

**T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
ARAŞTIRMA FON SOYMANLIĞI
PROJE NO: 2001/GEE/010**

**PROJE NO: 2001/GEE/010
GÜNEŞ IŞINIMLI FOTOOKSİDASYON
REAKSİYONLARI VE
İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ
ÇALIŞMALARI**

**Proje Yöneticisi:
Araş.Gör. Ceylan ZAFER**

**GÜNEŞ ENERJİSİ ENSTİTÜSÜ
Solar Energy Institute**

2003 - İZMİR

ÖZET

Bu tezde sol-jel teknolojisi kullanılarak, cam üzerine TiO_2 ve $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ince film kaplanmış ve bu kaplamaların karakterizasyonları yapılmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO_2 jelleri ısıt işlemlere tabi tutarak, meydana gelen gelen kristal yapı değişiklikleri ve kütle kayıpları XRD ve DTA/TG analizleri yapılarak belirlenmiştir

Aynı zamanda bu kaplamalar içerisine iki farklı yöntemle, kimyasal doplama ve fiziksel adsorbsiyon ile, fotoaktif bir organik pigment olan N,N'-di (1-hidroksi-4-metil)-2-pentil -3,4,9,10-tetrakarboksilik perilen diimid (Per4) yerleştirilmiş ve her iki film içerisinde ki bu pigmentin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.. Fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerin belirlenmesi için uv-absorbsiyon, floresans emisyonu ve kobalt iyonları ile floresans sönümlleme çalışmaları yapılmıştır.

Per4'ün, fiziksel ve kimyasal doplama ile yerleştirildiği TiO_2 film içindeki fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin birbirinden çok farklı olduğu ve Per4'ün TiO_2 matriste de elektron transferi yapabildiği belirlenmiştir.

1. GİRİŞ

Çağımızda bilim ve teknoloji insanlar için hayatın ayrılmaz bir parçası olmuştur. Öyle ki düşüncelerini hayata geçirebilmek için bilim ve tekniği kullandıkça yaşamı o derece kolaylaşmış ve çağdaşlaşmıştır. Ancak yaşam standartları artıkça yeni gereksinimler ortaya çıkmış, bu yeni ihtiyaçlar bilim adamlarını yeni arayışlara sürüklemiştir.

Gerçekleştirilen büyük atılımların hemen hemen hepsinde geliştirilen araç ve gereçler, özellikle de kullanılan malzemelerin payı çok büyük olmuştur. 21. yüzyıla girdiğimiz şu günlerde de malzeme teknolojisi artan bir şekilde önemini sürdürmektedir. Zaman akışı içerisinde, gereksinimler çoğalınca, kullanılan malzemelerden beklenen özellikler de o ölçüde artmakta ve farklılaşmaktadır.

Ancak günümüzde bu gibi malzemelerden de beklentiler artmıştır. Çünkü geniş bir kullanım yelpazesine giren bu gibi malzemeler, bazı alanlarda ihtiyaca cevap veremez hale gelmiştir. Örneğin metallerin ancak belli bir ısıya kadar dayanıklı olmaları ve korozyona uğramaları, cam ve seramiklerin yüksek ısıya dayanıklı ve sert olmalarına karşın erken çatlamaları ve kırılmaları, polimerlerin de elastiki özelliklerin yanında ısıya karşı dayanımının az olması büyük dezavantaj sayılmaktadır.

Bu nedenlerden dolayı bilim adamları yeni ve ileri teknolojik malzemeler üretme ve geliştirme konusundaki çalışmalarını oldukça yoğunlaştırmışlardır. Beklentiler çok ve farklı olunca, üretim için kullanılan maddeleri de bu ihtiyaca cevap verebilecek şekilde çok ve çeşitli olabilmelidirler. Onun için bu alanda bulunan her yeni bileşik ve geliştirilen her yeni tekniğin çok büyük önemi vardır.

Cam ve seramiklerden, daha çok saflık, daha üstün özellikler ve geliştirilmiş üretim metodlarından beklentiler gün geçtikçe arttığı için özellikle üç hazırlama yöntemi önemini büyüterek sürdürmektedir. Bunlar;

- Kontrol edilebilen büyüklükteki çok ince tozların hazırlanması ile sentezleme,
- Metal-organik polimerlerden seramiklerin sentezi,
- Sol-jel prosesi, dir.

2. SOL-JEL PROSESİ

Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları özellikle son 30-40 yıldan beri, aşağıda sayacağımız olumlu özelliklerinden dolayı sol-jel prosesi üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar.

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloit durumunun malzeme üretmede ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasındandır.

Sol-Jel prosenin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücünde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir.

Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidrosilasyon-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir .

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar ;

- a) Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- b) Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- c) Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak, ve
- d) Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır.

Gördüğümüz gibi uygulaması son derece kolay olan bir tekniktir. Kolay olması yanında malzeme bilminde yeni ufuklar açan, birçok olasılığı sunabilen çokca avantajı vardır.

2.1. Sol-Jel Prosesinin Tarihçesi

İlk metal alkoksit, SiCl_4 alkol karışımının atmosfere maruz kaldığında jelleştiğini bulan Ebelmen tarafından hazırlanmıştır. Ebelmen böyle bir prosesin optik malzemelerin üretiminde kullanılabileceği sonucuna varmıştır. Bununla birlikte, bu malzemeler hemen hemen bir yüzyıl boyunca sadece kimyagerlerin ilgi alanında kalmıştır. Sonunda, 1930' larda Geffcken tarafından alkoksitlerin, oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılabileceği gösterilmiştir. Geffcken ve Bergen sol-jel prosesiyle tek katlı oksit kaplamalar hazırlamışlar ve Schroeder bu proses için birçok tek ve karışık oksit tabakalar kullanarak ince film fiziğini geliştirmiştir. İlk ürün 1953 yılında ortaya çıkmıştır.

Sulu tuzlardan elde edilen inorganik jeller uzun zamandır çalışılmaktadır. Graham, jelin sürekli gözenekli bir katı ağdan oluştuğunu savunan teoride ileri sürüldüğü gibi silika jel içerisinde suyla organik çözeltilerin yer değiştirebileceğini göstermiştir. Jel yapısıyla ilgili rakip teoriler, jele her bir partikülü su bağı tabakasıyla çevrili pıhtılaşmış bir sol veya bir emülsiyon olarak bakmışlardır. Silika jellerin ağ yapısı 1930’larda daha ziyade yapının sürekli sıvı bir fazla çevrili polimerik silisli asit iskeletinden oluştuğunu gösteren Hurd’ ın çalışmasıyla geniş anlamda kabul edilmiştir. Aerojel üretmek için süperkritik kurutma prosesi, jelin katı iskelet yapısının varlığını ispat etmekle ve yapısını çalışmakla ilgilenen Kistler tarafından 1932 yılında keşfedilmiştir.

Solüsyon metoduyla amorf SiO_2 kaplamaların üretimi her ne kadar 2. Dünya Savaşı sırasında geliştirilmiş olsa da, yüksek sıcaklıkta ergiyen moleküler düzeydeki homojen oksitlerin karışımını hazırlamak için düşük sıcaklıkta kimyasal karıştırma prosesini kullanma fikri Roy (1952) ve Roy ve arkadaşları (1953) tarafından verilmiştir. Oksitlerin cama ergitilmesinden oluşan faz çalışmaları için geleneksel karışım hazırlama metodu, sonradan yüksek homojenlikte camlar üretmek için yeniden ergitilen birlikte çökelmiş jellerin hazırlanmasıyla, öğütme, yeniden karıştırma ve yeniden ergitme yöntemleri yer değiştirmiştir. Bu yolla, çok çeşitli silikalar ve alüminasilikat sistemleri hazırlanmıştır. 1956 yılında Roy, faz denge çalışmaları için çeşitli karışım hazırlama metodları tanımlamıştır. Roy, 1969 yılında kurutulmuş “ H_2SiO_3 ” veya silika sollar’le, silika camın 1200°C kadar düşük bir sıcaklıkta ve $1350^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ ’de kolayca yapılabileceğini göstermiştir. 1960’ta Hamilton ve Mackenzie, 1965’ te Luth ve Ingamells, 1968’ de Hamilton ve Henderson ve 1969’da Biggar ve O’ Hara aynı prosesin değişimlerini faz denge çalışmaları için öncelikle silika karışımı hazırlanmasına yönelik tanımlamışlardır.

Seramik endüstrisi jellere 60’ların sonlarında ve 70’lerin başlarında ilgi göstermeye başlamıştır. 1972 yılında Levene ve Thomas kısmen hidrolize olmuş bir ürün sağlamak için stokiyometrik miktardan daha az bir suyla silika alkoksitin hidroliziyle yüksek saflıkta oksit ürünler hazırlamışlardır. Kısmen hidrolize olmuş ürün öncelikle, sonradan temiz bir jele dönüşecek olan temiz bir solüsyon oluşturmak için, bir metal alkoksitle ve/veya bir metal tuzuyla yeterli su ile reaksiyona sokulmuştur.

2.2. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan özelliklerden bazıları şunlardır ;

- Kimyayı temel alması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojileri cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanırlar ki, bu da onların hazırlanmalarına sınırlamalar

getirmektedir. Yüksek sıcaklık kullanımı ile malzemelerin hazırlanışı sırasında onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onların istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır.

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.
- Organik çözücüler kullanılabilmektedir.
- Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir.
- Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır.

2.3. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

Bu kadar çok avantajın yanında, kuşkusuz bu prosesin çok fazla olmamakla beraber, dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelmesi,
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözenegin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmeleri,
- İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu,
- Çıkış maddelerinin pahalılığıdır.

Ancak bunların çoğu bertaraf edilebilmektedir.

Bu proses için sayılabilecek en büyük dezavantaj herhalde bu konuda yapılan ve onun daha iyi anlaşılmasını sağlayacak olan bilimsel çalışmaların azlığıdır.

2.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesinin kuşkusuz uygulama alanları sayılamayacak kadar çoktur. Ancak bilgi olması bakımından burada birkaçından kısaca bahsedilecektir.

Sol-jel prosesinde, jelleşme derecesinin polimerleşme derecesine oranı kontrol edilerek malzemelerde yoğunluk, kırılma indisi/sertlik, esneklik/sıkıştırılabilirlik derecesi/aşınmaya karşı direnç ve kopma eğilimi tasarlanan şekilde değişikliğe uğratılabilir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi sol-jel prosesinin çeşitli özellikleri (metal-organik öncü birimler, organik çözücülerin ve düşük sıcaklığın kullanımı) anorganik bir yapı grubuna (ağına) "hassas" organik moleküllerin katılabilmesini sağlamaktadır. Bu çeşit organik moleküller malzemelere, mekanik özellikler, film ve elyafları oluşturma kolaylığı, gözeneklerin kontrol edilebilmesi, hidrofilik/hidrofobik oranının ayarlanabilmesi gibi bazı yeni özellikler kazandırabilmektedir. Aynı şekilde malzemenin anorganik kısmının da malzemenin bazı (mekanik ve ısısal direnç, optik indeksinin değişimi, elektrokimyasal, elektriksel ya da magnetik) özelliklerini geliştirilebilir ya da açığa çıkarılabilir. Sadece bunları düşünülmesi bile sol-jel prosesinin çok geniş bir bileşenler yelpazesi sunduğu görülebilir. Dolayısıyla, geniş bir malzeme üretme ve geliştirme potansiyeline sahiptir.

Çeşitli yollardan sol-jel prosesini kullanarak kompozit malzemeleri üretmek mümkündür. Mesela, kolloidal "dumanlı" silikanın çözelti şeklinde dispersiye edilmesi ile SiO_2 tüpleri ve çubukları başarı ile hazırlanabilmektedir. Elde edilen ürünler optik amaçlı kullanım alanları bulabilmektedirler.

Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf, yoğun kompozitler elde edilebilmiştir. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahiptirler.

Organik boyalar, bu özel optik özelliklere sahip kompozitler elde edilirken, jel çözeltileri içinde dispersiye edilmektedirler. Bu yeni kompozitler optik data bankalarının, renkli lazerlerin yapımında, fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar.

Yüksek sıcaklık uygulamasından sonra, oksit jellerinin gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bu jeller, dolayısıyla filtre ve membranların yapımında kullanılabilirler. Şimdiye kadar kullanılan filtreler organik kökenlidirler. Ancak kimyasal dayanıklılık bakımından yüksek sıcaklık uygulaması dolayısıyla oksit membranlar daha üstündürler. Alüminadan yapılan filtreler, birçok çözeltinin, hatta küçük gözenekleri sayesinde bazı gazların ayrılmasında bile kullanılabilirler. ZrO_2 ve TiO_2 gibi oksitlerin de membranları yapılmış olup kullanıma sunulmuştur.

Sol-jel prosesinin en çok kullanıldığı alanlardan birisi de kaplamacılıktır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarfedildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli kaplamalarla kaplanmaktadır. Bunun yanında geçirgenliği artırıcı veya sertliği artırıcı, kırılma gücü önleyici gibi kaplamalar geliştirilmiştir. Diğer sayabileceğimiz uygulama alanlarından bazıları şunlardır; resimleme teknikleri, elektrokromik aygıtların yapımı, optik nanokompozitler, aerogeller, geri dönüşümlü katotlar, LiNbO_3 gibi ferro-elektrik seramiklerin yapımı ,elektronik ve magnetik malzemelerin üretimi.

2.5. Sol-Jel Prosesinin Kullandığı Ana Maddeler

Sol-jel prosesinde önemli olan tepkimeleri başlatacak olan reaktiflerin çözeltilerinin hazırlanabilmesidir. Eğer çözeltisi hazırlanabilirse, bu proseste çıkış maddesi olarak şunlar kullanılabilir ;

- Asetatlar, nitratlar/ formiyatlar gibi kolay iyonlaşabilen tuzlar ile $\text{ZrO}(\text{NO})$, gibi ağ oluşturan tuzlar, ağı modifiye edebilen oksitler (Na_2O , K_2O).
- Kelat yapıcı ligantlar (diketonlar), aminler, açılmatlar ve metal alkolatlarıdır.

Bunlardan en önemlileri metal alkolatlarıdır. Genellikle cam, seramik ve kaplama maddeleri alanında çokca kullanılan metal alkolatlar son yıllarda malzeme teknolojisinin önemli çıkış maddelerinden olmuşlardır.

Metal alkolatların kondensasyon ve hidroliz reaksiyonlarından faydalanan yeni sentez bileşiklerindeki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.

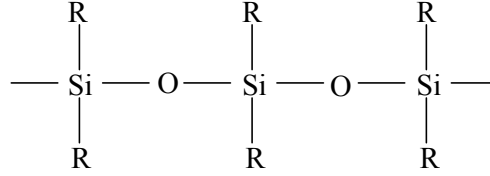
2.6. Silikonlar

2.6.1. Genel Bilgiler

Çoğunlukla, silikon sözcüğü Si-O-Si bağlanmayı içeren silisyum organik polimerleri belirtmek için kullanılır. Ancak başka tanımları da mevcuttur- Bazı çevrelerce Si-C bağının içeren tüm monomer ve polimer silisyum organik bileşiklerin sınıfını belirtmek için, bazıları tarafından ise tüm farklı türden olsa bile silisyum organik polimerlerin topluluk ismi olarak kullanılmaktadır.

Genelde ilk tanıma daha çok uyulmaktadır ve yapının tanımı şöyle yapılmaktadır. Silikonlar, polimer bileşiklerdir ve bu bileşiklerde silisyum atomları en az bir valansı ile oksijen atomları üzerinden birbirlerine bağlıdır. Geri kalan valanslar ise/ en az bir

organik grup ile doyurulmuş durumdadır. En basit lineer-polimer yapılı silikon bileşiği aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Şekil 2.1: En basit lineer polimer yapılı silikon bileşiği.

"Silikon" tanımlaması bu bileşiklerin ilk ortaya çıktığı zamandan beri değiştirilmeden kullanılmaktadır. O zamanlar, silisyum atomu karbon atomuna, silisyum kimyası da karbon kimyasına benzediği düşünülmektedir. Lineer bir silikon polimerinin R_2SiO birimlerinden oluşması nedeniyle, R_2CO şeklindeki ketonlara benzetilmekteydi ve silikon kelimesinin -on eki de buradan gelmektedir. Silikon kimyası geliştikçe böyle bir benzerliğin aslında bulunmadığı görülmüştür. Karbon atomunun ketonlarda oksijen ile çift bağ oluşturduğu gibi silikonlarda silisyum çifte bağını oluşturmaz. Silisyum bileşiklerini sadece tek bağlar ile oluşturmaktadır. Bunun nedeni, silisyumun yarıçapının karbonunkinden çok daha büyük olmasıdır. Çifte bağ oluşturmak için kullanılan p-orbitalleri başka bir atomun p-orbitalleriyle pi-bağı oluşturabilecek kadar üst üste binemeyeceği düşünülmektedir. Ancak Mullikan (Huheey 1988), bu varsayıma karşı gelmiştir ve p-orbitallerinin örtüşmesinin daha az olmadığını, fakat d-orbitallerin bağa katılımı nedeniyle bir çift bağın yerine iki tekli bağın oluşmasının daha uygun olduğunu savunmuştur. Bu şekilde silisyum tek bağlar ile polimerik yapılar oluşturmaktadır (Huheey 1988).

Silisyumun bu tür bileşiklerini, silikon tanımlamasından çok, "poliorganosiloksan" sözcüğü daha iyi tanımlamaktadır. Bu tanımlamada Si-O-Si bağlanmanın bir sil-oksan bağlanma biçimi olduğu varsayılmaktadır.

Silikonlar, Si-O bağı ile silikat asitlerinin ve silikatların yapılarına benzemektedirler. Si-C bağı ile de, yapının organik birimler tarafından modifiye edilmesi sağlanmaktadır. Görüldüğü gibi silikonlar, anorganik ve organik bileşikler arasında, özellikle silikatlar ve organik polimerler arasındaki bir konuma sahiptirler.

Poliorganosiloksanlarda silisyum atomuna bir, iki veya üç organik grup bağlanabilmektedir. Organik grupların bağlı olmadığı valanslara oksijen atomu bağlanmıştır. Bu oksijenler, birimler arasında köprü görevi görmektedir. Buna göre,

siloksan birimi olarak nitelendirilen üç farklı birim vardır. Bu birimler, başta sadece oksijene bağlı silisyum birimi ve sonda ise sadece organik gruplara bağlı bir silisyum birimi bulunan bir sıralamanın ortasında bulunmaktadır.

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ birimi, silisyumdioksit modifikasyonların ve silikatların örgü yapılarını oluşturan bir birimdir; R_4Si ise silisyum organik bileşiklerini temsil eden bir moleküldür.

Siloksan birimlerindeki oksijen atomları iki silisyum atomu arasında köprü oluşturduğu düşünülürse, sadece yarısı bir silisyum atomuna ait olduğu kabul edilmelidir. Bu nedenle siloksan birimleri aşağıdaki genel ifade ile gösterilir.

R_nSiO_4 , $n=1-3$ n arttıkça birimdeki organik grup artar, oksijen köprülerinin sayısı azalır.

Bu birimlerin, aynı veya farklı türlerle, aralarında yapabilecekleri sayısız kombinasyon biçimleriyle poliorganosiloksan kimyasının genişliği hakkında bir fikir edinilebilir.

