde edilmesinde, nano boyutta AZO, ITO ve TiO<sub>2</sub> geçiş metal oksitleri sol jel yöntemi ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak düşük sıcaklıkta tamamen kristal ve saf olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen nano partiküllerin polar ve/veya apolar çözücü ortamında şeffaf dispersiyonları hazırlanarak yüzeyleri polimerleşebilen fonksiyonel gruplara sahip ligandlarla modifiye edilmiştir. Yüzeyleri modifiye edilen nano metal oksit partiküllerin fonksiyonel grupları üzerinden organik matrikse kimyasal olarak bağlanması ise radikalik polimerleşme ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kaplama çözeltileri ile silisyum plaka yüzeyleri kaplandıktan sonra yüzeyde oluşturulan polimerik ince filmlerin özellikleri incelenmiştir. Burada amaç, kırılma indisi yüksek olan ve iyi mekanik dayanıma sahip ince filmlerin hazırlanmasıdır. Bu malzemelerin gözlük ve lens camlarının yapımının yanı sıra, bu malzemelerin kullanıldığı askeri cihaz ve ekipmanların (dürbün, teleskop vs) yapımında yeni malzeme ve yöntemlerin kullanım fırsatı bulması sağlanacaktır.

## 1.1. Nanoteknoloji

Nano kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelir ve "küçük yaşlı adam veya cüce" demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder (yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom).

Teknoloji kelimesi ise yine Yunanca tekhné ve logia kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşur. Tekhné el işi veya sanat, logia ise bir konunun çalışılması olarak tercüme edilebilir. Teknoloji genellikle çevre üzerinde kontrol sağlamak amacıyla araç yaratılması olarak tanımlanır. Başka bir anlamla ise teknolojiyi, bilimsel metodların ticari amaçlar için kullanılması olarak yorumlayabiliriz.

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

### 1.1.1. Nanoteknolojinin tarihi

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

80'ler-Uygun mikroskopların geliştirilmesi: Araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte birçok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe, yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü "Scanning Tunneling

Microscope" (STM) geliştirildi. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986'da Nobel Fizik ödülünü aldılar. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan "Atomic Force Microscope" (AFM) geliştirildi. Feynman'ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (scanning electron microscope, atomic force microscope, near field microscope vb.) 1980'lerde geliştirilmesi ve eşzamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nano skalasında ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur.

1990'ların başında Rice Üniversitesi'nde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar, 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki "fullerene" molekülleri geliştirdiler. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahipti. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından birinin, Sumio Iijima'nın, karbon nano tüpleri bulduğunu duyurdu. Karbon nano tüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6'da 1'i kadardı.

90'larda ayrıca Feynman'ın fikirleri Eric Drexler tarafından yazılan kitapta ("Engines of Creation") geliştirildi. Drexler'in fikirleri şüpheyle karşılanmasına karşın 1992 yılında yayınlamış olduğu kitabında ("Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation") genel kavram ve düşüncelerini detaylı analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır.

1999 yılında ABD'de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programına Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etti. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız verdi.

### 1.1.2. Nanoteknolojinin avantajları

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

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

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

Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir.

### 1.1.3. Elde etme yöntemleri

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

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

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

### 1.1.4. Gelecekteki uygulama alanları

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

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

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

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

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

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

**Bioteknoloji ve Tarım:** Tıp ve sağlık sektörlerinde uygulanabilecek teknolojilerin genişletilmesi ile bio teknoloji, ilaç ve tarım sektörleri de ürünlerinde bu teknolojileri uygulayacaktır. Yeni ilaçlar, gübreler, daha besleyici ve hastalık direnci yüksek bitkiler veya hayvanlar bir çok üniversite ve

özel sektör kuruluşun araştırma alanları içerisinde yer almaktadır. Bu gün bile bitki ve hayvan genlerinin düzenlenmesi ile ortaya çıkartılmış olan bazı ticari ürünlere rastlamak mümkündür.

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

## **1.2. Hibrit Malzemeler**

Malzemelerin kendilerine has özellikleri düşünüldüğünde tek bir malzemenin her türlü isteğe cevap vermesi mümkün değildir. Bu yüzden hibritler, kompozit yapılar, organik modifiye seramikler (ORMOCER, **O**rganically **M**odified **C**eramics) gibi birden çok özelliği birarada taşıyan malzemelere yönelik gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda bu tür kompozit malzemelerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalarda oldukça büyük bir artış olmuştur (Wenzel 1985).

Saf malzemelerin kendine has yapıları ve özellikleri çoğunlukla bir başka malzeme tarafında desteklenmek zorundadır. Mesela; metallere yapılan kaplamalar onların korozyon ve dekorasyon açısından iyileşmesini sağlar, seramiklere yapılan sırlar yüzeyin gözenekli yapısını örtmenin beraberinde dekoratif açıdan da önemlidir. Polimerlerdeki inorganik fiber yapılar onların daha da güçlenmesini sağlar. Camlar ise oldukça geniş bir konudur. Eskiden beri ihtiyaç duyulan optik özellikler, geçirgenlik ve kimyasal dayanım dışında mesela ışını yansıtma, hidrofobik hidrofilik özelliklere sahip olmak kaplamalar ile mümkündür.

Hibrit yapıların sentezlenmesi demek organik ve inorganik yapıların bir araya getirilmesi demektir. Bu işlem özellikle son yıllarda önem kazanan sol jel prosesi ile yapılabilir. Sol jel sentezi temelde inorganik bir polimerleşmedir.



Ancak gelişen her teknoloji gibi organik grupların da çıkış maddelerine kimyasal bir bir bağ ile bağlanması ve polimerleşen inorganik ağ yanında organik grupların da polimerleşmesi ile geniş bir uygulama alanı açılmıştır. Organik polimerlerin de çeşitli yöntemlerle inorganik yapılara eklenmesi hibrit malzemelerle çalışma trendini oldukça arttırmıştır.

Hibrit yapıların sağladığı avantajlar oldukça faydalı görünmekle birlikte maliyet ve ihtiyaç açısından değerlendirildiğinde herhangi bir malzemenin bir bütün olarak bu şekilde sentezlenmesi yerine yüzeyinin bir kaplama ile istenen duruma getirilmesi daha mantıklı görünmektedir. Yüzey kaplama işleminin son yıllarda aldığı yol bu düşüncüyü destekler. Hem organik polimerler hem de inorganik polimerler yüzey kaplamada kullanılabilir. Ancak her iki kaplamanın da kendine has avantaj ve dezavantajları vardır. Organik kaplamalar darbe ve çizilmeye karşı sorun yaşarken inorganik kaplamalar ise kırılabilirlik ve esneklik sorunu mevcuttur. İşte hibrit kaplamalar her iki sorunun da üstesinden gelebilecek özelliktedirler. Özellikle de endüstrinin hemen her alanında kullanılan metallerin bu kaplamalar ile kaplanması; onların asit ve bazlara dayanımını arttırabilir, oldukça büyük bir sorun olan korozyon için bir çözüm olabilir, sıklıkla kullanılan alanlarda sağladığı sertlik ve aşınma dayanımı, büyük bir kullanım bulabilir niteliktedir.

### 1.2.1. Sol – jel yöntemi

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

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

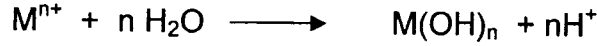
#### 1.2.1.1. Sol-jel tepkimeleri

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

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

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

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



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

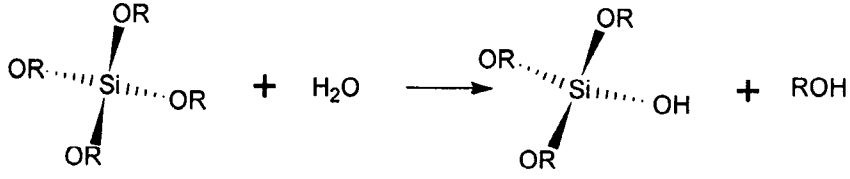
Metal alkoksitler, başta hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri olmak üzere birçok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimelerini verirler. Metal alkoksitlerin reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu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



Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkanı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya baz (NH<sub>3</sub>) katalizör varlığında dört fonksiyonlu Silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller elde edilir.

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

Hidroliz;



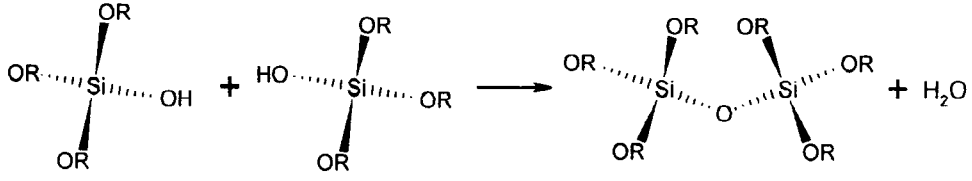
Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir. Bu tepkimenin ters tepkimesi ise esterifikasyon tepkimesidir. Alkoksisilanlar ile su birbiriyle karışmadığından dolayı tepkime için çözücü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

Metal alkoksitler, M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla hidroliz olur. Hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile S<sub>N</sub>2 reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonunun hızı;

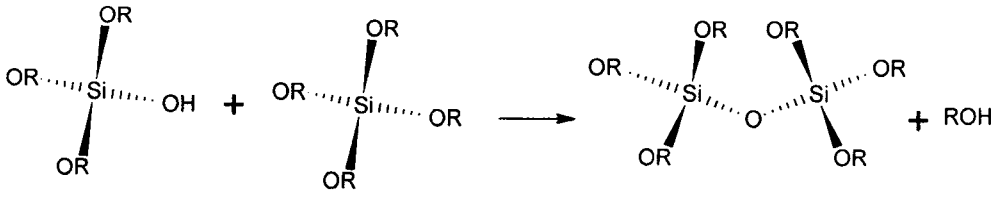
- Metal atomunun kısmi yükü arttıkça artar
- Ayrılan molekülün nükleofilik özelliği arttıkça artar
- Metalin doymamışlık derecesi arttıkça azalır
- Metal merkezi etrafındaki hacimli gruplar arttıkça azalır.

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

Su kondenzasyonu;



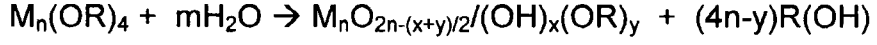
Alkol kondenzasyonu;



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

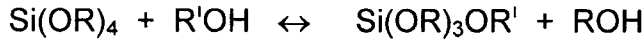
Normal şartlarda, tipik bir sol-jel tepkimesinde kinetik nedenlerden dolayı uç bağı olmayan sonsuz bir polimer oluşur ve tüm metal alkoksitlerin dönüşümü % 90'dan daha öteye geçemez. Sonuç olarak, sol-jel prosesi tamamlandıktan sonra jeldeki silisyum atomlarının üzerinde tepkimeye girmemiş bölgeler bulunur (Brinker ve Sherer,1990). Hidrolitik polikondenzasyon tepkimeleri kuartzın ağ yapısına benzeyen bir oksit ağ yapısı oluştururlar. Bu tepkimeler, kimyasal kompozisyondaki çeşitlilik,

moleküler boyut ve uç grupların doğası ile derişimi göz önüne alınarak aşğıdaki şekilde yazılabilir (Yoldas, 1986;1993;1994).



**n** = oksit ağında polimerize olmuş metal iyonlarının sayısı  
**x ve y** = ağı çevreleyen OH ve OR gruplarının sayısı

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

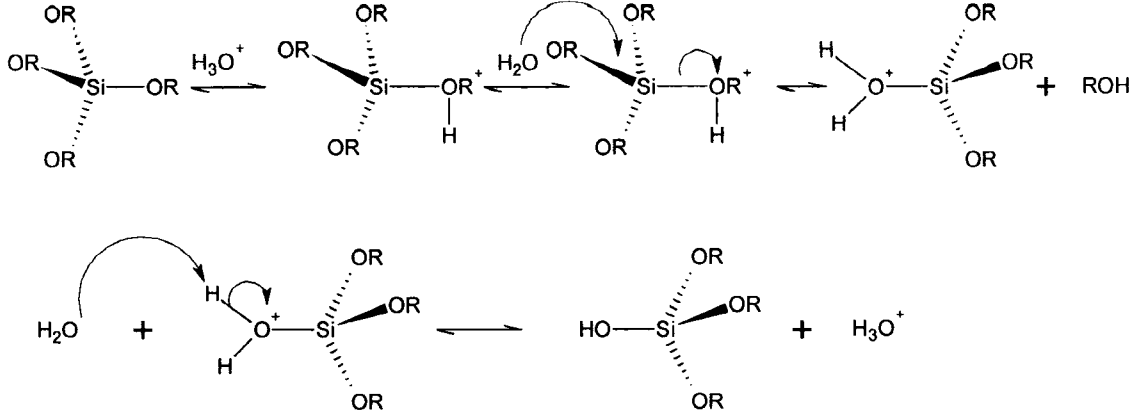


Hidroliz şartlarına göre OH ve OR'nin göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasındaki ayrışma, tepkime ortamı, kataliz türü, tepkime uzunluğu ve sıcaklık gibi parametreler metal alkoksitlerin hidrolitik polikondenzasyonunu etkiler. Bu parametrelerin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

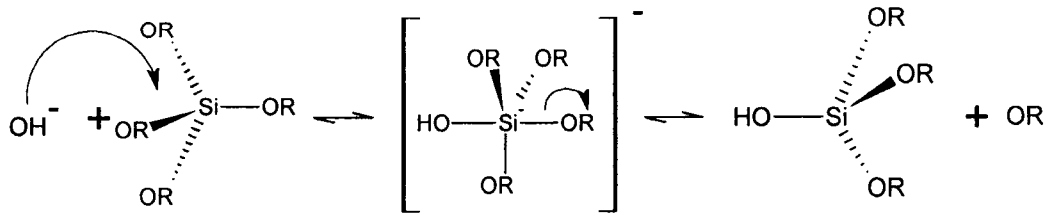
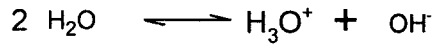
Poliorganosiloksan polimerlerinin oluşumu ve morfoloji ile boyut dağılımının belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri sisteme giren suyun konsantrasyonudur. Su, diğ er parametrelere (sıcaklık, katalizör v.b.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşendir.

Hem hidroliz hem de kondenzasyon tepkimeleri katalizörün varlığı ile hızlanır. En çok kullanılan katalizörler, mineral asitler (HNO<sub>3</sub> ve HCl) ve amonyaktır (NH<sub>3</sub>). Bununla birlikte, mineral asitlerin eşdeğ er konsantrasyondaki bazlara göre daha etkin olduğu birçok araştırmacı

tarafından kanıtlanmıştır. Aşağıda sırasıyla asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları yer almaktadır.



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



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

Yapılan bir çalışmada silisyum alkoksitlerin asidik hidrolizinde, hidroliz reaksiyonu kondenzasyona oranla hızlı gerçekleşirken baz katalizli hidrolizde ise kondenzasyonun oldukça hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da asit katalizli hidrolizde az dallanmış uzun polimer zincirler oluşurken,

baz katalizli hidrolizde çok dallanmış kısa polimer zincirlerinin oluştuğu belirlenmiştir. (Brinker 1985).

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

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

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları;

- Sol-jel kimyasında çıkış maddelerinin ilk çözeltileri kullanılır. Bu çözeltilerin viskoziteleri düşük olduğundan homojenlik kısa bir süre içinde moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Tepkenler, moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de homojen olacaktır (Mackenzie 1998).
- Bağ oluşumu çözelti içerisinde gerçekleştiği için tam bir stokiometri 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 1998). Bu çözeltilerin viskozitesinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskürtme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994).



- Elde edilen jelden, kontrollü ısıtma sonucu gözenekli seramik ve amorf yapılar elde edilebilir. Bu malzemenin gözenek boyutu, çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gözenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir (Mackenzie 1998).
- Oldukça saf başlangıç maddeleri kullanılabildiği için yüksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Dislich 1985 ).

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

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

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

#### **1.2.1.2. Sol-jel prosesinin uygulama alanları**

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

Sol-jel prosesinin uygulama alanlarından bazıları aşağıda belirtilmiştir.

- **Metal üzerine yapılan Sol-jel kaplamalar.** Metal üzerine yapılan kaplamalar, genellikle oksidasyonu önlemek veya korozyona karşı korumayı arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Örneğin demirin yüzeyi bir  $ZrO_2$  katmanı ile kaplanarak demirin korozyonu önlenabilir. Paslanmaz çeliğin üzerine uygulanan  $ZrO_2-SiO_2$  kaplamalarla 650-950 °C arasındaki sıcaklıklarda bile oksidasyona dayanıklı yüzeyler yapılabilir. Korozyon ve oksidasyonu önleme dışında başka amaçlar için de kaplamalar yapılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliğin yüzeyi florür içerikli zirkonyum ile kaplanarak yüzeyin su itici (hidrofobik) özelliğe sahip olması sağlanabilir. Ormosil (Organically Modified Silanes) kaplanarak, metal yüzeylerin tutunma kabiliyeti artırılmaktadır. Güneş enerjisinden yararlanmak için kullanılan metallerin yüzeyine  $SiO_2$  içerikli kaplamaların uygulanması ile çok daha iyi verimlere ulaşılabilir(Guglielmi 1997).
- **Yüksek teknoloji seramiklerinin üretilmesi.** Seramiklerin üretilmesinde sol-jel prosesinin kullanılmasının avantajları; moleküler seviyede homojenlik sağlanması ve düşük sıcaklıkların uygulanabilmesidir. Sol-jel ile, yüksek sıcaklıklarda (1150 °C) termal nükleer reaktörlerde küresel yakıt tozu olarak kullanılan yüksek yoğunluktaki  $ThO_2-UO_2$  seramiği sentezlenebilir. Geleneksel toz karıştırma yönteminde uygulanan sıcaklık ise 1700 °C civarındadır. Ayrıca  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$  ve %3  $SnO_2-In_2O_3$  gibi elektriği ileten seramikler üretilebilmektedir. Sol-jel ile mikrondan daha küçük boyuta sahip seramikler üretilebilmektedir. Örneğin,  $Fe(OC_2H_5)_3$ 'in etanol çözeltisi ile  $Y(OC_4H_9)_3$ 'in ksilendeki çözeltilerinin karışımının hidrolizi sonucu, çapı 9 nm olan  $Y_3Fe_5O_{12}$  kompoziti elde edilmiştir (Segal 1997, Gopal vd 1997).

- **Nanofiltrasyon membranların üretimi.** Bu yöntem ile sentezlenen membranların üstünlüğü, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi ve daha sonra kolaylıkla rejenere edilebilmesidir. Örneğin  $Zr(OC_5H_{11})_4$ 'in  $ZrO_2$ 'e kontrollü olarak hidroliz edilmesiyle gözenek çapı 5 nm'nin altında olan membran üretilmiştir. Sol-jel yöntemiyle gazların birbirinden ayrılmasında kullanılacak membranlar elde edilebilmektedir (Segal 1997).
- **Elektrokimyasal uygulamalar.** Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddelerinden bir çok elektrokimyasal amaçlarla kullanılan malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu malzemeler süper kapasitörlerden değişik bir çok sensörlere kadar uzanmaktadır. Bunlardan birkaçı: Tetraetoksisilan (TEOS), dietoksimetilsilan ve iyonik karakter taşıyan bir bileşikten sentezlenen iyon-seçici membranlar, potasyum ve sodyum iyonlarının tayini için kullanılmaktadır. Super kapasitör olarak rutenyum dioksit jeli ( $RuO_2 \cdot xH_2O$ ) bu yöntem ile düşük sıcaklıkta elde edilebilmektedir. Ayrıca  $V_2O_5$  içeren gaz sensörleri, poliakrilat-silika hibrit elektrokromik kaplamalar bu yöntem ile kolaylıkla sentezlenmektedir (Lev vd 1997).
- **Optik malzemelerin üretiminde.** Sol-jel ile farklı kırılma indislerine ve mekanik özelliklere sahip malzemeler (bulk material) sentezlenebilmektedir. Çeşitli cam yüzeylerine uygulanan kaplamalarla yüzeyin aşınmaya olan direnci artırılmaktadır. Ayrıca, ışık karşısındaki olan davranışı değiştirebilmektedir (Bernards vd 1997).
- **Diğer uygulama alanları.** Bu yöntem ile elde edilen kaplamalar ile çeşitli yüzeylere (polikarbonat, cam alüminyum,...) anti-statik

özelliik kazandırılarak yüzeyin toz tutması önlenebilmektedir (Winkler vd 1999).

