

MİSELLİ ORTAMLARDA NANOTANECİK OLUŞTURULMASI

Zeynep Merve ÜNAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2012

ANKARA

Zeynep Merve ÜNAL tarafından hazırlanan "MİSELLİ ORTAMLARDA NANOTANECİK OLUŞTURULMASI" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Senay TAŞCIOĞLU

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Rahime ŞİMŞEK

Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, H. Ü.

.....

Prof. Dr. Senay TAŞCIOĞLU

Kimya Anabilim Dalı, G. Ü.

.....

Prof. Dr. Muzaffer TALU

Kimya Anabilim Dalı, G. Ü.

.....

Tarih: 08/05/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Zeynep Merve ÜNAL

MİSELLİ ORTAMLARDA NANOTANECİK OLUŞTURULMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Zeynep Merve ÜNAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2012

ÖZET

Bu çalışmada sodyum bis(2-etilheksil)sülfosüksinat (AOT)/heptan/su ters misellerinde sentezlenen TiO_2 nanotaneciklerinden cam destekler üzerinde TiO_2 filimlerinin oluşturulması için optimum koşullar araştırılmıştır. TiO_2 nanotaneciklerinin sentezlenmesinde sol-jel yönteminden yararlanılmıştır ve başlangıç maddesi olarak titanyum izopropoksit (TİPO) kullanılmıştır. Miselli ortamda hazırlanan solün TİPO derişiminin ve yaşlandırılmasının, karıştırma hızının, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TİPO}]$ oranının, spin kaplama hızı gibi değişkenlerin ve Ti^{4+} iyonları ile kompleks oluşturan bazı ligandların nanotanecik ve film oluşumuna etkileri incelenmiştir. Daldırma ve spin kaplama yöntemleri film morfolojileri bakımından karşılaştırılmış ve spin kaplama yöntemi ile daha ince gözenekli ve daha üniform filimler oluşturulabileceği sonucuna varılmıştır. TiO_2 filimlerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM incelemeleri TiO_2 filminin oluşma mekanizmasının ve ayrıca filmi oluşturan tabakaların ve TiO_2 kristallerinin nano boyutlu yapı taşlarının belirlenmesine imkan vermiştir.

Bilim Kodu : 201.1.041
Anahtar Kelimeler : Titanyum dioksit, film oluşumu, miselli ortam,
nanotanecik, AOT
Sayfa Adedi : 168
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Senay TAŞCIOĞLU

PREPARATION OF NANOPARTICLES IN MICELLAR MEDIA**(M.Sc. Thesis)****Zeynep Merve ÜNAL****GAZİ UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****May 2012****ABSTRACT**

In this study, the optimum conditions for the preparation of TiO₂ films on glass substrates from TiO₂ nanoparticles synthesized in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT)/heptane/water reverse micelles have been explored. The sol-gel method has been utilized in the synthesis of TiO₂ nanoparticles and titanium isopropoxide (TIPO) has been used as the precursor. The influences of some variables such as TIPO concentration and ageing of the sol prepared in micellar solution, stirring velocity, [H₂O]/[TIPO] ratio and spin coating speed on the nanoparticle and film formation have been investigated as well as the effects of some ligands complexing with Ti⁴⁺ ions. Dip-coating and spin coating methods have been compared in terms of the film morphologies and it has been concluded that more uniform films with smaller-sized pores can be produced by spin-coating method.

Morphologies of TiO₂ films have been investigated by scanning electron microscope (SEM). SEM studies enabled to determine the formation mechanism of the TiO₂ films besides the nanosized building blocks of their layers and of the TiO₂ crystals.

Science Code : 201.1.041

**Key Words :Titanium dioxide, film formations, miceller media,
nanoparticle, AOT**

Page Number : 168

Adviser : Prof.Dr.Senay TAŞCIOĞLU

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında ve öğrenciliğim boyunca bana her türlü konuda yardımcı olan, yol gösteren, kıymetli tecrübelerini benden esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Dr. Senay TAŞCIOĞLU'na, laboratuvarındaki cihazları kullanma imkanını bulduğum sayın Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya ve hazırladığım TiO₂ filimlerinin SEM görüntülerini alan sayın Çetin ERDEMİR'e, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Doç. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN ve Beyza LİŞESİVDİN'e, eğitimim konusunda beni her zaman destekleyen aileme şükran ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
KISALTMALARIN LİSTESİ	xx
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Sol Jel Tekniği	3
2.1.1. Sol jel uygulamaları ve ürünleri	3
2.1.2. Sol jel yönteminin olumlu ve olumsuz yönleri	4
2.1.3. Sol jel prosesinin tarihi geçmişi	6
2.1.4. Sol jel yönteminin basamakları	7
2.2. Yüzey Aktif Madde Misellerinin Özellikleri ve Etkileri	21
2.2.1. Yüzey aktif madde misellerinin oluşumu	21
2.2.2. Misel yapısı ve özellikleri	23
2.2.3. Misel içinde madde çözünürleştirilmesi	26
2.2.4. Misellere karşıt iyon bağlanması	29
2.2.5. Misel etkilerinin mekanizmaları	30
2.3. TiO ₂ Hakkında Genel Bilgi	32
2.3.1. TiO ₂ 'nin kullanım alanları	34
2.3.2. Doğada titanyum (Ti)	34

Sayfa

2.3.3. TiO_2 nin kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	34
2.3.4. Fotokatalizör olarak TiO_2	36
2.3.5. TiO_2 nin ve sol jel tekniği ile sentezlenmesi.....	41
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.2. Kaplanacak Düz Camların Hazırlanması.....	50
3.2.1. Düz camların kesilmesi.....	50
3.2.2. Düzcam yüzeylerinin temizlenmesi.....	51
3.3. Titanyum İnce Filmlerinin Hazırlanması.....	51
3.3.1. AOT ters misel çözeltisinin ve Ti oksopolimer solünün hazırlanması.....	51
3.3.2. Kaplama işlemleri.....	52
3.3.3. Fırınlama işlemi.....	53
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Kolloidal Çözelti Oluşturabilecek TİPO Derişimini Belirlemek Amacıyla Gerçekleştirilen Ön Denemeler.....	54
4.2. Ters Misel Çözeltisine TİPO Karıştırma Hızının ve Karıştırma Sonrası Bekletme İşleminin TiO_2 Filminin Oluşumuna Etkilerinin İncelenmesi Amaçıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	55
4.2.1. Ters misel çözeltisi - TİPO karışımının film oluşturma öncesi bekletilmesinin TiO_2 filminin yapısı üzerine etkisinin incelenmesi amaçıyla gerçekleştirilen çalışmalar.....	56
4.2.2. TiO_2 filminin oluşumu üzerine TİPO yu ters misel çözeltisine hızının etkisinin incelenmesi amaçıyla gerçekleştirilen çalışmalar.....	66
4.3. TiO_2 Filminin Oluşturulmasında Daldırma ve Spin Kaplama Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	74

Sayfa

4.3.1. 1 dakikada daldırma ile oluşturulan filimler ile spin kaplama hızının 1000 rpm olduğu ince filimlerin karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar	74
4.3.2. Daldırma süresinin 30 dakika olduğu filimler ile 1000 rpm hızla 3 defa spin kaplanmış kalın filimlerin karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar	79
4.4. TiO ₂ Filminin Yapısına Spin Kaplama Hızının Etkisinin İncelendiği Çalışmalar.....	83
4.5. TiO ₂ Filminin Yapısı Üzerine TİPO Derişiminin Etkisinin İncelenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	89
4.5.1. Ortamdaki TİPO derişimini azaltarak gerçekleştirilen çalışmalar.....	89
4.5.2. Spin kaplamada uygulanan damla sayısını değiştirerek gerçekleştirilen çalışmalar.....	99
4.6. TiO ₂ Filminin Yapısı Üzerine H ₂ O Derişiminin Etkisinin İncelenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	106
4.7. TiO ₂ Filminin SEM Görüntüleri ile Belirlenen İnce Yapısı.....	114
4.8. Katı TiO ₂ Taneciklerinin SEM Analizi.....	118
4.8.1. Ligand içermeyen sollerden hazırlanan filimlerdeki TiO ₂ tanecikleri.....	118
4.8.2. Ligand içeren sollerden oluşturulan filimlerdeki TiO ₂ taneciklerinin SEM analizi.....	126
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	133
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	146