Farklı kombinasyonlardaki yapıların farklı özelliklere sahip olacağı açıktır. Özellikleri değiştirmenin ikinci bir yolu da birimlerdeki R grupların değiştirilmesidir. Organik grup doymuş veya doymamış olabilir veya silisyuma birden çok farklı gruplar bağlanabilir. Bu organik grupların büyüklüğüne ve biçimlerine bağlı olarak yapı için de sınırlı şekiller söz konusu olur.

Görüldüğü gibi, silikonlarda anorganik yapı organik yapı ile birleştirilmiştir. Organik kısım ne kadar az ise anorganik, özellikle silikat karakteri artmaktadır. Anorganik karakter, hidrokarbonca en fakir organik grubu içeren silikonlarda (yani metil silikonlarda) en fazladır. Hidrokarbonca zenginlik ne kadar artarsa poliorganosiloksan'ın organik karakteri de o kadar artmış olur.

Metil silikonların geniş kullanım alanına karşın, başka organik grupların da önemli kullanım alanları vardır. Örneğin, fenil grupların bulunması, yapının ısıya karşı olan dayanıklılığını arttırmaktadır. Vinil grupların oluşu, yapıya daha çok aktif merkezler kazandırdığından polimerleşme reaksiyonlarına girme olanağı artmış olur. Bunların yanında, kısmen flor, nitril, amin veya başka gruplarla substitue olmuş daha büyük alifatik organik grupların varlığı da önemlidir. Silikon adı altında geçen daha çok sayıda bileşik türü mevcuttur. Burada hepsine değinmek mümkün değildir.

Silan içerikli malzemelerin sentezi monomerlerin birbirlerine bağlanmasıyla yapılmaktadır. Bunun için şimdiye kadar en çok kullanılan ve en çok araştırılan monomerler halojenilanlar (R_nSiX_4 , $n=1,2,3$) olmuştur. Bunlardan sonra en ilginç olanları, organo-organooksilanlardır, bunların kullanımı son yıllarda oldukça artmıştır.

2.6.2. Organo-organooksisilanlar

Bu bileşiklerin yapıları $R_nSi(OR)_{4-n}$ ($n=1-3$) şeklinde gösterilebilir ve organosiloksan sentezi için de en uygun bileşikler oldukları söylenebilir. Yapıdaki Si—OR bağı hidrolitik yoldan kolaylıkla kırılabilir. Halojensilanların Si—X bağının daha çok iyonik olması nedeniyle, daha kovalent yapıdaki Si—OR bağının hidrolize duyarlılığı çok daha azdır. Bu duyarlılık aynı zamanda, —OR grubundaki R'nin karbon sayısının artmasıyla düşmektedir. —OAr grupların ayrılması ise küçük —OR gruplarından daha zordur. Tepkime yatkınlığı en fazla olan organometoksi- ve organoetoksisilanlarla en çok ilgilenilmiştir.

2.6.3. Silikon Ürünleri

Ürünlerin özelliklerinin değişmesi yapıdaki substituentlere ve ortamdaki bileşenlere bağlı olduğu açıktır.

Silikon ürünlerinin sahip olabileceği özelliklerinden bazıları şöyle sıralanabilir:

- Isıya dayanıklılık
- Soğuğa dayanıklılık
- Hava şartlarına, ozona dayanıklılık
- Sıcaklık ile fiziksel sabitlerin çok az değişmesi
- İyi bir dielektrik özellik
- Film oluşturma yeteneği
- Hidrofobik davranış
- Yüzey aktivitesi

Silikon ürünlerinin kullanım alanı çok geniştir. Yapının özelliklerine göre çok farklı amaçla kullanılabilen ürünler aşağıdaki alanlarda önem kazanırlar (Hüls Produkte 1992):

- İnşaat sektörü
- Seramik sanayii
- Metal işlemeciliği, korozyon korunması
- Boya ve vernik sanayii
- Tekstil sanayii
- Kağıt sanayii
- Ambalaj sanayii
- Yapıştırıcı üretimi
- Deri sanayii
- Mobilya sanayii

- Elektronik ve elektroteknik sanayii
- Plastik ve kauçuk işlemeciliği
- Yağlayıcı, kaydırıcı madde üretimi
- Araba sanayii
- Sporda kullanılan her türlü araç ve gereç yapımı
- Dış cephe kaplamacılığı
- Kozmetik ve ilaç sanayii
- Hava ve uzay taşımacılığı

2.6.4. Anorganik ve Organik yapılar nasıl birleştirilir?

Silikonlarda anorganik örgüyü oluşturan kısmın bağlantı yerleri Si-O-Si grupları ile olmaktadır. Bazı özel durumlarda -O-Si-C grupları ile de bağlantı sağlanmaktadır. Bu bağlantı ile anorganik ve organik yapılar birleştirilmektedir.

Anorganik ve organik örgülerin en basit karışması, bu yapıların düzensiz olarak birbirlerinin arasında herhangi bir kimyasal bağ olmadan dağılmalarıdır. Bu tip polimerlerde örgü oluşumu her iki grup için aynı anda gerçekleşmeli ki herhangi bir faz oluşumu olmasın.

Anorganik ve organik yapılar arasında bağlanma varsa bu iyonik, koordinatif veya kovalent olabilmektedir.

Bu nedenle her iki malzeme türünün iyi özelliklerini tek bir malzemede birleştirme arayışlarına girilmiştir. İlk geliştirilen yapılar silikonlar olmuştur. Bunlar da önceki bölümde yeterince tanıtılmıştır.

Silikonların çoğu sert ve sağlam olmayan maddelerdir. Bunun sebebi, R_2SiO ($R=$ alkil, aril) temel biriminden oluşan silikonlar, bu birim ile sadece iki boyutlu bir örgü yapı oluşturmaya uygundurlar. Sert ve sağlam maddelerin eldesi için örgü yapının çok daha fazla bağlantı yerleri içermesi gerekmektedir. Yani, dallanma daha fazla olmalıdır. Gerekli üç boyutlu örgü yapı ise organik modifiye silikatlar ile sağlanabilmektedir (Arpaç1989).

Organik ve silisyum bazlı anorganik yapıları kendinde birleştiren malzeme türüne verilen isim, "Organically modified silicates" kelimelerinden kısaltılmış olan ORMOSİL kelimesidir. Silikat asit ve türevlerinin rolü anorganik malzeme yapımında çok önemli bir yer tutmaktadır. Bunun nedeni ise silikat türevli malzemelerin hidrolitik, kimyasal, mekanik ve termal dayanıklılık gibi özelliklere sahip olmalıdır (Hoebbel 1994). ORMOSİL'lerin yapıları ve özellikleri büyük çapta, anorganik camlar için olduğundan daha çok, sentez şartlarına bağlıdır.

Cam gibi anorganik örgü yapılar, örgüyü oluşturan ve örgüyü modifiye eden birimlerden oluşmaktadır. Örgüyü oluşturan birimler (*silisyum, bor, titanyum oksit* gibi) çoğu organik birimin aksine üç boyutta bağ oluşturan birimlerdir (Schmidt. 1988).

ORMOSİL'lerde bunlara ek olarak örgü oluşturan (vinil, metakrilat ve epoksit gruplar gibi) ve örgüyü modifiye eden (Si—Me, Si—Ph gibi) organik birimler mevcuttur. Organik birimlerin yapıya kazandırılması, daha önceki bölümde açıklanmış olan, hidrolize uğramayan Si—C bağı sayesinde gerçekleşir. Örgü oluşturan organik birimler polimerizasyon veya poliadisyon ile kenetlenirler.

Merkez atom olarak Si yerine başka bir atom kullanıldığında bu bileşik türüne daha genel olan ORMOCER adı verilmektedir. ORMOCER kelimesi "organically modified ceramics" kelimelerinden kısaltılmıştır.

ORMOCER'lerin sentezinde çıkış maddesi olarak genellikle alkoksitler kullanılmaktadır. Bunlar anorganik örgü yapıları veya kolloidler ile tepkimeye girerler, organik gruplar ile kimyasal olarak bağlanırlar veya organik polimerler içersinde bağ yapmaksızın dağılabilirler.

ORMOCER'lerdeki örgü oluşturan organik birimler M—R' (R'= polimerize veya polikondense olabilen gruplar) ve M—L' (L'= polimerize veya polikondense olabilen ligandlar) bağları ile yapıya entegre edilebilirler.

Üründeki organik kısım, yapının mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, film ve liflere kolay dönüştürülmesi, gözenekliliğin kontrol edilebilmesi ve hidrofilik/hidrofobik dengesinin düzenlenmesi gibi özellikler kazandırmaktadır. Bunların yanında organik bileşikler, optikle ve elektrikle ilgili özellikler, elektro kimyasal tepkimelere girme ve kimyasal veya biyokimyasal aktivite gibi alışılmamış özelliklere sahip olabilirler (Sanchez 1994).

Anorganik kısım ise yapıya mekanik ve termal dayanıklılığın yanında ilginç elektro kimyasal, elektriksel veya magnetik özellikler kazandırmaktadır (Sanchez 1994).

Seramik, metal ve organik polimerler gibi maddelerin özelliklerinin bilinmesiyle, bunların farklı kombinasyonlarından istenen özellikler tek bir yapı üzerinde toplanabilmektedir.

Ancak, sadece yapının mevcut özellikleri önemli değildir. Önemli olan bu özelliklerin, malzemenin sentezi sırasında, koruyabilmektir. Örneğin, sıcaklığın uygulandığı veya şekil verildiği aşamalar sırasında yapının bozunmaması çok önemlidir.

Çok bileşenli sistemlerin hazırlanmasında, reaktif olarak kullanılan monomerlerin reaktivitesi ve tepkime şartları çok önemlidir. Bu etkenler kondenzasyonu, bununla da monomerlerin birbirlerine bağlanma şekillerini ve malzemenin özelliklerini etkilemektedir (Schmidt 1984).

Bu özelliklerdeki malzemelerin sentezi ile yeni kullanım alanları bulunmuştur ve halen de bulunmaktadır. ORMOCER temelli, çok bileşenli sistemler malzeme olarak kullanıldığı gibi en çok kaplama maddesi olarak kullanıldığı görülmektedir.

2.7. Yüzey Kaplamaları

Anorganik-organik kompozit malzemeler, bazı polimer ürünlerinin (PC, PMMA, PET, PE/ gibi), metallerin, porselen ve cam yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu sayede, yüzeyin sertliği ve ömrü, neme karşı dayanıklılığı, kimyasal dayanıklılığı arttırılmakta, UV ışınlarına karşı korunmakta, CO₂ ve O₂ geçirgenliği azaltılmaktadır. Sayılan bu etkiler sadece birkaç örnektir (Arpaç 1989).

Kaplama ile yüzeylere birçok farklı özellikler kazandırılmaktadır. Kaplama maddesi sol-jel yöntemi ile üretildiği için yüksek sıcaklığa dayanıklı olmayan yüzeylerde kullanılabilmesi bir avantajdır (Sakka 1994).

En çok kullanılan kaplama tekniği sıvı kaplamadır. Sıvı kaplama çözeltisi yüzeye püskürtme, daldırma veya rotasyon yöntemiyle uygulanmaktadır. Çözeltideki polimerleşmenin derecesini ayarlayarak gerekli viskozite elde edilebilmektedir. Kaplama tabakasının oluşumunda iki etken önemlidir. Bunlar, viskozite ve yüzey gerilimidir. Bu etkenlerin kontrolü ile kaplamanın kalınlığı ve yüzeyin kalitesi ayarlanabilir. Kaplama maddesinin başarısı, kaplamanın yüzeye tutunmasına da bağlıdır. Tutunmanın iyi olması için kimyasal bağlanma olmalıdır.

Genelde tutunma dipol-dipol etkileşmesi, Van der Waals kuvvetleri bazen de H-köprü bağları ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu nedenle polar gruplar içeren yüzeyler daha kolay kaplanabilmektedir (Arpaç 1989).

Oksit. bazlı kaplamaların oksit bazlı yüzeylere bağlanmaları da M—O—M' bağları ile olmaktadır. (M ve M', film ve substratın metal iyonlarıdır.) Substrat ve kaplamanın temas yüzeyinde ne kadar çok M'—OH ve M—OH grubu bulunursa tutunma o kadar iyi olmaktadır (Sakka 1994).

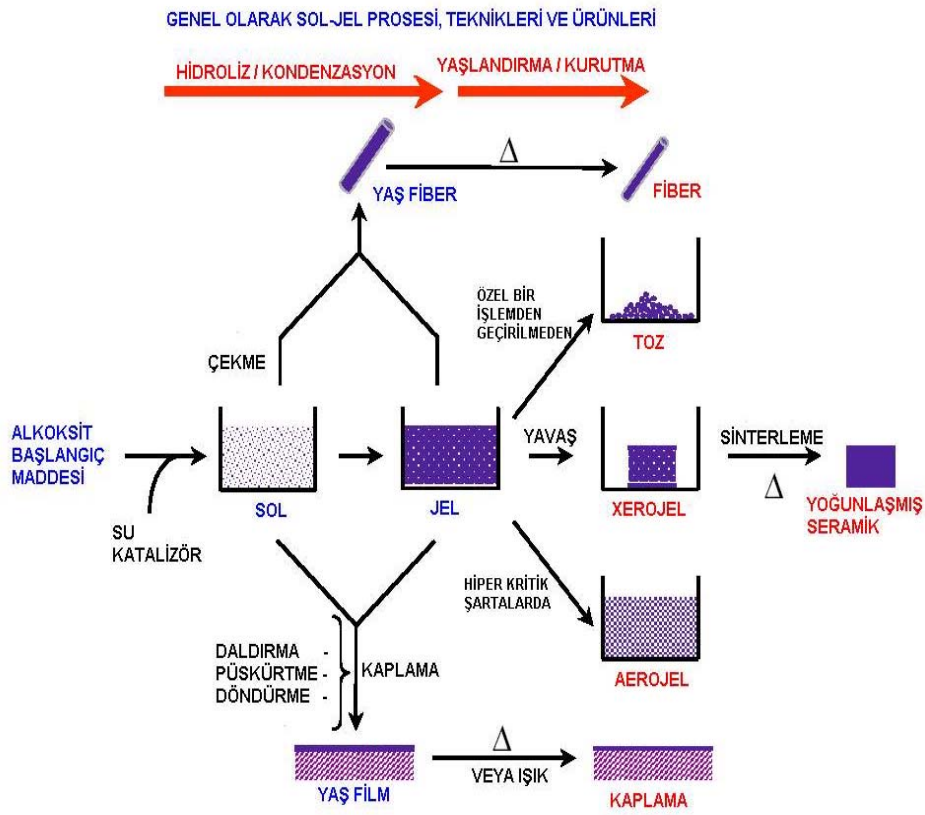
Kaplama maddesinin, yüzeye tatbik edilmesinden sonra kuruması ve sertleşmesi gerekmektedir. Bu ise sıcaklık ile veya ışık ile (radikalik olarak) olmaktadır (Hofmann 1989, Wojcik 1995). Sıcaklık veya ışık aslında organik polimerleşmeyi başlatmaktadır.

Sertleştirme için seçilen sıcaklık ve sıcakta kalma süresi çok önemlidir. Her kaplama maddesi ve kaplanacak yüzeyler için bu değerler ayrı ayrı deneyler ile belirlenmelidir.

Daha önce de belirtildiği gibi, ORMOSİL'lerde bulunan silisyum atomları organik birimlerle modifiye olmuş ise organik gruplar silisyuma Si—C kovalent bağı ile bağlanmıştır ve hidroliz ile parçalanamaz. Silisyum yerine geçiş metaller

kullanıldığında bu durum geçerli değildir. Geçiş metaller ile karbon arasındaki M—C bağı Si—C'ye göre daha iyoniktir ve su ile kolaylıkla kırılabilir. Bu sebeple geçiş metallerin organik gruplar ile modifikasyonu için, onları organik ligandlar ile kompleksleştirme yoluna gidilmiştir (Sanchez 1992). Nedeni ise, komplekslerin daha kararlı yapılar oluşturmalarıdır.

Sol-Jel yöntemiyle oluşturulan ORMOCER'lerin sentezi için en çok silikat asit esterler (Si(OR)_4), onların türevleri olan R'Si(OR)_3 , R'R''Si(OR)_2 ,... gibi bileşikler ve Ti(OR)_4 , Zr(OR)_4 ve Al(OR)_3 (R=alkil) gibi metal alkoksitler ile çalışılmıştır.



Şekil 2.2. Genel olarak sol-jel prosesi ve sol-jel prosesinde kullanılan teknikler ve proses sonunda elde edilen ürünler

2.8. Metal Alkoksit Başlangıç Malzemelerinin Kimyası

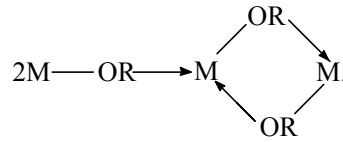
Geçiş metal alkoksitleri $M(OR)_z$, özellikle d^0 geçiş metalleri (Ti,Zr), çok geniş bir şekilde camların ve seramiklerin başlangıç malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Genelde metal alkoksitler, kuvvetli elektronegatif OR grublarının (kuvvetli π -donörleri) varlığı sebebi ile çok reaktif tirler. Bu OR grupları M yi en yüksek oksidasyon halinde stabilize ederler ve M yi nükleofilik saldırılara karşı hassas hale getirirler.

Bununla birlikte birkaç tane faktör, geçiş metal alkoksitlerini, sol-jel prosesinde en çok kullanılan başlangıç malzeme, IV. Grub silikon alkoksitlerden ayırmaktadır.

1) Geçiş metallerinin daha düşük elektronegatiflikleri onları daha çok elektrofilik yapıyor ve bu nedenle hidrolize, kondenzasyona ve diğer nükleofilik reaksiyonlara karşı daha karasız olmaktadır.

2) Geçiş metalleri genelde birkaç tane stabil koordinasyon gösterirler. Koordinatif olarak doymadıklarında, koordinasyonlarını olasyon, okzolasyon, alkoksi köprü oluşumu ve diğer nükleofilik birleşme mekanizmaları ile genişletmeleri mümkündür.

Örneğin, polar olmayan (apolar) çözücülerde çözünmüş olan, geçiş metal alkoksitleri, genelde alkoksi köprüleri oluşumu yardımı ile oligomerler oluştururlar. A_N (nükleofilik katılma) mekanizması olasyon ile aynıdır.



(1)

Alkoller gibi polar çözücüler de hem alkoksi köprüleri oluşumu hem de alkol asosiasyonu (bağlanması) meydana gelir.