Malzeme kaplamalarının sol-jel tekniği ile yapılmasının iki avantajı vardır. Birincisi, kaplama uygulama yöntemi olarak daldırmanın kullanılabilmesi karmaşık şekilli malzemelerin kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu kolaylık diğer kaplama yöntemleri ile sağlanamamaktadır. İkincisi, kaplama çözeltisinden küçük miktarlarda kullanılmasıdır. Bu ise çıkış maddesinin pahalılık dezavantajını azaltmaktadır (Mackenzie 1998).

### **1.3. Nano Metal Oksitler**

Nano düzeydeki materyallerin sentezi için oldukça yoğun çalışmalar vardır. Kimyasal yöntemler kullanarak nanopartikül sentezi de bu çalışmaların bir bölümüdür. Nano partiküller sentezlenirken bir çöktürme prosesi boyunca çekirdekleşme adımı büyüme adımı tarafından izlenir. Çekirdekleşme bir çift atom ya da molekül düzeyinde başlar ve büyüme prosesi boyunca nanopartikül meydana gelir. Fakat genelde sistem bu noktada durmaz ve reaksiyonlar devam eder. Eğer bu noktada nanopartiküllerin büyümesi durdurulursa nano yapıdaki parçacıklar ele geçer.

Nanopartiküllerin başlıca kullanım alanları arasında, fotokatalitik sistemler, antibakteriyel sistemler, antireflekte kaplamalar, yüksek kırılma indisli malzemeler, kozmetik, tıp ve boya endüstrisi yer almaktadır.

Nanopartikül sentez yöntemleri olarak sol-jel yöntemi, hidrotermal yöntem, geri sođucu altında sentez yöntemi örnek verilebilir.

### 1.3.1. Nano metal oksitlerin sentezi

#### 1.3.1.1. Sol-jel yöntemi ile nano metal oksitlerin sentezi

Sol-Jel yöntemi özellikle nano metal oksit sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Başlangıç maddesi olarak hemen tüm çalışmalarda, metal alkoksitler kullanılmakta olup, tepkimenin esas, oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır (Yuan vd 2007, Sayılkan vd 2003; 2005)

Bu yöntem; 1) Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlaması, 2) Organik çözücülerin kullanılabilmesi, 3) Saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılarak moleküler seviyede homojenliğin sağlanması, 4) Hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleştirilmesinde düşük sıcaklığın kullanılması, böylece yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpların önlenmesi, 5) Deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebiliyor olması gibi birçok avantaja sahip olmasına rağmen, nano metal oksitlerin çok amaçlı kullanımlarını engelleyen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Hidroliz kondenzasyon tepkimesi sonunda elde edilen jel ürün, metal alkoksit oksit hidroksit yapısına sahiptir. Bu ürünün, kristal yapısındaki nano metal oksite dönüştürülebilmesi için, ürünün oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda, örneğin 450 °C' nin üzerinde, kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Böylece elde edilen ürün, yüzeyinde herhangi bir polar ve/veya apolar grup bulundurmuyacağından, çalışmalarda sadece saf nano metal oksit şeklinde, toz olarak kullanılabilir. Son yıllarda, "yüksek kırılma indisli" ince filmler" önemli ölçüde dikkat çekmiş ve hemen tüm çalışmalar bu alanda yoğunlaştırılmıştır. Bu filmlerin oluşturulmasındaki en büyük sorun, bir yüzeyin kaplanmasında kullanılacak kaplama çözeltileri ile yüksek kırılma indisine sahip nano metal oksitlerin, şeffaf disperiyon oluşturmasının sağlanmasıdır. Yukarıda da bahsedildiği gibi sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano metal oksit taneciklerin, şeffaf disperiyon hazırlanmasında en önemli rolü oynayan polar ve/veya apolar grupları yüzeyinde bulundurmamaktadır. Dolayısı bu

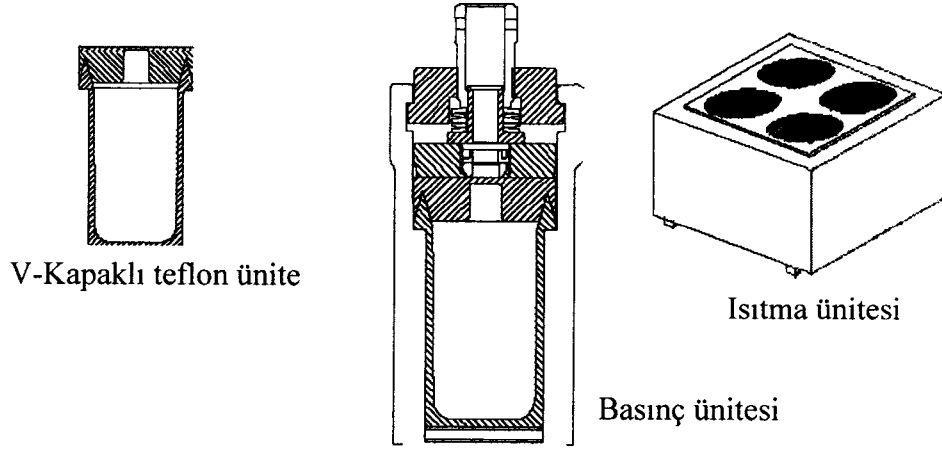
taneciklerden ya dipersiyon oluşmamakta ya da oluşan dipersiyonlar şeffaf olmadığı için yapılan kaplamalar da şeffaf olmamaktadır. Sol-jel yönteminin henüz literatürde yer almayan bir başka nano metal oksit sentez yöntemi, geri soğutucu altında 130-150 °C de gerçekleştirilen yöntemdir (Sayılkan 2007). Bu yöntemde yukarıda bahsedildiği gibi alkil grupları yarı iletkenin yüzeyinden tamamen uzaklaşmamakta, aksine büyük oranda kalmaktadır. Elde edilen tanecikler, büyük oranda amorf ve kristal yapıların bir karışımı olarak elde edilmektedir. Bu durumda, kristal yapı daha az oranda olduğundan kırılma indisinin yüksek olmayacağı teorik olarak düşünülebilir. Bunun dışında sentezlenen tanecikler büyük miktarda organik grup içerdiğinden hemen hemen sadece apolar çözügen sisteminde şeffaf sol oluşturmakta ve apolar temelli ince filmlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Yani bu yöntem yukarıda anlatıldığı gibi, çok yüksek sıcaklık gerektirmeyerek yüksek kırılma indisine sahip nano metal oksit sentezine olanak vermesinin yanı sıra, apolar temelli kaplamalar yapılarak, “yüksek kırılma indisli ince filmlerin” oluşturulmasına imkân tanımaktadır. Bu önemli bir avantaj olarak kabul edilmekte, ancak polar temelli kaplamalar gerektiğinde şimdilik buna imkan tanımamaktadır.

### **1.3.1.2. Hidrotermal yöntem ile nano metal oksitlerin sentezi**

Tanım olarak, herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyonun çözücü ortamında bir atm basınçtan daha yüksek basınçta ve kısmen daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi işlemidir (Byrappa vd 2001, Zhang vd 2007, Jiang vd 2006, Duk vd 2007). Bu yöntem yukarıda anlatılan “sol-jel” yönteminin değişik bir uygulaması veya modifiye edilmiş hali olarak kabul edilebilir. Çünkü bu yöntemin temel esası da “sol-jel” reaksiyonlarına dayanmaktadır. En önemli farkı, yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin, yüksek basınçta 150-250 °C’ gibi düşük sıcaklıklarda tepkimenin sonlandırılmasıdır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar, aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmektedir ve oldukça küçük tanecik dağılımına sahip oldukları

için de istenen amaca uygun ince filmler için gereken özelliğe sahiptir. Bu yöntemin bazı genel avantajlarını şöyle sıralayabiliriz: 1) Enerji tasarrufu sağlanmakta, 2) ürün tamamen saf olarak elde edilmektedir, 3) deney düzeneği karmaşık değildir, yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezini mümkün kılmaktadır, 4) homojen çöktürme yapılmaktadır, 5) elde edilen tanecikler nano boyuta sahiptir.

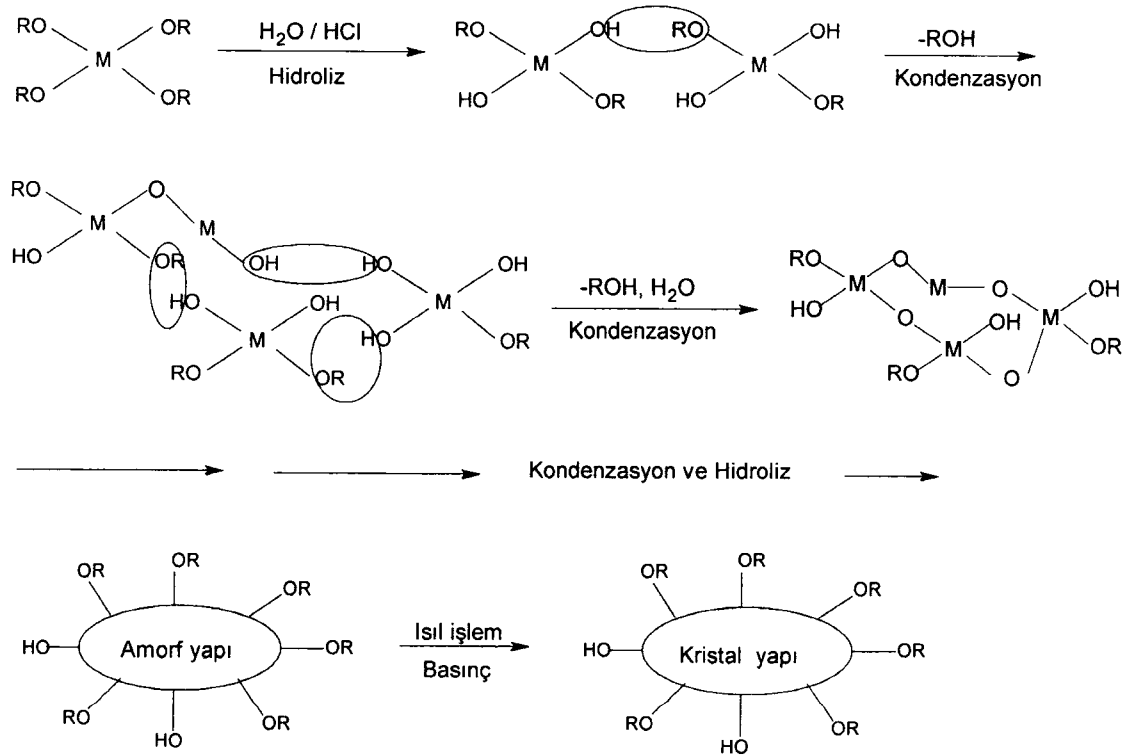
Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır (Şekil 1.1).



Şekil.1.1. Otoklavda kullanılan aletler

Nano boyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmekte, herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir. Bu da, çözücülerin tekrar sentez aşamasında kullanılabileceğini düşündürülebilir. Pahalı otoklav sisteminin getirdiği dezavantajı da ortadan kaldıracak en büyük avantajı, sentezlenen nano boyuta sahip taneciklerin "amfifilik" özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında 150-250 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nano tanecikler, amaca göre, istenirse

polar istenirse apolar çözen sistemlerinde kolayca şeffaf sollar oluşturabilmektedir. Bu da, son yıllarda üzerinde en fazla çalışılan konulardan biri olan "kırılma indisi yüksek film" lerin hazırlanmasına imkan tanımaktadır. Ayrıca bu nano tanecikler, aynı zamanda "fotokatalitik şeffaf ince film" lerin ve "antibakteriyel özellikli" malzemelerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Bu şekilde birçok özelliği birarada taşıyan taneciklerin genel sentez tepkime mekanizması aşağıdaki Şekil 1.2' de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Polar ve apolar çözen sistemlerinde sol oluşturabilen nano metal oksit taneciklerinin sentez mekanizması

Tepkimedede elde edilen son ürün, yüzeyde bulunan alkoksit (OR-) gruplarının yapısına ve hidroksil gruplarına bağlı olarak polar, apolar ve hem polar hem de apolar çözen sistemlerinde şeffaf solların oluşumunu sağlamaktadır.



## 1.3.2. Nano metal oksitlerin tepkimeleri

### 1.3.2.1. Nano metal oksitlerin stabilizasyonu

Matriks içerisinde nanopartiküllerin homojen olarak eklenebilmesi için temel prensip; nanopartiküllerin birbirleri ile etkileşime girmemeleri ve aglomerasyonlarının önlenmesi ile mümkündür. Bir partikül ve etrafındaki fazdan oluşan ikili sistemde stabilizasyon düşünülürse elektrostatik, sterik veya elektrosterik stabilizasyon şeklinde olabilir.

Elektrostatik stabilizasyonda, partiküller etrafında yük kılıfları ( mantoları) oluşturularak, yüzeye adsorblanan yükler sayesinde birbirlerinin iten parçacıklar çökmeyi engelleyeceklerdir. Parçacıkların elektrostatik perdelemesi yani  $d$  ile gösterilen difüze çift tabaka kalınlığı, iyonların cinsine yüküne veya iyonik şiddete bağlıdır.

$$d = (4e^2 z_i^2 n_{i0} / \epsilon k t)^{-1/2} \quad \text{ve} \quad l = \frac{1}{2} z_i^2 n_{i0}$$

$l$ : iyonik şiddet,  $e$ : elektron yükü,  $t$ : mutlak sıcaklık,  $k$ : Boltzman sabiti,  $z_i$ :  $i$ 'inci iyon yükü,  $n_{i0}$ :  $i$ 'inci iyon derişimi,  $d$ : Difüze çift tabaka

Parçacıkların yük stabilizasyon prensiplerinin pH değişimi ile orantılı olduğu bulunmuştur. Bu nedenlerle parçacıkların elektrostatik stabilizasyonu koloidal disperse ortamlar için bir miktar sorunlu gözükmektedir. Bu koloidal disperse sıvının polarlığı ve pH değerlerinden kaynaklanır. Ayrıca hidroliz ve kondenzasyon ile sürekli değişen bir ortam meydana gelecektir.

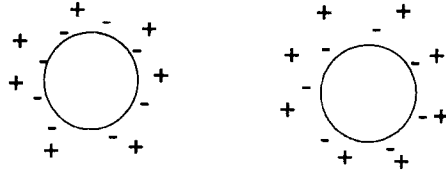
Schmidt'in ve Everett'in çalışmalarında parçacıkların stabilizasyonu için yüksüz polimerler parçacık yüzeyine adsorbe edilerek bağlanması ve stabilizasyonun böylece sağlanması anlatılır (Schmidt 2000, Everett 1992). Bu şekilde sterik stabilizasyon sağlanacaktır ve özellikle organik çözümlerde stabilizasyon oldukça iyileşme gösterecektir. Böylece mevcut yük taşıyıcıların iyonik şiddetinden ve iyon yüklerinden bağımsız olarak stabilizasyon

gerçekleşir. Kopolimer veya blok polimerler de stabilizasyon için kullanılabilir. Şayet mikrometre bölgesindeki parçacıkların sterik perdelenmesi için hacimsel olarak polimerlerin göreceli düşük miktarda kullanılması stabilizasyonu geliştirir. Organik çözügenlerde ve etrafındaki faz içinde bile katı madde oranı yüksek olsa da stabilizasyon çok başarılı olur. Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz ki sterik stabilizasyon parçacık miktarının az olduğu durumlarda daha başarılıdır. Mesela kısa zincirli karbon asitleri kullanılabilir ( Schwarz 1994). Asitler parçacığın efektif çapını büyültür ve yüksek katı oranlarında bile aglomerasyonu önler.

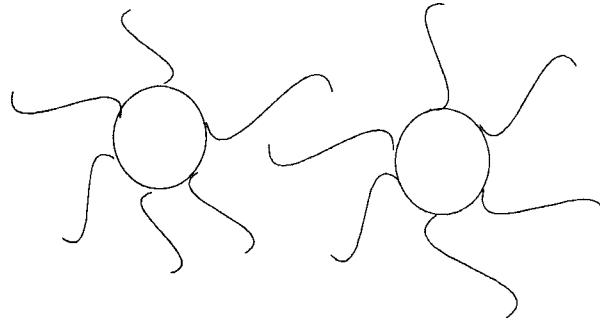
Elektrosterik stabilite bu metodların bir toplamıdır. Parçacıklar yüklü moleküllerle sarılır ve partiküller hem hacimsel hem de elektronik perdelemenin her ikisi birden kullanılarak stabilize edilirler. Metodun çok büyük bir avantajı parçacıkların izo elektrik noktalarının yüzeye bağlanma moleküller ile değiştirilebilmesidir. Fakat bir dezavantaj ise etraftaki fazın değişimlerine hassas olmasıdır.

Metal oksit parçacıkların stabilizasyon yöntemleri şekilsel olarak şöyle gösterilebilir;

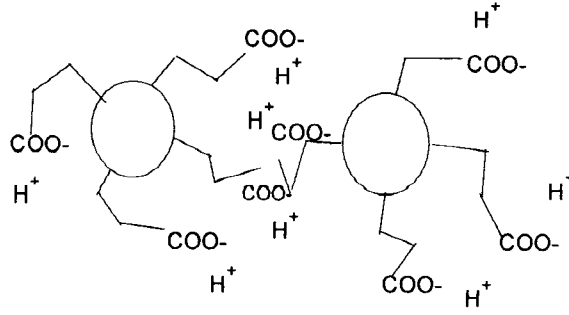
Elektrostatik  
stabilizasyon



Sterik  
Stabilizasyon



### Elektrosterik Stabilizasyon



Şekil 1.3. Nano metal oksitlerin yüzey modifikasyonu

Sol jel prosesinde parçacık yüzeyindeki elektriksel yükler ve parçacık büyümesi kontrollü bir şekilde gerçekleştirilerek sollar oluşturulur ve böylece elektrostatik bir koloidal çözelti ele geçer. Bu proses Stern tarafından açıklanmıştır (Stern 1924). Parçacıkların elektrik yüküne bağlı olarak bir elektrik alanda hareket edebilirler. Parçacıkların hızları, etkin elektriksel alana bağlıdır ve bu da parçacığın dielektrik sabitine ve elektrik yükü ile orantılıdır. Bir parçacığın dış elektrik alana verdiği tepki o parçacığın üzerindeki toplam yükü belirlemek için kullanılır ve bu da zeta potansiyeli olarak bilinir. Protonik sıvılarda (alkol, su gibi) zeta potansiyeli, pH'a büyük oranda bağlıdır. Dolayısı ile pH değerinin iyi seçilmesi ile parçacık yüzeyinde yükler toplanır ve parçacıkların birbiri ile teması önlenir. Parçacık-parçacık mesafesi itme bariyerinden düşük olursa aglomerasyon meydana gelir. Bu da itme bariyerini kritik mesafesinin aşılması ve itme güçlerinin artık çekme güçlerine dönüşmesi ile olur. Aglomerasyon kuvveti genelde iç parçacık güçlerine dayanır. Eğer kimyasal bağlar (hidroksil kondenzasyonu ve hidrojen bağları ile) meydana gelirse aglomerasyon çok güçlü ve irreversibldir. Eğer sadece dipol-dipol etkileşmesi veya Van-der Waals güçleri varsa ve uygun bir çözgen kullanılırsa reaksiyon birçok durumda reversibldir. Sol jel prosesi ise yüzeydeki hidroksil kondenzasyonu yüzünden irreversibl aglomerasyon gerçekleşir.