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. AOT nin özellikleri	48
Çizelge 3.2. Heptan ın özellikleri	48
Çizelge 3.3. Asetik asit in özellikleri.....	49
Çizelge 3.4. Asetil aseton un özellikleri.....	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sol ve jel oluşumuna neden olan polimerizasyon basamakları.....	10
Şekil 2.2. Silisyum etoksidin sol ve jel oluşturma mekanizmaları.....	11
Şekil 2.3. (a) Asit katalizörlüğünde (b) baz katalizörlüğünde (c) yüksek pH'lar da elde edilen sol-jel ürünleri	12
Şekil 2.4. Jel kaplama.....	15
Şekil 2.5. Döndürme yöntemi ile film kaplama şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.6. Daldırma yöntemi.....	17
Şekil 2.7. Daldırma yöntemi.....	19
Şekil 2.8. İnce filmin fiziksel karakteristikleri.....	20
Şekil 2.9. Püskürtme yöntemi	21
Şekil 2.10. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.11. AOT/heptan/su ters miselinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.12. AOT'nin yapısı ve hidrofobik bir bileşiğin (p-arilasetofenonlar) AOT hidrokarbon kuyrukları ile etkileşimi.....	25
Şekil 2.13. Bir ko-misel oluşturmak üzere bir katyonik miselin manto tabakasına giren 2-naftoat anyonunun yerleşme yeri ve yönlenmesi.....	28
Şekil 2.14. TiO ₂ yarı iletkenine ait kristal formları.....	34
Şekil 2.15. Rutil ve anataz TiO ₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	35
Şekil 2.16. Işık ile uyarılmış bir yarı iletkenin dış ortamla elektron değiş tokuşu.....	37
Şekil 2.17. Bir yarı iletken partikül üzerinde meydana gelen temel prosesler.....	40
Şekli 2.18. Titanyum alkoksidin hidroliz reaksiyonu.....	42
Şekil 3.1. AOT nin molekül yapısı.....	47

Şekil	Sayfa
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan ultrasonik cihaz	51
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan homojenizatör cihazı.....	52
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan spin kaplama cihazı.....	53
Şekil 4.1. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.2. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.3. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.4. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.5. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.6. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.7. 6,55TİPOx2Su 2500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.8. 6,55TİPOx2Su 2500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.9. 6,55TİPOx2Su 3000sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.10. 6,55TİPOx2Su 3000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.11. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.12. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.13. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.14. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.15. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.16. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.17. 6,55TİPOx2Su 200sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.18. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.19. 6,55TİPOx2Su 1500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.20. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.21. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.22. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.23. 6,55TİPOx2Su 200sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.24. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.25. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.26. 6,55TİPOx2Su 3000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.27. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.28. 6,55TİPOx2Su 200sk1000Gün2 filminin 25000 büyötmeli SEM görüntüsü	72
Şekil 4.29. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin 25000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.30. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.31. 6,55TİPOx2Su 2500sk1000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.32. 6,55TİPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.33. 6,55TİPOx2Su 1000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.34. 6,55TİPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.35. 6,55TİPOx2Su 1000dldGün2 filminin 2500 büyötmeli SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.36. 6,55TİPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.37. 6,55TİPOx2Su 4500-30dakdldGün2 filminin SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.38. 6,55TİPOx2Su 1000sk3df1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.39. 6,55TİPOx2Su 4500dldGün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.40. 6,55TİPOx2Su 1000sk3df1000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.41. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	84
Şekil 4.42. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	84
Şekil 4.43. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	85
Şekil 4.44. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin 12500 büyötmeli SEM görüntüsü	86
Şekil 4.45. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 12500 büyötmeli SEM görüntüsü	86
Şekil 4.46. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	88
Şekil 4.47. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	88
Şekil 4.48. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.49. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.50. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	91
Şekil 4.51. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.52.1,31TİPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.53.1,31TİPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin 50000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.54. 6,55TİPOx2Su 4500sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.55. 1,31TİPOx10Su 4500sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.56. 6,55TİPOx2Su 4500sk3000Gün2 filminin 40000 büyötmeli SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.57.1,31TİPOx10Su 4500sk3000Gün2 filminin 40000 büyötmeli SEM görüntüsü	96

Şekil	Sayfa
Şekil 4.58. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.59.1,31TİPOx10Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.60. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.61.1,31TİPOx10Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü	99
Şekil 4.62.1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.63.1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.64. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.65. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	102
Şekil 4.66. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	102
Şekil 4.67. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 25000 büyütme SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.68. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 25000 büyütme SEM görüntüsü	104
Şekil 4.69. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.70. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.71. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.72. 1,31TİPOx10Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	107
Şekil 4.73. 1,31TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	108
Şekil 4.74. 1,31TİPOx10Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	108
Şekil 4.75. 1,31TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	109

Şekil	Sayfa
Şekil 4.76. 1,31TİPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin 500 büyütme SEM görüntüsü.....	110
Şekil 4.77. 1,31TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 500 büyütme SEM görüntüsü.....	110
Şekil 4.78. 1,31TİPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin 2500 büyütme SEM görüntüsü.....	111
Şekil 4.79. 1,31TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 2500 büyütme SEM görüntüsü.....	111
Şekil 4.80. 1,31TİPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	113
Şekil 4.81. 1,31TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	113
Şekil 4.82. 6,55TİPOx1Sux1AcOH 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	114
Şekil 4.83. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	116
Şekil 4.84. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin filminin SEM görüntüsü	116
Şekil 4.85. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 500000 büyütme SEM görüntüsü.....	117
Şekil 4.86. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 500000 büyütme SEM görüntüsü.....	117
Şekil 4.87. 6,55TİPOx2S 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü.....	118
Şekil 4.88. 6,55TİPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü.....	119
Şekil 4.89. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	119
Şekil 4.90. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	120
Şekil 4.91. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	120
Şekil 4.92. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 10000x500 büyütme SEM görüntüsü.....	121
Şekil 4.93. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 10000x1500 büyütme SEM görüntüsü.....	122

Şekil	Sayfa
Şekil 4.94. 6,55TİPOx2Su 4500dldGün2 filminin 20000x50 büyütme SEM görüntüsü.....	122
Şekil 4.95. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 10000x2000 büyütme SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.96. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 5000x1500 büyütme SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.97. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	124
Şekil 4.98. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	125
Şekil 4.99. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	125
Şekil 4.100.1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	126
Şekil 4.101. 6,55TİPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	128
Şekil 4.102. 6,55TİPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin 16000 büyütme SEM görüntüsü.....	129
Şekil 4.103. 6,55TİPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü.....	129
Şekil 4.104. 6,55TİPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	130
Şekil 4.105. 6,55TİPOx1Sux1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü....	130
Şekil 4.106. 6,55TİPOx1Sux1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü.....	131
Şekil 4.107. 6,55TİPOx1Sux1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü....	131
Şekil 4.108. 6,55TİPOx2Sux1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü....	132
Şekil 4.109. 6,55TİPOx2Sux1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü....	132

KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
TİPO	Titanyum izopropoksit
AOT	Sodyum bis (2-etilheksil) sülfosüksinat
TM	Ters misel çözeltisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
FTIR	Infrared (kızılötesi) spektroskopisi
KMD	Kritik miselleşme derişimi
nm	Nanometre
UV	Ultraviyole
ESR	Elektron spin rezonans
dld	Daldırma yöntemi
sk	Spin kaplama yöntemi

1. GİRİŞ

Nano teknoloji çağı olarak adlandırılan çağımızda madde ve malzemelerin davranış ve özelliklerinin boyutlarına bağlı olarak değişebildiği, mesela aslında asal bir element olan altının kolloidal boyutta olduğunda reaktif özellik kazandığı belirlenmiş olup nano taneciklerden hemen bütün bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarında yararlanılmaktadır. Nano tanecikler ve nano yapılı malzemeler kütlenin sahip olmadığı bazı özellikleri gösterdikleri için araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu özellikleri tanecik boyutlarının küçük, yüzey alanlarının büyük olmasından ve tanecik şekillerinden kaynaklanmaktadır.

TiO₂ elektronik özellikleri, fotokimyasal ve mekanik kararlılığı, etkinliği, yüksek kırma indisi ve dielektrik sabiti, yalıtkanlığı, toksik olmayışı ve düşük maliyeti nedenleriyle geniş kullanım alanına sahip endüstriyel bir malzeme olmuştur. TiO₂ özellikle bir fotokatalizör olarak ilgi çekmektedir. Atık sulardaki organik kirleticiler TiO₂ nanotanecikleri ve güneş ışığı varlığında bozunarak insan sağlığına zararsız maddeler olan CO₂ ve H₂O ya dönüşmektedir. Kendi kendini temizleyen boyalar da bu özelliğin bir uygulamasıdır.