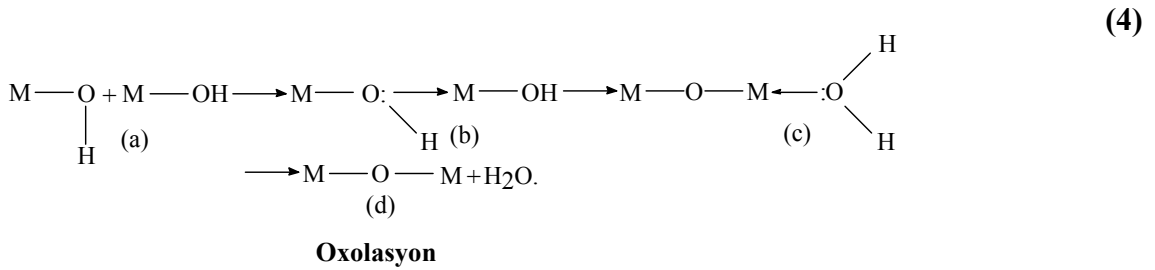
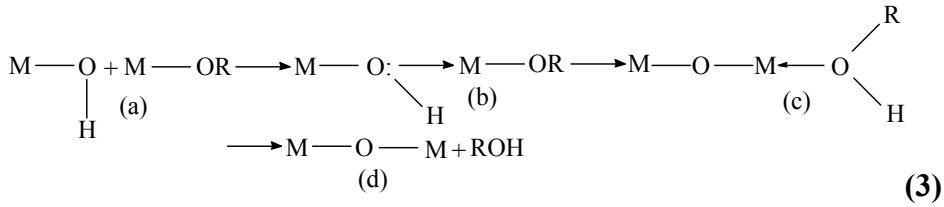
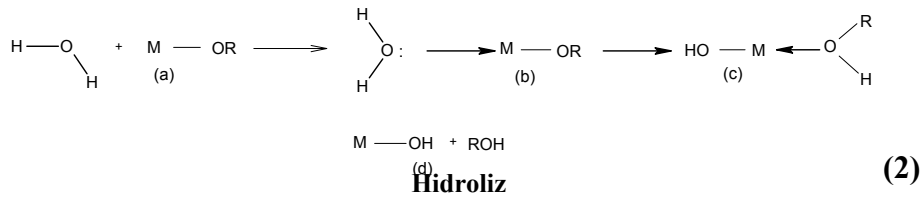
Karşılaştırma yapacak olur isek, $Si(OR)_4$, $N=z$, ile ne oligomerizasyon ne de alkol asosiasyonu gözlenmiyor.

3) Geçiş metal alkoksitlerinin reaktivitelerinin çok daha yüksek olması, dikkatli nem kontrolüne ve hidroliz şartlarının yani çökelti yerine homojen jel eldesi için, iyi ayarlanmasına ihtiyaç göstermektedir.

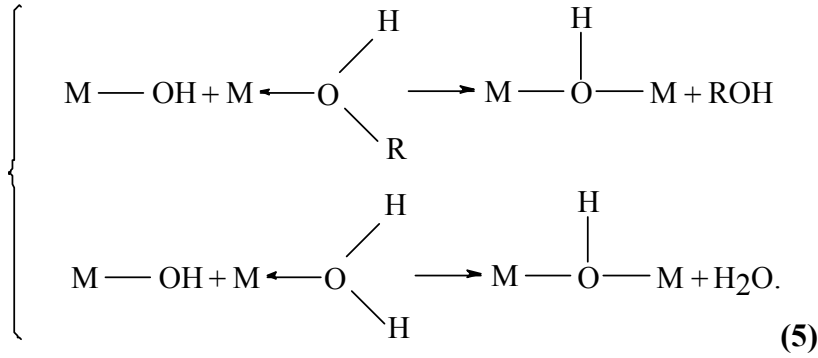
4) Genellikle nükleofilik reaksiyonların hızlı kinetikleri, hidroliz ve kondenzasyonda bazı ek çalışmalar doğurur. Bu durum bu reaksiyonları, $Si(OR)_4$ lerinkinden çok daha zor duruma sokar. Bu çerçevede, Berglung ve yardımcılarının kimyasal ve yapısal değişimleri çok kısa sürede çalışmak için hızlı karıştırma cihazı geliştirmiş olmaları, kayda değer bir gelişmedir.

2.8.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Mekanizması

Katalizör varlığı olmadan koordinatif olarak doymuş metaller için, hidroliz ve kondenzasyon mekanizmalarının her ikisi de nükleofilik süstitüsyon (S_N) mekanizmaları ile oluşmaktadır. Bu S_N mekanizmaları nükleofilik katılma (A_N) ve bunu takiben saldıran molekülden alkoksit veya geçiş hali konumundaki hidroxo-liganda proton transferi ve protonlanmış türlerin, örneğin alkol (alkokzölasyon) veya su (okzölasyon) uzaklaştırılması basamaklarını içerir.



$N - z > 0$ olduğunda, kondenzasyon, olasyon yolu ile meydana gelebilir:



Hidroliz, alkoksolasyon ve oksolasyon termodinamikleri, giren nükleofilin sertliği, metalin elektronegatifliği, ve ayrılan grubun kısmi yükü ve karalılığı tarafından kontrol edilir. Bu reaksiyonlar için en uygun ortam, $\delta(\text{O}) \ll 0$, $\delta(\text{M}) \gg 0$, ve $\delta(\text{H}_2\text{O})$ veya $\delta(\text{ROH}) > 0$. Geçiş halindeki titanat dimerinin $[\text{Ti}_2(\text{OEt})_6(\text{OH})_2]$ yük dağılımının hesaplanması, alkoksolasyon ve oksolasyonun her ikisine de bağlıdır. Bu da göstermektedir ki, OEt grubunun protonasyonu, OH ($\delta(\text{HOH}) = -0,25$) 'ın protonasyonundan daha pozitif yüklü ayrılan grubu oluşturmaktadır, ($\delta(\text{EtOH}) = +0,02$). Bu nedenle, alkoksolasyon, kısmen hidrolizlenmiş ve koordinatif olarak doymuş titanat başlangıç malzemelerinin en uygun kondenzasyon reaksiyonu olmalıdır. Ayrıca, şu da bilinmelidir ki, aynı eğilim silikatlar için de daha önceden belirtilmiştir. Si^{29} NMR ölçümlerine göre, kısmen hidrolizlenmiş monomerler için oksolasyon, alkoksolasyondan daha çok tercih edilen reaksiyondur. Belki, kısmi yük modeli için incelenmeyen solvent etkileşimleri, ayrılan grubun kalitesini etkileyebilirler.

Geçiş hali, assosiatif mekanizmaya eşlik eden proton transferini içermektedir. Kinetikler, doygunluğun altındaki metalin ($N - z$) koordinasyonunun büyüklüğü tarafında ve protonun transfer yeteneği ile kontrol edilmektedir. ($N - z$) nin büyük miktarları ve protonların daha yüksek asiditeleri birleşik aktivasyon bariyerlerini düşürmekte ve kinetiği genişletmektedir. Olasyonun termodinamiği giren nükleofilin sertliğine ve metalin elektronegatifliğine bağlıdır. Olasyonun kinetikleri sistematik olarak hızlıdır, çünkü ($N - z$) > 0 ve geçiş halinde proton transferi meydana gelmiyor.

Geçiş metalleri çok elektropozitifler. $\delta(\text{M})$ değerleri, $\delta(\text{Si})$ ile karşılaştırılan, Çizelge-2.1 de belirtilen, kısmi yük modellerinden hesaplanmıştır. Livage et al. Çizelge-2.1'i, geçiş metal alkoksitlerinin hidroliz ve kondenzasyon kinetiklerinin, $\text{Si}(\text{OR})_4$

lerinkinden neden çok daha hızlı olduklarını anlamalarına yardımcı olmak amacı ile kullanmışlardır. Si(OR)_4 'ün hidroliz hızı, literatür bilgilerine göre, pH= 3 te $k_h=10^{-4} - 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ arası, pH=7 de $k_h=5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve kabaca hesaplanmış Ti(OR)_4 ün pH=7 de hidroliz hız sabiti $k_h=10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; 5 kattan daha fazla.

Kondenzasyon hızlarını karşılaştıracak olursak, $k_c \text{ Si(OR)}_4 = 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ iken, Ti(OEt)_4 den çöken TiO_2 ler için global 2.derece hız sabit $k_c= 30 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak gözlenmiştir.

Çizelge-2.1. Alkoksitlerdeki farklı metaller için pozitif kısmi yükler

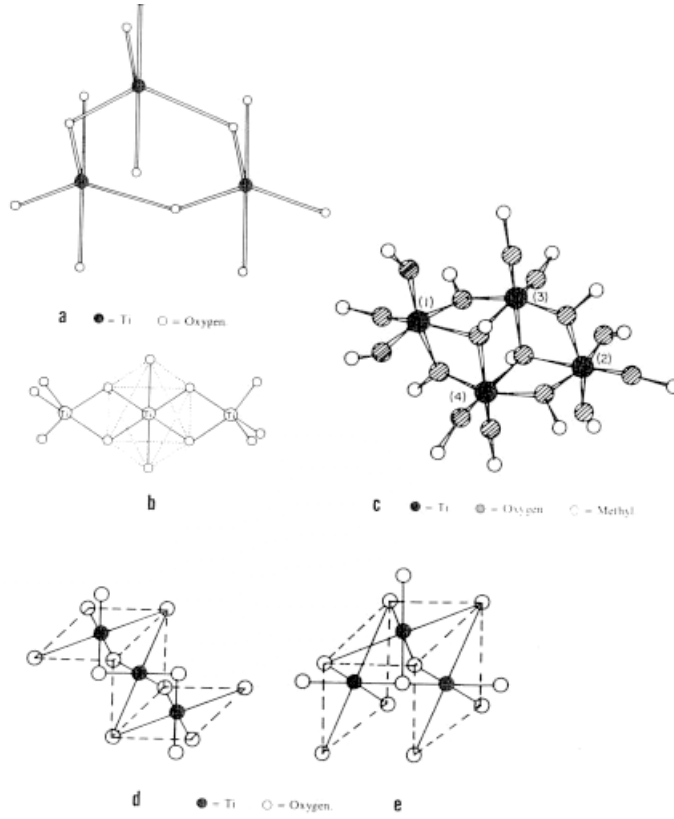
Alkoksit	Zr(OEt)_4	Ti(OEt)_4	Nb(OEt)_5	Ta(OEt)_5	VO(OEt)_3	W(OEt)_6	Si(OEt)_4
$\delta(\text{M})$	+0.65	+0.63	+0.53	+0.49	+0.46	+0.43	+0.32

Reaksiyon kinetikleini etkileyen bir diğer faktör, metal alkoksitlerin oligomerizasyonlarının (moleküler kompleksleşme) büyüklüğüdür. Moleküler kompleksleşme metal atomunun doğasına bağlıdır. Kısmi grup içerisinde, moleküler kompleksleşme, atom çapı ile birlikte artar, bu da divalent (çift değerlikli) metal alkoksitleri (Cu, Fe, Ni, Co, Mn), polimerleşme ile çözünmez hale gelme eğilimlerini açıklamaktadır.

Çizelge-2.2. Bazı Geçiş Metal Etoksitler'in Metal çapının bir fonksiyonu olarak Moleküler kompleksleşme (Her bir osmotik molekül için metal atomu sayısı):

Bileşik	Ti(OEt)_4	Zr(OEt)_4	Hf(OEt)_4	Th(OEt)_4
Kovalent Çap (Å)	1.32	1.45	1.44	1.55
Moleküler kompleksleşme	2.9	3.6	3.6	6.0

Moleküler kompleksleşme, bir de , alkoksit ligandına bağlıdır. Örneğin, Ti(OEt)_4 , oligomerik yapı göstermekte iken $\text{Ti(OPr}^i)_4$, monomerik kalmaktadır. Bazı titanium alkoksit oligomerlerinin yapıları Şekil-2.3 de gösterilmektedir.



Şekil-2.3: $Ti(OR)_4$ oligomerlerinin muhtemel yapıları. (Bradley et al.)
 a) $[Ti(OEt)_4]_3$; b) $Ti_3(OEt)_{12}$; c) $[Ti(OMe)_4]_4$; d) $[Ti(OEt)_4]_3$; e) $[Ti(OEt)_4]_3$

Yapılan araştırmalar sonucunda şu gözlenmiştir, alokoksi köprüleri, asosiy olmuş (birbiri ile bağlanmış) solvent moleküllerine ve bazı durumlarda terminal OR ligandlarına göre hidrolize karşı daha stabildirler. Bu nedenle , kısmi alkoksitlerden başlamak, çözgen seçimi ile kinetikleri ve ürün yapısını kontrol edilebilir kılmaktadır. Örneğin, polar ve protik bir çözgen olan n-PrOH de çözünmüş olan $Zr(OPr^i)_4$ ün kısmi hidrolizi, çökelti ile sonuçlanırken; polar olmayan,aprotik bir çözgende, örneğin sikloheksanda çözünmüş olan $Zr(OPr^i)_4$ ün hidrolizinden, homojen jel oluşmaktadır. Bu farklar, moleküler kompleksleşmenin hidroliz kinetiği üzerindeki etkisini yansıtmaktadır; sikloheksan da alkoksi köprüleri oluşmakta, bu da hidrolizin kontrolüne imkan verirken; n-PrOH de ise çok hızlı bir hidroliz ve yüksek yoğunluklu ürün oluşumu ile sonuçlanan alkol asosiyasyonu meydana gelmektedir. Benzer fark $Ti(OEt)_4$ için de gözlenmektedir; EtOH içerisinde çözünmüş $Ti(OEt)_4$, oligomerik yapı sergilemektedir ve hidrolizi eş büyüklükteki tanecik çökmesi ile sonuçlanmaktadır. i-

PrOH de çözünmüş $Ti(OEt)_4$,monomeriktir ve hidrolizi sonucunda farklı tanecik boyutunda (polidispers) hızlı bir çökelme meydana gelir.

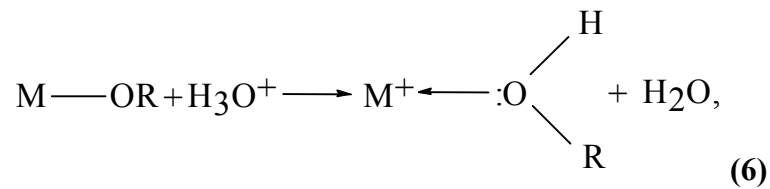
Ligandın, çapı, elektron verme ve elektron çekme, karakteristikleri de hidroliz ve kondenzasyon kinetiklerini etkilemektedir.

Titanium n-alkoksid ($Ti(OR^n)_4$) serisi için, hidroliz hızı, alkil zincirinin uzunluğu ile azalmaktadır. Bunun nedeni, alkil zincirinin uzun olması, asosiyatif S_N reaksiyon mekanizması için sterik engel oluşturmaktadır. Buna ilaveten, Livage ve grubu, δ (Ti) ve $\delta(H)$ 'nun, kinetiğin yavaşlamasına yardımcı olan zincir uzunluğu ile azalma eğilimi gösterdiğini kanıtlamışlardır. Alkil zinciri uzunluğunun, kondenzasyon üzerindeki etkisi, kalitatif olarak, düzenli olarak yapılan denemelerle, ılımlı hidroliz şartlarında ($R= Et, Pr^i, Pr^n$) çökelmenin önlenememesi ile açıklanabilmektedir. Oysa ki, $R= Bu^n$ (moleküler kütle $M= 5600$ g) ve Am^t ($M= 3800g$) olduğunda, stabil sol oluşmaktadır. Moleküler kütleler, onlarca Ti atomu içeren Ti türlerine karşılık gelmektedir.

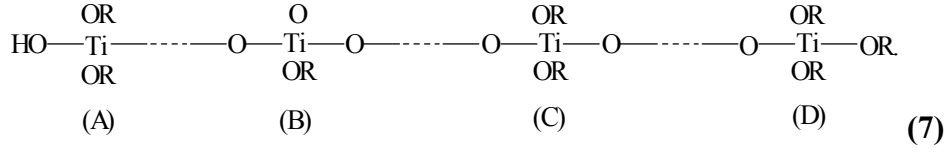
Bu durum şunu göstermektedir ki; inorganik sistemlerde görüldüğü gibi, ilk kondenzasyon ürünleri genelde birbiri ile birleşerek , jelleri veya çökelekleri oluşturan oligomerik türlerdir. Oligomer boyutu, R grubuna bağlıdır. Daha geniş R grupları daha küçük oligomerler oluştururlar. Ayrıca R grubu, birincil oligomerik blokların, boyut ve yapılarını değiştirmekle, ürün jelin morfolojisini (partikül boyutunu ve yüzey alanını) ve kristalizasyon davranışını da etkilemektedir.

2.8.2. Katalizörün Rolü

Asid veya baz katalizör, hem hidroliz hem kondenzasyon hızlarını ve yoğunlaşmış ürününü yapısını etkileyebilmektedir. Asitler, negatif yüklü alkoksid gruplarının protonlanmasına yardımcı olmaktadır, ayrıca kolay ayrılan grup oluşturmakla reaksiyon kinetiklerini genişletmektedir.



Ayrıca , geçiş halindeki proton transferi ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Hidroliz, yeteri kadar su ilave edildiğinde tamamlanma eğilimindedir. Farklı alkoksit ligandların bağlı protonlanma kolaylıkları kondenzasyon basamaklarını etkilemektedir. (tipik kısmi hidrolizlenmiş polimerlerde olduğu gibi)



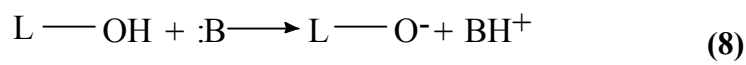
(A-D) yapıları için , δ (OR) Çizelge-2.3' te verilen kısmi yük modellerinden hesaplanmaktadır. Protonlanma kolaylığı, $D \gg A > C \gg B$ şeklinde azalmaktadır. Bu azalma yönü, ligandın elektron verme kuvvetini yansıtmaktadır, bu da alkoksi, hidroks ve oxo yönünde azalmaktadır.

Çizelge-2. 3. Titanium okzo-polimerde, kısmi yük modeline bağlı olarak yük dağılımı

Yapı	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
A	-0.01	+0.70
B	+0.22	+0.76
C	+0.04	+0.71
D	-0.08	+0.68

Bu nedenle, asit katalizli kondenzasyon tercihi olarak zincirin ortasından ziyade, uçlarına yönelmektedir. Bu da daha geniş, daha uzun ve daha az dallanmış polimer oluşturmaktadır. Bu eğilim, asit katalizörler genellikle monolitik jel ile sonuçlanan düşük R değerleri (su:alkoksitteki metal oranı) ile paralellik gösterir. Yüksek asit konsantrasyonları ($\text{H}^+/\text{Ti} \sim 1$) kondenzasyon kinetiklerini şiddetle yavaşlatmaktadır. İnorganik sistemlerde hidroxo ligandlarının protonlanması ile aynı aqua-hidroxo türlerin meydana geldiği gözlenmiştir.

Alkali ortamlar, hidroxo ligandların, de-protonlanması ile kuvvetli nükleofiller oluşturmaktadır.



$L = \text{M}$ veya H ve $\text{B} = \text{OH}^-$ veya NH_3

Her ne kadar baz ilavesi Si(OR)_4 ün hidrolizini arttırsa da Bratley, bazik ortamda ki $\text{Ti(OBu}^s)_4$ ün hidroliz hızının asidik veya nötral ortamdakinden daha yavaş olduğunu gözlemiştir. Bunun nedeni, OH^- nin nükleofilik katılması δ (Ti) yi düşürmesi olduğu tahmin edilmektedir. Bazik şartlarda kondenzasyon kinetikleri, genelde sistematik olarak artmaktadır.

Çizelge-2.3' te tipik olarak kısmi hidrolizlenmiş polimer üzerindeki A-D kolları için kısmi yük modelinden hesaplanan δ (Ti) değerleri esas alınarak nükleofilik saldır reaktivite sırası $\text{B} > \text{C} \sim \text{A} > \text{D}$ şeklinde azalmaktadır.