İşte bu zorluklar düşünülerek nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu partiküllerin uygulamada çok daha kolay işlenir bir hale gelmesini ve ayrıca ilave özellikleri sağlar. Her şeyden önce geri dönülmesi güç bir aglomerasyon

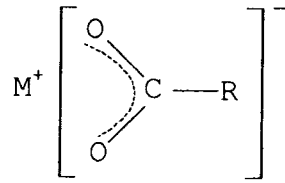
gerçekleşmez. Böylece yeniden disperse olabilme özelliği kazanılmış olur. Ayrıca yüzey modifikasyonu düşük bir arayüzey enerjisi sağladığı için, mesela partikül daha sonra bir matriks içerisine sokulacaksa oldukça avantajlı bir olayı gerçekleştirir. Parçacıkların yüzey modifikasyonu ekstra bir reaktivite de sağlayabilir. Polimerleşebilen bir yüzey modifikasyonu ile partiküller yüzeylerinde matrikste gerçekleşen reaksiyonlar dışında başka bir polimerizasyonu da beraberinde yürütür.

Yüzey modifikasyonu için; elektrostatik stabilizasyon, bir matriks ağı içinde modifikasyon, reaktif yüzey modifiye edicileri ile modifikasyon gibi yöntemler kullanılabilir.

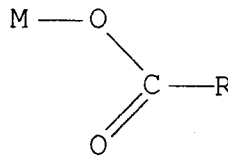
### 1.3.2.2. Nano metal oksitlerin organik asitlerle tepkimeleri

Karboksilat ligandının metale dört farklı şekilde bağlanma olasılığı vardır (Mehrotra ve Bohra 1983, Mehrotra 1989c). Tepkimeler sona erince asite bağlı yan gruplar daha değişik tepkimelerde (polimerizasyon gibi) kullanılabilir (Schubert vd 1992).

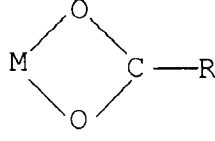
- İyonik bağ ile,



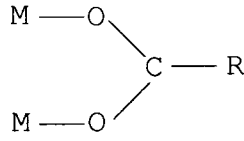
- Tek dişli olarak,



- Çift dişli kelat olarak,

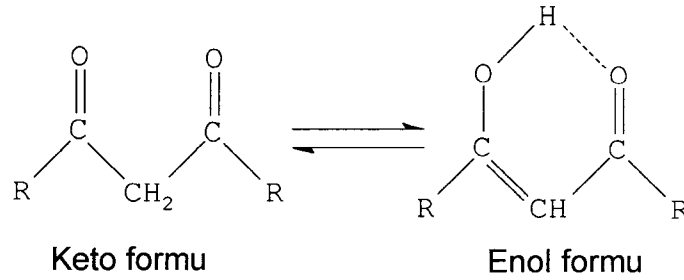


- Çift dişli köprü olarak,



### 1.3.2.3. Nano metal oksitlerin $\beta$ -Keto bileşikleri ile tepkimeleri

$\beta$ -keto bileşikleri;  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$  grubunu içeren  $\beta$ -ketoesterler,  $\beta$ -ketoamitler,  $\beta$ -diketonlar gibi bileşiklerdir. Bu bileşikler keto-enol tautomerisine sahiptir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4.  $\beta$ -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi

Keto-enol formu dengesi karbonil karbonlarına bağlı gruplara göre değişmektedir. Bağlı grupların elektronegativitesi arttıkça enol formunun miktarı artmaktadır (Çizelge 1.1) (Hoebbel vd 1997, Mehrotra vd 1978).

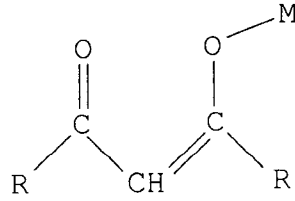
Çizelge 1.1. Farklı  $\beta$ -diketo bileşiklerinin enol yüzdeleri

Bileşik	Enol içeriği, %
Asetilaseton	81,4
3-bromo-pentan-2,4-dion	46
Trifloroasetilaseton	97
Dekafloroheptan-2,4-dion	-

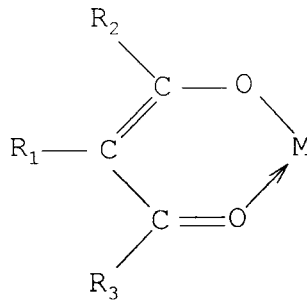
Ligandın metal ile yaptığı kompleks bağı oldukça kararlı olup hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinde kolaylıkla kırılmaz (Mehrotra 1989c, Deng vd 1998, Papet vd 1989).

$\beta$ -diketo bileşikleri metallerle dört şekilde bağlanarak kompleks oluştururlar.

1. Oksijen bağlı  $\beta$ -diketo kompleksleri: Oksijen üzerinden tek dişli ve çift dişli olarak bağlanmaktadır (Şekil 1.5 ve 1.6).



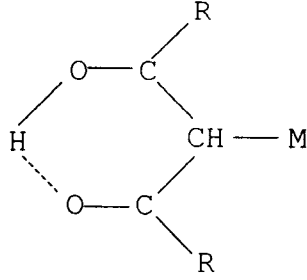
Şekil 1.5.  $\beta$ -diketo bileşiğinin tek dişli bağlanması



Şekil 1.6.  $\beta$ -diketo bileşiğinin çift dişli bağlanması

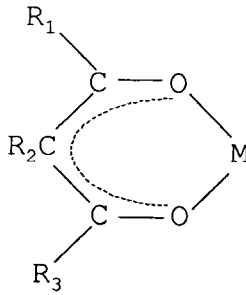
Ligantın çift dişli kompleks oluşturmaları altı üyeli halka oluşumu ve kelat etki nedeniyle oluşma olasılığı daha fazladır.

2. Karbon bağlı  $\beta$ -diketo kompleksleri: Bu tür bağlar, kompleksler alkali ortamlarda hazırlandığından oldukça kararlıdır (Şekil 1.7).



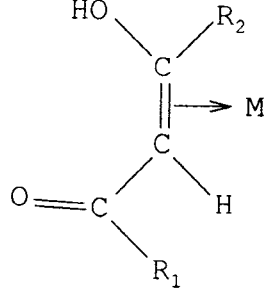
Şekil 1.7. Karbon bağlı  $\beta$ -diketo komplekslerinin genel yapısı

3.  $\beta$ -diketo kelat kompleksleri: Bu tür kompleksleşmede her iki karbonil üzerinden bağlanma gerçekleşir. Bu bağlanma aromatik karakter ve kelat etki nedeniyle oldukça kuvvetlidir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8.  $\beta$ -diketo kelat kompleksinin yapısı

4. Olefin bağılı  $\beta$ -diketo kompleksleri: Bu tür bağlanmanın gerçekleştiği kompleksler genellikle polar olmayan organik çözügenlerde karalıdır (Şekil 1.9) (Mehrotra vd 1978).



Şekil 1.9.  $\beta$ -diketo bileşiklerinin olefin kompleksinin yapısı

Yapılan çalışmalar sonucu  $\beta$ -diketo bileşiklerin çoğunlukla oksijen ve karbon bağılı  $\beta$ -diketo komplekslerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Papet vd 1989, Hoebbel vd 1997).

#### 1.4. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

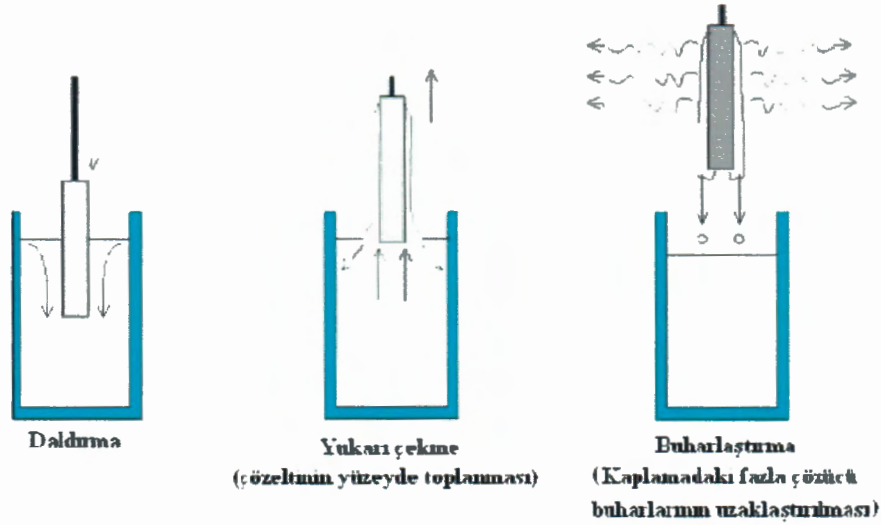
İstenilen özellikte ve kullanım özelliklerine uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği
- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği
- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği



### 1.4.1. Daldırma ile kaplama tekniği

Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesinin (solün) bulunduğu bir kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı doğru çekilmesi esasına dayanır. Uygulanan daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak şekil 1.10'da görülmektedir.

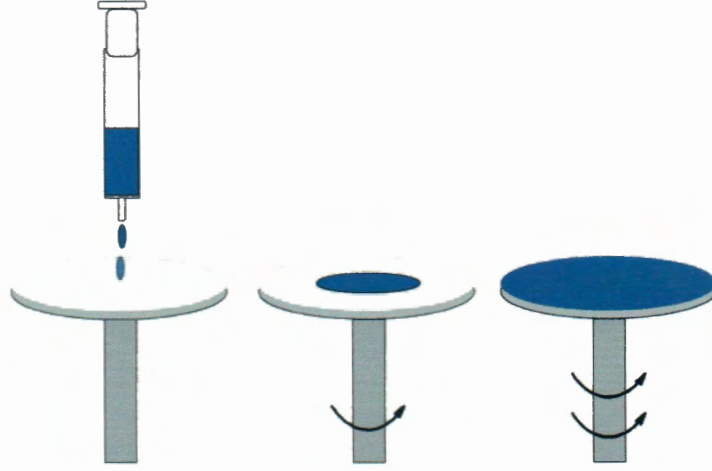


Şekil 1.10. Daldırma ile kaplama tekniği

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

kabinlerinin titreşimsiz olması, kaliteli bir kaplamanın yapılabilmesi için çok önemlidir.

#### 1.4.2. Döndürerek kaplama tekniği



Şekil 1.11. Döndürme ile kaplama tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği, uzun zamanlardan beri ince film oluşturmada kullanılmaktadır. Döndürme ile kaplama, şekil 1.11' de görüldüğü gibi, 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 (vkozite, 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. Genel olarak 1500-1600 rpm gibi yüksek döndürme hızı ve daha uzun döndürme süresi, oldukça ince bir kaplamanın elde edilmesini sağlamaktadır.

#### **1.4.3. Püskürterek kaplama 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.

#### **1.4.4. Kimyasal buhar biriktirme tekniği (CVD)**

CVD, yüksek saflıkta ve yüksek performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıkta (~1000°C) gerçekleşen kimyasal bir yöntemdir. Basit bir şekilde, CVD tekniğinde işlem basamakları aşağıdaki gibidir;

1. Önceden belirlenen reaktif gaz karışımları ve seyreltici inert gazlar sabit bir akış hızıyla reaksiyon ortamına verilir,
2. Gazlar substrat üzerine taşınarak adsorplanır,
3. Reaktantlar, film oluşturmak için substrat ile kimyasal reaksiyona girerler,

4. Reaksiyonda yan ürün olarak oluşan gazlar desorbe olur ve reaksiyon ünitesinden vakum yardımıyla uzaklaştırılır.

CVD tekniğinde reaktant gazlar sadece substrat materyal ile değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Substrat yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir.

#### **1.4.5. Fiziksel buhar biriktirme tekniği (PVD)**

PVD, temel olarak, buharlaştırılarak uygulanan kaplama yöntemidir ve mekanizmasının temelinde atom vardır. Atom katı fazdan gaz fazına transfer olur ve daha sonra tekrar katı faza döner. Dereceli olarak kaplanacak yüzey üzerinde film oluşturulur. Etkili bir birikmenin olması için, biriktirilecek materyalin, gaz fazında biriktirilecek yardımcı materyal ile etkileşmesi gerekmektedir.

PVD tekniğinde üç temel yöntem uygulanmaktadır. Bunlar, iyon kaplama, buharlaştırma ve saçılmadır. Her bir PVD teknolojisi, farklı amaçlarda kullanılacak malzemelerin depolanmasında kullanılmaktadır. Bunlar üç temel basamak içerirler:

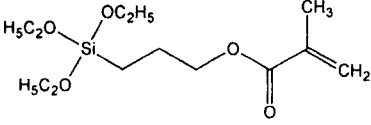
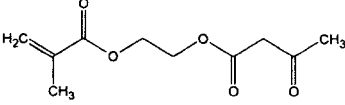
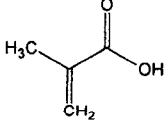
1. Kaplama malzemesinden buhar fazı oluşturulur,
2. Buhar kaynaktan substrat üzerine transfer edilir,
3. Substrat üzerinde biriktirme ve film oluşturma gerçekleştirilir.

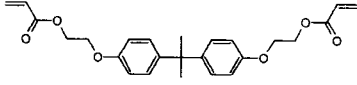
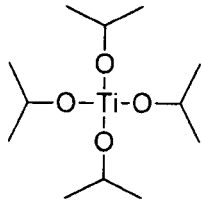
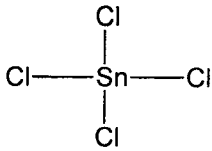
Kaplamada istenilen özelliklere göre, bu basamaklar birbirinden bağımsız olabildiği gibi birbiriyle çok fazla ilişkili de olabilir.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Safılık Derecesi	Üretici Firma
Metakrilpropiltri- etoksilan	MPTES		%97	Sivento
2- Asetoasetoksietil metakrilat	MAA		%98	Acros
Metakrilik asit	MA		%97	Fluka
İndiyum (III) klorür	-	InCl <sub>3</sub>	%98 (susuz)	Aldrich,
Alüminyum nitrat hidrat	-	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	%98	Fluka
Çinko nitrat hidrat	-	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	%99	Fluka
Polietilen glikol sorbitan monooleat	Tween 80	-	%99	Aldrich

Etanol	EtOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	%99.9	Merck
Hekzan	-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	%95	Riedel de Haen
1-Hekzanol	-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	%98	Fluka
Bisfenol A etoksilat diakrilat	Ebecryl 150		%100	Cytec
ter-Amil peroksi-2-etilhekzanoat	Trigonox 121	-	%95	Akzo Nobel
2-bütoksietanol	BG	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	% 99	Alfa Aesar
Hidroklorik asit	-	HCl	% 37	Riedel de Haen
1-propanol	1-PrOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	% 99.5	Labkim
Titanyum izopropoksit	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$		% 97	Alfa Aesar
Kalay (IV) klorür	$\text{SnCl}_4$		% 98 Susuz	Alfa Aesar

## 2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Cihazın Adı	Markası	Çalışmalardaki kullanım alanı
Döndürerek Kaplama Ünitesi	Yerli (yaptırıldı)	Kaplama kırılma indekslerinin ve kalınlıklarının ölçülmesi için silisyum plakaların kaplanmasında
Elipsometre	Sentech	Kaplamaların kırılma indekslerinin ve kalınlıklarının belirlenmesinde
Etüv	Heraus	Kaplamaların sertleştirilmesi
FT-IR Spektrofotometresi	Bruke Tensor 27 model FT-IR Spektrofotometresi	Kaplamaların Karakterizasyonu
Hidrotermal Ünite	Berghof BTR 2000	Nanometre boyutlarındaki AZO, ITO ve TiO <sub>2</sub> partiküllerinin sentezlenmesi
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Terazi	Sartorius Acculab	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	Elma Transsonic-660/H	Sentezlenen AZO, ITO ve TiO <sub>2</sub> partiküllerinin solvent içerisinde disperse edilmesi
Vakum Etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen AZO, ITO ve TiO <sub>2</sub> partiküllerinin kurutulmasında
X-Ray Difraktometre	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	Sentezlenen AZO, ITO ve TiO <sub>2</sub> partiküllerinin kristal sistemlerinin ve birim hücre boyutlarının hesaplanmasında
Zeta sizer	Malvern Zeta sizer Nano series Nano-ZS	Partikül boyutu analizi

## 2.2. Metot

Kirli yüzeyler ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bağ oluşturulabilmesi mümkün değildir. Kaplama proseslerinde kullanılan substratların temizliği, kaplamaların bütün özelliklerini etkileyeceğinden, substratlar kaplanmadan önce temizlenmelidir. Bu yüzden tez çalışması süresince kullanılan silisyum plakalar yüzeyde bulunabilecek yağı temizlemek amacıyla sırasıyla kloroform ve etanol ile yıkanarak temizlenmiştir.

### 2.2.1. Hidrotermal yöntemle nano metal oksit partiküllerin sentezi

#### 2.2.1.1. Alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) sentezi

3 g (0,01 mol)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  15,8 g n-propanol' de ve 0,693 g (0,0018 mol)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ise 7,9 g n-propanol içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldükten sonra bu iki çözelti birbiri ile karıştırıldı ( $ZnO/Al_2O_3 = 90/10$  (w/w)). Bu karışım üzerine 2,684 g n-propanol ve 0,2 g der. HCl'den oluşan çözelti damla damla ilave edildi. Son olarak karışıma 2,1 g  $H_2O$  ve 21,7 g n-propanol' den oluşan çözelti büret ile damla damla eklendi.

Karışım teflon kaplar içine alınarak çelik otoklava konduktan sonra, önceden  $225^\circ C$ 'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 5 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. AZO partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra  $40^\circ C$  de vakum etüvünde kurutuldu.

#### 2.2.1.2. Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) sentezi

5 g (0,0226 mol)  $InCl_3$  31,6 g etanol'de ve 0,472 g (0,0018 mol)  $SnCl_4$  ise 11,85 g etanol içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldükten sonra bu iki çözelti birbiri ile karıştırıldı ( $SnO_2/In_2O_3 = 8/92$  (w/w)). Bu karışım üzerine



0,618 g Tween 80 ve 11,85 g etanol' den oluşan çözelti ilave edildi. Daha sonra, 1,384 g NH<sub>3</sub> ve 12,22 g etanol' den oluşan çözelti büret ile damla damla toplam karışım üzerine eklendi. Son olarak 8,387 g H<sub>2</sub>O ve 15,8 g etanol'den oluşan çözelti de karışıma büret ile damla damla eklendi.

Karışım teflon kaplar içine alınarak çelik otoklava konduktan sonra, önceden 235°C ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 5 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. ITO partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra 40°C de vakum etüvünde kurutuldu.