Gözenekli nanokristalin TiO₂ filimlerinin diğer temel uygulamaları yarı iletken olarak fotoelektrokimyasal solar enerji hücrelerinde, fotokromik camlar, gaz sensörleri, kendini temizleyen kaplamalar, buğu yapmayan camlar, optik filtre, seramik membran, fotoelektrotlar, elektronik cihazlar, nem sensörleri, şarj edilebilir lityum iyon pillerinde yüksek performanslı anot, sıcak korozyon inhibitörü, elektriksel yalıtım, antibakteriyel kaplamalar, hidrojen üretimi, elektrokatalizörler ve yapay kalp kapakçığı yapımıdır.

TiO₂ katalitik aktivitesinden yararlanılmak üzere genellikle suspansiyon halinde kullanılmaktadır. Fakat kullanımdan sonra TiO₂ taneciklerinin ortamdan uzaklaştırılması ve tekrar kullanımları zor olmaktadır.

Bu nedenle günümüzde TiO_2 in çeşitli destekler üzerine tutundurulması ve film halindeki katalitik aktivitesinin iyileştirilmesi için yoğun olarak araştırmalar yapılmaktadır.

TiO_2 filmlerinin oluşturulmasında yararlanılan yöntemler fiziksel ve kimyasal buhar biriktirilmesi, lazer tekniği ile biriktirme, atomik tabaka biriktirmesi, spray pirolizi, magnetron saçımı ve elektro biriktirmedir. Ancak bu yöntemlerin uygulanabilirliği kısıtlıdır, maliyetleri yüksektir ve küçük boyutta filmler oluşturabilmektedirler. Sunulan bu tez çalışması kapsamında ise TiO_2 nanotanecek filmini oluşturmak için sol-jel yönteminden yararlanılmıştır. Sol-jel yöntemi ortam koşullarının kontrolü yolu ile ürün özelliklerinin kontrolüne imkan veren, düşük enerji tüketimli, pahalı cihazlar gerektirmeyen, tekrarlanabilir ve ayrıca büyük alanların kolayca ve hızlı bir şekilde homojen olarak kaplanmasına imkan veren bir yöntemdir.

Kristallığı ve gözenekliliği yüksek olan ve uygun boyutlardaki ve monodispers TiO_2 nano taneciklerinden oluşmuş nano filmlerin oluşturulması günümüzde en çok çalışılan araştırma konularından birisidir. Başta katalitik etkisi olmak üzere pek çok uygulamalar bakımından ise TiO_2 in kristal şeklinin anataz olması gerekmektedir. Bu nedenle sunulan bu çalışma ile bu özellikleri bir arada sağlayacak TiO_2 filminin oluşturulabilmesi için gerekli koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yüzey aktif madde misellerinin reaktiflerin büyük hacimlerde bir araya gelmelerini önleyerek nano mertebesinde küçük boyutlarda tanecik oluşumunu sağlama özelliğinden yararlanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sol Jel Tekniği

Sol-jel tekniği ile cam ve seramik yapıların sentezi; sıvı halde (sol) düşük sıcaklıkta kimyasal polimerizasyonun ardından, eski yöntemlere oranla oldukça düşük sıcaklıklarda hidroliz veya yoğunlaşma gibi reaksiyonlarla gerçekleşir. Sol sedimantasyonun gerçekleşmeyeceği kadar küçük partiküllerden oluşan bir koloidal süspansiyondur. Soldeki partikül çapı genellikle 1-100 nanometredir. Sol sıvı yapının bir karakteristiği olan serbest akış formunda, bir akışkandır, katı parçacıklar fazın içinde dağılmışlardır. Burada partiküller Brownian Hareketi nedeniyle yeterince askıda kalmışlardır. Sol; metal alkoksitler, çözücü olarak bir alkol çeşidi, katalizör olarak bir asit çeşidi ve de su yapısının karışımı ile oluşur [Chewia, 1993]. Metal alkoksitlerin hidrolizini takip eden polikondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Jel sanki ıslak bir katı gibidir, iki fazdan oluşan katı şeklinde düşünülebilir. Burada da katı faz bir ağ örgüsü şeklinde oluşur ve sıvı faz içinde kıpırdıyamaz. Islak jelde alkol ve su gibi maddeler de vardır. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden kurtulunabilir. Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma olur. Jel eski proseslere göre oldukça düşük sıcaklıklarda cam veya seramiğe dönüştürölür [Chewia , 1993].

2.1.1. Sol jel uygulamaları ve ürünleri

Sol-jel yöntemi, hava kirliliği kontrolünde, ayırma teknolojisinde ve mikroelektronikte kullanılan monolitik saydam alüminanın üretiminde, cam ve seramik yüzeylerin kaplanmasında başarı ile uygulanmaktadır. Sol-jel uygulamaları ve ürünleri aşağıda verilmiştir:

1. Kaplamalar

Kimyasal koruma amaçlı, SiO₂ kaplamalar

Optik amaçlı; TiO₂, SiO₂, SiO₂-R₂O₃, Na₂O-B₂O₃-SiO₂ kaplamalar

2. Tozlar

Tek boyutlu küresel şekilli düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen PoTiO_3 , ZnO_2 , PLZT tozların üretimi

3. Gözenekli camlar ve seramikler

Katalizör altlıkların $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ve $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi camların $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ gibi üçlü karışımların $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ gibi çoklu karışımların sentezlenmesi

4. Fiberler

Optik fiber üretimi, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fiberleri üretimi

5. Elektronik seramikler

BaTiO_3 , SrZrO_3 sentezi

6. Silisyumlu karışık oksitler

ZrSiO_4 , ThSiO_4 , NaBSi_3O_8 sentezi

7. Monolitler

Düşük sıcaklık ve yüksek saflıkta silikaların sentezi

8. Oyuk küreler

Nükleer yakıtlar için özel uygulamalarda sol-jel yöntemi kullanılmaktadır [Schmidt, 1998].

2.1.2. Sol jel yönteminin olumlu ve olumsuz yönleri

Sol-jel yönteminin tercih edilen bir yöntem olmasının nedenleri şöyledir [Palalı, 2005].

- Sıvı fazdan soğutma ile elde edilemeyen amorf yapıdaki katı cam malzemelerin üretimini sağlar. Bu malzemelere CaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemleri örnek olarak verilebilir.
- Yüksek yüzey alan ve serbest enerjiye sahip katıların daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesini sağlar.
- Metal alkoksit çözeltilerinin kullanımı ile elyaf üretimi sağlanır. Bunlara örnek olarak SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-Zr-SiO}_2$ sistemleri verilebilir.
- Cam üzerinde ince SiO_2 ve TiO_2 kaplamaların üretimini sağlar. Solün farklı prosesleri ile seramik malzemenin değişik formları oluşturulabilir. Cam veya seramik; toz, film, elyaf gibi çeşitli formlarda elde edilebilir. Örneğin dip-coating ya da spin-coating yöntemleri ile ince filmler elde edilebilir.
- Kontrol edilebilir şekil ve boyutlarda toz üretimi sağlanır. Eğer ‘sol’ kalıp içine dökülürse, ıslak jel form elde edilir. Elde edilen ıslak jel süper kritik koşullar altında kurutulursa, çok gözenekli ve düşük yoğunluklu malzeme elde edilir. Bu yapı ‘aerojel’ olarak bilinir. Çöktürme, sprey piroliz ya da emülsiyon teknikleri kullanılarak çok ince ve üniform seramik tozları elde edilebilir.
- İkinci fazların ana faz içinde homojen olarak dağılımını sağlar.
- Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde seramik ve camlar elde edilir.
- Ürünler yüksek saflıkta elde edilir. Ortamdan gelen safsızlıklar ve reaksiyon kabıyla etkileşim oldukça düşüktür. Bu özellikten dolayı optik ürünlerde önemli avantajlar sağlar.

- Polimerizasyon sırasında jel içinde değişik zincir uzunluğunda polimer moleküllerinin bulunması ve işlem sırasında bunların kısmen faz ayrımına uğramaları nedeniyle seramik yapıda bileşim farklılığı göstermeden yapısal değişiklikler gösteren bölgelerin oluşabilmesi mümkündür. Jel yapısındaki porların büyüklük ve dağılımı kurutma işleminin kontrollu bir şekilde yapılmasıyla, asit veya baz katalizör kullanılmasıyla veya ısıl işlem sıcaklığı gibi işlem parametrelerinin değiştirilmesi ile değiştirilebilmektedir [Palalı, 2005].