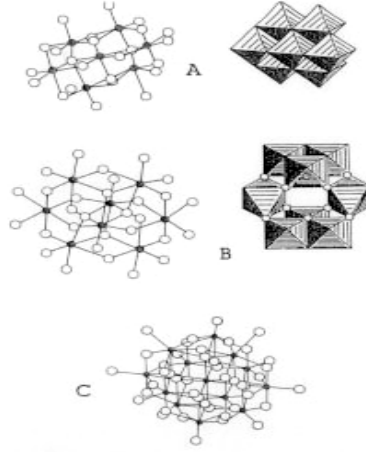
Buna göre, baz katalizli kondenzasyon veya hidroliz zincirlerin uçlarından ziyade ortalarına yönelmesi gerekir. Bu da , daha kompakt (sıkı) ve daha çok dallanmış türler oluşturmaktadır.

2.8.3. Yoğunlaşmış Ürünün Yapısı

Yoğunlaşmış ürününü yapısı dört reaksiyonun : hidroliz, oksolasyon, alkoksilasyon ve olasyonun rölatif hızlarına bağlıdır. Bu reaksiyonların her birinin katkısı, metal atomunun ve alkil gruplarının doğasına ve moleküler kompleksleşme gibi içsel parametreler kadar; R, katalizör seçimi, konsentrasyon, çözücü ve sıcaklık gibi dışsal parametrelere de bağlıdır. Ne yazık ki, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonların hızlı kinetikleri nedeni ile , geçiş metal oksit sistemlerin yapısal gelişimleri ile ilgili çok az bilgi elde edilebilmektedir.

Geçiş metal oksitlerin hidroliz ve kondenzasyonu oldukça kolaydır ve $r \gg 2$ olduğu zaman hızlı bir şekilde hidroksit veya hidrat oxide çökelekler meydana gelmektedir. Bununla birlikte, düşük r değerleri için ve dikkatle kontrol edilmiş hidroliz şartlarında, alkoksilasyon ve olasyon, tek kristal halinde izole edilebilen ve X-ışını kristalografi ile yapısı belirlenebilen, oxo-alkoksit ürün ile sonuçlanmaktadır. Oxo-alkoksitler, sulu çözeltilerde elde edilebilen ve bir çok yapısal benzerlikleri bulunan poli-anyonlar ve poli-kasyonların organik kopyalarıdır.; Örneğin, $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ile benzer yapıya sahiptir (iso-yapılıdır), ve $\text{Nb}_8\text{O}_{10}(\text{OEt})_{20}$, paratungstat $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$, ile aynı yapıda oluşmuştur.

Şekil-2.4 'te, metallerin max. koordinasyon sayılarının aldığı gözlemlendiği, bazı oxo-alkoksitlerin yapıları gösterilmektedir.



Şekil-2.4. Bazı geçiş metal okzo-alkoksitlerinin X-Işını yapıları. (Livage et al.) a) $Ti_7O_4(OEt)_{20}$; b) $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$; c) $Zr_{13}O_8(OMe)_{36}$

Bradley ve grubu, oxo-alkoksit oligomerlerinde moleküler kompleksleşmenin, r 'nin fonksiyonu olduğunu belirlemişlerdir ve bu gözlemlerini doğrulamak için birkaç tane yapısal model ileri sürmüşlerdir. Model I-V in özetlendiği Çizelge-2.4' te (h , r 'nin eşdeğeridir) metal alkoksitlerin koordinasyon sayılarının, alkolasyon ve/veya alkol bağlanması ile 6'ya yükseldiği ve hidroliz ve kondenzasyonun oligomerik veya monomerik yapı bloklarının modifiye edilmeden oluştuğu öne sürülmektedir.

Model-1, $(Ti(OEt)_4)$ 'e özgü bir modeldir (trimerik olarak gösterilmiştir) ve isole edilebilir, başlangıç ürününün (Çizelge-2.4' te, $x=1$ ve $h=0,67$) $Ti_6O_4(OEt)_{16}$ olacağını öngörmektedir. $R=0-0,67$ de $Ti_3(OEt)_{12}$ ve $Ti_6O_4(OEt)_{16}$ 'nin karışımı ile sonuçlanmalıdır. $R=0,67$ nin üzerinde $Ti_6O_4(OEt)_{16}$ 'nin yüzdesi, $R=0,89$ değerine kadar azalmaktadır. $R=0,89$ da saf $Ti_9O_8(OEt)_{20}$ ($x=3$) beklenmektedir. $R=1,33$ iken, çözünürlüğü olmayan, son derece uzun üçlü-zincir polimer $Ti_3O_4(OEt)_4$ 'ün oluşumu beklenmektedir. $R=1,33$ ün üzerinde, daha yüksek yoğunlukta, ürünler oluşmakta $R=2$ de son olarak TiO_2 ye geçiş gözlenmektedir.

Bradley ve arkadaşları, şunu iddia etmektedirler: Model-1'e uygun olarak, $Ti_6O_4(OEt)_{16}$ 'nin max. Verimi yaklaşık olarak $R=0,67$ de elde edilmektedir ve $R=0,89$ daki ürünün $Ti_9O_8(OEt)_{20}$, $R=1$ deki $TiO(OEt)_2$ ($x=3$). Diğer yandan, XANES-EXAFS deneyleri, Ti 'un hidroliz olmamış oligomerde 5-koordineli olduğunu, ve X-ışını verileri, ilk hidroliz ürününün $Ti_7O_4(OEt)_2$ olarak gösterdiğini ileri sürmektedir.

Çizelge-2.4. Metal alkoksitler için yapısal modeller:

Sistem	Genel formül	Moleküler Kompleksleşme (n)	n' nin h' ye bağlı olarak değişimi	x' in h' ye Bağlı olarak değişim	Sınırsız polimerin Moleküler Formülü
Model I	$M_{3(x+1)}O_4X(OR)_{4(X+3)}$	$3(X + 1)$	$n=12/(4 - 3h)$	$x=3h/(4 - 3h)$	$[M_3O_4(OR)_4]_x$
Model II	$M_{2(x+1)}O_3X(OR)_{2(X+4)}(ROH)_{2(X+1)}$	$2(X + 1)$	$n=6/(3 - 2h)$	$x=2h/(3 - 2h)$	$[M_3O_3(OR)_2(ROH)_2]_x$
Model III	$M_{(x+1)}O_3X(OR)_{(4-2x)}(ROH)_{2(X+1)}$	$(X + 1)$	$n=3/(3 - h)$	$x=h/(3 - h)$	$[M_3O_6(ROH)_6]$
Model IV	$M_{(x+1)}O_2X(OR)_{(5+x)}(ROH)_{(X+1)}$	$(X + 1)$	$n=2/(2 - h)$		$[M_2(OR)-(ROH)]_x$

n= Herbir ozmotik molekül için Ti atomu sayısı, moleküler kompleksleşme.

h= Herbir Ti atomu için ilave edilen H₂O molekülü sayısı

Model I: Ti₃(OR)₁₂ R= Et,Prⁿ,Buⁿ

Model II: M= Zr,Ce,Ti

Model III: M= Ti,Zr, Ce

Model IV: Ta, Nb

Bu kantitatif farklara rağmen, Bradley Modelinin temel dayanağı, kondenzasyonun, iyice belirlenmiş (well-defined) oligomerik birimler arasında olduğu ve birçok geçiş metal alkoksit sistemleri için kalitatif olarak kalitatif olarak doğru olduğunun görülmesidir.

Kısmi yük modeli esas alınarak, Livage ve arkadaşları, $Ti(OPr^i)_4$ 'in (monomerik olduğu bilinmektedir) hidrolizinin ilk iki basamağı, alkoxolasyon yoluyla, kolaylıkla, yoğunlaşmış ürünle sonuçlandığını belirtmektedirler, ($\delta (Pr^iOH) > 0$). $R=1$ olduğunda, Boyd ve Winter tarafından, $Ti(OBu^n)_4$ sistemleri için ve Kamiya ve grubu da örgü oluşturabilen sollar için ileri sürüldüğü gibi, teorik olarak kondenzasyon, zincir-polimer ile sonuçlanacaktır $[Mo(OR)_2]_n$.

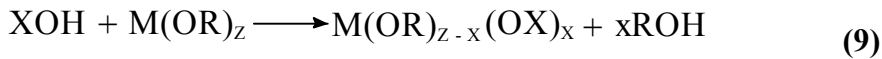
$R > 2$ olduğunda, $\delta (OR)$, pozitif olmaktadır ve hız-limitine ulaşmak için (nötral ortamlarda) potansiyel olarak proton transferi meydana gelmektedir. Bu sebeple hidroliz, deneyleri ile $h=4$ oluncaya kadar tamalanmayabilir.

Bu şartlar altında oxolasyon yoluyla kondenzasyon, alkoxolasyon ile yarışır duruma gelmektedir ve olasyon, koordinatif olarak doymamış olan başlangıç maddeleri tarafından tercih edilen kondenzasyon yolu olmaktadır.

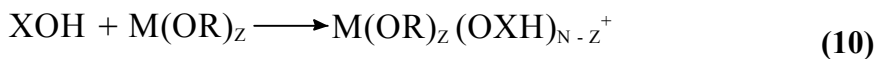
Yüksek R değerleri, yüksek yoğunlukta ürünler oluşmasını sağlar. Aşırı su kullanımı ile, $Ti(OEt)_4$, $Zr(OPr^n)_4$ ve $Ta(OEt)_5$ den Ti , Zr ve Ta hidroksitlerinin veya oxohidratlarının monodispers tozlarını elde edilmektedir.

2.8.4. Kimyasal Modifikasyon

Geçiş metal alkoksitlerin alkollerle, klorürlerle, asit veya bazlarla, şelatlaştırıcı ligandlarla vb kimyasal modifikasyonu genelde gelişen polimerin kondenzasyon mekanizmasını kontrol etmek amacı ile hidrolizi geciktirmek ve kondenzasyon reaksiyonunun hızını düşürmek için kullanılır. Yeni moleküler başlangıç maddesi elde etmek için , çoğu durumlarda modifikasyon, , nükleofilik reaktif (XOH) ile metal alkoksit arasındaki S_N reaksiyonu ile oluşur.



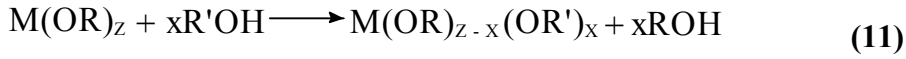
Ayrıca, M , koordinatif olarak doymamış olduğunda ($N-Z > 1$), modifikasyon nükleofilik katılma (A_N) ile meydana gelir:



$\delta (M) \gg 1$ ve $(N-z) > 1$ ve de XOH kuvvetli nükleofil olduğunda, alkoksitlerin reaktivitesi bu modifikasyona karşı artmaktadır. Verilmiş olma grup için, $(N-z)$ miktarı , periyodik tablo'nun bir kolonunda yukarıdan aşağıya inildikçe artar.

Modifiye edilmiş başlangıç maddesinin hidroliz ve kondenzasyon davranışı, modifikasyonda kullanılan ligandların stabilitesine bağlıdır. Ana bileşiğin $(M(OX)_z$, stabilitesini, kullanılan liganda göre önceden kestirmek her zaman mümkün değildir. Genelde, elektronegativitesi daha düşük ligandlar, hidroliz süresince tercihi olarak ayrılmakta iken, elektronegativitesi daha yüksek olan ligandlar (normalde modifiye edici ligandlar) kondenzasyon sırasında daha yavaş ayrılmaktadır. Substitüe edilmiş başlangıç maddesinde, karalı, modifiye edici ligandlar, yavaşlayan kondenzasyon için etkili fonksiyonelliğin nedenidirler. Bu kondenzasyonlar daha az yüksek yoğunlukta ürün ve ilerleyen jelleşme ile sonuçlanmaktadır.

Metal alkoksit başlangıç maddeleri ile, alkol değişim reaksiyonları istemli olarak meydana gelmektedir:



Metal alkoksit sentezinde alokl değişimi, en çok kullanılan metottur. Değişim , $\delta (M) \gg 1$ ve R' , R den sterik olarak daha küçük olduğunda kolaylaşmaktadır. Örneğin, alkol değişim hızı , $MeOH > EtOH > Pr^i OH > Bu^i OH$ sırasına göre azalmaktadır. Bununla birlikte, hidroliz hızının alkoksit ligandının sterik büyüklüğü ile azalması nedeni ile, geçiş metal başlangıç maddelerinin kimyasal modifikasyonu normalde, sterik olarak daha büyük olan ligandın daha az sterik olanı ile değişimini içermektedir. Örneğin:

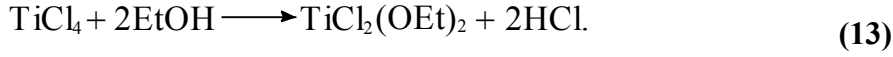


Çünkü, $VO(OR)_3$ ($\delta (V) \sim + 0,46$) teki V çok elektrofiliktir. Bu reaksiyon oda sıcaklığında katalizör olmadan birkaç saniye içerisinde gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, $Si(OEt)_4$ ($\delta(Si) = +0,32$) daki OPr^i ün OEt ile değişimi, asit katalizörü varlığında 20 saat almaktadır.

Alkol değişimi, geçiş metal alkoksitlerin hidroliz davranışlarını çok belirgin bir şekilde değiştirmektedir. $Ti(OEt)_4$ veya $Ti(OPr^i)_4$ aşırı su ($R > 2$) ile hidroliz edildiğinde, her zaman hidroksi veya oxyhidroksit çökelekleri meydana gelirken, $Ti(OAm^t)_4$ ile stabil sollar elde edilmektedir, ($t-AmOH =$ tert-Amyl Alkol). Dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, alkoksit karışımlarında, $Ti(OPr^i)_{4-x}(OAm^t)_x$, (OAm^t) , (OPr^i) 'den

daha az elektronegatif ve (OAmt) ligandlarının istemli hidrolizine ve hızlı jelleşmeye neden olmaktadır.

Klorür ile modifiye edilmiş geçiş metal alkoksitleri , metal alkoksitlerin halojenürlerle veya hidrjen halojenürlerle reaksiyonlarından veya metal klorürlerin alkollerle reaksiyonlarından elde edilebilirler:

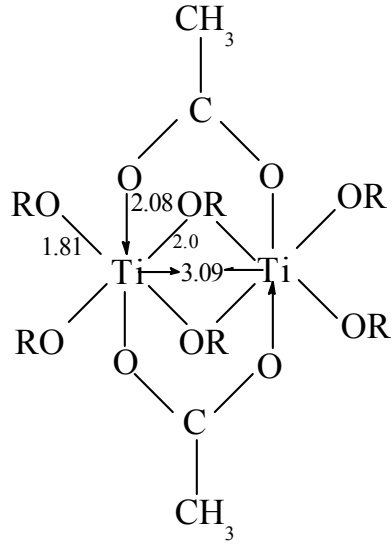


Metal klorürlerin , alkolize karşı reaktiviteleri δ (M) ile azalmaktadır. Bu nedenle, SiCl_4 , aşırı alkolde , $\text{Si}(\text{OR})_4$ oluşturmak üzer tam olarak reaksiyon verirken, aynı koşullar altında, Ti ve Zr , sadece kısmen reaksiyon vererek, $\text{TiCl}_2(\text{OEt})_2 \cdot \text{EtOH}$ ve $\text{ZrCl}_3(\text{OEt}) \cdot \text{EtOH}$ oluştururlar. ThCl_4 sadece katılma ürünü oluşturur, $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{EtOH}$. SiCl_4 ün aksine, klorür ile modifiye edilmiş geçiş metal alkoksitleri hidrolize karşı oldukça stabil kalabilmektedirler. Örneğin, $\text{Nb}((\text{OR})_5$ veya NbCl_5 den homojen jel elde etmek çok zor iken, klorür ile modifiye edilmiş, $\text{NbCl}_2(\text{OR})_3$ aşırı sulu ortamda çok homojen jel oluşturacak şekilde hidroliz olmaktadır.

Metal alkoxo-asetatlar , metal alkoksit ve asetik asitin reaksiyonundan elde edilebilmektedirler. Asetik asitin katılması silikon alkoksit sitemlerinin jelleşme sürelerini azaltırken, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ve $\text{Zr}(\text{OR})_4$ için bunu tersi etki görülmektedir. Asetik asit ile modifiye edilmiş $\text{Ti}(\text{OR})_4$ sistemlerdeki bu davranışı anlayabilmek için, Livage ve yardımcıları ile Sanchez ve yardımcıları, XANES, ^{13}C -NMR, IR VE EXAFS çalışmalarını birleştiren başarılı denemeler gerçekleştirmişlerdir.

$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, monomeriktir ve Ti atomu koordinasyon sayısını göstermektedir, $N= 4$. Glasiyal asetik asit ilavesi , eksotermik reaksiyon meydana getirmektedir, ve XANES denemeleri göstermektedir ki koordinasyon sayısı, N , 6 ya yükselmiştir. ^{13}C -NMR , asetik asitteki karboksilik ve metil karbonlarının kimyasal çevresinin, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ile reaksiyondan sonra değiştiğini ve titanyum ile bağlandıklarını ve terminal (uç) ve köprü (OPr^i) gruplarının var olduğunu göstermektedir. Reaksiyon ürününün IR spektrumu, titanyum alkoksit ile birlikte asetik asit ile propil asetat esterlerin absorpsiyon bandlarını göstermektedir. $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ de , karboksilik grupların simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait iki kuvvetli band vardır: $\nu_s (\text{CO}_2^-) = 1450 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_a (\text{CO}_2^-) = 1580 \text{ cm}^{-1}$. Frekans farkı ($\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$), bidentate (çift fonksiyonlu) ligand olarak davranan asetat iyonunu için tipiktir. Ancak, sadece frekans farkı ($\Delta\nu$)ya bakarak bidentate ligandın iki tane titanyum atomunu köprü ile bağladığını veya birtanesi ile şelat oluşturduğunu söylemek mümkün değildir. IR, terminal (1084 cm^{-1}) ve köprü (1034 cm^{-1}) (OPr^i) ligandlarının varlığını doğrulamaktadır. Bu kanıt, EXAFS dan belirlenen Ti-Ti bağının

3,05 Å olduğu sonucu ile birleştirildiğinde, köprü ve terminal OPrⁱ ligandları ile köprü asetat (CH₃COO-) liganlarından dimer oluştuğunu doğrulamaktadır.