### **2.2.1.3 Anataz titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>) sentezi**

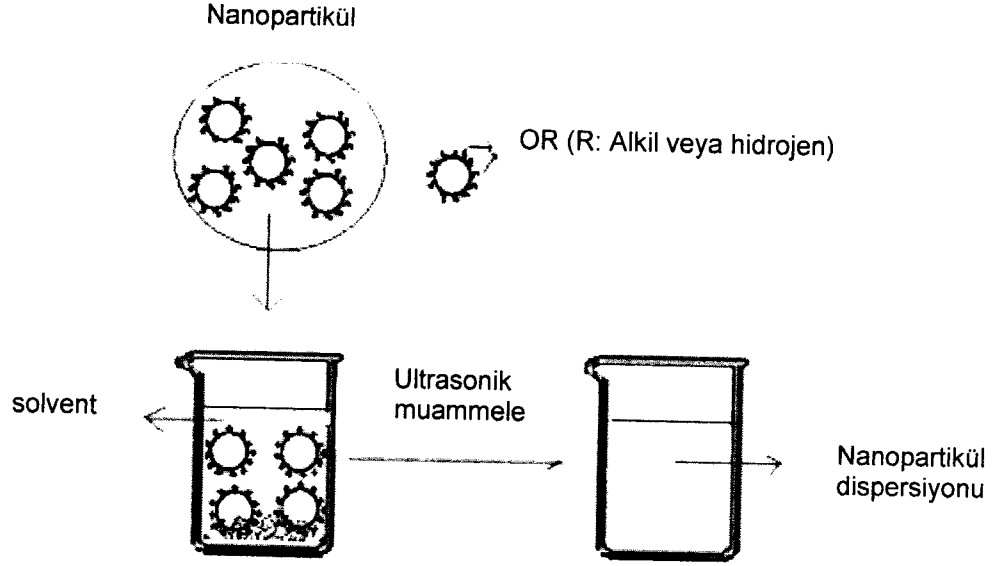
51,351 g n-hekzanol ile 20 g (0.07 mol) Titanyum-(IV)-izopropoksit 10 dakika karıştırılarak homojen alkoksit solü oluşturuldu. Bu çözeltinin üzerine, 1,04 g derişik HCl ve 7,336 g n-hekzanol'den oluşan karışım büret ile damla damla eklendi ve son olarak bu çözelti üzerine 1,2445 g H<sub>2</sub>O ve 14,672 g hekzanol'den oluşan karışım büret ile damla damla eklenerek çözeltide bulunan Ti(OPr)<sup>i</sup><sub>4</sub> 'ün kısmi hidrolizi tamamlandı.

Karışım teflon kaplar içine alınarak çelik otoklava konduktan sonra, önceden 225°C ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 1 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. TiO<sub>2</sub> partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra 40°C de vakum etüvünde kurutuldu.

### **2.2.2. Sentezlenen nano metal oksitlerin disperse edilmesi**

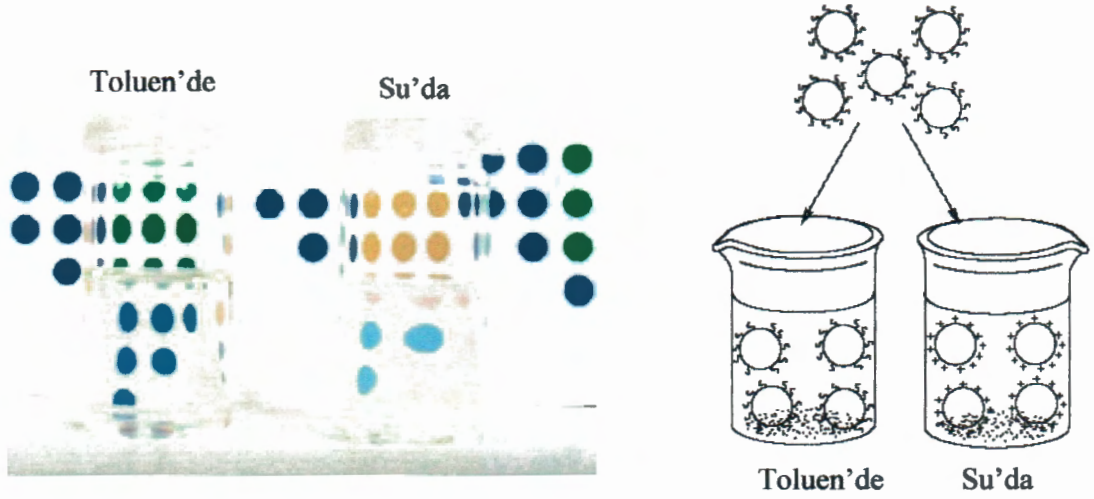
Kaplama çözeltisi hazırlanmadan önce, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan AZO, ITO ve TiO<sub>2</sub> taneciklerinin solvent içerisinde şeffaf dispersiyonları hazırlandı. Bunun için, nano metal oksit tanecikleri üzerine, şeffaf dispersiyon oluşturacak şekilde solvent ilave edilerek ultrasonik banyoya yerleştirildi.

Herhangi bir disperse ajanı kullanılmadan, kısa sürede şeffaf dispersiyonlar elde edildi. Şeffaf dispersiyon hazırlama işlemi şematik olarak Şekil 2-1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Çözücü içerisinde nano boyuta sahip nano metal oksit taneciklerin şeffaf dispersiyonunun hazırlanması

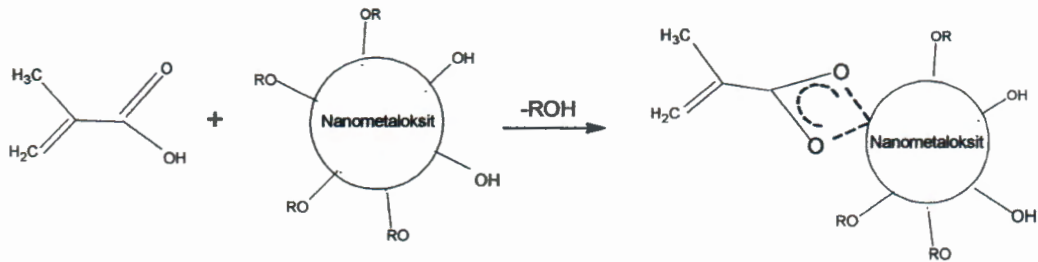
Dispersiyonun çözücü sisteminde şeffaf olarak elde edilmesi, daha önce değinildiği gibi tamamen, sentezlenmiş nano metal oksit tanecikleri yüzeyinde bulunan OR (R: alkil veya hidrojen) grupları sayesinde olmaktadır. Bu grupların polar özellikte olması, dispersiyonun polar çözücüde, apolar özellikte olması ise dispersiyonun apolar çözücüde kolayca elde edilmesini sağlamıştır (Şekil 2.2).



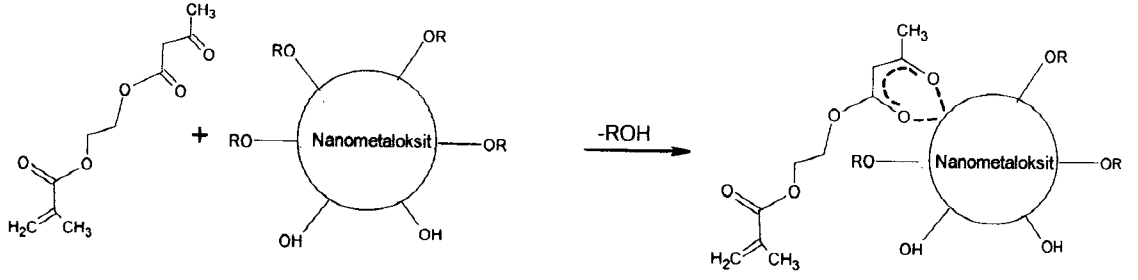
Şekil 2.2. Toluen ve su içerisinde nano boyuta sahip nano metal oksit taneciklerin şeffaf dispersiyonunun hazırlanması

### 2.2.3. Yüzey modifikasyonu ve hibrit malzemelerin hazırlanması

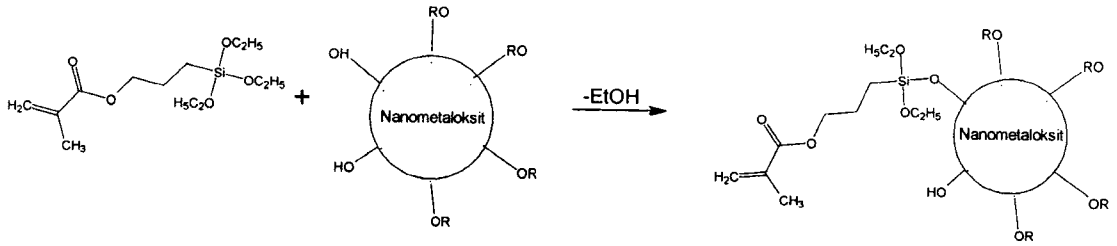
Değişik türde solvent ortamında şeffaf dispersiyonları hazırlanan nano metal oksitlerin yüzeyleri sırasıyla Metakrilik asit (MA), 2-Asetoasetoksietilmetakrilat (MAA) ve Metakrilpropiltrioksilan (MPTES) ligantlarıyla ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Nano metal oksit partikülleri ile ligantlar arasında gerçekleşen yüzey modifikasyonu tepkimesi Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5' deki reaksiyonlar ile gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Nanometal oksit partiküllerinin MA ligandı ile yüzeyinin modifiye edilme reaksiyonu



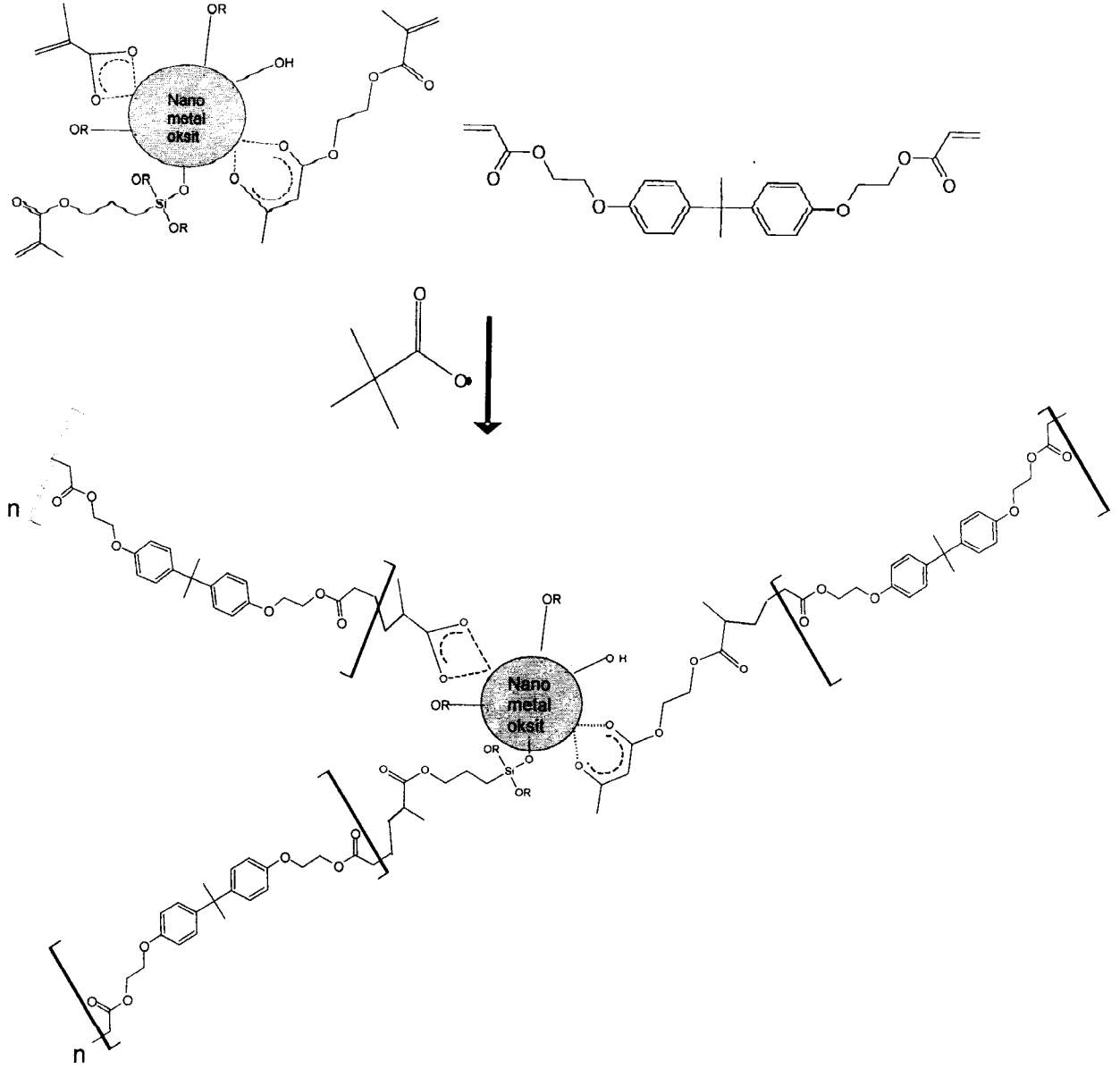
Şekil 2.4. Nanon metal oksit partiküllerinin MAA ligandı ile yüzeyinin modifiye edilme reaksiyonu



Şekil 2.5. Nanon metal oksit partiküllerinin MPTES ligandı ile yüzeyinin modifiye edilme reaksiyonu

Fonksiyonel yüzey modifikasyonundaki amaç, kararlı dispersiyonlar hazırlamak ve yüzeyi fonksiyonel hale getirmektir. Böylelikle nano metal oksitler bu fonksiyonel gruplar üzerinden organik matrikse kimyasal olarak bağlanabilmektedir.

Organik matriks olarak yüzeyi modifiye edilen nano metal oksit partikülleri ile bağ yapabilecek fonksiyonel grupları olan, kırılma indeksi yüksek Bisfenol A etoksilat diakrilat (EBECRYL) bileşiği kullanıldı. Organik matriks ile yüzeyi modifiye edilen nano metal oksit partiküllerin polimerleştirilmesi TRIGONOX radikal başlatıcısı ile gerçekleştirildi. Şekil 2.6' da yüzeyi modifiye edilen nano metal oksit partiküllerinin organik matriks ile radikalik olarak polimerleştirilmesi sonucu oluşan yapıyı göstermektedir.



Şekil 2.6. Yüzeyi modifiye edilen nano metal oksit partiküllerinin organik matriks ile radikalik olarak polimerleştirilme ürünü

### 2.2.3.1 AZO:MA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması

%6,40'lık BG içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,06 mol) alüminyum katkılı çinko oksit partikülleri üzerine 0.11 g (0,0013 mol) MA ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra

karışıma 0.22 g EBECRYL ve 0.010 g TRIGONOX eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

#### **2.2.3.2 AZO:MAA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%4,60'lık BG içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,06 mol) alüminyum katkılı çinko oksit partikülleri üzerine 0.2 g (0,00093 mol) MAA ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.214 g EBECRYL ve 0.013 g TRIGONOX eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

#### **2.2.3.3 AZO:MPTES-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%6,40'lık BG içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,06 mol) alüminyum katkılı çinko oksit partikülleri üzerine 0.37 g (0,0013 mol) MPTES ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.28 g EBECRYL ve 0.016 g TRIGONOX eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

#### **2.2.3.4 ITO:MA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%5'lik n-propanol içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,0186 mol) kalay katkılı indiyum oksit partikülleri üzerine 0.03 g (0,00035 mol) MA ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.14 g EBECRYL ve 0.005 g TRIGONOX eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

### **2.2.3.5 ITO:MAA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%5'lik n-propanol içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,0186 mol) kalay katkıli indiyum oksit partikülleri üzerine 0.07 g (0,00033 mol) MAA ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.16 g EBECRYL ve 0.007 g TRIGONOX eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

### **2.2.3.6 ITO:MP TES-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%5'lik n-propanol içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,0186 mol) kalay katkıli indiyum oksit partikülleri üzerine 0.09 g (0,00031 mol) MP TES ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.153 g EBECRYL ve 0.007 g TRIGONOX eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

### **2.2.3.7 TiO<sub>2</sub>:MA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%9.81'lik ksilen içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,0633 mol) titanyum oksit partikülleri üzerine 0.18g (0,0021 mol) MA ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.33 g EBECRYL ve 0.02 g Trigonox eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

### **2.2.3.8 TiO<sub>2</sub>:MAA-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması**

%9.81'lik ksilen içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 5 g (0,0633 mol) titanyum oksit partikülleri üzerine 0.44 g (0,0021 mol) MAA ligandı damla damla ilave edilerek karışım iki saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0.47 g EBECRYL ve 0.03 g Trigonox eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı.

### 2.2.3.9 TiO<sub>2</sub>:MPTES-EBECRYL çözeltilerinin hazırlanması

%4.8'lik ksilen içindeki dispersiyonu hazırlanmış olan 50 g (0,633 mol) titanyum oksit partikülleri üzerine kaplamadaki toplam TiO<sub>2</sub> miktarı ağırlıkça % 28, % 38, % 45, % 50, olacak şekilde Çizelge 2.1'de gösterilen miktarlarda MPTES, EBECRYL ve TRIGONOX eklendi.

Çizelge 2.1. Farklı miktarlardaki TiO<sub>2</sub> için gerekli MPTES, EBECRYL ve TRIGONOX miktarları

TiO <sub>2</sub> (% , ağırlıkça)	MPTES (mol)	EBECRYL (g)	TRIGONOX(g)
28	0,01	4.21	0.20
38	0,01	2.11	0.124
45	0,0061	1.74	0.09
50	0.0023	1.98	0.076

### 2.2.4. Silisyum plakalar üzerine kaplamaların uygulanması ve sertleştirilmesi

Kaplama yöntemi olarak düz yüzey kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan döndürerek kaplama yöntemi kullanıldı. Kaplama 1.2µ'luk bir filtreden süzöldükten sonra, 1000rpm'lik döndürme hızında, spin yöntemi ile tüm silisyum plaka yüzeyleri kaplanarak dakikada 1°C artacak şekilde 100°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 2 saat sertleştirildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu.