Sol-jel yöntemin olumsuz yönleri ise şunlardır:

- Hammadde fiyatları yüksek olduğundan uygulamalar bazı özel seramikler ve kaplama üretimi ile sınırlıdır.
- İşlem süresinin uzunluğu üretim miktarını kısıtlayıcı bir faktördür. Yürüyen hat üzerinde kaplama yapmak mümkün değildir.
- Kullanılan organik hammaddelerin sağlığa zararlı olmaları uygulamalarda özel koruyucu tedbirler alınmasına neden olduğundan maliyet artar.
- Jel içinde kalan porlar, hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramiklerde hataya neden olur. [Palalı, 2005].

2.1.3. Sol jel prosesinin tarihi geçmişi

Sol jel yöntemi ilk olarak Ebelmanve Graham'ın çalışması olan asidik şartlarda tetraetilortosilikatın (TEOS) hidrolizi ile 1800'lerde keşfedilmiştir.

- 1930'lardan beri yaygın olarak çalışılmaya başlanmıştır.
- 1938'de Almanya'da ilk patent alınmıştır.

- 1943’de Jenaer Glas Werk’de sol-jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapılmıştır.
- 1970’lerde oda sıcaklığında cam oluşumu başarıldığından yeniden ilgi çekmiştir.
- 1971’de Dislich tarafından çok bileşenli camların üretiminin ardından araştırma sayıları artmıştır.

2.1.4. Sol jel yönteminin basamakları

1. Alkoksit hidrolizi
2. Jel oluşumu
3. Kalsinasyon – sinterleme

Alkoksitlerin hidrolizi ve sol-jel geçişi

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları, sol jel üretiminde temel kimyasal mekanizmayı oluşturur. Jelleşme noktasında hidroliz ve kondenzasyon hızları farklı polimer yapılarına sebep olmaktadır. Hidroliz ve kondenzasyon hızları; su miktarı, katalizör türü, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir [Günay, 1990].

Metal alkoksitlerin, hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonları, kullanılan alkoksit bileşiklerin cinsine, bunların oranlarına, reaksiyon ortamında kullanılan kakatalizöre (pH), suya, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı dağılım gösterirler. Bu parametrelerden her biri, farklı terminal bağlı ve boyutlu, lineer, tekrar tekrar oluşan ya da oldukça dallanmış yapılara sahip polimerik yapılar oluşturarak ağ yapısını önemli bir biçimde etkilerler [Yoldaş, 1993].

Sol-jel yöntemi genellikle bir metal alkoksit olan bir başlatıcı reaktif ile başlar. Metal alkoksitler $M(OR)_n$ kimyasal formülü ile gösterilir. Bu formülde, M: metal, R: alkil grubu ($-CH_3$ metil, $-CH_2$ etil, $-C_3H_7$ propil veya $-C_4H_9$ bütil) ve n: metal atomun

değerlidir. Metal - oksit dönüşümü metal alkoksitlerin su ile etkileşmesi (hidroliz) alkol ve takip eden reaksiyonlarda su kaybedilmesi ile gerçekleşir.

Alkoksitlerle başlatılan metal oksit sentezlerinde esas, metal alkoksitlerin hidroliz edilmesi ve oluşan metal hidroksitlerin kondenzasyonu sonucunda, M-O-M (M; metal iyon) bağlarının oluşturulmasıdır. Bu bağlar kompleks polimerleri oluştururlar. Polimer moleküllerdeki molekül ağırlıkları ve moleküllerin çapraz bağ dereceleri arttıkça polimerler çözünemez hale gelir ve jel oluşur.

Asidik ortamda tepkimeye giren alkil grubu miktarı ve bazik ortamda eklenen hidroksit miktarı ile hidroliz hızı artmaktadır [Palalı, 2005].

Metal alkoksitlerin hidrolizi ile oluşan sollar hidrolizi takip eden polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda jele dönüşür. Alkoksit hidrolizi ile başlayan sol jel yönteminin esası basit olarak aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir. Alkoksitler ardı ardına gerçekleşen bir seri reaksiyonla reaktif olan monomerleri oluştururlar:



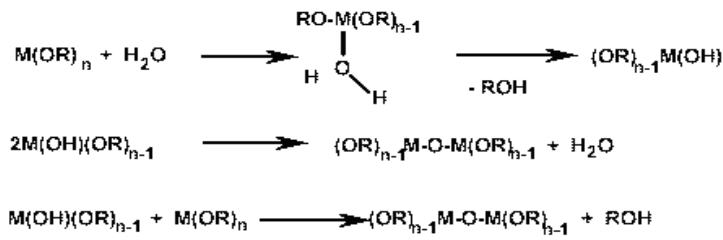
Sonra hidrolizlenmiş gruplar birbirleri ile veya hidrolizlenmemiş gruplar ile kondenzasyon reaksiyonlarını oluştururlar :



Bu kondenzasyon reaksiyonları oldukça tersimezdir çünkü metal iyonları arasındaki okso köprüleri oldukça kuvvetlidir. Bu nedenle de sistemin bir seri kalıcı bağ oluşturmaya yol açarlar. Kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesi ile jel şebekesini oluşturacak okso-polimerler oluşur. Gerçekte oluşan hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları oldukça komplekstir. Hidroliz reaksiyonlarından dört farklı monomer oluşabilir ve bunlar birbirleri ile veya başlatıcı ile reaksiyona girebilirler. Oluşan kondenzasyon ürünleri de hidrolizlenip ortamdaki diğer türlerle

kondanse olabilirler. Bu nedenle oligomerler için bile reaksiyon basamaklarının sayısı çok fazladır. Ancak çözücü özelliklerini değiştirerek ya da ortama ilavelerle polikondenzasyon reaksiyonları kontrol edilebilir. Mesela protonlu çözücüler oligomerlerin uç kısımlarından büyümelerini sağlayarak çizgisel polimer oluşumunu teşvik ederken protonsuz olanlar merkezde büyüme sağlayarak küresel polimerler oluştururlar. Nitekim $[H^+] / [Ti^{4+}]$ oranı düşük olduğunda çökelti oluşur, bu oran yüksek olduğunda ise jelleşme gerçekleşir.

Alkoksit hidrolizi ve kondenzasyon reaksiyonları için daha detaylı bir mekanizma şöyledir:



Sollerin jelleşmesi

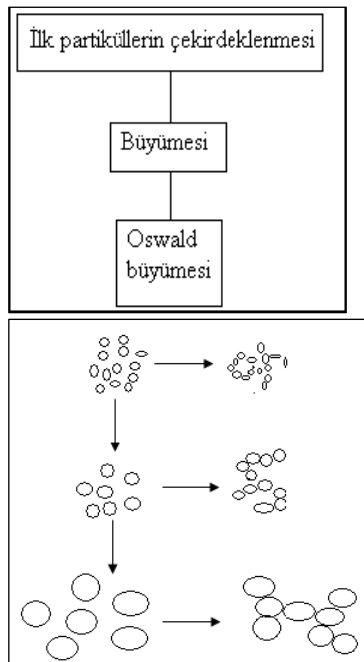
Sol-jel yöntemi ile hazırlanan jeller kolloidal ve polimerik olmak üzere iki türdür. Bu yöntem, kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır [Mukherjee, 1988].

Kolloid, çok küçük partikülleri (çapı:1nm-1000nm) içeren maddelerdir. Kolloidal sistemler, birbiri içinde çözünmeyen farklı iki faz içerir. Bunlar; sürekli sistemler içinde askıda kalan sıvı, katı ve gaz fazlardır. Bu fazlardan çoğunlukta olanı ana faz, diğeri ise çok ince tanelerden oluşan dispers fazdır. Dispers faz, ana faz içerisinde homojen bir dağılım gösterir. Kolloidal olarak kullanılan taneciklerin boyutu 500

nm'nin altındadır. Bu partiküllerin maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler [Tarar, 1993]. Bu sistemde amaç, sulu bir çözücü içerisine metal bileşiklerini, kolloidal olarak disperse etmektir [Mukherjee, 1980]. Disperse edilmiş bu kısma “sol” denir. Elde edilen “sol”ler destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüşürülebilir. Silisyum alkoksidin hidrolizini takip eden jelleşme prosesi üç safhadan oluşur:

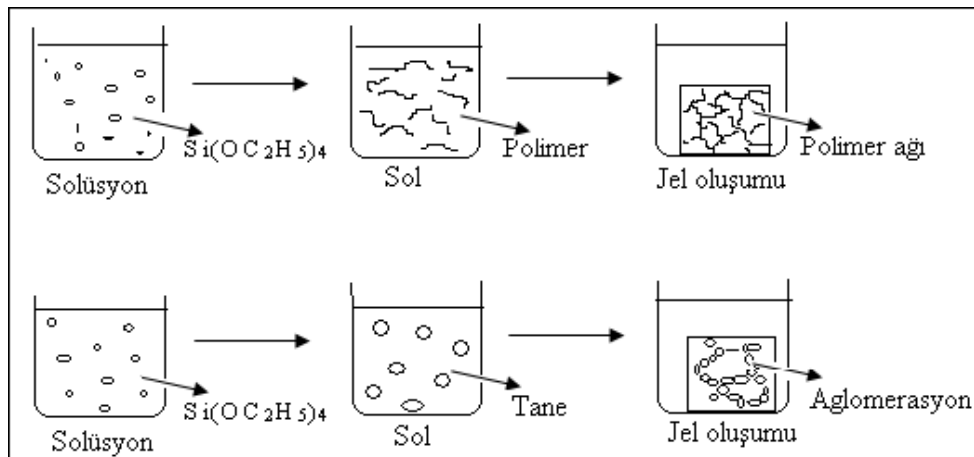
- Partikül oluşturmak için monomerin (silisik asit) polimerizasyonu ,
- Partiküllerin büyümesi ve dallanarak zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları ,
- Daha sonra sıvı ortam içinde genişleyen ağların, sıvıyı jel halinde tutması.

Jelleşme olayı, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması ile yürümektedir. Çözeltideki polimerik yapı, kondensasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler halinde birbirlerine bağlanırlar. Bu, çözeltinin jele geçişini gösterir ve bu durum çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir [Günay, 1990]. (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2.)



Şekil 2.1. Sol ve Jel oluşumuna neden olan polimerizasyon basamakları

Genelde, sistemde oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar da oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Şekil 2.2 de jelleşmeye ait oluşumlar gösterilmiştir. Ayrıca reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile jelleşme olayı olmadan sistemde toz çöktürme işlemi de yapılabilmektedir. Reaksiyon hızına ve mekanizmasına bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir. Sol-jel yöntemi kullanılarak, reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkündür [Gültekin, 1997].



Şekil 2.2. Silisyum etoksidin sol ve jel oluşturma mekanizmaları

Ayrıca, jelleşme prosesini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar; ortamın pH sı ve katalizör, elektrolitler ve çöktürücüler (coagulant), partikül boyutu, konsantrasyon ve sıcaklık olarak sıralanabilir. Silika çözeltisinin jelleşme hızında, pH'nın rolü oldukça büyük olmasına rağmen, sol bazı pH bölgelerinde oldukça karardır. Saf silika çözeltinin jelleşme hızı pH=5 civarında maksimum olmakla birlikte, baştanbaşa ağın itme etkisini düşüren metal tuzlarının eklenmesi, jelleşmeyi ve pıhtılaşmayı artırır [Mukherjee, 1980]. Fakat düşük pH larda, silika partiküller az iyonik yüke sahiptirler; çarpışabilirler ve kümeleşme ile jelleşmeye sebep olan sürekli ağlar oluşturabilirler [Zanyıld, 1984].

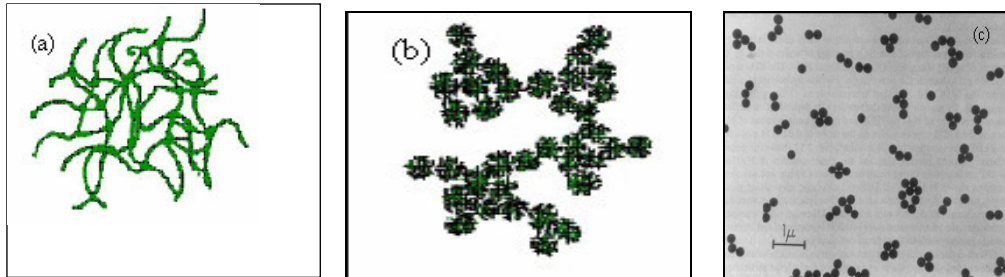
Jelleşmeye Etki Eden Faktörler

Jelleşme sıcaklık ve kolloit derişimi dışında 3 faktörden etkilenir:

1- Katalizör etkisi

Katalizör asit veya baz olabilir. Katalizör olarak asit kullanılması halinde, OR grubunun protonlanmasını sağlayacağından hidroliz basamağının hızı artacaktır. Baz kullanıldığında ise hidroliz basamağı yavaşlayacaktır. Sonuçta oluşacak ürün de kullanılan katalizöre göre değişir. Asit katalizörü kullanıldığı zaman daha doğrusal bir ağ yapı (Şekil 2.3.-a) elde edilirken, baz katalizörü kullanıldığı zaman yüksek dallanmaya sahip (Şekil 2.3.-b) ağ yapı elde edilir. Çok yüksek pH lara çıkıldığında ise kolloidal (Şekil 2.3.-c) silika elde edilir [Sekulic, 2004].

Katalizör olarak asit kullanılan alkoksitlerde karışık dallanmış polimerik zincirli jeller oluşmaktadır. Baz katalizör kullanıldığında ise dallanma sayısı artmaktadır. Jelleşme dallanmış türlerin birleşmesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 2.3. (a) Asit katalizörlüğünde (b) baz katalizörlüğünde (c) yüksek pH'lar da elde edilen sol-jel ürünleri

2- Su etkisi

Sol-jel prosesinde su hem tepkime hızını hem de sonuçta oluşacak ürünü etkiler.

Birinci basamakta gerçekleşen hidroliz reaksiyonun hızı, su miktarına birinci dereceden bağlıdır. Ortamdaki su miktarının artması ürünün dallanmış yapıda oluşmasına neden olur [Jordens, 1999].

3- Çözgen etkisi

Farklı çözgenlerin kullanılması etkileşimleri farklılaştıracağından reaksiyon hızını da etkiler. Aşağıda genel olarak farklı çözgenlerin etkileri sıralanmıştır [Jordens, 1999].

- Yüksek hızlar; polar olmayan, aprotik çözgenler (dioksan vb.)
- Orta dereceli hızlar; polar, aprotik çözgenler (DMF, asetonitril vb.)
- Düşük hızlar; polar, protik çözgenler (metanol, formamid vb.)

Kurutma ve ısıtma işlemi

Oluşturulan jelin çeşitli ürünlere dönüştürülmek üzere kurutulması sırasında gözenekler ve bu gözeneklerdeki yüzey gerilim kuvvetlerinden dolayı çatlakların oluşması kaçınılmaz olur. Kurutma işleminin esas amacı, alkoksitten türetilmiş jellerde fazlaca bulunan alkol ve su gibi çözücülerini jelden çıkarmaktır. Kurutma işlemi başladıktan sonra jel, mikro ölçekte gözenekli katı faza geçene kadar büzüşmeye başlar ve oluşan bu katı faza kserojel denir. Bu işlem, çok yavaş kurutma işlemi ve düşük sıcaklık değişimi sonucunda oluşmaktadır. Jellerin çözücülerinin uzaklaştırılması ile oluşturulan kserojeller gözenekli yapıdadırlar. Yüksek sıcaklıklarda sinterleştirildiklerinde gözenekleri çok az olan ya da hiç olmayan seramik malzemeye dönüşürler. Kserojeller ince bir tabaka halinde sinterleştirilirse sunulan tez çalışmasında olduğu gibi seramik filimler oluşur. Jel bileşiğin kurutulması sonucunda monolitik şekiller, fiberler, kaplamalar ve toz ürünler elde edilir. Kaplamanın kalınlığı kurutma hızına bağlıdır [Jones, 1989].