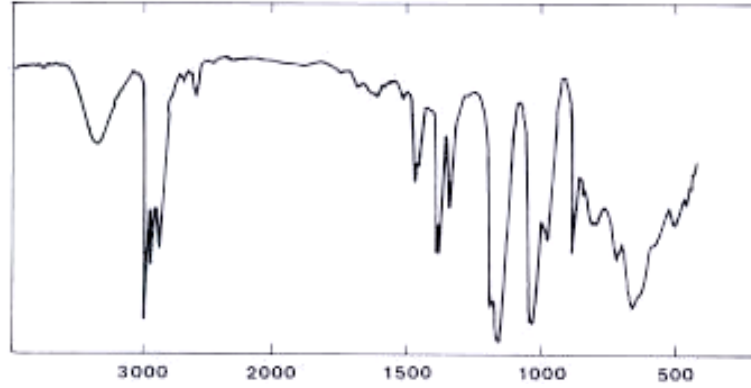


(14)

Hidroliz süresince, ¹H ve ¹³C-NMR ve IR spektroskopileri, OPrⁱ grupları istemli olarak hidroliz olduklarını belirlerken, köprü asetat ligandları, kondenzasyon prosesinin büyük kısmı boyunca titanyuma bağlı kalmışlardır. Hidroliz olmadıklarından, köprü asetat ligandları, kondenzasyon yolunu oldukça değiştirmektedirler ve ortak kenarlı oktahedrelerden oluşa lineer polimerlerin oluşumunu geliştirmektedirler.

a)

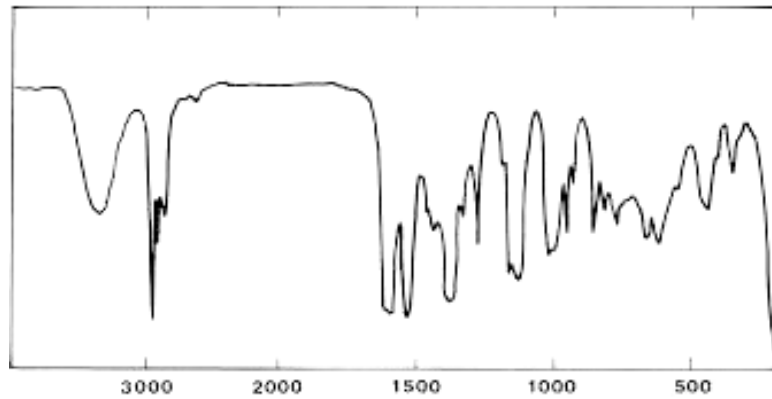
G
E
Ç
İ
R
G
E
N
L
İ
K



DALGA SAYISI (cm⁻¹)

b)

G
E
Ç
İ
R
G
E
N
L
İ
K

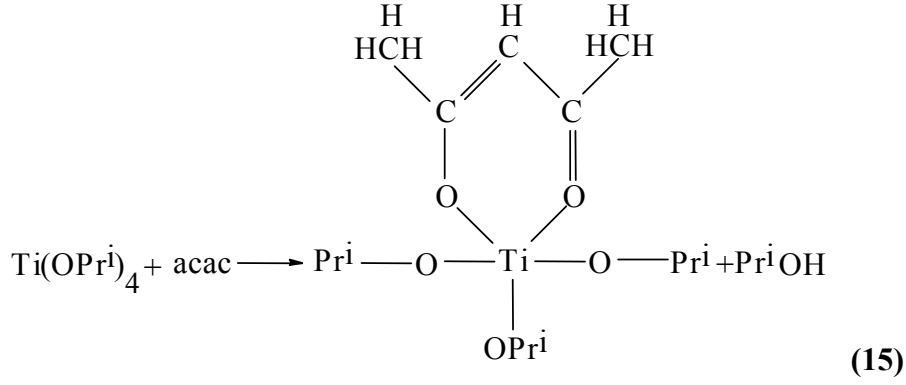


DALGA SAYISI (cm⁻¹)

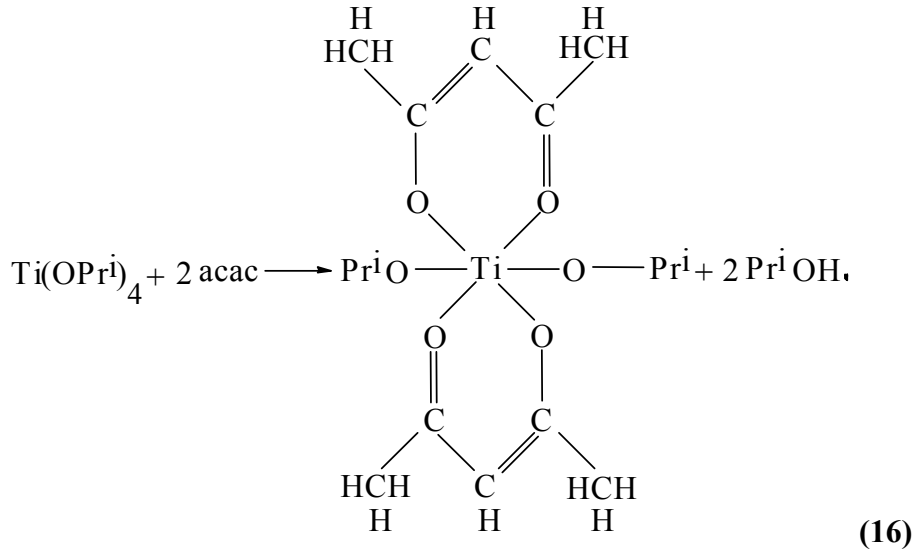
Şekil-2.5. a) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$; b) acac-modifiyeli $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. (Sanchez ve ark.) infrared spektrumları

Asetil asetonat (acac) ve $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ in eş molarlı karşılımları, exotermik reaksiyon ile sonuçlanmakta ve temiz sarı bir çözelti elde edilmektedir. ^1H ve ^{13}C -NMR, 3:1 oranında OPr^i :acac ve 2:1 oranında iki farklı tip OPr^i varlığını belirlemiştir. Acac ye ait ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları, acac larin serbest olmayıp titanyuma bağlanmış olduklarını göstermiştir. Tek CH resonansının gözlenmesi, sadece tek tip acac'nin bulunduğunu göstermektedir. IR spektrumuna bakılacak olursa (şekil-14), 620 cm^{-1} de $\nu(\text{Ti-O-Pr}^i)$ ait olan geniş bir absorbsiyon bandı ve 1590 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1} da Ti 'a bağlanmış olan acac gruplarına ait olan bandlar bulunmaktadır. XANES spektrumu, oktahedral Ti koordinasyonunu dışında , tek bir ön pik göstermektedir. Bu ön pikin

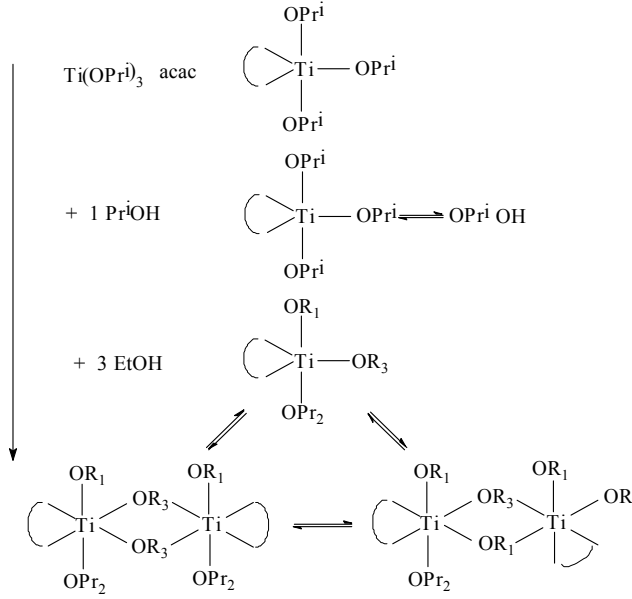
şiddeti, acac reaksiyonunun, Ti un koordinasyonunda 4 ten 5 e yükselme meydana getirdiğini göstermektedir. EXAFS verileri, Ti-Ti bağlanmasının olmadığını göstermektedir. Şiddetlerinin oranı (3:2) olan İki Ti-O mesafesi gözlenmiştir, bu da, OPrⁱ ve acac ligandları nin Ti ‘a sıra ile bağlandıklarını doğrulamaktadır. Bu veriler, şelatlaşmış titanat başlangıç maddesi, Ti(OPrⁱ)₃acac, ile uyumludur:



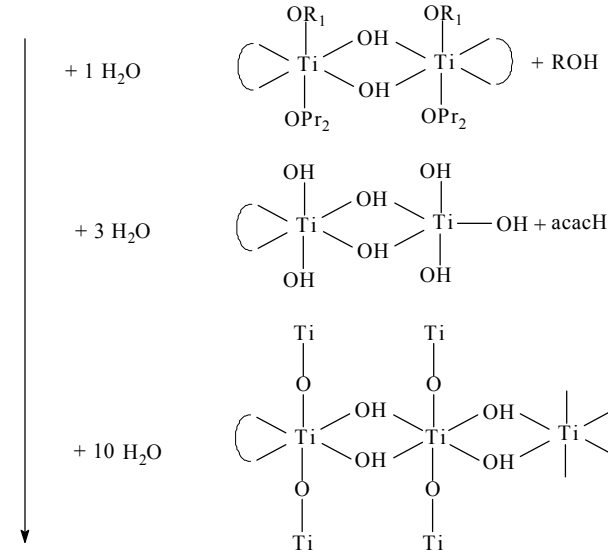
Acac: Ti(OPrⁱ)₄ (2:1) karışımı, oktahedral olarak koordine olmuş, di-şelatlı başlangıç maddesini oluşturmaktadır:



SEYRELME



HİDROLİZ



Şekil-2.6. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3$ acac nin seyrelme ve hidroliz boyunca yapısal gelişimi. (Babonneau et al.)

$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3$ acac başlangıç maddesine su ilavesi, OPr^i ligandlarının tercihli olarak hidrolizine neden olmaktadır. $R \geq 3$ olduğunda, 620 cm^{-1} deki $\nu(\text{Ti}-\text{O}-\text{Pr}^i)$ ait olan band tamamen kaybolmaktadır, ve buna karşın serbest acac ortaya çıkmaya başlaması ile 1700 ve 1720 cm^{-1} deki bantlar birleşmektedir. Acac lerin Titanyuma bağlanması ile dublet pikler çok belirgin bir şekilde birleşmektedirler. Çok aşırı su varlığında bile ($R=$

20), titanyuma bağılı acac lerin hepsi hidroliz olmamaktadır. Hidroliz olmuş ürünün (R=3) XANES spektrumu , oktahedral olark koordine olmuş Ti 'un karakteristik triplet pikini vermektedir, ve EXAFS, yoğunlaşmış türlerdekine uygun olarak , Ti-Ti mesafesinin 3,2 Å olduğunu açığa çıkarmıştır. Şekil-2.6 da, Ti(OPrⁱ)₃acac 'ın hidroliz ve kondenzasyonunun başlangıç evreleri genel olarak göstermiştir. Aşırı su, son olarak stabil, üç boyutlu, anataz ile benzer yapıda ki ~5,0 nm partiküllerde oluşan kolloidal sol oluşumuna sebep olurken, Ti(OPrⁱ)₂acac₂ 'in hidrolizinden, fiber çekimine uygun, tek boyutlu polimerler elde edildiği söylenmektedir. Karşılaştırmalara göre, Ti(OPrⁱ)₄ in hidrolizi, 10-20 nm tanelerden oluşan polidispers sol ile sonuçlanır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Sol-Jel Çözeltilerin Hazırlanması ve Kaplama prosesi

Çözelti hazırlamada kullanılan başlangıç malzemeleri ve diğer kimyasal malzemeler; Tetraisopropylorthotitanate , $Ti(OPr^i)_4$ (Merck), 3-Glysidoxypopyltrimethoxysilane (GLYMO) (Dynasilane), 2-Propanol, C_3H_7OH (Merck), Etanol, C_2H_5OH (Merck), Nitrik asit, HNO_3 (Merck), Deiyonize su ve bizim laboratuvarlarımızda sentezlenmiş olan N,N'-di(1-hidroksi-4-metil)-2-pentil perilen diimid ve sönümleme çalışmasında kullanılan $CoCl_2.H_2O$ (Merck).

Çalışmalarda farklı özelliklere sahip 2 farklı Sol-Jel kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Bunlar:

a) TP Çözeltisi: Saf TiO_2 kaplama elde etmek amacı ile hazırlanan sol-jel çözeltisidir. 0,05 mol (14.21 g) tetraisopropylorthotitanate , $Ti(OPr^i)_4$, azot atmosferi altında 42 g (53,4 ml) 2-propanol üzerine ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde kapalı bir kapta 10 dakika karıştırılır. Bu karıştırma işlemi devam ederken , ayrı bir beherde 42 g (53,4 ml) 2-propanol üzerine 0,1 mol (1,8 g) su ve katalizör görevi görecek olan 1-2 damla (0,05 ml) nitrik asit (HNO_3) ilave edilerek, bu çözelti de manyetik karıştırıcı üzerinde 10 dak. karıştırılır. Karıştırma işlemi sonunda , içerisinde tetraisopropylorthotitanate bulunan çözeltinin üzerine, su içeren ikinci çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edilir. Çözelti 30 dak kadar karıştıktan sonra kaplamaya hazır hale gelmektedir.

b) TG çözeltisi: %30 glymo ve % 70 $Ti(OPr^i)_4$ içeren bir çözeltidir. Çözeltinin hazırlanmasında, kapalı bir kap içerisinde 1 mol Glymo, 4 mol 2-propanol ve 4 mol deiyonize su ile manyetik karıştırıcı üzerinde 10 dak. karıştırılmıştır. Bu süre sonunda , azot atmosferi altında 3 mol tetraisopropylorthotitanate , $Ti(OPr^i)_4$ karışmakta olan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. $Ti(OPr^i)_4$ ilavesi sırasında şiddetli ısınma meydana gelmektedir. $Ti(OPr^i)_4$ ilavesi sonrasında çözelti 30 dak. daha karıştırmaya devam edilmiştir. Bundan sonra çözeltinin kullanım amacına göre gerekli seyreltme işlemleri yapılabilir. Bu çözeltinin diğer TP çözeltisine göre avantajı, arzu edilen kaplama kalınlığının elde edilebilme kolaylığıdır. Yapılan ardışık kaplamalar sonucunda kaplamada kabarma, dökülme veya çatlama meydana gelmemektedir.

Hazırlanan kaplama çözeltileri ile daldırma ve püskürtme yöntemleri kullanılarak 2,2 mm kalınlığındaki TRAKYA CAM A.Ş.. temin edilen düz cam plakalar üzerine farklı kalınlıklarda TiO_2 ve $TiO_2 - SiO_2$ kaplamalar yapılmıştır.

Camlar kaplanmadan önce yıkama cihazında yıkama işleminden geçirilmiştir. Yıkama işlemi, WV – 120 / 90 FinnSonic yıkama cihazında yapılmıştır. Camların

yıkama işlemi beş ayrı kademedan oluşmaktadır. 1. kademedde, konsantrasyonu % 3-10 arasında değişen sodyum hidroksit içeren bazik bir çözelti, 2. kademedde saf su, 3. kademedde konsantrasyonu % 2-4 fosforik asit içeren çözelti, 4. ve 5. kademedde ise saf su ile son durulama işlemi yapılmıştır. Yıkanmış camların kurutma işlemi ise maksimum 120 °C'ye çıkabilen CRD-90 FinnSonic kurutma cihazında 100 °C'de yapılmıştır. Yıkama işlemi sonunda cam yüzeyi aktive olmuş ve kaplamaya uygun hale gelmiştir.

Daldırma yöntemi ile kaplama işlemi Chemat Dip Master 201 cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda maksimum daldırma hızı 30.48 cm/dak (12 inç/dak) ve maksimum kurutma sıcaklığı 100 °C' dir. Bu çalışmada 3 ayrı çekme hızında, 30,48 cm/dak (12 inç/dak), 25,4 cm/dak (10 inç/dak) ve 15,24 cm/dak (6 inç/dak) gerçekleştirilmiştir ve kurutma sıcaklığı da 50 °C olarak uygulanmıştır.

Püskürtme yöntemi (spray coating) ile TP çözeltisi kullanılarak 10x10 cm boyutlarında ve 2,2 mm kalınlığındaki düzcamlar kaplanmıştır. Püskürtme işlemi, 7 bar basınçta ve 30 cm mesafeden yapılmış ve 5 kat uygulanmıştır. Kaplanan camlar, 50 °C deki etüvde 30 dak. kurutulduktan sonra, yüksek sıcaklık fırınında ısıtılma işlemi tabi tutulmuşlardır. Sinterleme işlemi, 10 °C/dak ısıtma hızıyla 450 °C de 1 saat süreyle yapılmıştır. Soğutma işlemi yine 10 °C/dak hızla yapılmıştır.

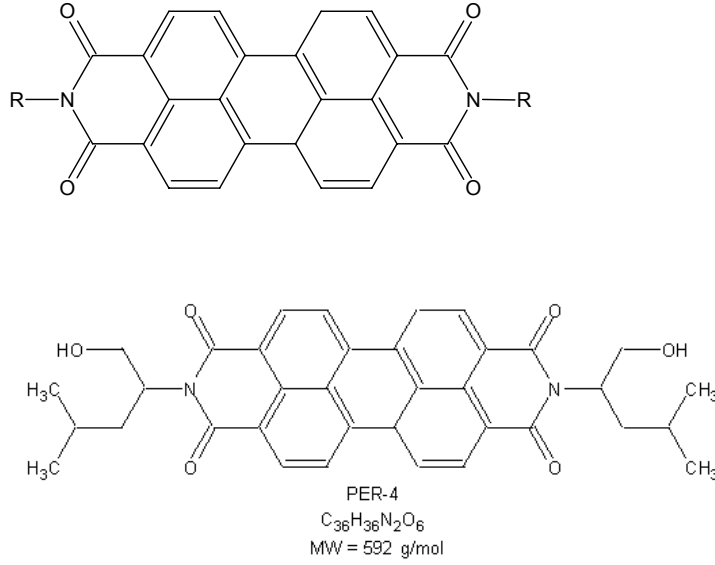
Kaplanan numunelerin ısıtılma işlemleri WTB Binder markalı (maksimum 300°C'ye çıkabilen) etüvde ve maksimum 1200°C'ye çıkabilen ve programlanabilen ECF&AWF tipi LENTON elektrikli fırında gerçekleştirilmiştir.

Isıl işleminden çıkan, daldırma ve püskürtme yöntemi ile yapılan kaplamaların kalınlıkları, Tencor Alpha Step 500 kalınlık ölçme cihazı ile 3 ardışık okumanın ortalaması alınarak ölçülmüştür. Bu cihaz yaklaşık 10 °A hassasiyetindedir. Cihaz numune üzerinde 1000 µm uzunluğundaki bölgeyi 100 µm/s hızla 10 saniyede tarayabilmektedir. Bu cihazla, numune üzerindeki kaplanmış bölge ve kaplanmamış bölge arasında oluşan basamak yardımıyla ölçüm alınır.

3.2. Sol-Jel Filmler İçerisine Organik Pigmentlerin Doplanması

Bu çalışmada organik pigment olarak, laboratuvarlarımızda uzun süredir üzerinde çalışılan ve çözelti fazındaki fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri çok iyi bilinen perilen diimid türevlerinden, N,N'-di(1-hidroksi-4-metil)-2-pentil -3,4,9,10-tetrakarboksilik perilen diimid kullanılmıştır. Perylen diimid türevleri, literatürde, yüksek foto elektron transfer yetenekleri , fotostabilite ve termal kararlılıkları ile bilinmektedirler. Bu çalışmamızda da kanıtlandığı gibi perilen diimidler 300 °C ye kadar parçalanmadan kalmaktadır. Ayrıca perilen diimidlerle solar yoğunlaştırıcıda

yaptığımız 300 kat yoğunlaştırılmış ışık altındaki çalışmalarda da perylen diimidlerin kararlı kaldıkları görüldü. Dolayısıyla, perilen diimidlerin sol-jel ince filmler içine dop edilmesiyle geliştirilecek malzemeler, geniş kullanım alanı bulabilecektir.