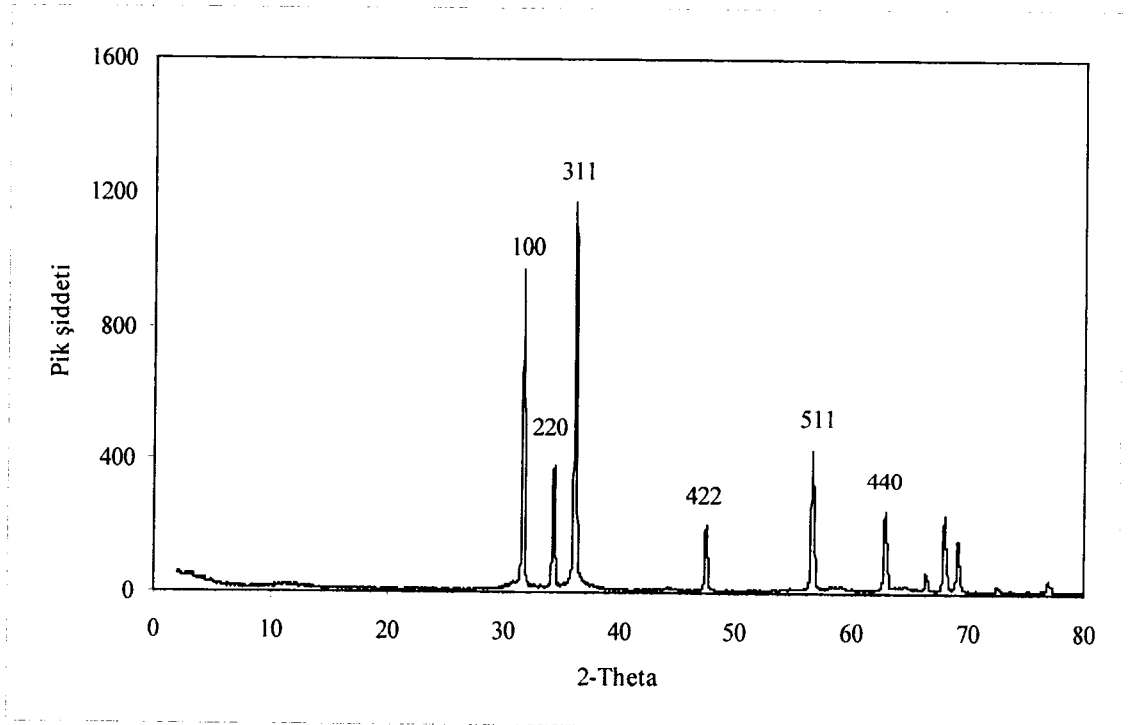


### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1. XRD Analizi

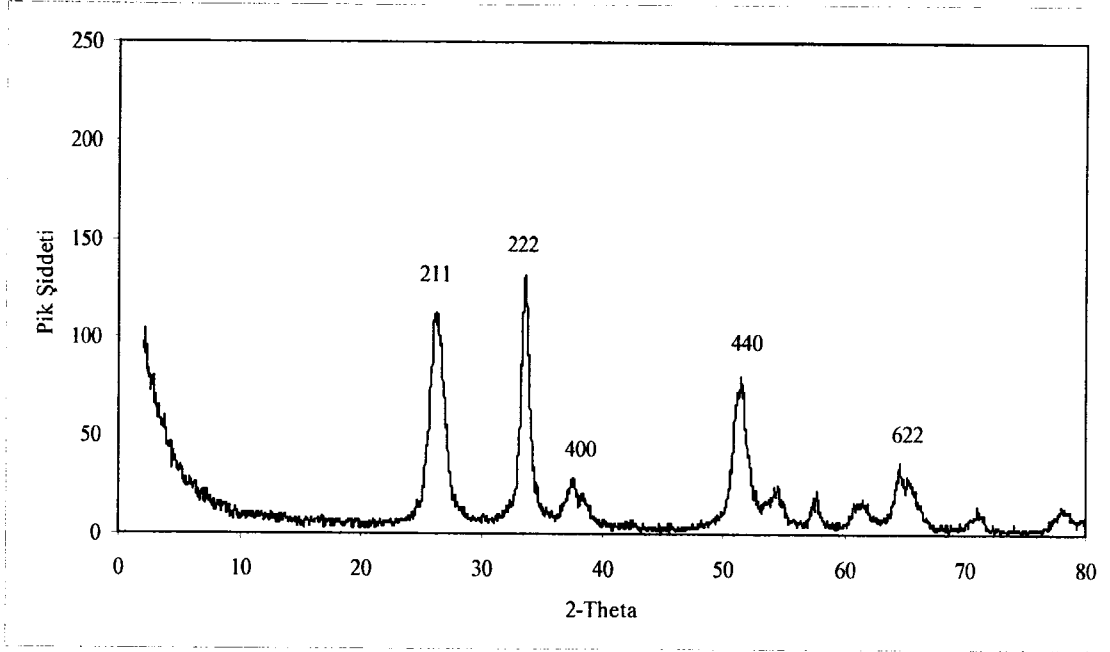
Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan nano boyuta sahip saf AZO, ITO ve  $TiO_2$  taneciklerinin, kristal yapıda olup olmadıkları x-ışınları toz difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Şekil 3.1'de Alüminyum katkılı çinko oksit'e ait XRD spektrumu, Şekil 3.2'de İndiyum katkılı kalay oksit'e ait XRD spektrumu, Şekil 3.3'de ise Anataz-Titan dioksit'e ait XRD spektrumu görülmektedir.



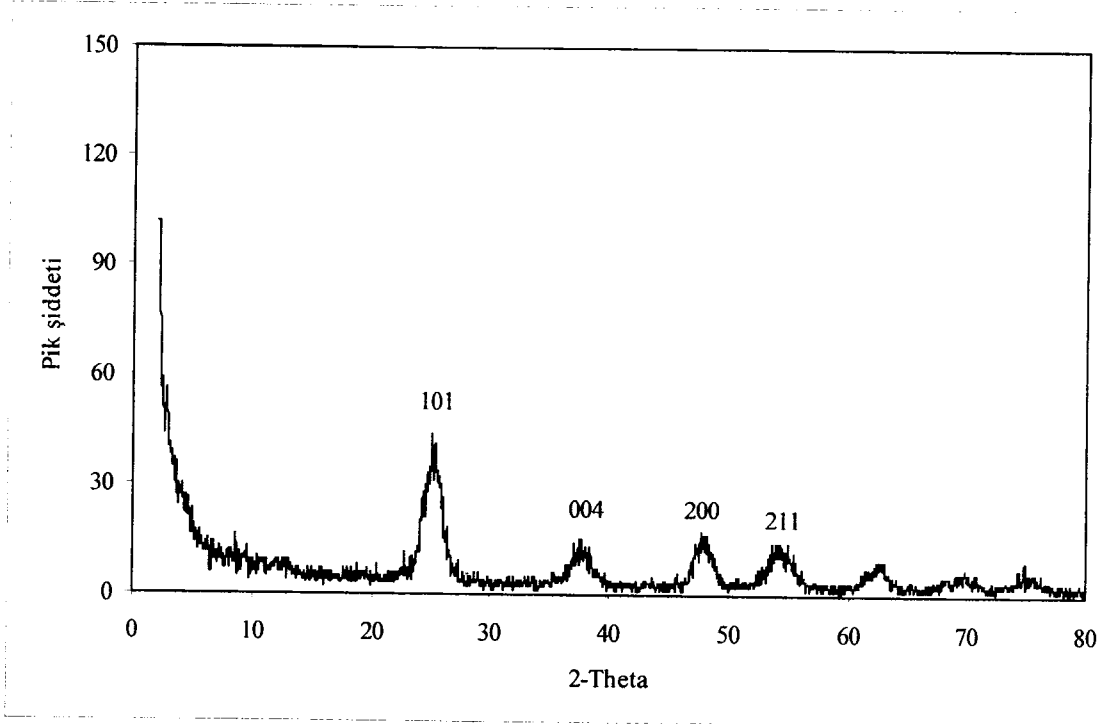
Şekil 3.1. AZO'ya ait XRD spektrumu

Spektrumda,  $2\theta:31,7^\circ$ 'e denk gelen "100" düzlemine sahip pik ZnO kristal formuna ait olup; "220", "311", "422", "511" ve "440"  $d_{hkl}$  düzlemlerine sahip pikler kübik kristal formundaki (ICCD Card No: 5-669)  $ZnAl_2O_4$ 'e aittir (Sonjay vd 2001, Miroaw 2007, Kuang vd 2007, Phani vd 2001).



Şekil 3.2. ITO'ya ait XRD spektrumu

Spektrumda gözlenen piklerin açıları ve karşılık geldiği  $d_{hkl}$  düzlemleri kübik  $In_2O_3$  yapısının baskın olduğunu göstermektedir. Literatüre göre, sentezlenen ITO tozları  $In_2SnO_5$  yapısındadır (Hammarberg vd 2008, Jeon vd 2008, Lee vd 2005). X-ışınları toz difraktometresi kullanılarak yapılan analizde ışın kaynağı  $CuK\alpha$  olup,  $2\theta$  değerleri  $0-80^\circ$ , tarama hızı  $0,04$  cm/s seçilmiştir.



Şekil 3.3. TiO<sub>2</sub>'ye ait XRD spektrumu

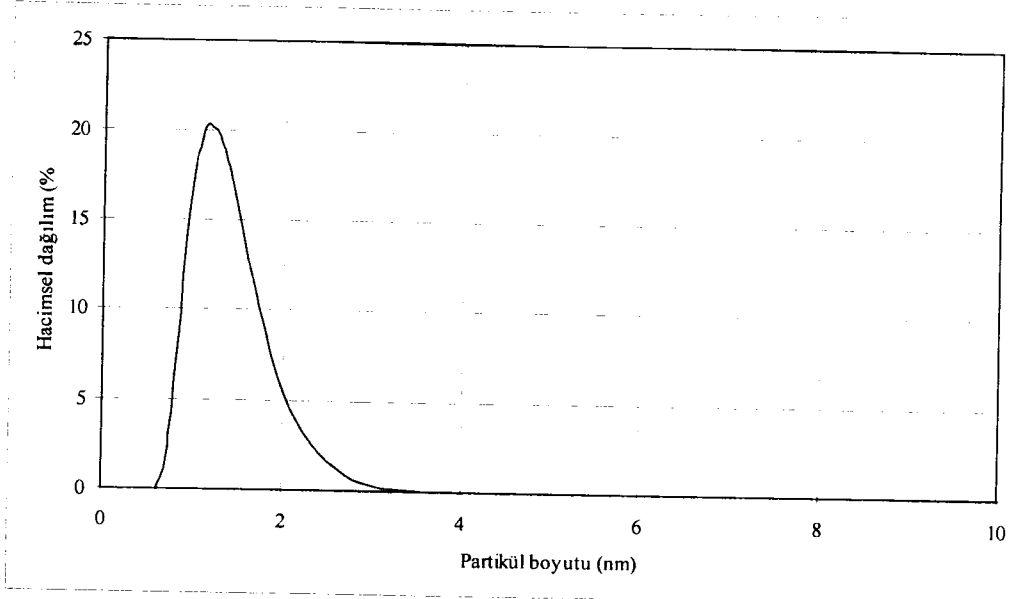
2 $\theta$  değerleri uluslararası PDF#21-1272 verileri ile karşılaştırılmıştır. Gözlenen pikler ve karşılık geldiği d<sub>hkl</sub> düzlemleri anataz kristal formundaki TiO<sub>2</sub>'e aittir. Spektrumda, titanyumdioksitin anataz dışındaki brookit ve rutil kristal formlarına ait pik gözlenmemiştir.

### 3.2. Partikül Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi

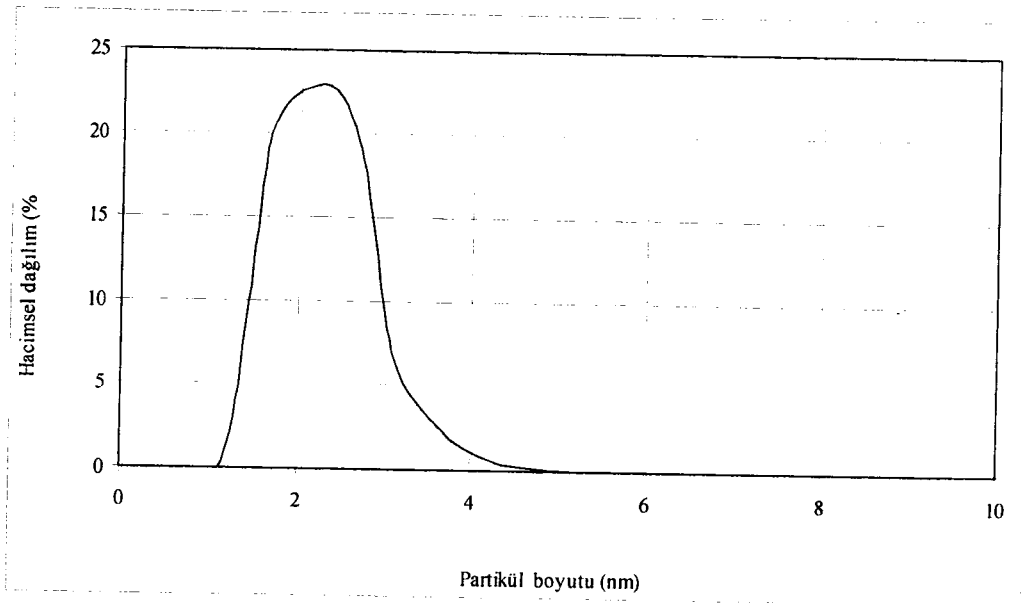
Nano boyuta sahip AZO, ITO ve TiO<sub>2</sub> taneciklerinin, hacimsel tanecik boyut dağılımları Zeta-sizer ile belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan nano taneciklerden AZO için 2-butoksi etanol, ITO için n-propanol ve TiO<sub>2</sub> için ksilen içerisinde hazırlanmış % 1'lik solları ölçümler için kullanılmıştır.

Şekil 3.4'te AZO partiküllerinden hazırlanan dispersiyon çözeltisi içindeki partiküllerin hacimsel dağılımı, Şekil 3.5'te ITO partiküllerinden hazırlanan dispersiyon çözeltisi içindeki partiküllerin hacimsel dağılımı, Şekil 3.6'da AZO

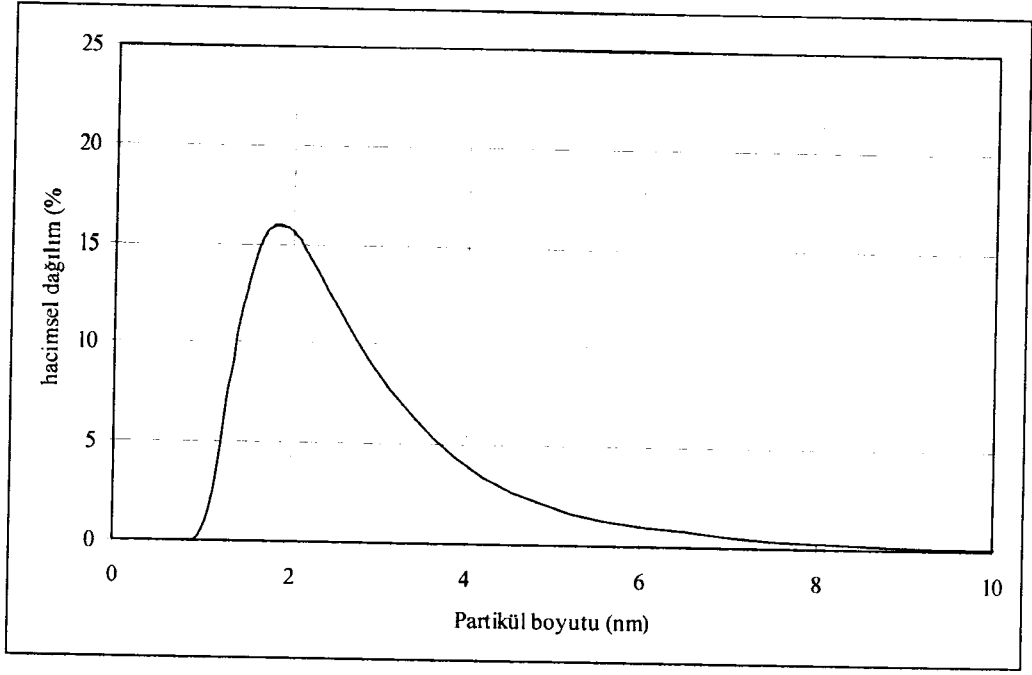
partiküllerinden hazırlanan dispersiyon çözeltisi içindeki partiküllerin hacimsel dağılımı görülmektedir.



Şekil 3.4. AZO'ya ait partikül boyutunun hacimsel dağılımı



Şekil 3.5. ITO'ya ait partikül boyutunun hacimsel dağılımı

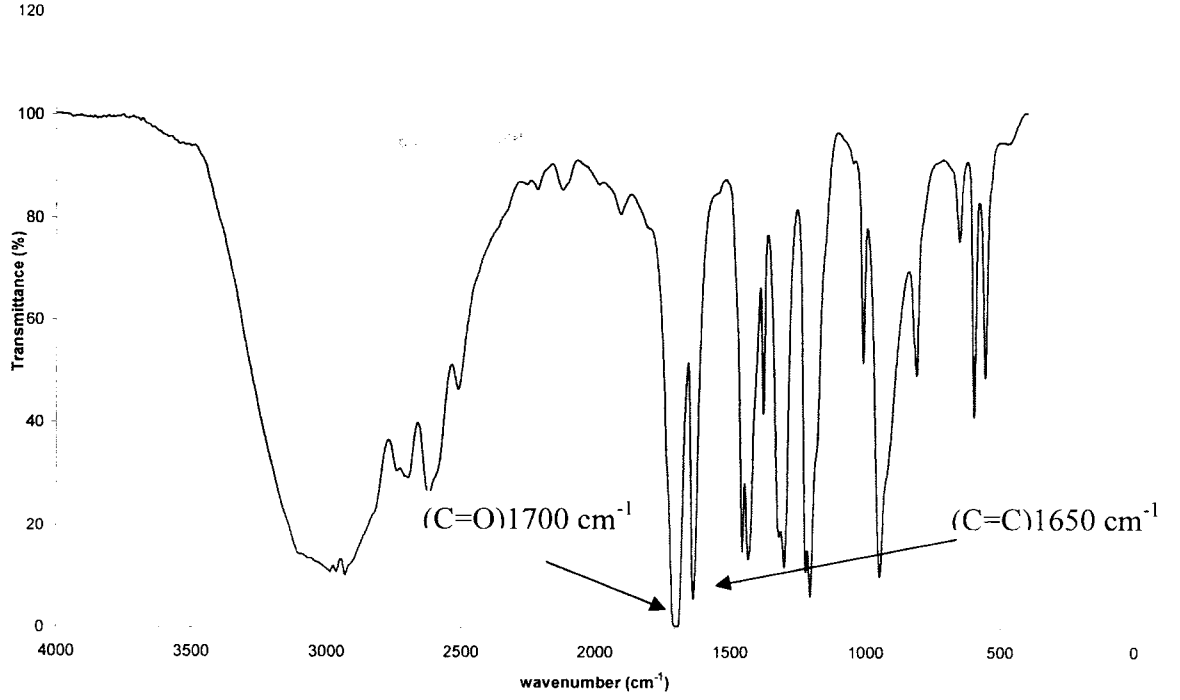


Şekil 3.6.  $\text{TiO}_2$ 'ye ait partikül boyutunun hacimsel dağılımı

Yukarıdaki grafiklerden de görüldüğü gibi dispersiyonlar içindeki partikül boyutu dağılımı tek bir pik olarak elde edildi. AZO partiküllerinin hacimce %100'nün partikül boyutu 1.32nm olarak, ITO partiküllerinin hacimce %99.7'nin partikül boyutu 2.14nm olarak,  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin %100'nün partikül boyutu 2.38nm olarak ölçüldü. Bu sonuçlara göre partiküllerin dispersiyon içindeki dağılımları oldukça homojen görünmektedir.