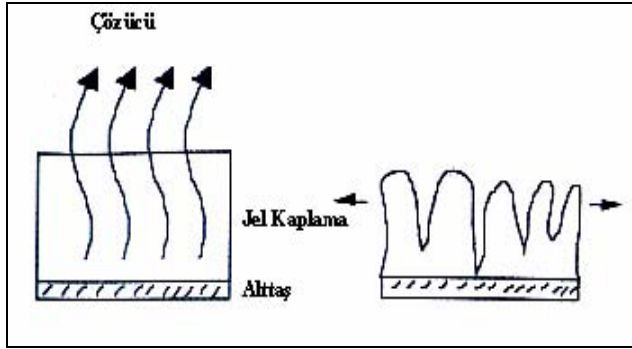
Sol -jel yöntemi ile kaplama teknikleri

Cam, seramik metal ve plastik yüzeylerin sol jel metoduyla kaplanması yöntemi, yüzeylerin özelliklerini modifiye etmek ya da optik, elektronik ve kimyasal aygıtları geliştirmek için gerekli olan yeni, aktif özelliklere sahip tasarımlara olanak sağlamaktadır. Geniş ve küçük yüzeylerin kaplanma kolaylığı, küçük birleşik devre

parçalarına olduğu gibi, geniş ekran panellerine ve camlarına sol jel kaplamanın uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Bazı optik ve elektronik aygıtlar için kalınlığı değiştirebilme imkânı kaplama filmleri için avantaj olabilmektedir [Saka,1996]. Sol jel prosesinin kaplama alanındaki imkanlarını tahmin edebilmenin en iyi yolu ürün ve proses için gereksinimleri net olarak ortaya koyabilmektir [Dislich, 1983 – Dislich, 1984]. Bu gereksinimler şunlardır:

- Kaplama aşınmaya karşı dayanıklı olmalıdır. Bu durum, kaplama hazırlama prosesine bağlı olarak sol jel kaplama yönteminde mümkündür. Burada en önemli faktörler sıcaklık ve suyun etkisidir.
- Kaplamanın hazırlanması ekonomik olmalıdır. Tercih edilen sol-jel kaplama prosesi daldırma prosesidir. Bu, tüpler ve düz camlar gibi basit geometriler için uygun, küçük lensler, prizmalar ve daha komplike şekiller için uygun değildir.
- Kaplama, her iki yönde de bariyer özelliklere sahip olmalıdır. Çoğu zaman bu prosesle bu mümkün olmaktadır. Düz cama, SiO_2 kaplanması durumunda camın içerisinden yüzeyine alkali göçü (kaplamaya), başka bir yolla uygulanan kaplama yönteminden daha etkin olarak önlenmektedir. Bu tür kaplamalar çoğu zaman kaplanan yüzeyi çevresel etkilerden korur.

Kaplama işlemi için çözeltiler kullanılır. Sol-jel tekniği ile kaplama yapılacak cam numuneler kimyasal olarak temizlendikten sonra hidroliz olabilen metal bileşik içine daldırılırlar. Numuneler atmosferde hidroliz olur, yoğunlaşır ve uygulanan ısı işlem ile numunelerin tam olarak yoğunlaşması sağlanır. Bu yöntemde oluşabilecek en büyük problem anizotropik büzülmedir. Bunu engellemek için yanal yüzeyin yapışma (adhezyon) yolu ile genişletilmesi gerekmektedir. Bu durum Şekil 2.4. de görülmektedir.



Şekil 2.4. Jel kaplama

Sol-jel kaplamalar,

- Yansıma engelli amaç için kullanılan silikon güneş pilleri,
- Yarı yansımali güneş pilleri,
- Ultraviyole ışın filtreleri,
- Süperiletken film yapımı,
- Pirinç ve demir metallerinde oksidasyon direnci ,
- Nemden koruma amaçlı optik camları,
- Güçlendirilmiş normal camları üretmede kullanılırlar.

Jellerin yüzeylere kaplanmasında en çok yararlanılan yöntemler:

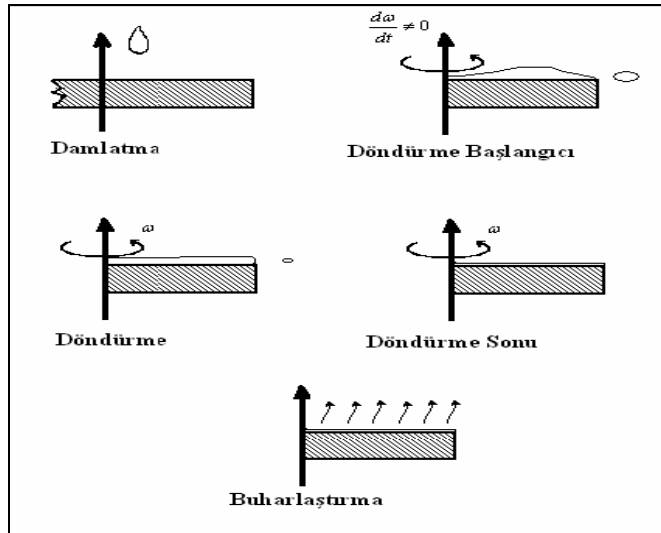
- Döndürerek Kaplama
- Daldırarak Kaplama
- Püskürterek Kaplama

Döndürerek kaplama (Spin Coating)

Bu yöntemde kaplama malzemesi çözelti olarak hazırlanır ve döner bir diskin ortasından kaplanacak yüzeye damlatılır. Bu yöntem sert yüzeyler veya hafif pürüzlü taşıyıcılar üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde taşıyıcılar, çok yüksek dönme hızında, örneğin 1500-4000 devir/dakika hızla döndürülürler. Dönmenin etkisiyle çözelti yüzeyde eşit olarak dağılır. Oksit şeklinde

bir çözelti durumunda nemli bir atmosferde hidrojenasyon ve sinterleme işlemleri de yapılarak kaplama elde edilir. Döndürme yöntemi ile film kaplama işlemi 5 aşamaya ayrılabilir [Bornside, 1997]. Bu beş aşama birbirini takip eden süreçlerdir (Şekil 2.5).

1. Birikim (Damlatma)
2. Döndürme Başlangıcı
3. Döndürme
4. Döndürme sonu (Durdurma)
5. Buharlaştırma



Şekil 2.5. Döndürme yöntemi ile film kaplama şematik gösterimi

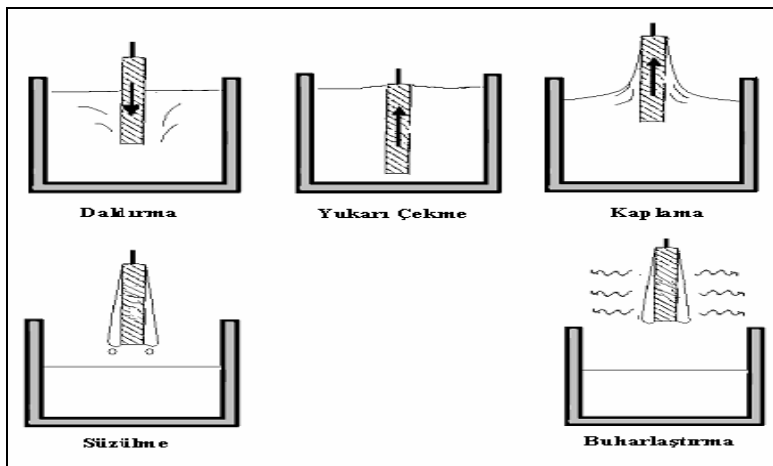
Birikim aşamasında filmi kaplayabilecek çözeltiden daha fazlası duran veya yavaşça dönen taşıyıcı üzerine damlatılır. Daha sonra taşıyıcı yüksek bir devirle (1000-4000 devir/dakika) döndürülür. Sıvının fazlası film üzerinde merkezci kuvveti yenerek dışarı doğru ilerler ve taşıyıcıyı damlalar halinde terk eder. Üçüncü ve dördüncü aşamada taşıyıcının üzerindeki ıslak film, taşıyıcı üzerine homojen olarak dağılır. Film incelidikçe kalan sıvının akışkanlığı azalır. Beşinci aşamada, film buharlaşmadan dolayı daha da inceler. Bu aşamada gaz haline dönüşmeyen çözeltinin koyulaşması, durdurma sürecinin sonuna kadar devam eder. Film kalınlığı durdurma sürecinden sonra değişimi devralan buharlaşma sürecinin oluşturduğu incelmenin

sonucudur. Buharlaşmayan bileşenlerden ne kadar kalırsa kalsın, film oldukça incelmiştir ve yapışkanlık akışı durduğu zaman ince film oluşturulmuş olur. Film kalınlığının düzgün olmasını sağlayan iki kuvvet vardır; merkezci kuvvet ve buna ters yönde sürtünme kuvveti [Türhan, 2000].

Daldırarak kaplama (Dip Coating)

Taşıyıcının hazırlanan çözeltiye belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması kuralına dayanır. Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Scriven'e göre daldırma ile film kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir [Tıǧlı, 2000].