Şekil-3.1. a) N,N'-bi süstitüe perilen diimidlerin genel formülü; b) N,N'-di(1-hidroksi-4-metil)-2-pentil – 3,4,9,10-tetrakarboksilik perilen diimid

Organik pigmentlerin, titanya ve titanya/silika sol-jel matrislerinde immobilizasyonu için iki yol denenmiştir: a) organik pigmentin kaplama yüzeyinde adsorbsiyon (fiziksel tutunma) yoluyla immobilizasyonu , b) organik pigmentin sol-jel matriste kimyasal doplama yoluyla immobilizasyonu.

a) Pigmentin yüzeyde adsorbsiyon yoluyla immobilizasyonu için TP sol-jel çözeltisi kullanılarak püskürtme yöntemiyle 10 x 10 cm boyutlarında ve 2,2 mm kalınlığındaki düzcamlar üzerine yapılan 2,5 µm kalınlığındaki gözenekli TiO₂ kaplamalar kullanılmıştır.

Hazırlanan kaplamalar, spektrofotometrenin ölçüm yuvasına yerleştirilebilecek şekilde 1 x 2 cm boyutlarında kesilerek 80 °C deki etüvde ısıtıldıktan sonra sıcak iken perilendiimid'in 2-propanol'de ki 5x10⁻⁴ M 'lık çözeltisine atılmıştır. Çözeltide 3 saat bekletilen örnekler, çıkarıldıktan sonra aynı çözgenle yıkanarak kurumaya bırakılmıştır. Kaplamalar kırmızı-pembe renge dönüşmektedirler.

b) Pigmentin kimyasal doplama yoluyla immobilizasyonu için yine daha önce belirtilen şekilde hazırlanan TG ve TP çözeltileri kullanılmıştır. Hazırlanan TG ve TP çözeltileri, eşit hacimdeki 10⁻³ M derişimdeki perilen diimidin 2-propanoldeki çözeltisi ile (1:1)

karıştırılarak, homojen bir çözelti oluşuncaya kadar ultrasonik karıştırıcıda (sonifikator) 15 dak. karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi sonunda, çok stabil ve homojen bir çözelti elde edilmektedir. Pigment çözeltilerinin karıştırılması işlemi sonucunda toplam çözelti içerisindeki pigment konsantrasyonu 5×10^{-4} M olmaktadır.. Elde edilen bu çözeltiyle daldırma yöntemi kullanılarak yapılan kaplamalar etüvde 150 °C de 2 saat süreyle ısıtılıp işleminden geçirilmektedir.

2.3. Jellerin Karakterizasyonu

Hazırlanan sol-jel çözeltilerinin oda koşullarında bekletilmeleri ile elde edilen jeller üzerinde bazı analizler yapılmıştır: DTA/TG, XRD.

2.3.1. Termal Analizler (DTA/TG)

40 °C’ de kurutulmuş jellerin termal davranışları, Netzsch STA 409 DTA/TG cihazı kullanılarak 20-1000 °C’ sıcaklık aralığında incelenmiştir. Isıtma işlemi 10 °C/dak hızla yapılmıştır. Referans tozu olarak α -Al₂O₃ kullanılmıştır.

Termal analiz, birbiri ile bağlantılı iki analizi içermektedir. DTA analiz, sıcaklık artışı ile meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonları tespit etmeye yardımcı olmaktadır. TG analizi ise, sıcaklık artışı ile meydana gelen kütle kayıplarını görmemize yardımcı olmaktadır. Bu analizler, kaplamaya uygulanacak ısıtılıp işlemlerin ne şekilde ve hangi sıcaklık sınırlarında yapılacağını belirlemek açısından çok önemlidir.

2.3.2. X-Işını Saçılımı Spektroskopisi Analizleri

40 °C de kurutulan TP jelleri , 200-1100 °C arasında 100 °C arttırarak ısıtılıp işleminden geçirildikten sonra, X-Işını analizleri (XRD) yapılmıştır. XRD analizleri için Rigaku X-Ray Diffractometer Dmax cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz, 40 kV / 40 mA güçte çalışmakta ve Cu K α radyasyonu kullanmaktadır. Ayrıca 0,1 ° aralıklarla 20 ° / dak hızla tarama yapmaktadır. Taramalar 6- 80 ° arasında yapılmıştır. XRD analizi ile, TiO₂ jellerinde artan sıcaklıklarda oluşan kristalleşmeler ve kristal dönüşümleri incelenmiştir.

2.3.3. Pigment Doplanmış Kaplamalarda Spektroskopik Çalışmalar

Pigment doplanmış kaplamalarda spektroskopik çalışmalar, UV-absorbsiyon ve floresans ölçümlerini içermektedir. Per4'ün sol-jel ince film içindeki ve çözelti fazındaki absorbsiyon spektrumları PERKİN ELMER UV/VIS/NIR LAMBDA 900 spektrofotometresinde ölçülmüştür. Bu cihaz 200-2500 nm dalga boyları arasında kaplanan camların absorbsiyon (soğurma) , ışık geçirgenliğini, solar geçirgenliğini, ışık yansıtmasını ve solar yansıtmasını ölçebilmektedir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda kimyasal olarak TG filmi içerisine dop edilen pigmentin konsantrasyonu 10 kat kaplama için $3,7 \cdot 10^{-3}$ M olarak tespit edilmiştir. Yüzeyde adsorblama yoluyla immobilize edilen Per4 konsantrasyonu ise $5,2 \cdot 10^{-3}$ M olarak tespit edilmiştir. Yüzeyde adsorblanan pigment konsantrasyonunu bulmak için 5×10^{-4} M derişimde hazırlanan 2-propanoldeki çözeltisinin, cam daldırılmadan ve daldırıldıktan sonra uv-absorbsiyon spektrumları alınarak başlangıç ve son derişimler bulundu ve çözeltiden adsorblanan pigment miktarı belirlendi. Kaplama kalınlığından giderek pigment konsantrasyonu hesaplandı.

Fluoresans emisyon spektrumları PTI-QM1 Floresans Spektrofotometresi yardımı ile alınmıştır. Floresans ölçümlerinde uyarılmalar λ_2 dalga boylarında yapılmıştır.

2.3.4. Floresans sönümleme çalışmaları

Per4 'ün immobilize edildiği iki farklı film matrisindeki floresans sönümlemesi , Co^{2+} ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı yapılmıştır. Pigmentin immobilize edildiği ince film kaplı camlar, içerisinde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki 0, 0,1 mM, 0,25 mM, 0,5 mM, 0,75 mM, 1mM, 2,5 mM, 5 mM, 7,5 mM ve 10 mM derişimlerdeki çözeltileri bulunan UV-küvetlerine yerleştirildiler. Her bir Co^{2+} çözeltisi için floresans emisyon spektrumu alındı. Co^{2+} konsantrasyonu arttıkça, floresans emisyonu şiddetinde belirgin düşmeler meydana gelmektedir. Her bir Co^{2+} çözeltisindeki floresans emisyonu şiddeti , Co^{2+} iyonlarının bulunmadığı başlangıç çözeltisindeki floresans emisyonunun şiddeti ile oranlandı. Elde edilen oranlar ile artan Co^{2+} iyonları konsantrasyonu arasında grafik çizilerek Stern-Volmer eğrisi çıkarıldı.

Floresans sönümleme çalışmaları ile pigmentin sol-jel filmde immobilize halde iken elektron-enerji transfer kapasitesinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Literatürde, Perylen diimid'lerin çözelti fazındaki elektron transfer yeteneklerinin çok iyi olduklarının bilinmesine karşın, immobilize halde ki davranışları hakkında çok az çalışma bulunmaktadır.

4.DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Kaplamaların karakterizasyonu

TP çözeltisi ile daldırma yöntemi kullanılarak farklı hızlarda yapılan kaplamaların 450 °C de 1 saat süreyle yapılan ısıtılardan çıktıktan sonra her bir çekme hızındaki kalınlıkları ölçüldü. Çekme hızı artışı, kaplama kalınlığı ile doğru orantılıdır.

TP çözeltisi ile daldırma yöntemi kullanılarak yapılan TiO₂ kaplamalarda belli bir kritik kalınlığın üzerine çıkılamadığı görüldü. Bu nedenle daha kalın kaplama elde etmek amacıyla, düşük çekme hızında ($r < 6$ inç/dak, r = çekme hızı) ve birkaç katlı kaplama yapma yoluna gidilmiştir. Ancak her 2 kat kaplama işleminden sonra, tekrar 450 °C de 1 saat süreyle ısıtılama tutmak gerekmektedir. Eğer kaplamalara pigment dop edilmişse , bu sıcaklığa çıkmak mümkün olmamaktadır. Pigment dop edilmiş kaplamalarda ısıtılama işlem en fazla 200 °C de yapılmalıdır.

TP çözeltisine daldırma yöntemiyle farklı hızlarda yapılan kaplamaların kalınlık değişimleri Çizelge-4.1’ de verilmiştir.

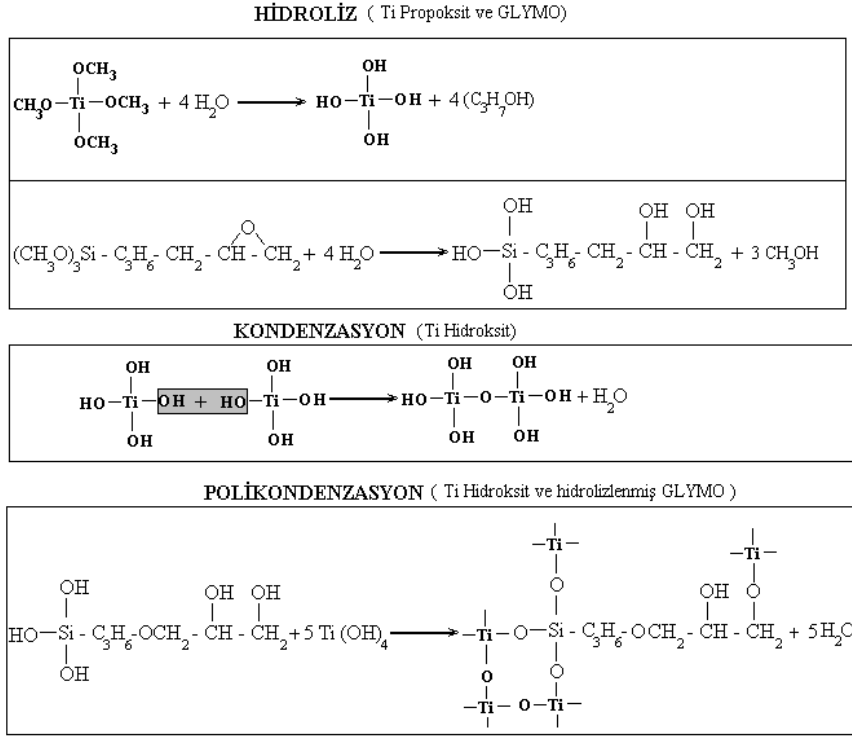
Ayrıca TP çözeltisi ile yapılan TiO₂ kaplamaların yüzey ve kristal analizleri yapılmıştır. Kaplamaların yüzey ve kristal yapılarını incelemek amacı ile JEOL Superprobe 733 SEM (Scanning Electron Microscope) ve Digital Instruments Nanoscope III-A AFM(Atomic Force Microscope) cihazları ile yüzey fotoğrafları çekilerek inceleme yapılmıştır.

TP çözeltisi ile püskürtme yöntemi ile yapılan ısıtılama sonunda kalınlık ölçümlerinde film kalınlığı 2,5 µm olarak ölçüldü. Kaplamaların yüzeyleri ve gözenekleri SEM ‘de incelendi ve homojen ve çok gözenekli kaplamanın meydana geldiği görüldü.

TiO₂-SiO₂ kaplamaların elde edildiği TG çözeltisi ile sadece daldırma yöntemi kullanılarak kaplama yapılmıştır. Bu çözelti ile, TP çözeltisinin aksine çok daha kalın kaplama yapılabilen ve yapılan kaplamaların cama tutunması çok iyi olmaktadır. Kaplamaya bu özelliğini, GLYMO da bulunan epoksi halkası ve epoksi halkasının bağlı olduğu organik grup kazandırmaktadır Epoksi halkası, hidroliz sırasında açılarak hidroksil grupları (- OH) oluşturmaktadır. Bu hidroksil grupları da kondenzasyona katılarak, kendi aralarında veya ortamda bulunan Ti(OH)₄ molekülleri ile kondenzasyona girerek daha esnek polimerler meydana gelmektedir (Şekil-4.1)

TP çözeltisinde olduğu gibi sadece Tetraisopropylorthotitanate ,Ti(OPrⁱ)₄, başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan kaplamalar, kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan - Ti – O – Ti – zincirlerinden oluşmaktadır. Bu da kaplamanın çok sert

ve kırılğan olmasına neden olur. Bu nedenle TP çözeltisi ile yapılan kaplamalarda belirli bir kalınlığın üzerine çıkılamamaktadır

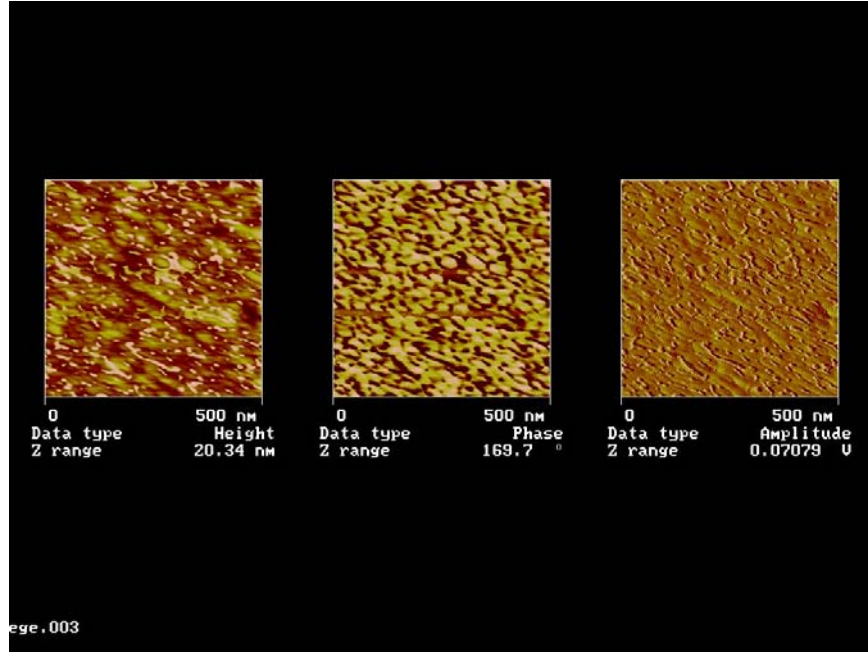


Şekil-4.1. TG çözeltisinde, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ve GLYMO ‘nun hidrolizi ve hidroliz sonrasında meydana gelen reaksiyonlar.

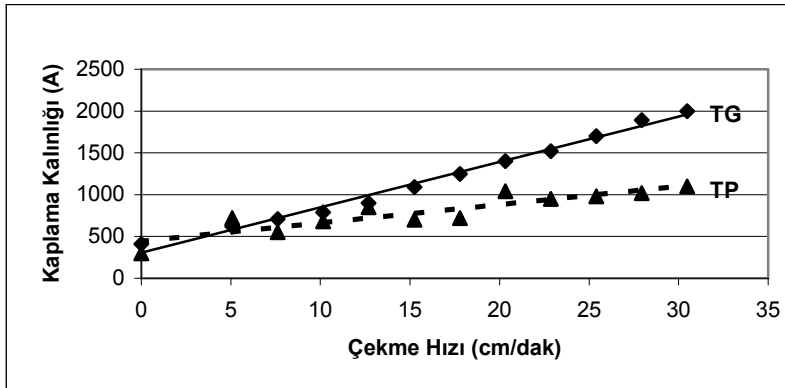
TG çözeltisi ile yapılan kaplamaların ısıt işlemleri, kaplamanın özelliği gereği, en fazla 200 °C de yapılmaktadır. Kaplama çözeltisinde %30 oranında bulunan GLYMO’daki organik gruplar, 200 °C ‘nin üzerinde kırılmaya başladığından, kaplama özelliğini yitirmeye başlamaktadır. Kaplama yüzeyinde çatlaklar meydana gelmektedir.

Bu çözelti ile 12 inç/dak çekme hızı ile ardışık olarak 10 kat kaplama kaplama yapılmıştır.

Yapılan kaplamalar, ilk önce kaplama cihazında IR-resistansları yardımı ile 50 °C de 1 dak. ısıtılarak çözgenin bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. İkinci aşamada yine 50 °C ye önceden ısıtılmış etüvde 30 dak. tutulduktan sonra, etüvün sıcaklığı 150 °C ye çıkarılmaktadır. Kaplamalar 150 °C de 1 saat bekletilerek sertleştirilmektedir. Isıl işleminden sonra kaplamalarda herhangi bir çatlama veya dökülme gözlenmedi. Yapılan kalınlık ölçümlerinde, 10 katlı kaplamanın kalınlığı 1,5 µm olarak ölçüldü.



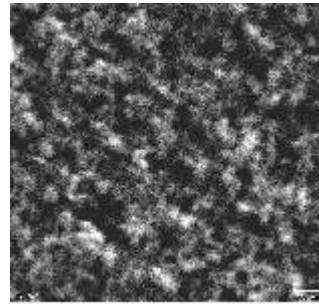
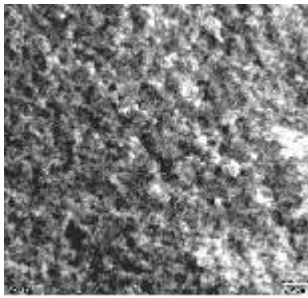
Şekil- 4.2 TP çözeltisi ile yapılan ve 450 °C 'de ısıtılma işleminden geçirilen 0,1 µm kalınlığındaki TiO_2 kaplamanın AFM fotoğrafı.



Şekil-4.3: Artan çekme hızına göre oluşan kaplama kalınlığı dağılımları.

Çizelge-4.1: TP ve TG kaplama çözeltileri ve farklı çekme hızları ile kaplanan TiO₂ kaplamaların 450 °C ve 150 °C de ısıtıl işleminden geçirildikten sonra ölçülen kalınlıkları.