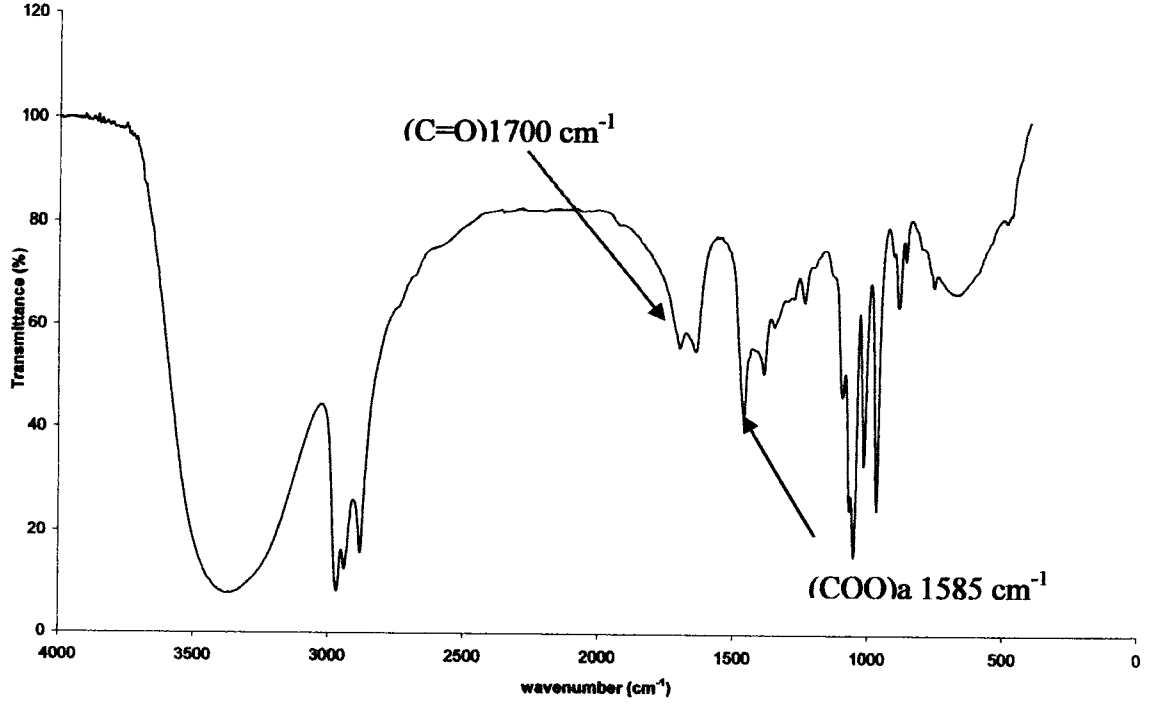
### 3.3. Ligandlar ve Yüzeyi Modifiye Edilen Nano Metal Oksitlerin FT-IR Spektrumları

#### 3.3.1. MA ligandı ve MA ligandı ile modifiye edilen AZO, ITO, TiO<sub>2</sub> nano metal oksitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması



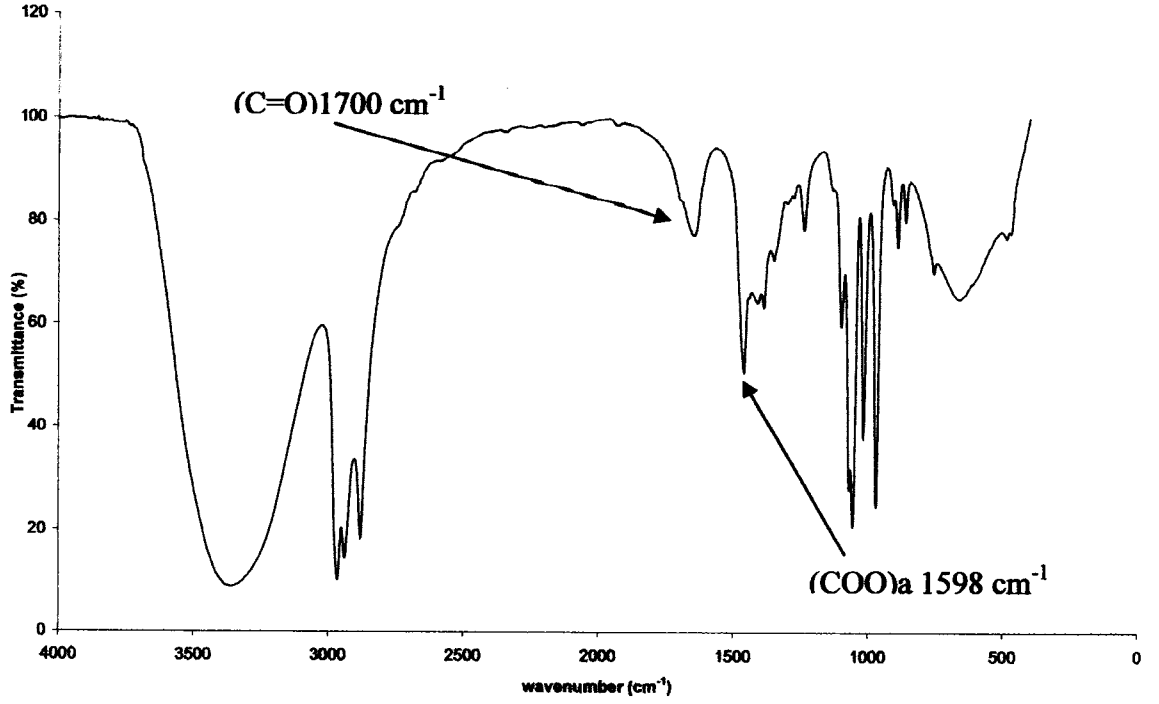
Şekil 3.7. MA ligandına ait FT-IR spektrumu

Saf MA'nın IR spektrumunda görülen 1700 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=O grubuna, 1650 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise C=C grubuna ait karakteristik piklerdir (Şekil 3.7). Burada ligandın nano metal oksitin yüzeyine bağlanması saf MA ligandının spektrumunda 1700 cm<sup>-1</sup>' de gözlemlenen pik üzerinden takip edildi. Ortamdaki ligandın tamamının nano metal oksitin yüzeyine gitmesi durumunda bu pikin kaybolarak, yüzey modifikasyonuna ait pikin hangi dalga sayısında geldiği takip edildi. Karbonil gruplarının asimetric ve simetric dalga sayıları arasındaki farktan yararlanılarak ligandın metal atomuna kaç dişli bağlandığı sonucuna varıldı.



**Şekil 3.8. MA ligandı ile modifiye edilen AZO partiküllerinin FT-IR spektrumu**

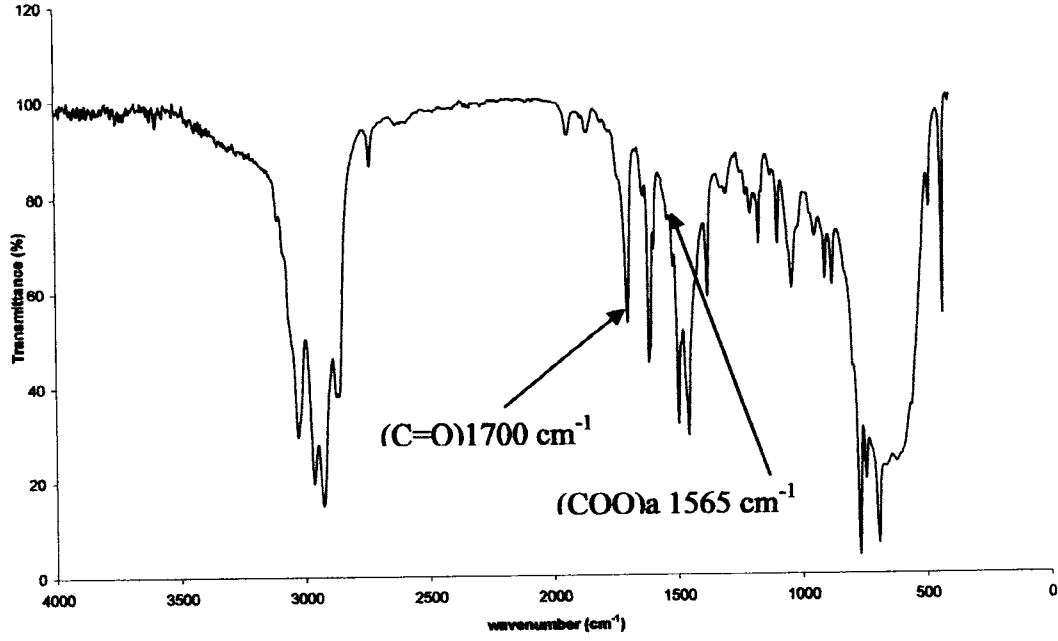
Saf MA' nın IR spektrumunda görülen 1700 cm<sup>-1</sup>'deki C=O grubuna ait karakteristik pikin (Şekil 3.7), AZO ve MA arasında gerçekleştirilen modifikasyon tepkimesi sonunda görülmemesi durumu, MA' nın AZO' ya çift dişli ligant olarak bağlandığını göstermektedir ancak burada sterik etkiden dolayı AZO partikülleri yüzeyine gidemeyen bir miktar MA ligandı bulunmaktadır, bu nedenle 1700 cm<sup>-1</sup>'deki pik tamamen kaybolmamaktadır. Asimetrik ve simetrik  $\nu$ COO gruplarına ait dalga sayıları sırasıyla 1585 cm<sup>-1</sup> ve 1470 cm<sup>-1</sup> 'de görülmektedir. Bu dalga sayıları arasındaki fark ( $\Delta\nu=115$  cm<sup>-1</sup>), MA' nın, AZO' ya iki dişli kelat ligand olarak bağlandığını ispatlamaktadır (Thiele and Panse 1978). Burada nano metal oksit yüzeyine bağlanan ligandın 1700 cm<sup>-1</sup> deki C=O grubuna ait pik 1585 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.9. MA ligandı ile modifiye edilen ITO partiküllerinin FT-IR spektrumu

Saf MA' nın IR spektrumunda görülen  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O grubuna ait karakteristik pikin (Şekil 3.7), ITO ve MA arasında gerçekleştirilen modifikasyon tepkimesi sonunda görülmemesi durumu, MA' nın ITO' ya çift dişli ligant olarak bağlandığını göstermektedir ancak burada sterik etkiden dolayı ITO partikülleri yüzeyine gidemeyen bir miktar MA ligandı bulunmaktadır, bu nedenle  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik tamamen kaybolmamaktadır. Asimetrik ve simetrik  $\nu\text{COO}$  gruplarına ait dalga sayıları sırasıyla  $1598\text{ cm}^{-1}$  ve  $1496\text{ cm}^{-1}$  'de görülmektedir. Bu dalga sayıları arasındaki fark ( $\Delta\nu=102\text{ cm}^{-1}$ ), MA' nın, ITO' ya iki dişli kelat ligand olarak bağlandığını ispatlamaktadır (Thiele and Panse 1978). Burada nano metal oksit yüzeyine bağlanan ligandın  $1700\text{ cm}^{-1}$  deki C=O grubuna ait pik  $1598\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır (Şekil 3.9).

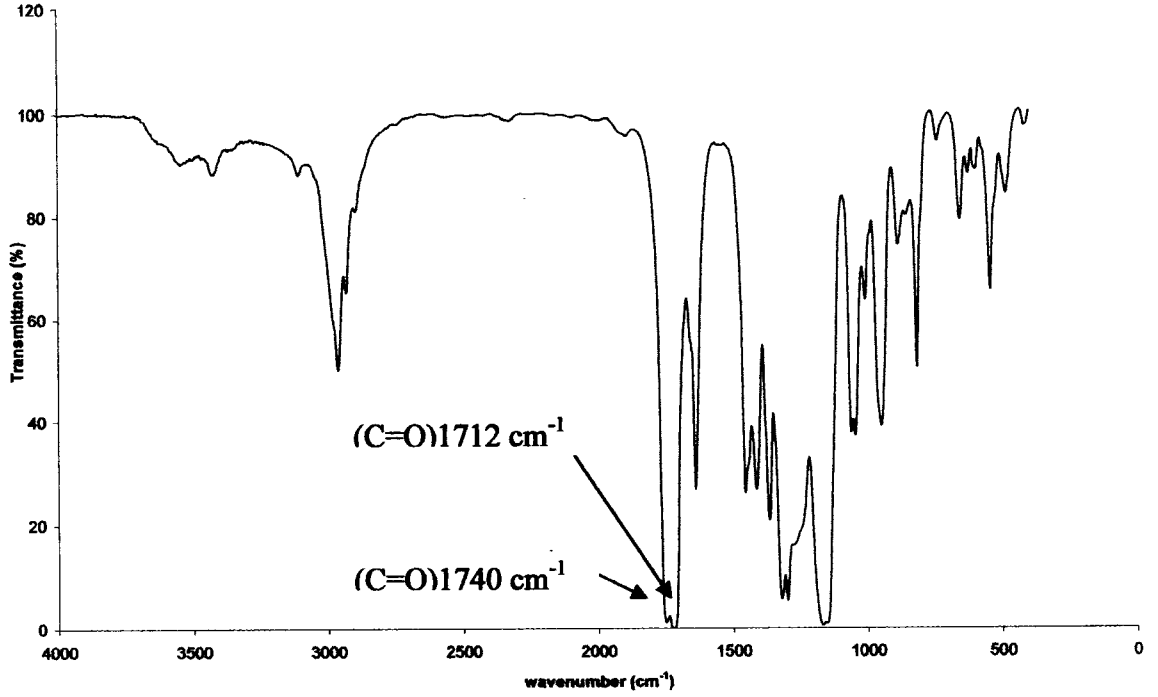




Şekil 3.10. MA ligandı ile modifiye edilen  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin FT-IR spektrumu

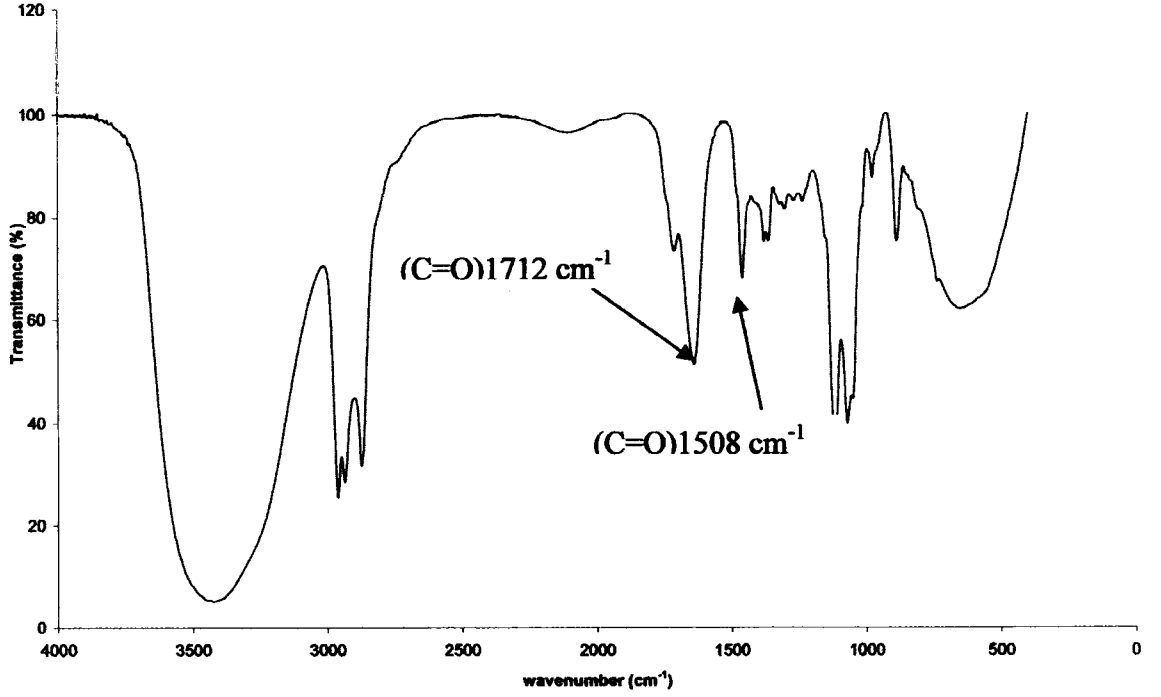
Saf MA' nın IR spektrumunda görülen  $1700 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O grubuna ait karakteristik pikin (Şekil 3.7),  $\text{TiO}_2$  ve MA arasında gerçekleştirilen modifikasyon tepkimesi sonunda görülmemesi durumu, MA' nın  $\text{TiO}_2$ ' ye çift dişli ligant olarak bağlandığını göstermektedir ancak burada sterik etkiden dolayı  $\text{TiO}_2$  partikülleri yüzeyine gidemeyen bir miktar MA ligandı bulunmaktadır, bu nedenle  $1700 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik tamamen kaybolmamaktadır. Asimetrik ve simetrik  $\nu\text{COO}$  gruplarına ait dalga sayıları sırasıyla  $1565 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1430 \text{ cm}^{-1}$  'de görülmektedir. Bu dalga sayıları arasındaki fark ( $\Delta\nu=135 \text{ cm}^{-1}$ ), MA' nın,  $\text{TiO}_2$ ' ye iki dişli kelat ligand olarak bağlandığını ispatlamaktadır (Thiele and Panse 1978). Burada nano metal oksit yüzeyine bağlanan ligandın  $1700 \text{ cm}^{-1}$  'deki C=O grubuna ait pik  $1565 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır (Şekil 3.10).

### 3.3.2. MAA ligandı ve MAA ligandı ile modifiye edilen AZO, ITO, TiO<sub>2</sub> nano metal oksitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 3.11. MAA ligandına ait FT-IR spektrumu

Saf MAA' nın IR spektrumunda çok net olarak görülen  $1747\text{ cm}^{-1}$  ve  $1712\text{ cm}^{-1}$  deki pikler ketonik C=O fonksiyonel gruplarına ait karakteristik piklerdir. (Charette ve Teyssié 1960, Lynch vd 1994, Lide 1994).  $1712\text{ cm}^{-1}$  deki kuvvetli pik (biri tepkimeye girmeyen olmak üzere) üst üste gelmiş iki karbonil grubuna aittir (Şekil 3.11).

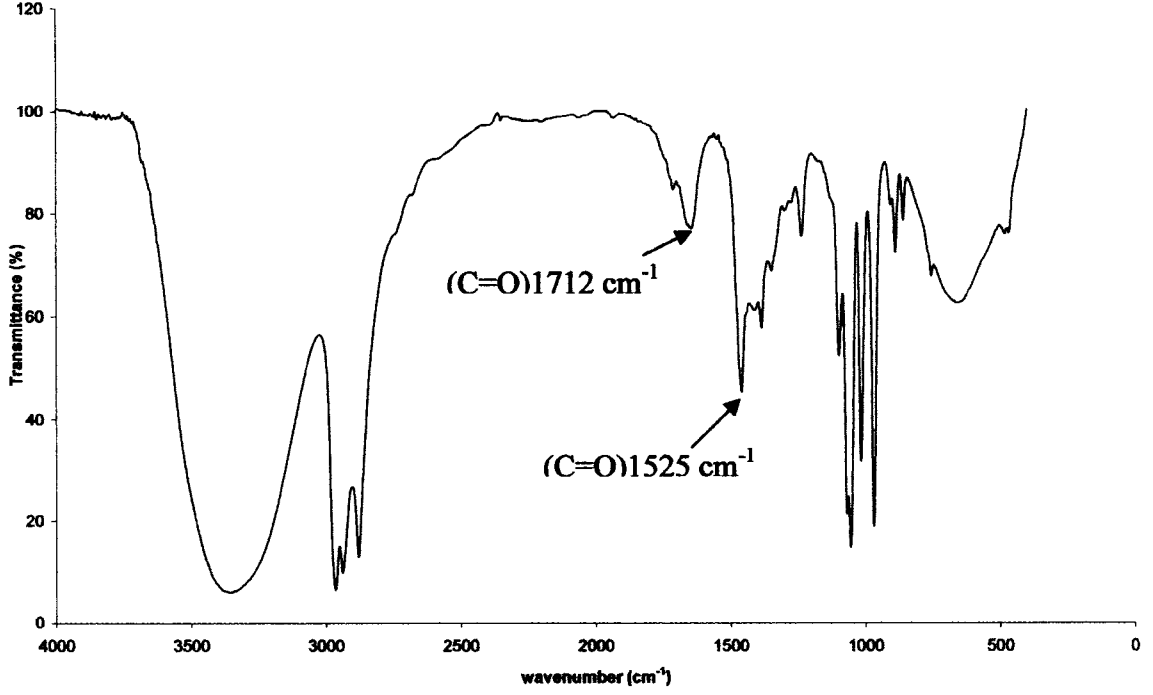


Şekil 3.12. MAA ligandı ile modifiye edilen AZO partiküllerinin FT-IR spektrumu

2960-2830  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen pikler, simetrik ve asimetric  $\nu(\text{C-H})$  gerilme vibrasyonlarına karşılık gelmektedir (Charette ve Teyssie 1960, Lynch vd 1994). 3320  $\text{cm}^{-1}$ ' deki geniş bant  $\nu(\text{O-H})$  gerilmesini belirtmektedir (In, 1995). 1616  $\text{cm}^{-1}$  ve 1508  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında meydana gelen kuvvetli pikler, ligandın metale bağlandığını göstermektedirler (Ribot vd 1991). Bu iki pik  $\beta$ -diketonların veya  $\beta$ -ketoesterlerin, metale enolik formda bağlanması sonucunda açığa çıkan  $\nu(\text{C=O}+\text{C=C})$  gerilmelerini işaret etmektedirler (Coury-Bonhomme vd 1994, Sanchez ve In 1992, In vd 1995). Burada sterik etkiden dolayı AZO partikülleri yüzeyine gidemeyen bir miktar MAA ligandı bulunmaktadır, bu nedenle 1712  $\text{cm}^{-1}$ ' deki pik tamamen kaybolmamaktadır. Bunun yanında 1064  $\text{cm}^{-1}$ ' deki pik M-O-C bağlanmasındaki  $\nu(\text{C-O})$  gerilmesini gösterir (Şekil 3.12).