1. Daldırma
- 2.Çıkarma (yukarı çekme)
3. Kaplama
- 4.Akıtma (süzülme); Alkole benzer çözücülerle yapılan kaplamalarda, bu maddelerin uçucu özelliğinden dolayı süzülme basamağına gerek yoktur.
- 5.Buharlaştırma



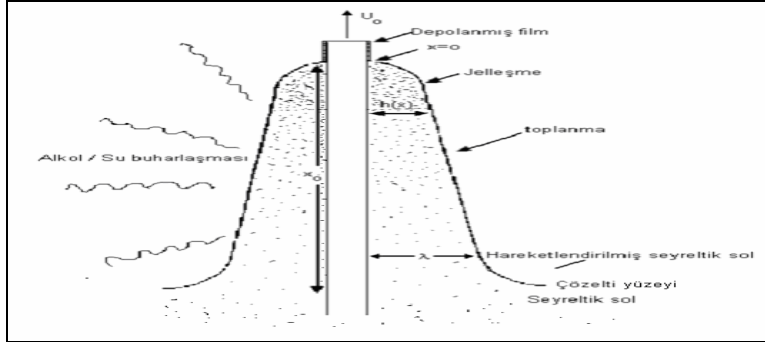
Şekil 2.6 . Daldırma yöntemi

Sol-jel daldırma yöntemiyle özellikle float camı gibi pürüzsüz yüzey plakaları saydam oksit tabakalarıyla kaplanabilir. İşlem sıcaklığı olan 500⁰C ye dayanıklı diğer

pürüzsüz yüzeyler de kaplama için kullanılabilir. Yüzeyde 1000 nm ye kadar film kalınlığına ulaşılır. Bu yöntemin temelini alkollü çözeltide kolayca hidroliz olabilen metal bileşiklerinin reaksiyonları oluşturmaktadır.

Yüzeyi kaplanacak olan cam temizleme çözeltileriyle iyi bir şekilde temizlenir, kurutulur, metal bileşikleri içeren çözeltiye daldırılır ve sabit bir hızla nem içeren bir atmosfere çekilir. Çözelti sıvısı filmin bir kısmı cam yüzeyinden akar, diğer kısmı yüzeyde kalır ve çözücülerin buharlaşmasıyla katılaşır. Kaplanmış yüzey daha sonra fırında 400-500 °C ye ısıtılarak oksit tabakası elde edilir. Daldırma işlemi sırasında yüzey ve çözelti sıcaklığı sabit tutularak, aynı çözeltiden kullanılarak kaplama kalınlığı, çözelti konsantrasyonu, viskozitesi ayarlanabilir. Ayrıca kaplama kalınlığı numunenin çözeltiden çekilme hızına da bağlıdır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler çözeltinin yüzey gerilimi, kaplama banyosu üzerindeki kısmi nem ve buhar basıncıdır. Ayrıca hassas kaplama yapmak için reaksiyon ortamının temizliğine ve hava akımlarına dikkat edilmelidir. Hareketli taşıyıcı, çözeltiye daldırıldığı an taşıyıcının çözelti içinde kalan kısmı üzerinde akışkanlar mekaniği gereği çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Hareketli taşıyıcı sol içinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını kendisiyle beraber dışarı sürükler. Süzülme aşamasında, kaplama aşamasında meydana gelen sınır tabaka iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken dış tabaka çözeltiye geri döner. Yukarı ve aşağı hareket eden bu iki tabakayı ayıran ana akıntı (streamline) şiddeti film kalınlığını belirler. İşlemler sırasında ana akıntıyı belirleyen başlıca altı kuvvet vardır [Kaya, 2002]. Bu kuvvetler şunlardır:

1. Hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti.
2. Yerçekimi kuvveti.
3. Sıvının konkav menisküs eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
4. Kplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti.
5. Yüzey gerilim gradyanı [İzgi, 1998]
6. Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı 1µm'den ince filmler için).



Şekil 2.7. Daldırma yöntemi

Bu yöntemle homojenlikte değişik kaplama kalınlıkları elde edilebilir ve kalınlık kontrolü, çözülden çekme hızına bağlı olarak ayarlanabilir. Bu şekilde birçok metal oksit tabakaları birbiri üzerine kaplanabilir. Bu durum geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu yönetimin diğer bir avantajı büyük boyutta numuneler kolayca kaplanabilmektedir. Böylece boyutlar büyüdükçe kaplama maliyeti azalmaktadır. Daldırma yöntemi tüp, boru ve çubukların kaplanmasına olanak sağlar. Ayrıca ;

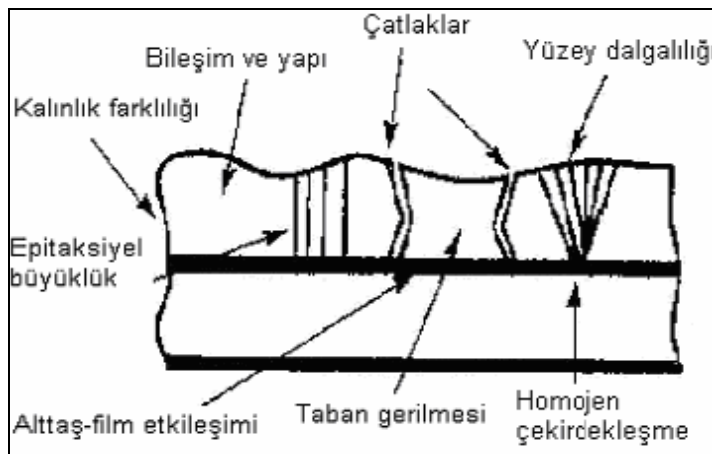
- 1) Bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- 2) İyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,
- 3) Çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi (dış mekan kullanımı),
- 4) Kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,
- 5) Farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

Daldırma yönteminin avantajların yanında geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi , çözeltinin kaplanmış yüzeyden akış hızını değiştiren belli geometriye uymayan şekiller için elverişli olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Uhlmann ve Kreidl, 1984; Bach ve Krause, 1997). Daldırma yönteminde kaynama noktası düşük ve dolayısıyla hızlı kuruyan çözücüler (etanol, izopropanol, v.b.) tercih edilir.

Ayrıca, kaplama kompozisyonunda kullanılan çözücünün cam yüzeyini iyi ıslatabilme özelliği taşıması kaplamanın daha homojen olmasını sağlar.

Sol-Jel Filmin Yapılanması

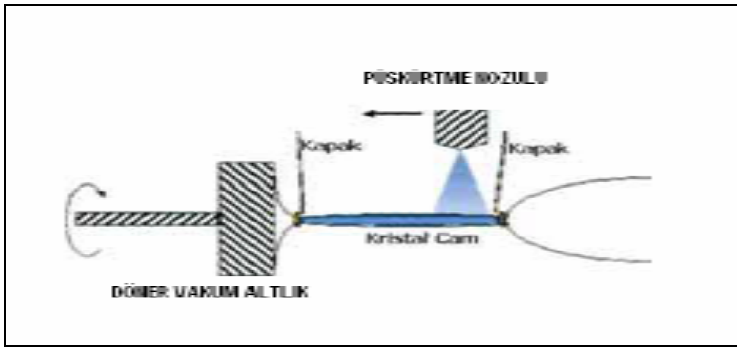
Numune çözelti içerisine daldırıldığında, çözelti seviyesinde yükselme görülür. İnorganik filmin kaplanması ile birlikte polimer veya parçacıklar, gravitasyonel çekme ve sık sık birlikte olan buharlaşma ile destek malzemesi üzerinde parçacıklar hızlı bir şekilde yoğunlaşır. Hızlı bir şekilde artan yoğunlaşma parçacık veya polimerlerin birbirine yaklaşmasını etkiler. Şekil 2.8. de ince filmin fiziksel yapısı görülmektedir. Kaplanan yapının şekline uygun çözücü buharlaşması ve yapıyı sertleştiren devamlı buharlaşma arasında, birbirine tepki veren parçacıklar reaksiyonu meydana getirilir. Geleneksel büyük hacimli jel yapılandırılmasından farklı olarak üst üste biriktirerek ince film oluşturma, kurutma evresinde yoğunlaştırmanın oluşması için sadece birkaç saniye alır. Sonuç olarak, filmin büzüşmesi gibi sıvı-buhar menisküsleri (bir tarafı iç bükey diğer tarafı dış bükey olan su-buhar kabarcıkları) tarafından oluşturulan kılcal basınç kurutma evresinde uyumlu filmin yapısını bozar. Yer çekiminden dolayı sıvıya daldırılan alttaşın kenarlarında sıvı yükselirken, numunenin ortasında basıktır [Göktaş, 2007] .



Şekil 2.8. İnce filmin fiziksel karakteristikleri

Püskürtme kaplama tekniği (Spray Coating)

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozulden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Üretilen damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılır. Altlık yüzeyi sıcak ya da soğuk olabilir. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısı parçalanma ile kaplama elde edilir. Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanmasında da geçerli bir tekniktir [Evcin, 2006].