Çekme Hızı (cm/dak)	Ölçülen kalınlık(°A)	
	TP (450 °C)	TG (200 °C)
2,54	300	410
5,08	720	620
7,62	550	710
10,16	680	790
12,7	850	900
15,24	700	1050
17,78	720	1250
20,32	1040	1400
22,86	950	1520
25,40	980	1700
27,94	1020	1890
30,48	1100	2000



Şekil-4.4. TP çözeltisi ile püskürtme yöntemi ile yapılan 2 µm kalınlığındaki kaplamaların SEM fotoğrafları (x11 000 ve x24 000 büyütmede)

4.2. Jellerin Karakterizasyonu

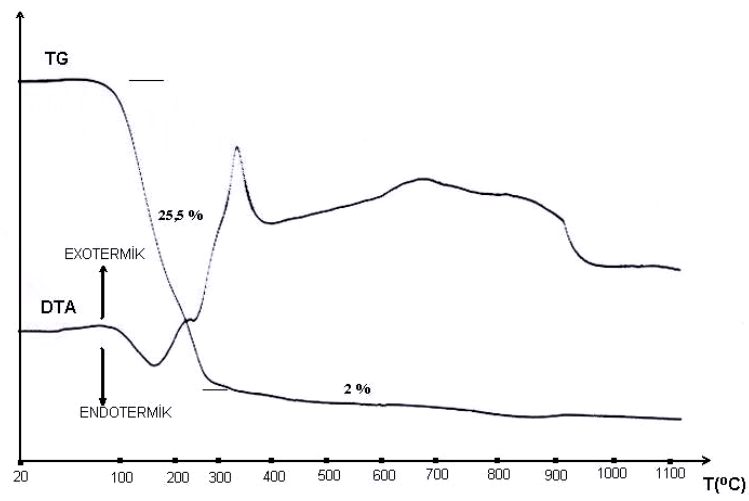
4.2.1. DTA/TG Analizleri

Yapılan termal analiz sonuçları Şekil-4.5’de gösterilmektedir.Şekil-4.5a’da TP jelinin TG grafiği incelendiğinde, %27,5 toplam ağırlık kaybı meydana geldiği ve ağırlık kaybının 800 °C de sona erdiği görülmektedir.300 °C ye kadar toplam ağırlığın %25,5 ‘i kaybedilirken, 300-1100 °C arasında ise toplam ağırlığın %2’ si kaybedilmiştir. DTA eğrisini de göz önünde bulundurarak, 80-300 °C arasında kaybedilen kütlenin endotermik reaksiyon sonucunda kaybedildiği anlaşılmaktadır.Bu da, jelde bulunan alkollerin, fiziksel suyun ve alkoksitlerden gelen organik grupların sistemden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 300 °C nin üzerinde meydana gelen ağırlık kaybının nedeni ise, TiO_2 ‘un 300 °C nin üzerinde amorf fazdan anataz faza ve 700 °C nin üzerinde de Rutil faza geçişidir. Anataz ve Rutil, TiO_2 ‘un kristal fazlarıdır. DTA eğrisine de bakıldığında , 320 °C de görülen ekzotermik reaksiyon piki, anataz faza geçiş pikidir.700-900 °C arasında görülen geniş ekzotermik reaksiyon piki ise Rutil faza geçişi göstermektedir. TiO_2 molekülündeki Ti ve O atomları belirli kristal yapıyı oluşturmak için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duymaktadır.

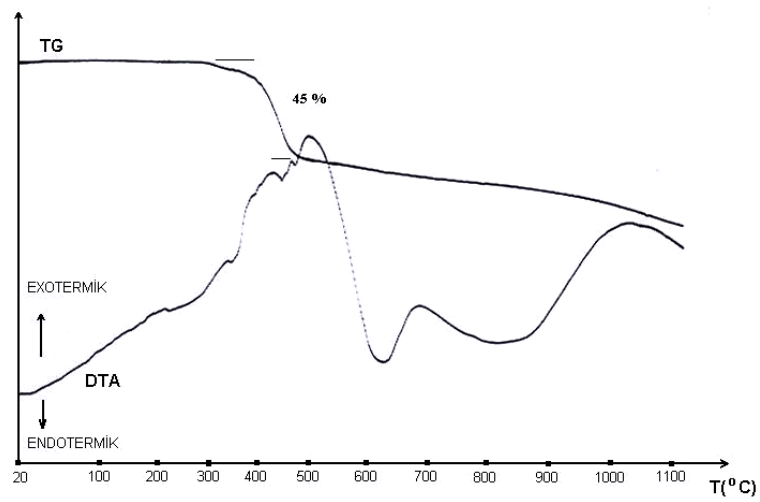
Şekil-4.5b ve Şekil-4.5c ‘de Per4’ün tek başına ve TP jeli içerisine dop edilmiş DTA/TG grafikleri görülmektedir. Per4’ün Şekil4.5b ‘deki grafiği incelendiğinde, 320 °C de kütle kaybının başladığı ve 500 °C ye kadar çok hızlı bir kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. Yapılan hesaplamalardan, 500 °C ye gelindiğinde, Per4’ün toplam kütlelerinin %45 ‘ini kaybettiği ortaya çıkmaktadır. Bu grafikten elde edilen bilgiye göre, Per4, 320 °C de parçalanmaya başlıyor. Bu durum bize, perilen diimid’lerle yapılacak sol-jel ince film doplamalarda ısı işlemlerin en fazla 300 °C de yapılması gerektiği sonucunu ortaya koymaktadır.

Bu durumu daha kesin anlayabilmek amacıyla, Per4’ün bir de TP jeli içerisindeki DTA/TG grafiği incelendi ve pigmentin katı jel içerisinde hapsedildiği durumda da 300 °C ye kadar parçalanmadığı görüldü (Şekil-4.5c)

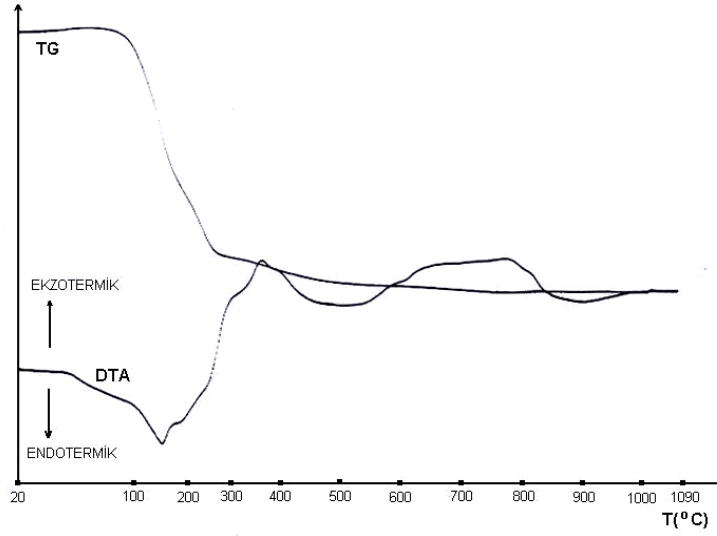
a)



b)



c)



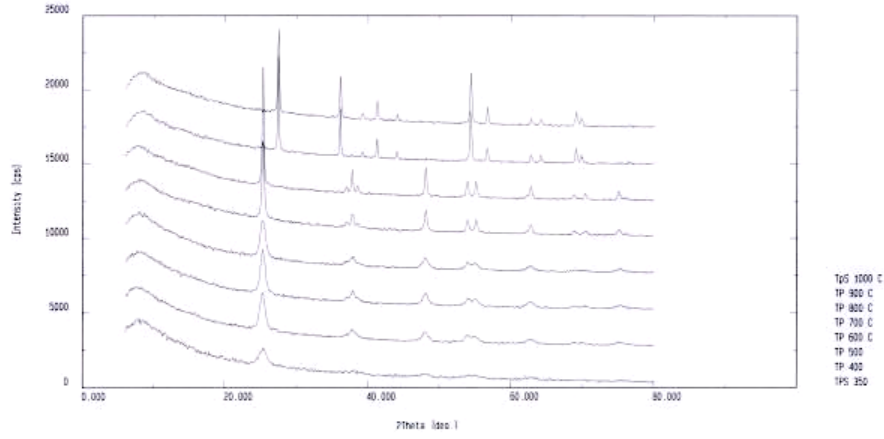
Şekil-4.5. a) Saf TP jelinin DTA/TG grefiği; b) Per4 ‘ün DTA/TG grafiği; c) TP jeli içerisine dop edilmiş Per4’ün DTA/TG grafiği.

4.2.2. X-Işını Saçılımı Spektroskopisi (XRD) Analizleri

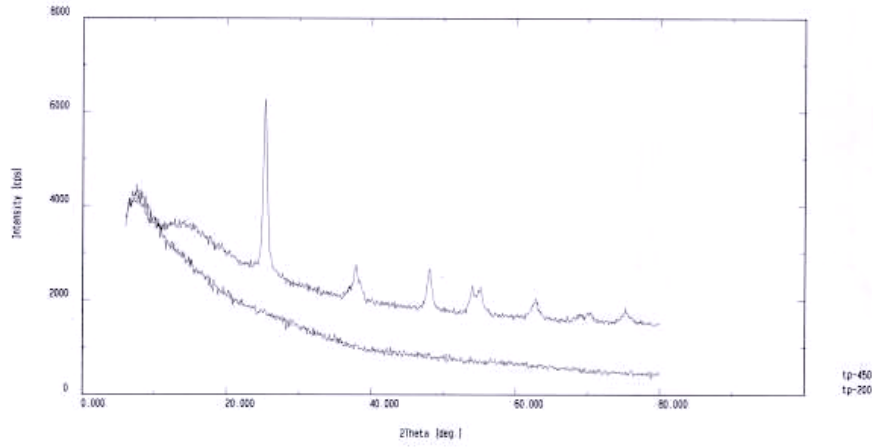
XRD analizleri sonucunda, TiO_2 ‘ in kristalleşme davranışları hakkında detaylı bilgi elde edilmiştir. Edinilen bilgilere, Tetraisopropylorthotitanate , $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, kullanılarak hazırlanan ve 200 ile 1100 °C arasında 100 °C arttırarak ısıtılardan geçirilen TP jelleri, 350 °C ye kadar amorf, 350-700 °C arası Anataz, 800-900 °C arası Anataz – Rutil geçişi ve 900°C nin üzerinde ise tamamen Rutil kristal yapılarına sahip olduğu çok açık olarak görülmektedir.

TiO_2 ‘ in kristal yapıları arasındaki bu geçişler ile ilgili XRD spektrumları, Şekil-4.6’da görülmektedir.

a)



b)



Şekil-4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işleminden geçirilmiş TP kaplamaların X-ışını saçılım spektrumları. a) TP jelinin 350,400,500,600,700,800,900,1000 °C de b) 200, 450 °C de

4.3. Spektroskopik Ölçümler

Per4'ün iki farklı sol-jel ince film içerisine immobilize edilmiş ve karşılaştırma amacıyla çözelti fazındaki (2-Propanol) Per4 'ün absorpsiyon spektrumları Şekil-5 de verilmiştir.

Kimyasal doplama yoluyla Per4'ün immobilize edildiği TP çözeltisi ile 200 °C de yapılan ısıtıl işlem ile belli bir kritik kalınlığın üzerine çıkılması , dolayısı ile film

içerisindeki pigment konsantrasyonunun arttırılamaması nedeni ile absorbsiyon spektrumu alınamamıştır. Bu çözelti ile daha önce de belirtildiği gibi daha kalın kaplama yapılabilmesi için, her kaplama katından sonra en az 450 °C de ısıtılma işleminden geçirmek gerekmektedir. Ancak organik pigmentin bulunduğu bir ortamda bu mümkün olmamaktadır. Bu nedenden dolayı TP çözeltisi ile yapılan kaplamalar kimyasal doplama için değil yüzeyde adsorbsiyon ile yapılan doplama için uygundur. Kimyasal doplamada TG çözeltisi ile yapılan kaplamalar daha uygundur.

Kimyasal doplama yolu ile TG sol-jel ince filmleri içinde immobilize edilen Per4 'ün absorbsiyon spektrumu çözelti fazındaki ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. TG filmi içerisinde doplanmış pigmentin absorbsiyon spektrumunda piklerde 5-6 nm 'lik kırmızı bölgeye kayma görülmektedir. Bunun dışında görülen belirgin bir fark yoktur.

Adsorbsiyon yoluyla TP filmi içerisinde yani TiO₂ filminde adsorblanan Per4'ün absorbsiyonu ise çözelti fazından ve kimyasal doplama ile immobilize edilen filmdekinden epey farklılık göstermektedir. Spektrum perylen diimidlerin tipik spektrumlarına göre daha geniş ve daha değişik bir spektrum vermektedir. Çözelti fazında ve kimyasal olarak doplanan Per4'ün $\lambda_{max} = \lambda_1 = 519 \text{ nm}$ ve 526 nm iken , burada $\lambda_{max} = \lambda_2 = 495 \text{ nm}$ dir. Bu farklılık büyük ihtimalle ortamın polarite farklılığından kaynaklanmaktadır.

TG filmi içerisine kimyasal doplama yöntemiyle immobilize edilen Per4'ün Floresans emisyonu ölçümleri başarılı bir şekilde alınmıştır. Elde edilen spektrum Per4'ün çözelti fazındaki floresans spektrumuna çok benzemektedir. 1-2 nm lik bir kırmızı bölgeye kayma var. Literatürden elde edilen bilgilere göre genelde sol-jel içerisine dop edilen perylen diimidlerin floresans spektrumlarında azalma ve piklerde ovalleşme görüldüğü belirtilmektedir. Oysa bu çalışmamızdan da görüldüğü gibi, %30 SiO₂ ve %70 TiO₂ içeren sol-jel filminde kimyasal doplama ile immobilize edilen perylen diimid molekülleri çözelti fazı ile neredeyse aynı floresans emisyon spektrumu vermektedir.

TG filminin aksine TP filmi yüzeyine adsorblama yöntemiyle immobilize edilen Per4'ün düzgün bir floresans spektrumu alınamamıştır. 470-550 nm dalga boyları aralığında denenen uyarmalar sonucunda bir floresans emisyon spektrumu elde edilemedi.

Elde edilen floresans emisyonu ve uv-absorbsiyon spektrumu verilerinden, kullanılan pigmente ait bazı fotofiziksel parameterelerin hesaplanmıştır. Bunlar, bağlı floresans kuantum verimi, molar soğurma katsayısı, ışıyım ömrü, floresans ömrü, floresans hız sabiti dir.

Kuantum verimi hesaplanmasında , daha önce yapılan çalışmalar ile kuantum verimi hesaplanan ve $\Phi^f = 1$ olarak belirlenen Per4 'ün Asetonitrildeki (CH₃CN) çözeltisi referans alınmıştır. Çözelti fazındaki ve sol-jel matristeki kuantum verimlerinin

bağıl değerlerinin hesaplanırken, pigmentin bulunduğu faz farkının etkisi, kullanılan çözügenin (CH₃CN) ve sol-jel filminin kırılma indislerinin oranlanması ile giderilmektedir. Kuantum veriminin hesaplanmasında kullanılan denklem:

$$\Phi_R^f / \Phi_x^f = [(S_R^f / A_R) / (S_x^f / A_x)] \times (n_R / n_x)^2$$

Φ_R^f = referans floresans kuantum verimi

Φ_x^f = örneğin floresans kuantum verimi

S_R^f = referans 'ın floresans emisyon spektrumunun alanı

S_x^f = örneğin floresans emisyon spektrumunun alanı

A_R = referansın max. soğurma dalga boyundaki absorbans değeri

A_x = Örneğin max. soğurma dalga boyundaki absorbans değeri

n_R = referansın bulunduğu ortamın kırılma indisi

n_x = örneğin bulunduğu ortamın kırılma indisi

Yukarıdaki denklem kullanılarak yapılan hesaplamalardan TG filminde kimyasal doplama ile immobilize dedilen Per4'ün floresans kuantum verimi $\Phi_1^f = 0,77$ olarak bulunmaktadır.

Per4 'ün soğurma ve emisyon spektrumlarından yararlanarak, pigmentin, 2-propanoldeki çözeltisinde ve immobilize edildiği iki farklı filmdeki molar soğurma katsayısı (ϵ), ve TG filmindeki ışıyım ömrü (radiative life time) (τ_0), floresans ömrü (τ_f), floresans hız sabiti (k_f), ve Stockes kaymaları ($\Delta \lambda$) hesaplanmış ve sonuçları Çizelge-4.3 de verilmişlerdir.

Bu hesaplamalarda kullanılan eşitlikler sırasıyla şöyledir:

Lambert-Beer yasasından,

$$A = C \cdot \epsilon \cdot \ell$$

A = örneğin max. absorbans değeri

C = örneğin derişimi, mol/l

ϵ = örneğin bulunduğu ortamdaki molar soğurma katsayısı, l.mol⁻¹.cm⁻¹

ℓ = ışığın geçtiği yolun uzunluğu, cm

$$\tau_0 = 3,5 \times 10^8 / (V_{max}^2 \times \epsilon_{max} \times \Delta V_{1/2})$$

τ_0 = ışıyım ömrü, s

V_{max} = max. absorblamanın olduğu dalga boyundaki absorbans değerinin, dalga sayısı cinsinden değeri, cm⁻¹

$\epsilon_{\max}$ = max. dalga boyundaki molar soğurma katsayısı, l.mol⁻¹.cm⁻¹

$\Delta\nu_{1/2}$ = uyarılmanın yapıldığı dalga boyundaki soğurma pikinin yarı pik genişliğinin dalga sayısı cinsinden değeri, cm⁻¹

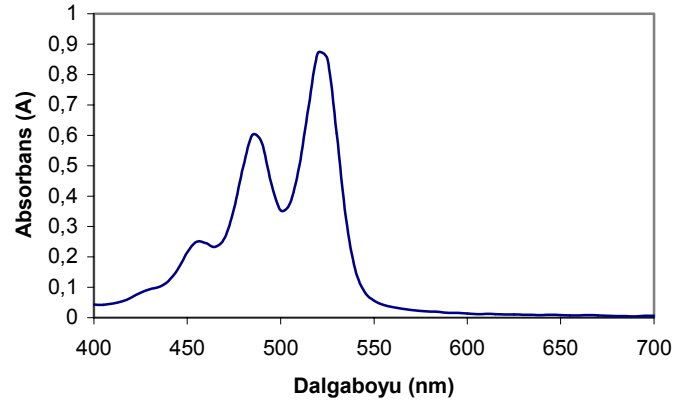
$$\tau_f = \tau_0 \cdot \Phi^f$$

τ_f = floresans yarı ömrü, s

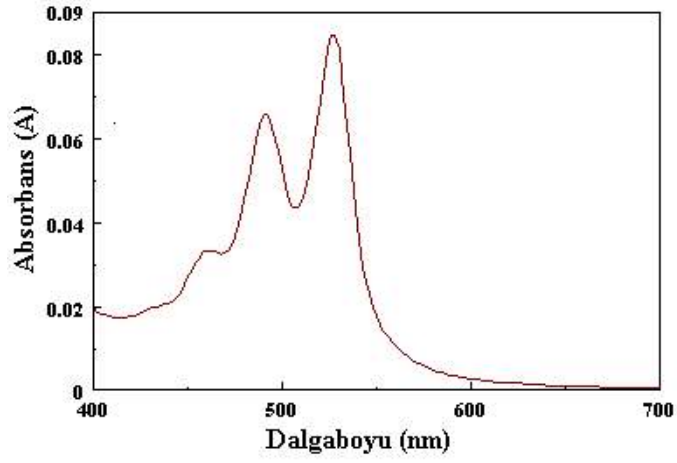
$$k_f = 1 / \tau_f$$

k_f = floresans hız sabiti

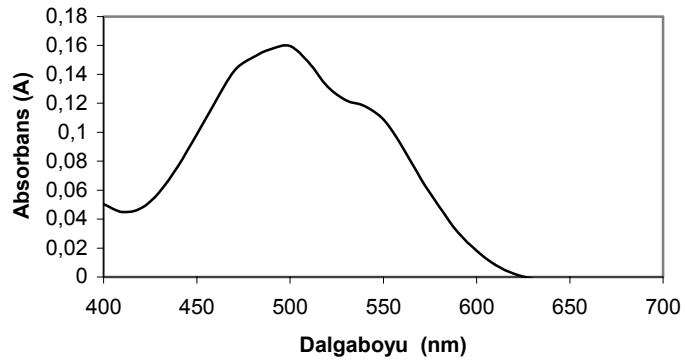
a)



b)