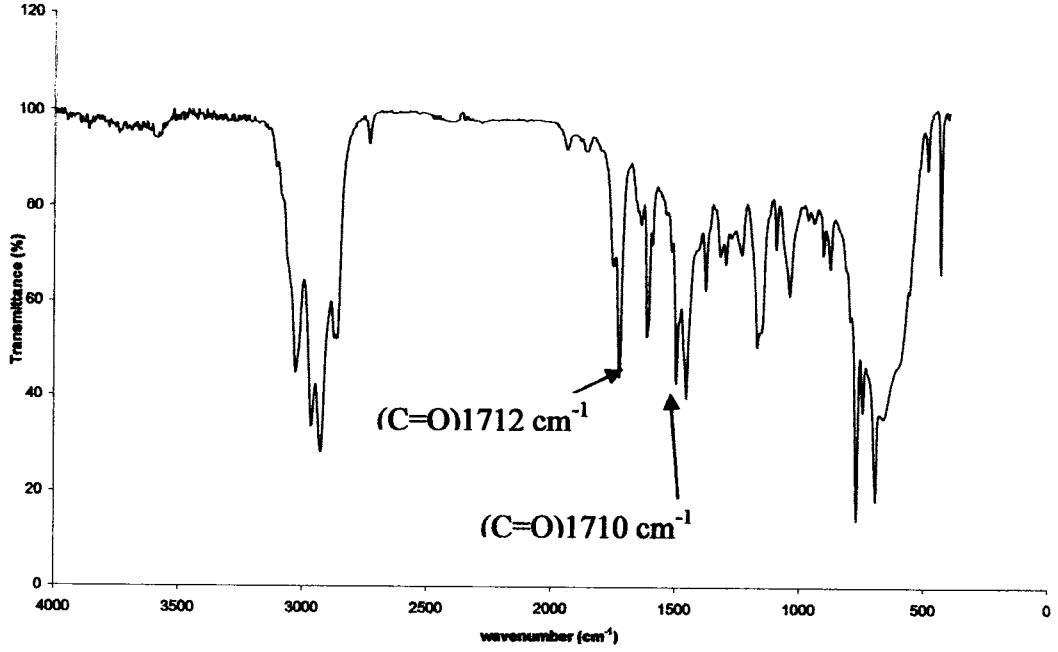
$\beta$ -diketon ve türevlerinin köprü bağı yapmayı tercih etmedikleri (Sanchez ve In 1992) bilinmektedir. Buradan MAA'nın metale kelat oluşturacak şekilde çift dişli bağlanması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kelat oluşturan  $\beta$ -diketon

ve türevlerinin, köprü bağı yaparak bağlanan  $\beta$ -diketon ve türevlerine göre termodinamik olarak daha kararlı oldukları çok iyi bilinmektedir.



Şekil 3.13. MAA ligandı ile modifiye edilen ITO partiküllerinin FT-IR spektrumu

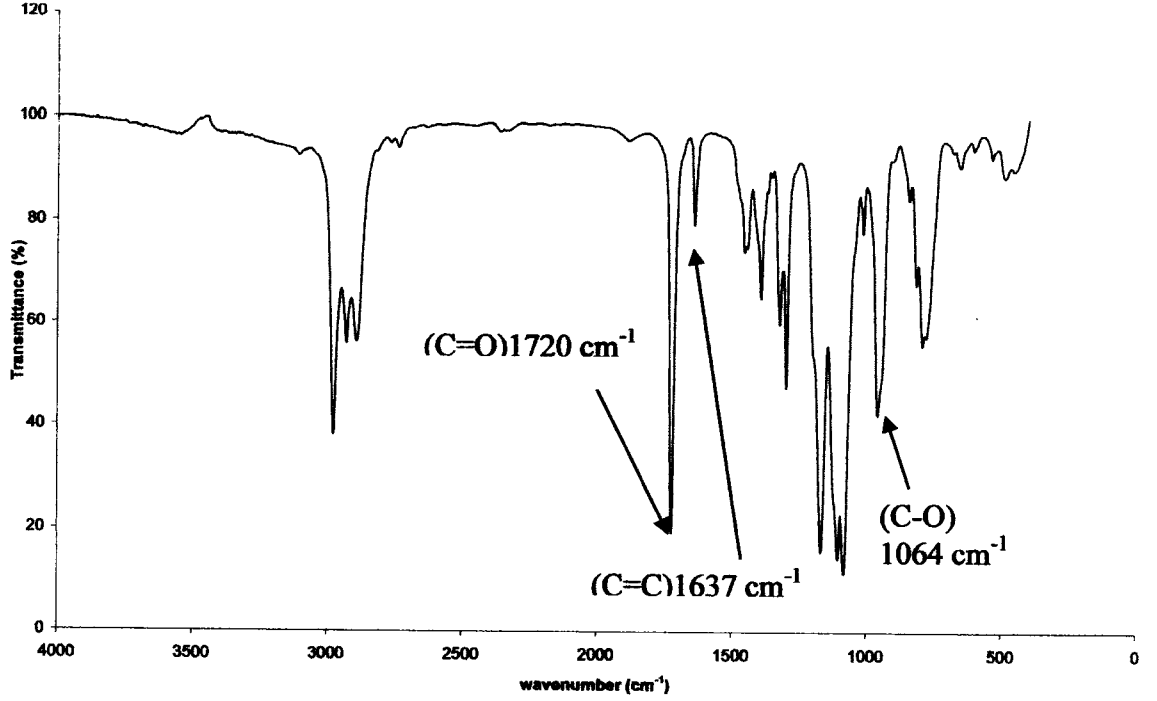
$1610\text{ cm}^{-1}$  ve  $1525\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında meydana gelen kuvvetli pikler, ligandın metale bağlandığını göstermektedirler (Ribot vd 1991). Bu iki pik  $\beta$ -diketonların veya  $\beta$ -ketoesterlerin, metale enolik formda bağlanması sonucunda açığa çıkan  $\nu(\text{C}=\text{O}+\text{C}=\text{C})$  gerilmelerini işaret etmektedirler (Coury-Bonhomme vd 1994, Sanchez ve In 1992, In vd 1995). Burada sterik etkiden dolayı ITO partikülleri yüzeyine gidemeyen bir miktar MAA ligandı bulunmaktadır, bu nedenle  $1712\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik tamamen kaybolmamaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3.14. MAA ligandı ile modifiye edilen TiO<sub>2</sub> partiküllerinin FT-IR spektrumu

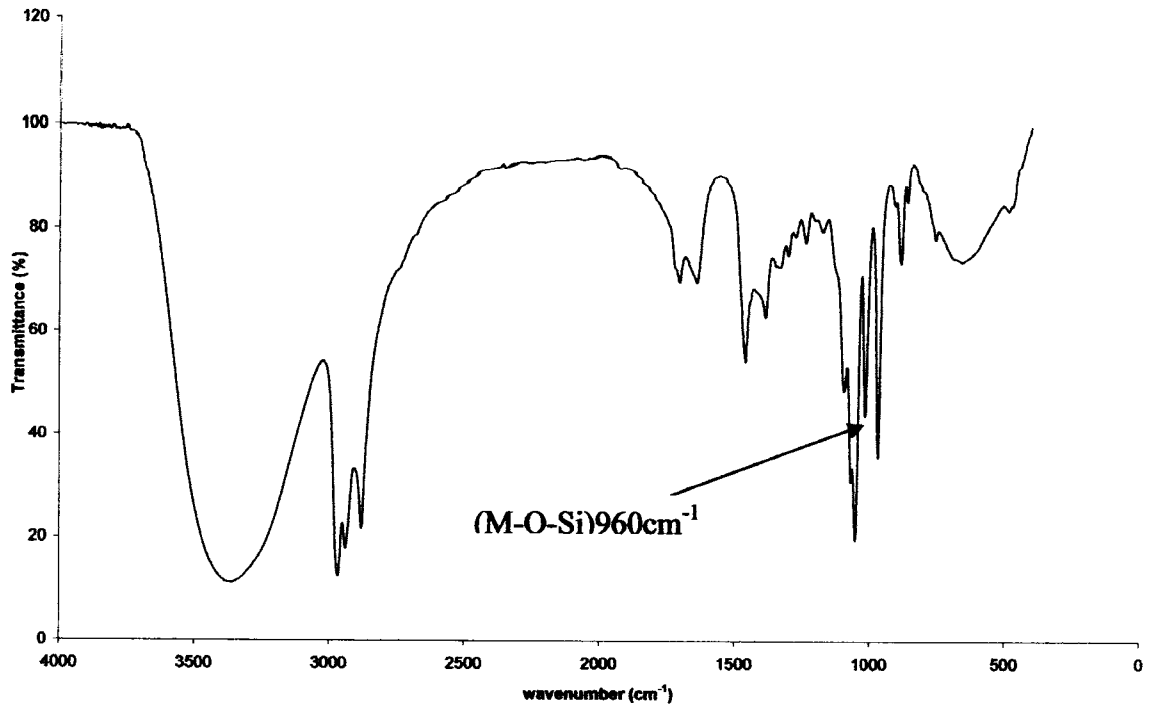
1621 cm<sup>-1</sup> ve 1510 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında meydana gelen kuvvetli pikler, ligandın metale bağlandığını göstermektedirler (Ribot vd 1991) . Bu iki pik β-diketonların veya β-ketoesterlerin, metale enolik formda bağlanması sonucunda açığa çıkan ν(C=O+C=C) gerilmelerini işaret etmektedirler (Coury-Bonhomme vd 1994, Sanchez ve In 1992, In vd 1995). Burada sterik etkiden dolayı TiO<sub>2</sub> partikülleri yüzeyine gidemeyen bir miktar MAA ligandı bulunmaktadır, bu nedenle 1712 cm<sup>-1</sup> 'deki pik tamamen kaybolmamaktadır (Şekil 3.14).

### 3.3.3. MPTES ligandı ve MPTES ligandı ile modifiye edilen AZO, ITO, TiO<sub>2</sub> nano metal oksitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması



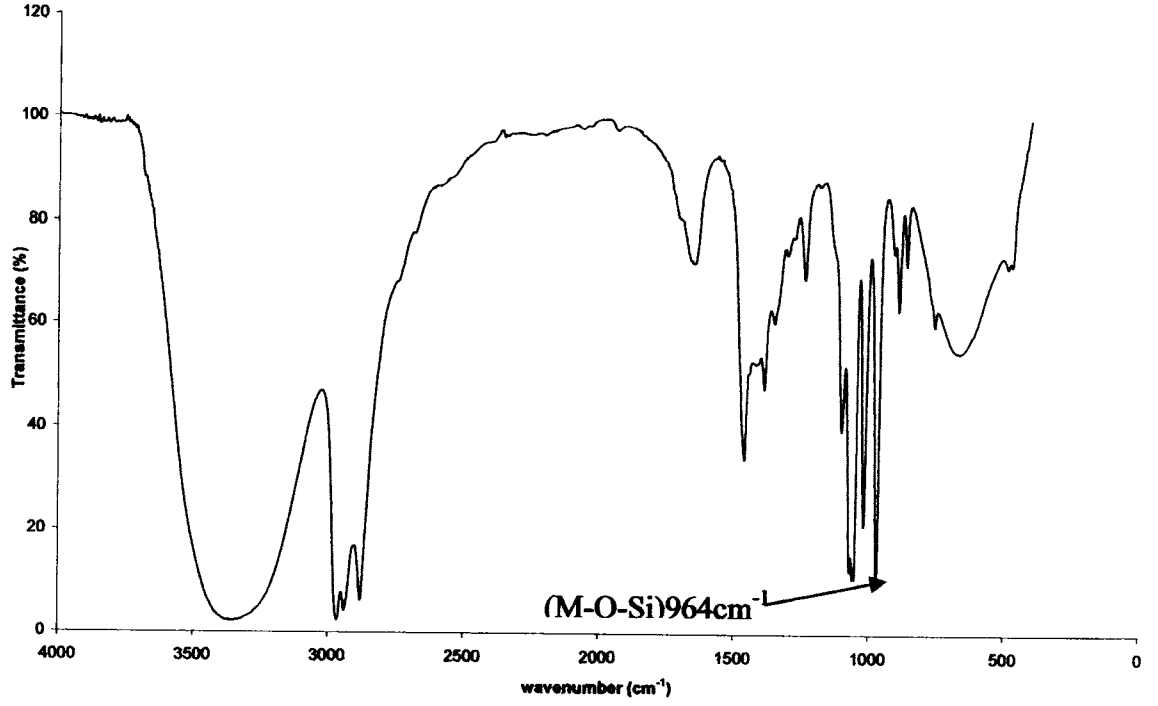
Şekil 3.15. MPTES ligandına ait FT-IR spektrumu

Saf MPTES' in IR spektrumunda görülen  $1720\text{ cm}^{-1}$ ' deki pik C=O fonksiyonel grubuna,  $1637\text{ cm}^{-1}$ ' deki pik C=C grubuna,  $1064\text{ cm}^{-1}$ ' deki pik M-O-C (Si-O-C) bağlanmasındaki  $\nu(\text{C-O})$  gerilmesine ait karakteristik piklerdir (Şekil 3.15). Burada ligandın Si-OR grupları ile nano metal oksit yüzeyinde bulunan -OH grupları ile kondenzasyon reaksiyonu vererek partikül yüzeyini modifiye etmesi beklenmektedir. Bu nedenle  $1064\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen pik takip edilerek bu bağlanmanın sonucu takip edildi.



Şekil 3.16. MPTES ligandı ile modifiye edilen AZO partiküllerinin FT-IR spektrumu

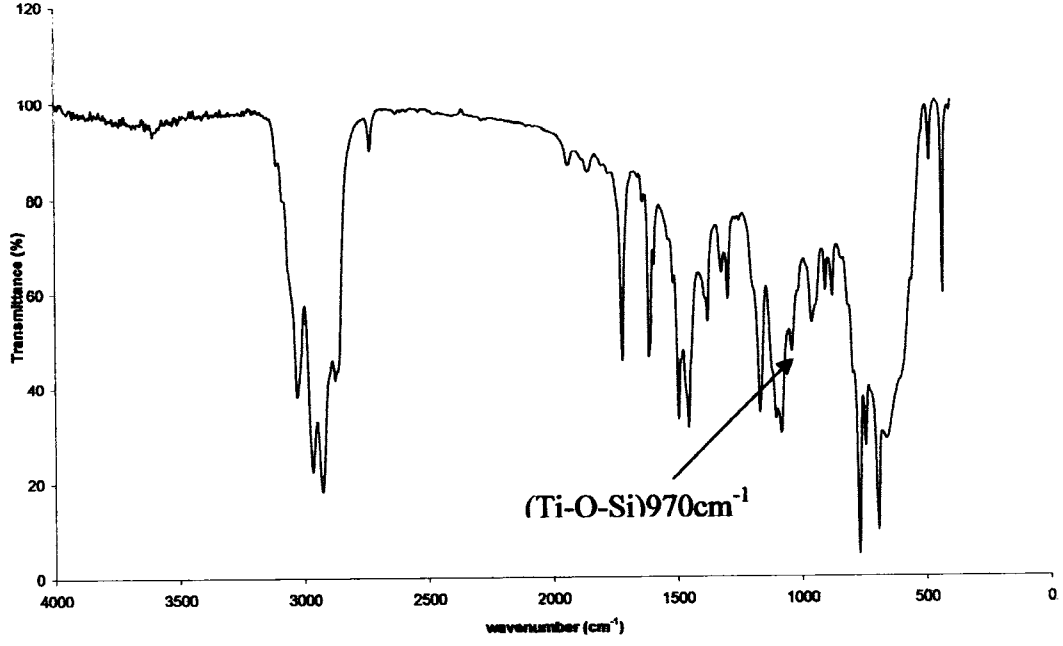
MPTES ligandında bulunan  $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  grupları, AZO partikülleri yüzeyinde bulunan  $-\text{OH}$  grupları ile kondenzasyon reaksiyonu vererek nano metal oksit partiküllerinin yüzeyini modifiye etmektedir.  $960 \text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen M-O-Si gerilmelerine ait pik bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Şekil 3.16).



### 3.17. MPTES ligandı ile modifiye edilen ITO partiküllerinin FT-IR spektrumu

MPTES ligandında bulunan  $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  grupları, ITO partikülleri yüzeyinde bulunan  $\text{-OH}$  grupları ile kondenzasyon reaksiyonu vererek nano metal oksit partiküllerinin yüzeyini modifiye etmektedir.  $964 \text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen M-O-Si gerilmelerine ait pik bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Şekil 3.17).





Şekil 3.18. MPES ligandı ile modifiye edilen  $TiO_2$  partiküllerinin FT-IR spektrumu

MPES ligandında bulunan  $Si-OC_2H_5$  grupları,  $TiO_2$  partikülleri yüzeyinde bulunan  $-OH$  grupları ile kondenzasyon reaksiyonu vererek nano metal oksit partiküllerinin yüzeyini modifiye etmektedir.  $970\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen M-O-Si gerilmelerine ait pik bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Şekil 3.18).