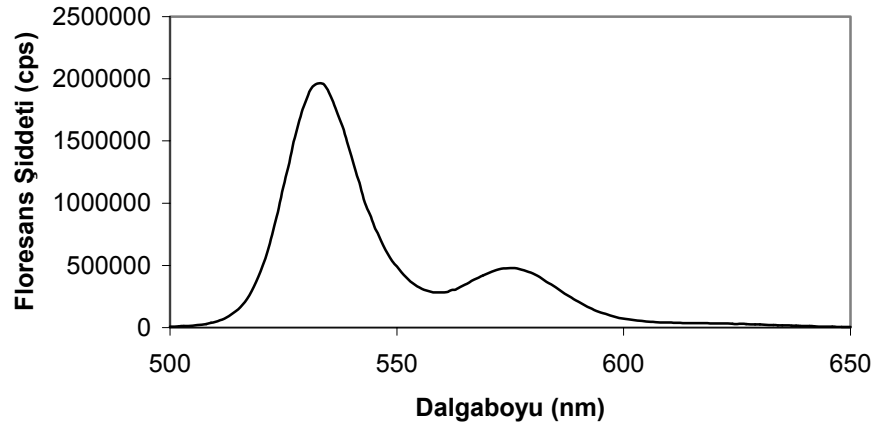


c)

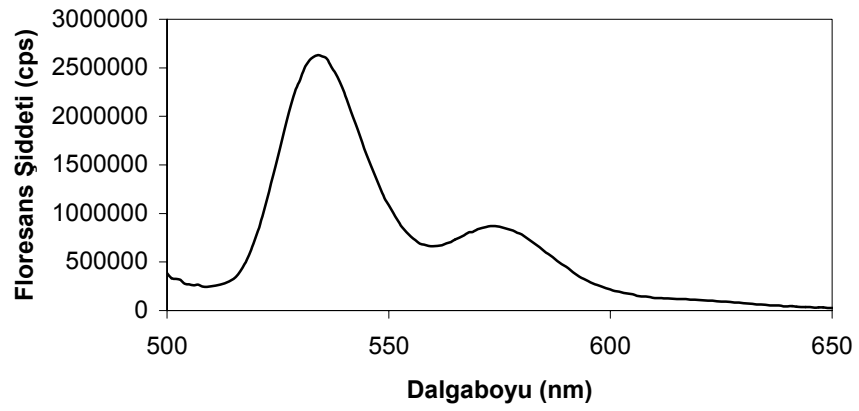


Şekil-4.7. Per4'ün a) 2-Propanol'deki çözeltisinin; b) TG (TiO₂/SiO₂) sol-jel filmindeki c) TP (TiO₂) sol-jel filminde ki absorpsiyon spektrumu.

a)



b)



Şekil-4.8. Per4'ün, a) 2-PrOH deki çözeltisinin; b) TG sol-gel filminde ki floresans emisyon spektrumu

Çizelge-4.2. Per4'ün, 2-PrOH , TG (TiO₂/SiO₂) sol-jel filminde ve TP (TiO₂) sol-jel filminde üç dalga boyunda ki molar soğurma katsayıları

Faz	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_3	ϵ_3
2-PrOH	522	39644	486	27039	456	11212
TG	526	152612	492	118738	462	60540
TP	541	112009	498	154096	480	145855

4.4. Kobalt İyonları ile Floresans Sönümlleme Çalışmaları

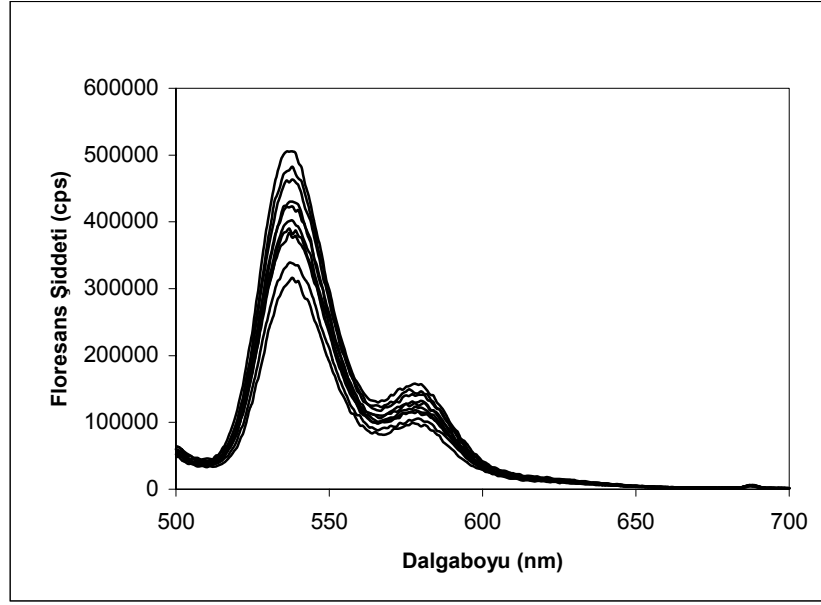
Stern-Volmer eğrisi, 1mM 'ın üzerindeki konsantrasyonlarda derişim etkisi sebebi ile doğrusallığını kaybetmektedir. Bu nedenle hesaplamalar 0-1mM arasındaki konsantrasyonlardan elde edilen veriler kullanılarak yapılmıştır.

Floresans sönümleyici Co²⁺ iyonlarının bu derişim aralığında yapılan sönümlleme çalışmaları, aşağıda belirtilen Stern-Volmer eşitliğine uymaktadır.

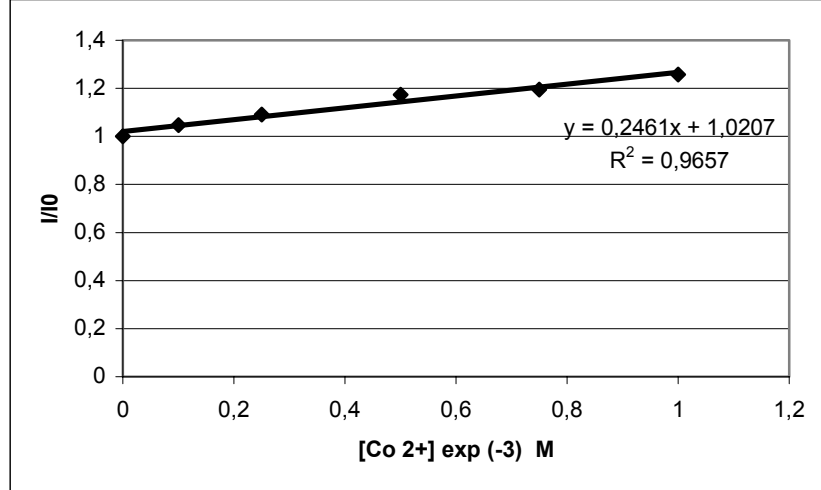
$$I_0 / I = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

Eşitlikteki, I₀, sönümleyici kobalt iyonları yokluğunda Per4' ün floresans emisyonu şiddeti, I, kobalt iyonları varlığında Per4 'ün floresans emisyon şiddeti, k_q, pigmentin floresans sönümlleme hız sabit, τ_0 , ışıınım ömrü, [Q], sönümleyici kobalt iyonları derişimi.

Elde edilen Stern-Volmer eğrisinin eğiminden ve daha önce hesaplanan ışıınım ömrü kullanılarak, Per 4 'ün immobilize edildiği iki farklı filmdeki sönümlleme hız sabitleri (k_q) hesaplandı. Pigmentin, kimyasal doplama ile immobilize edildiği TG filmindeki floresans sönümlleme hız sabiti k_q = 1,1x10⁻¹³ s olarak bulundu. Bulunan bu değer, difüzyon hız limiti olan 1x10¹⁰ M⁻¹.s⁻¹ değerinin üzerindedir. Bu durum bize, Per4 'ün, TiO₂/SiO₂ (70/30) sol-jel film içinde immobilize edildiği durumda da elektron transferi yapabildiğini göstermektedir. Literatürde de, çözelti fazındaki perylen diimidler için floresans sönümlleme hızlar 10¹¹ – 10¹⁴ olarak belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada bulunan değer, belirtilen bu sınırlar arasında yer alması, çalışmada elde edilen sonucun doğruluğunu desteklemektedir.



Şekil-4.9 : a) Per4'ün, TG (TiO₂/SiO₂ (70/30)) sol-jel filmi içinde immobilize edildiği durumda, artan Co²⁺ derişimlerine karşı floresans sönümlenme spektrumu;



Şekil-4.10. TG filmi içinde immobilize edilen Per4'ün Co⁺² iyonları ile yapılan floresans sönümlenme çalışması sonucu elde edilen Stern-Volmer Grafiği.

Çizelge-4.3. TG filminde immobilize edilen Per4'ün , Floresans kuantum verimi, ışınlım ömrü, floresans ömrü, floresans hız sabiti, sönümlleme hız sabit, maksimum emisyon dalga boyu, ve Stokes kayması

TG	Φ^f	0,77
	τ_0 (s)	$2,23 \times 10^{-11}$
	τ_f (s)	$1,71 \times 10^{-11}$
	k_f (s)	$5,84 \times 10^{10}$
	k_q (s)	$1,1 \times 10^{-13}$
	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm)	538
	$\Delta\lambda$ (nm)	48

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan farklı özellikte ve bileşimdeki iki kaplamanın karakterizasyonu; bu kaplamalar içerisine fotoaktif organik pigment doplanması ve doplanan pigmentin film ortamında ki fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin belirlenmesidir.

İnorganik ve kompozit organik-inorganik malzemelerin, düşük sıcaklıkta üretildiği sol-jel teknolojisi, uygun başlangıç malzemelerinin hidrolizine ve bunu takiben polikondenzasyona dayanmaktadır. Bu teknoloji, oda koşullarında yürüyen proses boyunca organik ve inorganik katkı maddelerinin ortama katılmasına ve camsı bir ağ oluşturmaya izin vermektedir. Sol-jel matriks, 250 nm üzerindeki UV ve görünür bölgede soğurma yapmadığı için, bir çok optik çalışmaya olanak vermektedir.

Bu doğrultuda, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar:

- Sadece tetraizopropil orto titanat, $Ti(OPr^i)_4$, başlangıç maddesi kullanılarak ve bunun hidrolizi ile elde edilen sol-jel çözeltisine (TP) ile daldırma yöntemi kullanılarak yapılan TiO_2 kaplamalarda belirli bir kritik kalınlığın üzerine çıkılamamaktadır. Bu yöntemle yapılabilen en kalın kaplama 0,3 μm dir. Daha kalın kaplama yapabilmek için bazı organik veya inorganik katkı maddelerine ihtitaç duyulmaktadır. Bunun için en uygun olanları Ormosil olarak tabir edile, organik olarak modifiye edilmiş silanlardır. Bu çalışmada da ormosillerden GLYMO (3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane) kullanılmıştır.
- Daldırma yöntemi ile kaplamada işleminde, çekme hızının, kaplama kalınlığı üzerinde çok etkili bir parametre olduğu gözlenmiştir.
- TP çözeltisi ile daldırma yöntemi kullanılarak ulaşılamayan kaplama kalınlığına, püskürtme yöntemi kullanılarak ulaşılabilmektedir.
- TP çözeltisi ile daldırma yöntemi kullanılarak elde edilen kaplamaların çok ince ve gözeneksiz olmasına karşın, püskürtme yöntemiyle elde edilen kaplamalar, çok gözenekli ve kalın olmaktadır.
- TP çözeltisinin 40 °C de kurutulması ile elde edilen jellerin 200-1000 °C de ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucu, TiO_2 'nin 300 °C ye kadar amor, 300-800 °C arası anataz kristal, 800-900 °C arası anataz-rutil geçişi ve 900 °C 'nin üzerinde tamamen rutil kristal yapısında olduğu görüldü.
- %70 $Ti(OPr^i)_4$ ve %30 GLYMO kullanılarak hazırlanan TG çözeltisi ile daldırma yöntemi kullanılarak yapılan kaplamalarda istenilen kaplama kalınlığına ulaşmak çok daha kolay olduğu gözlemlendi.
- Bu çalışmada, sol-jel ince filmler içine dop etmek amacıyla kullanılan, fotoaktif organik pigment, N,N'-di (1-hidroksi-4-metil)-2-pentil -3,4,9,10-

tetrakarboksilik perilen diimid (Per4)'ün sol-jel ortamına mükemmel bir uyum sağladığı gözlemlendi

- Yapılan termal analizler sonunda, Per4 'ün TiO_2 jeli içinde ve tek başına 300 °C 'ye kadar parçalanmadan kalabilmektedir.
- TP filmi içerisine kimyasal doplama ile immobilize edilen Per4'ün derişimi, bu çözelti ile daha kalın kaplama yapılamaması sebebi ile fotofiziksel özelliklerini inceleyebilecek düzeye çıkarılamamıştır.
- Püskürtme yöntemiyle yapılan TiO_2 filmi üzerinde adsorblama yöntemiyle immobilize edilen Per4'ün fotofiziksel özelliklerinde, çözelti fazındaki ve kimyasal doplama ile immobilize edildiğı TG filmindeki fotofiziksel özelliklerine göre çok büyük farklılıklar gözlenmiştir. TG filmi içerisinde immobilize edilen pigmentin floresans emisyon spektrumu çok başarılı bir şekilde alınmışken, TP filminde immobilize edilen pigmente ait bir floresans emisyonu gözlenmedi.
- TG filmi içerisine kimyasal yolla dop edilen Per4'ün fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri, çözelti fazındakilerle büyük benzerlik göstermektedir. Absorbsiyon ve floresans emisyon grafikleri birbirlerine çok benzemektedir. Bunun nedeni olarak, film yapısında yer alan %30 oranındaki glymo'nun organik karakterinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Glymo'nun silan ve alkoksi grupları ortama inorganik sol-jel matris karakteri kazandırırken, hidrolizlenebilen ve kondenzasyona katılan epoksi halkası içeren organik grubu ise organik polimer karakteri kazandırmaktadır.
- TG filmi içerisine kimyasal yol ile dop edilen Per4'ün, çözelti fazındaki Co^{2+} iyonları ile yapılan floresans sönümleme çalışması sonucunda, Per4'ün immobilize fazda da, etkin bir şekilde elektron transferi yapabildiğı gözlenmiştir. Ancak, sönümleyici Co^{2+} iyonlarının 1 mM'ın üzerindeki derişimlerinde Stern-Volmer grafiğinde sapma meydana gelmektedir.

KAYNAKLAR

- Brinker, C.Jeffrey**, 1990, Sol-Gel Science, Academic Press Inc., San Diego, California, 908 s
- Klein, Lisa C.** , 1988, Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics And Specialty Shapes, noyes Publications, New Jersey,USA, 407 s
- Avnir, David, Kaufman, Verad, R., Raisfeld, Renata**, 1985, Organic Fluorescent Dyes Trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical cage and film Properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 74, 395-406
- Negishi, N., Takeuchi, K.**, Preparation of the TiO₂ transparent film photocatalyst by a dip-coating process with α -terpineol as the solvent, Proceedings of the thirth- iccg, 2000
- Que, Wenxiu, Zhou, Y., Lam, Y.L., Chan, Y.C., Kam, C.H.**, 2000, Optical and microstructural properties of sol-gel derived titania/organically modified silane thin films, Thin solid films,358, 16-21
- İnan, O., Günay, V., Arpaç, E.**,1996, Epoksi-Silan kaplamalar ve karakterizasyonu , UKMK-2 Bildiri kitabı
- İcli, S., Demiş, Ş., Dindar, B., Doroshenko, A.O., Timur, C.**, 2000, Photophysical and photochemical properties of water soluble perylene diimide derivative, J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 136, 14-23
- El-Daly SA**, Spectral lifetime, fluorescence quenching, energy transfer and photodecompozition of N,N'- bis (2,6 dimethyl phenyl)- 3,4,:9,10- perylene tetracarboxylic diimide (DXP), 1999, Spectrochimica Acta Part A, 55,143-152.
- Yoldaş, B., E.**, 1993, Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings, Journal of Sol-Gel Science&Technology. 1, 65-77
- Sakka, S.**, 1996, Sol-Gel Coating for Optical And Electronic Application in Jorgensen, R., Reisfeld, R., Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Springer Publication.
- Uhlmann, D.R., Suratwala, T., Davidson, K., Boulton, J., M. and Teowee, G.**, 1997, Sol-Gel Derived Coatings On Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 113-122.

Mackenzie, J., D., 1982, Glasses from Melts and Glasses From Gels, a Comparison, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 1.

Dislich, H., 1983, Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57, 371-388.

Şam, E.Devrim, 2001, Camların sol-jel yöntemiyle silika kaplanması, yüksek lisans tezi, İTÜ

Kaşlılar, Didem, 2002, Camların sol-jel yöntemiyle yansıtıcı TiO₂ kaplanması, yüksek lisans tezi, YTÜ

İnternet Kaynakları

<http://www.solgel.com>

<http://www.sol-jel.com>

<http://www.sci.akdeniz.edu.tr>

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. SOL-JEL PROSESİ	4
2.1. Sol-Jel Prosesinin Tarihçesi	4
2.2. Sol-Jel Prosesinin Avantajları	5
2.3. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları	6
2.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları	7
2.5. Sol-Jel Prosesinin Kullandığı Ana Maddeler	8
2.6. Silikonlar	8
2.6.1. Genel Bilgiler	8
2.6.2. Organo-organooksisilanlar	11
2.6.3. Silikon Ürünleri	11
2.6.4. Anorganik ve Organik yapılar nasıl birleştirilir?	12
2.7. Yüzey Kaplamaları	14
2.8. Metal Alkoksit Başlangıç Malzemelerinin Kimyası	16
2.8.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Mekanizması	17
2.8.2. Katalizörün Rolü	21
2.8.3. Yoğunlaşmış Ürünün Yapısı	23
2.8.4. Kimyasal Modifikasyon	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Sol-Jel Çözeltilerin Hazırlanması ve Kaplama prosesi	34
3.2. Sol-Jel Filmler İçerisine Organik Pigmentlerin Doplanması	35
2.3. Jellerin Karakterizasyonu	37
2.3.1. Termal Analizler (DTA/TG)	37
2.3.2. X-Işını Saçılımı Spektroskopisi Analizleri	37
2.3.3. Pigment Doplanmış Kaplamalarda Spektroskopik Çalışmalar	38
2.3.4. Floresans sönmüleme çalışmaları	38
4.DENEYSEL SONUÇLAR	39
4.1. Kaplamaların karakterizasyonu	39
4.2. Jellerin Karakterizasyonu	43
4.2.1. DTA/TG Analizleri	43
4.2.2. X-Işını Saçılımı Spektroskopisi (XRD) Analizleri	45
4.3. Spektroskopik Ölçümler	46
4.4. Kobalt İyonları ile Floresans Sönmüleme Çalışmaları	52
5. GENEL SONUÇLAR	55