### 3.4. Kaplamaların Kırılma İndisi ve Kalınlık Ölçüm Sonuçları

Silisyum plakalar üzerine yapılan kaplamaların kırılma indisleri ve kalınlıkları elipsometre cihazı kullanılarak  $\lambda = 632\text{nm}$ ' de yapıldı. AZO ve ITO dispersiyonları kullanılarak yapılan kaplamaların yüzeyleri homojen olmadığı için bu kaplamalardan sağlıklı ölçümler alınamadı.  $\text{TiO}_2$  dispersiyonları kullanılarak yapılan kaplamalardan ise sadece MPTES ligandı kullanılan sistemlerle yapılan kaplamalardan sağlıklı ölçümler alınabildi. Alınan ölçüm sonuçları Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı miktarlarda  $\text{TiO}_2$  içeren MPTES:EBECRYL karışımlarıyla yapılan kaplamaların kırılma indisi ve kaplama kalınlığı sonuçları

$\text{TiO}_2$ (%, ağırlıkça)	Kaplama kalınlığı (nm)	Kırılma indisi (n, °)
28	280	1.60358
38	306	1.61840
45	341	1.65745
50	378	1.66406

Elde edilen sonuçlardan, kaplamaların kırılma indisi ile içeriğindeki nano metal oksit miktarı arasında bir bağıntı kurulabilmektedir. Kaplamaların kırılma indisi sonuçları içerdikleri  $\text{TiO}_2$  miktarına bağlı olarak artış göstermektedir ve artan nano metal oksit miktarıyla kaplamanın kristal özelliği artmaktadır. Kaplama kalınlığı ölçümlerine bakıldığında silisyum plakalar üzerinde son derece ince bir film olduğu sonucuna varılmaktadır. Sistemler arasındaki kaplama kalınlıklarının farklılık göstermesi ise kaplama çözeltilerinin farklı viskozitelere sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Elipsometre ile yapılan ölçümlerde sağlıklı sonuçlar alabilmek için kaplamaların homojen olması ve yüzeyin herhangi bir noktasal hata içermemesi gerekmektedir. MA ve MAA ligandlarıyla yapılan yüzey

modifikasyonu sonrasında hazırlanan karışımlarla yapılan kaplamalarla homojen ve hatasız film elde edilememiştir bu nedenle de bu sistemlerle yapılan kaplamalardan sağlıklı ölçümler alınamamıştır.

MA ve MAA ligantları nano metal oksitlerin yüzey modifikasyonunda MPTES ligandına göre daha kararlıdır. Bu durum modifikasyonda kullanılan ligantların metale bağlanma şekliyle açıklanabilmektedir. MA ligandı metale ile çift dişli kelat olarak dört üyeli halka ve MAA ligandı çift dişli kompleks oluşturarak altı üyeli halka oluşumu ve kelat etki nedeniyle oldukça kararlı yapılar oluştururken MPTES ligandının metal atomuna bağlanmasında böyle bir durum söz konusu değildir. Buradaki bağlanmada M-O-Si bağı oluşmaktadır ancak MPTES ligandının bu bağlanma şekil modifikasyonda dezavantaj olarak gözükse de kaplama filmi oluşturmada avantaja dönüşmektedir.

MPTES ligandı organik olarak modifiye edilmiş bir silan bileşimidir. Yapısında hem organik hemde anorganik gruplar bulunması nano metal oksitle organik matriks arasında bir köprü görmesini sağlayarak nano metal oksit gibi oldukça sert bir yapı ile EBECRYL gibi oldukça esnek bir matriksi bir arada tutmaktadır. Ayrıca içerdiği alkoksi grupları hidrolizden sonra ve kendi aralarında kondense olduktan sonra açıkta kalan OH gruplarıyla da substrata bağlanabilme avantajına sahiptir. Böylelikle elde edilen polimerik yapı çapraz bağlı ve üç boyutludur. Oysa MA ve MAA ligandları tamamen organik gruplar içerdiklerinden MPTES ligandındaki bu avantaja sahip değildirler. Bu nedenle kaplamaları kötü olmuştur.

#### 4. SONUÇ

Nanoteknolojinin hızla gelişmesi, hibrit malzemelere olan ihtiyacı da arttırmaktadır. Bu ise yeni hibrit malzemelere olan ilginin artmasını da beraberinde getirmektedir. Malzemenin optik özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlayan film kaplamaları, her geçen gün artan oranda kullanılmaktadır. Bu amaçla; kırılma indisi ayarlanabilen ince filmler hazırlanarak özellikle yüksek kırılma indisli ince film kaplamaları özel bir önem kazanmaya başlamıştır.

Bu çalışmada söz konusu malzemelerin elde edilmesinde sol-jel ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak yüksek refraktif indise sahip, nano boyutta AZO, ITO ve TiO<sub>2</sub> metal oksitleri düşük sıcaklıkta tamamen kristal ve saf olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküllerin yapıları XRD tekniği ile, tanecik boyutları ve tanecik dağılımları, partikül boyut analizörü ile incelenmiştir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin en önemli özelliği "amfifilik" karakterde olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında 150-250 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nano tanecikler, amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözügen sistemlerinde kolayca şeffaf dispersiyonlar oluşturabilmektedir.

Yüzeyde bulunan alkil ve hidroksil grupları sayesinde nano metal oksit partikülleri polimerleşebilen fonksiyonel gruplar içeren ligantlarla modifiye edilerek organik matrikse bağlanabilmektedir. Nano metal oksit ile reaksiyon verecek ligant miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. (Schwarz 1994)

$$\text{Ligant miktarı (mol/gr)} = \frac{\text{Nano metal oksitin yüzey alanı}}{\text{OH'in kapladığı alan}(18\text{\AA}^2) \times N_A}$$

$N_A$  : Avogadro sayısı

Bu formül kullanılarak yapılan hesaplama göre 0.0028 mol ligant / gr nano metal oksit sonucu hesaplanmıştır.

Bu nano metal oksitlerin modifikasyonu için MA, MAA ve MP TES fonksiyonel bileşikleri kullanılmıştır. Bunların nano metal oksitler ile yaptıkları kompleksler FT-IR spektrometresi vasıtasıyla saptanmıştır. Bu saptama için MA ve MAA ligantlarının karbonil gruplarının absorpsiyonları kullanılmıştır. Komplekslerin IR spektrumlarında saf liganda ait karbonil piklerinin kaybolması, enol formuna ait piklerin gözlemlenmesi ve metale bağlı karbonil gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki farkın  $70-130\text{ cm}^{-1}$  olması ligandın metallere enol formu üzerinden çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir. Sterik etki nedeniyle yüzeye gidemeyen liganda ait karbonil grupları nedeniyle spektrumlarda saf liganda ait karbonil pikleri gözlemlenmiştir. Komplekslere ait IR değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Komplekslere ait IR değerleri

Kompleks	$\nu(\text{Ti-O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{COO})_a$	$\nu(\text{COO})_s$	$\Delta\nu$
AZO/MA..	-	1645	1585	1470	115
AZO/MAA	-	1641	1616	1508	108
AZO/MP TES 960	-	1638	-	-	-
ITO/MA	-	1655	1598	1496	102
ITO/MAA	-	1652	1610	1525	85
ITO/MP TES 964	-	1637	-	-	-
TiO <sub>2</sub> /MA	-	1650	1565	1430	135
TiO <sub>2</sub> /MAA	-	1645	1621	1510	111
TiO <sub>2</sub> /MP TES 970	-	1635	-	-	-

Yüzeyleri modifiye edilen nano metal oksitlerin organik matriksle karıştırılarak silisyum plakalara kaplamaları yapılmış ve radikalik olarak polimerleştirilmesi sonucu oluşan transparan ince filmlerin kırılma indisleri ve kaplama kalınlıkları Elipsometre cihazı ile incelenerek kırılma indisi 1.6'nın üzerinde, kaplama kalınlığı 280-380nm arasında değişen sonuçlar elde edilmiştir. Kırılma indisi sonuçları incelendiğinde nano metal oksit miktarı arttıkça kaplamaların kırılma indis değerleri artmaktadır. Nano metal oksit miktarı ağırlıkça % 50'nin üzerine çıktığında elde edilen polimerdeki organik kısım azaldığından oldukça sert ve kırılğan bir polimer sentezlenmektedir. Bu nedenle bu değerlerin üzerindeki kaplamalarda dökülmeler gözlenmiştir.

MA ve MAA ligantlarının metale bağlanması halka oluşumu şeklinde olduğundan kelat etki nedeniyle yüzey modifikasyonları daha karardır ancak bu karışımlarla yapılan kaplamaların yüzey özellikleri iyi olmadığı için kırılma indisleri ölçülemedi. MPTES ligandıyla hazırlanan karışımlardan elde edilen kaplamaların görünüşleri daha düzgün bulunmuştur ve kırılma indis değerleri hedeflenen değerlerin (>1.6) üstündedir. Bu durum Bölüm 3.4' de belirtildiği gibi ligantların kimyasal yapılarıyla açıklanmaktadır. MPTES ligandının organik modifiye silan bileşiği olması ona kaplamalara daha iyi tutunma bakımından avantaj sağlamaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada hidrotermal & sol-jel yöntemi ile nano boyutta, kristal yapıda AZO, ITO ve anataz-TiO<sub>2</sub> nano metal oksitleri sentezlendi. Sentezlenen nano metal oksitlerin değişik türde solvent ortamında şeffaf dispersiyonları hazırlandıktan sonra yüzeyleri MA, MAA ve MPTES ligantları ile modifiye edilerek organik matriksle birlikte silisyum plaka yüzeylerine kaplanarak radikalik olarak polimerleştirildi. Sonuçta "yüksek kırılma indisine" sahip şeffaf, ince filmler hazırlandı. Sentezlemiş olduğumuz bu malzeme optik malzeme (mercek vb.) yapımında kullanılmak üzere uygulama alanı bulacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R. 1972. Phosphorus-Nitrogen Compounds, *Academic* Chapter 16, New York.
- BERNARDS, T.N.M., HULS, B.G. and VANBOMMEL, M.J. 1997. Characterisation of sol-gel TiO<sub>2</sub> films by etching. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10: 193-202.
- BRINKER, C.J. AND SHERER, G.W. 1990. Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic Press*, San Diego.
- BYRAPPA, K., YOSHIMURA, M. 2001."Handbook of Hydrothermal Technology", Chapter 1: Hydrothermal Technology – Principles and Applications, Williams Andrew Publishing.
- CAWLEY, J. D., FABER, J. W. H. 1974. U.S Pat. 3 799 972.
- CHARETTE, J and TEYSSİË, M 1960. Structural Dependence of Absorption Spectra of  $\beta$ -diketone Chelates-I, *Infra-Red Spectrochemica Acta*, 16, 689-695, North Ireland.
- COURY-BONHOMME, L., BABONNEAU, F. And LIVAGE, J. 1994. Investigation of the sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminum sec-butoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 157-168, Holland.
- DENG, C., PETER, P.F. and WRIGHT, P.V. 1998. Poly(tetraethylene glycol malonate)-titanium oxide hybrid materials by sol-gel. *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1): 153-159.
- DİSLİCH, H., JACOBSEN, A. 1973. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12(6),439.
- DİSLİCH, H. 1979. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18, 49, England.
- DİSHLİCH, H. 1985. Sol-gel 1984-2004. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 73, 599-612.

- EVERETT, D. H. 'Grundzüge der Kolloidwissenschaft', Steinopff Verlag, Darmstadt 1992
- FERRÍS, K. F., RISSER, S. M. 1990. *Chem. Phys. Lett.*, 174(3,4), 333.
- GOPAL, M., MOBERLY CHAN, W.J. and DE JONGHE, L.C. 1997. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. *Journal of Material Science*, 32: 6001-6008.
- GUGLIELMI, M. 1997. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8: 443-449.
- HAMMARBERG, E., PRODI-SCHWAB, A., FELDMANN, C. 2008. Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof. *Thin Solid Films*, doi:10.1016/j.tsf.2008.02.048.
- HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT H. and ARPAC, E. 1997. On the hydrolytic stability of organic ligands in Al-, Ti- and Zr alkoxide complexes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10(2): 115-126.
- HORNAK, L. A. 1992. *Polyimers for Lightwave and Integrated Optics: Technology and Applications*, 1, New York.
- <http://www.nanoturk.com>
- IN, M, GÉRARDIN, C., LAMBARD, J. And SANCHEZ, C. 1995. Transition metal based hybrid organic-inorganic copolymers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5, 101-114, Holland.
- JEON, M., KANG, M. 2008. Synthesis and characterization of indium-tin-oxide particles prepared using sol-gel and solvothermal methods and their conductivities after fixation on polyethyleneterephthalate films. *Materials Letters*, 62, 676-682.
- JİANG, B., YİN, H., JİANG, T., JİANG, Y., FENG, H., CHEN, K., ZHOU, W., WADA, Y. 2006. Hydrothermal synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers, *Materials Chemistry and Physics*, 98, 231-235.
- KUANG-CHE, H., HİH-CHİEH, L., Yİ-JİA, C. 2007. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nanostructured Al-doped ZnO powders



- prepared by spray pyrolysis. *Materials Science&Engineering, A* 447, 71-76.
- LEE, J., CHOI S., 2005 Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nanopowders by a solvothermal process. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 3307–3314.
- LEV, O., GUN, J., SAMPATH, S. and RABINOVICH, L. 1997. Sol-gel materials in electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 9: 2354-2375.
- LIDE, D. R., 1994. Hand Book of Chemistry and Physics CRC Pres INC, 74.th ed, pp : 9-160, London.
- LYNCH, C. T., MAZDIYASNI, K.S., SMITH, J.S and CRAWFORD, W.J., 1994 infra-red spectra of transition metal alkoxides. *Analitycal Chemistry*, 36, No12, U.S.A.
- MACKENZIE, J. D. 1998. Applications of sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 100, 162-168.
- MATSUDA, T., FUNAE, Y., YOSHIDA, M., YAMAMOTO, T., TAKAYA, T. 1999. Optical material of high refractive index resin composed of sulfur-containing aliphatic and alicyclic methacrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 45-49, Japan.
- MEETEN, G. H. 1986. Optical properties of polymers, Ed., Elsevier, 1, London.
- MEHROTRA, R.C., BOHRA, R. and GAUR, D.P. 1978. Metal  $\beta$ -diketonates and allied derivatives. Academic Press, 832 pp, London.
- MEHROTRA, R.C. and BOHRA, R. 1983. Metal carboxylates. Academic Press, 396 pp, London.
- MEHROTRA, R.C. 1989. Metal alkoxides and their derivatives with carboxy and  $\beta$ -diketo as precursor in sol-gel process, Proceeding of the winter school on glasses and ceramics from gels. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, World Scientific, 40-60, Sao Carlos.
- MİROSAW, Z. 2007. Pd and  $ZnAl_2O_4$  nanoparticles prepared by microwave-solvothermal method as catalyst precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 439 (2007), 312-320.

- PAPET, P., BARS, L. BAUMARD, J.F., LECOMTE, A. and DAUGER, A. 1989. Transparent monolithic zirconia gels: Effects of acetylacetonone content on gelation. *Journal of Material Science*, 34: 3850-3854.
- Powder Diffraction File Card No. 5-669, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 1990.
- PHANI, A. R., PASSACANTANDO, M., SANTUCCI S. 2001. Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique. *Materials Chemistry and Physics*, 68, 66-71.
- RIBOT, F., TOLEDANO, P. and SANCHEZ, C. 1991. Hydrolysis-condensation process of  $\beta$ -diketonates-modified cerium (IV) isopropoxide. *Chem. Mater.*, 3, 4, 759-764, U.S.A.
- RISSE, S. M., FERRIS, K. F. 1990. *Chem. Phys. Lett.*, 170(4), 349.
- SANCHEZ, C. AND LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New journal of chemistry*. 18,1007-1047.
- SANCHEZ, C and IN, M. 1992. Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148, 1-12, North Holland.
- SANCHEZ, C. RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic – inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*. 16, 1014-1028.
- SAYILKAN, F., ASILTÜRK, M., SAYILKAN, H., ÖNAL, Y., AKARSU, M., ARPAÇ, E. 2005. Characterization of  $\text{TiO}_2$  synthesized in alcohol by a sol-gel process: The effects of annealing temperature and acid catalyst, *Turkish Journal Of Chemistry*, 26, 697-706.
- SAYILKAN, F. 2007. Nano- $\text{TiO}_2$  Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, T.C. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- SAYILKAN, H., ŞENER S., ŞENER, E. 2003. The Sol-Gel Synthesis and Application of Some Anticorrosive Coating Materials, *Materials Science*, 39, 5, 733-739.

- SCHMIDT H. 1988. *J. Non-Cryst.Solids* 100, 51
- SCHMIDT H. K. 2000. Nanoparticles for Ceramic and Nanocomposite Processing *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* , 353, 65-179.
- SCHUBERT, U., ARPAC, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, C. and CHAU, C. 1992. Primer hydrolysis products of methacrylate-modified Ti- and Zr-alkoxide. *Chemistry of Materials*, 4: 291-295.
- SCHUBERT, U. HUSING, N. AND LORENZ, A. 1995. Hybrid inorganic – organic materials by metal alkoxide. *Chemistry of materials*. 2010-2027.
- SCHWARZ, N. 1994, Diplomarbeit: 'Oberflächenmodifizierung nanoskaliger Metalloxidpartikel', Institut für Neue Materialien an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken Februar
- SEGAL, D. 1997. Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Material Chemistry*, 7(8): 1297-1305.
- SIMMROCK, H. U., MATHY, A., DOMÍNGUES, L., MEYER, W. H., WEGNER, G. 1989. *Adv. Mater.* 8, 294.
- SONJAY, M., MICHAEL, V., MICHEL, H., HAO, S., NICOLAS, L. and VOLKER, H. 2001. *J.Am.Ceram.Soc.*, 84, 9, 1921-1928.
- STERN .O, 1924,*Z.Elektrochem*,508
- SUK KIM, D. KWAK, S. 2007. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis A: General*, 323, 110-118.
- TANIO, N., IRIE, M. 1994. *J. Appl. Phys*, 33(7A), 3942, Japan.
- THIELE, V.K.H. UND PANSE, M. 1978. *Z. Anorg. All. Chem.* 441, 23-28.
- TURNER C. W. 1991. Sol-gel Process-Principles and Applications, *Ceramic Bulletin*, 70, 1487-1490
- WANG, B., HUANG, H., WILKES, G. L., LIPTAK, S., MCGRATH, J., E. 1990. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 63, 892.
- WANG, B., WILKES, G. L., HEDRICK, J. C., LIPTAK, S. C., MCGRATH, J. E. 1991a. *Macromolecules*, 24, 3449.

- WANG, B., WILKES, G. L., SMITH, C. D., MCGRATH, J. E. 1991b. *Polym. Commun.*, 32(13), 400.
- WANG, B., GUNGOR, A., BRENNAN, A. B., RODRIGUES, D. E., MCGRATH, J., WILKES, G. L. 1991c. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 32(3), 521.
- WENZEL J. 1985, Trends IN Sol-Gel Processing: Toward 2004, *Journal of Non-crystalline solids*, 73,693-699.
- WEIBEL, M., CASERI, W., SUTER, U. V., KIESS, H., WEHRLI, E. 1991. *Polym. Adv. Technol.* 2, 75.
- WINKLER, R.P., ARPAC, E., SCHIRRA, H., SEPEUR, S., WEGNER, I. And SCHMIDT, H. 1999. Aqueous wet coatings for transparent plastic glazing. *Thin Solid Films*, 347: 1-3.
- YOLDAS, B.E. 1984. Part IV. Preparation Techniques and Properties of Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 63, 145-154.
- YOLADS, B.E. 1986. Hydrolytic Polycondensation of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) and effect of Reaction Parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 83, 375-390.
- YOLDAS, B.E. 1993. Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 65-77.
- YOLDAS, B.E. 1994. Molecular Design and Processing Effects on Sol-gel derived Thin Films. *Chimica Chronica, New Series*. 23,147-156.
- YUAN, Z., ZHANG, J., LI, B., LI, J. 2007. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO<sub>2</sub> films synthesized by a modified sol-gel method, *Thin Solid Films*, 515, 18, 7091-7095.
- ZHANG, F., LI, H. 2007. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanofibres, *Materials Science and Engineering: C*, 27, 80-82.

## ÖZGEÇMİŞ

Esin BURUNKAYA 1984 yılında Afyon Dinar'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Manisa'da, Lise öğrenimini Bingöl'de tamamladı. 2002 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2007 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir. Uluslararası SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış-kabul edilmiş iki çalışması ve ulusal kongrede sunmuş olduğu bir çalışması vardır.