Şekil 2.9. Püskürtme yöntemi

2.2. Yüzey Aktif Madde Misellerinin Özellikleri ve Etkileri

2.2.1. Yüzey aktif madde misellerinin oluşumu

Miseller amfifilik yüzey aktif molekülleri tarafından oluşturulan dinamik kolloidal kümelerdir [Gunnarsson, 1980]. Böyle moleküller amfifilik karakterdedirler; yani yapılarında hidrofilik ve hidrofobik kısımlar bulunur. Yüzey aktif molekülleri küçük bir polar baş grup ile uzunca bir hidrokarbon zincirinden oluşurlar. Ampifiller baş gruplarının yapısına bağlı olarak iyonik (katyonik, anyonik), zwitteriyonik veya iyonik olmayan olarak adlandırılırlar. Oluşturdukları miseller de yapılarına bağlı olarak benzer şekilde sınıflandırılabilir.

Seyreltik çözeltilerde, ampifilik moleküller ortamda tek moleküller olarak bulunurlar ve böyle çözeltiler ideal fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Ampifil derişimi artarken, fiziksel ve kimyasal özellikler de ideallikten giderek uzaklaşır ve monomerlerin misel oluşturmak üzere bir araya toplandığı bir derişimde belirgin değişiklikler gösterirler. Bu derişim kritik miselleşme derişimi (kmd) olarak adlandırılır. Deneysel olarak kmd, yüzey aktif madde çözeltisinin uygun bir fiziksel özelliği ile derişimi arasında çizilen grafiğin dönüm noktasından bulunur [Stein, 1992 – Al-Lohedan, 1982] ve kmd değerleri sıcaklık, hidrokarbon kuyruğunun uzunluğu, karşıt iyonun yapısı, tuz veya organik ilavelerin varlığı gibi farklı faktörlerden etkilenir. Ampifiller belli koşullarda karakteristik kmd değerine sahiptirler. Bununla birlikte; belli bir yüzey aktif madde için farklı yöntemlerle belirlenen kmd değerleri arasında küçük farklar gözlenebilmektedir [Mukarjee, 1971]. Misellerin oluşumu sırasında baş grup itmeleri, hidrofobik çekim kuvvetleri ile iyonik miseller için baş gruplar ve karşıt iyonlar arasındaki çekimlerle dengelenir. Komşu baş grupları arasında hidrojen bağları da oluşabilir [Ruckenstein, 1992 – Venkatesen, 1994]. Kmd'nın altındaki derişimlerde ortamda iyon çiftleri ya da yüzey aktif moleküllerinin misel öncesi kümeleri bulunabilir [Bunton,1987 – Kano, 1991]. Misellerin kümeleşme sayıları çok sayıda faktörden etkilenir [Bunton,1987– Bhuiyan, 1992].

Miseller oldukça dinamik yapılar olduklarından çözeltideki miseller belirli bir kümeleşme sayısına sahip değildirler ve miseller çözeltide polidisperstirler. Bir çözücü, yüzey aktif ve misellerde çözünürleşecek bir maddeden oluşan üçlü sistemlerde miselleşme yüzey aktifin karakteristik kmd'nde gerçekleşmez. Çünkü çözünen madde monomer-misel dengesinde bir değişikliğe yol açar. Bu nedenle; kinetik ifadelerde kullanılacak miselleşme derişimleri reaksiyon koşullarında belirlenmelidir [Wilk, 1990 – Baglioni, 1990]. Kendiliğinden kümeleşen iki bileşik aynı çözeltide aynı zamanda bulunurlarsa, karşılıklı çözünme sonucunda karışık misel ya da komisel oluşumu gerçekleşir. Komiseller bazen miselde çözünürleştirilmiş madde veya katalizörlerle de oluşur. Böyle miseller her iki

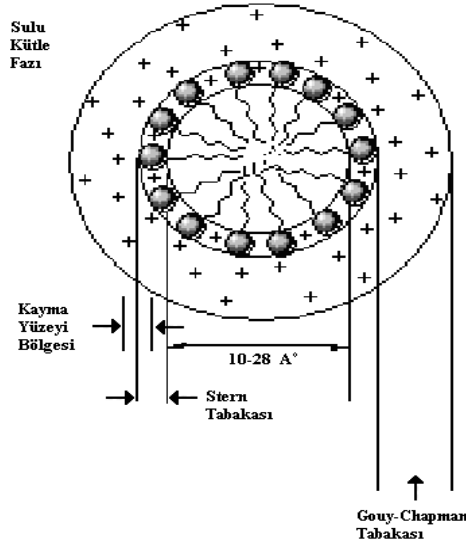
maddenin moleküllerinden oluşurlar [Kano, 1991- Baglioni, 1990 – Zoltewicz, 1992]. Benzer yükteki iyonik yüzey aktifler ve noniyonik olanlarla iyonik olanlar birbirleri ile belirli oranlarda karışık misel oluştururlar. Ters yüklü yüzey aktifler ise yalnızca belirli oranlarda karışık misel oluşturabilirler [Li, 1992].

2.2.2. Misel yapısı ve özellikleri

Su gibi polar çözücülerde monomerler hidrokarbon kuyrukları miselin merkezinde toplanarak sudan korunacak ve baş grupları polar çözelti içine yani dışa doğru yönlendirilerek misel-su ara yüzeyinde yerleşecek şekilde kümeleşirler [Boecker, 1994- Bhuiyan, 1992- Villar, 1993]. (Şekil 2.10) “Normal misel ” olarak adlandırılan bu miseller, % 100 H₂SO₄, D₂O ve sol-jel sisteminde olduğu kadar 1,2-dioller ve formamit gibi çözücülerde de oluşabilir [Lee, 1993].

Misel üzerindeki elektriksel yük, etrafındaki elektriksel çift tabakadaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilir. Misel yüzeyine en yakın tabaka Stern tabakası olarak isimlendirilir [Rathman, 1984]. Bu tabakada karşıt iyonlar misellere, termal hareketler yapamayacakları ve bir elektrik alanda kolloidal misellerle birlikte hareket edecekleri şekilde sıkıca bağlıdır. Geniş ölçüde kabul edilen görüşe göre yüzey aktif moleküllerinin baş grupları da bu tabakada yer alır.

Çift tabakanın geri kalan kısmı termal hareketin sonucu olarak bu bölgedeki iyonların çözeltiye difüzyonları nedeniyle Difüzyon tabaka (Gouy-Chapman tabakası) olarak isimlendirilir. Bu tabakada karşıt iyon derişimi misel yüzeyinden olan uzaklıkla üstel olarak azalır [Stein, 1992]. Misel merkezinin çapı yaklaşık olarak amfifilin açık zincir uzunluğuna eşittir ve iç ve dış merkez olarak isimlendirilen iki bölgeden oluşur. Dış merkez yaklaşık olarak ilk dört metilen grubunu içerir. Miselde tanımlanan bir diğer bölge ise, birkaç metilen grubunu ve baş grupları içeren manto tabakasıdır. Hartley modeline göre bir miselin tüm hacmi Stern tabakasının yaklaşık iki katıdır [Mahieu, 1993].



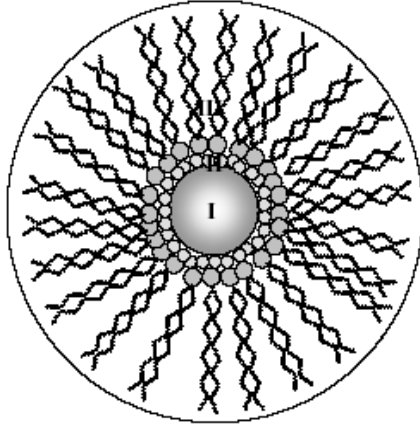
Şekil 2.10. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi

Kmd'ne yakın derişimlerde miseller küçük, küresel veya küre benzeri şekillidir. Yüzey aktif derişimi arttıkça miseller büyür ve belli bir derişimden (2. kmd) sonra uzayarak çubuğumsu misellere dönüşürler.

Tuz veya inorganik maddelerin varlığı da bu dönüşüme yol açabilir veya ilave maddelerin yapısına bağlı olarak dönüşüm derişimini etkileyebilir [Yu, 1992- Funasaki, 1990 - Villar, 1993 - Kohler, 1990 – Barzykin, 1994]. Misel büyüklüğü organik çözücü ilavesiyle ve sıcaklığa bağlı olarak da değişir [Lin, 1990- Prasad, 1990- Lindman, 1991].

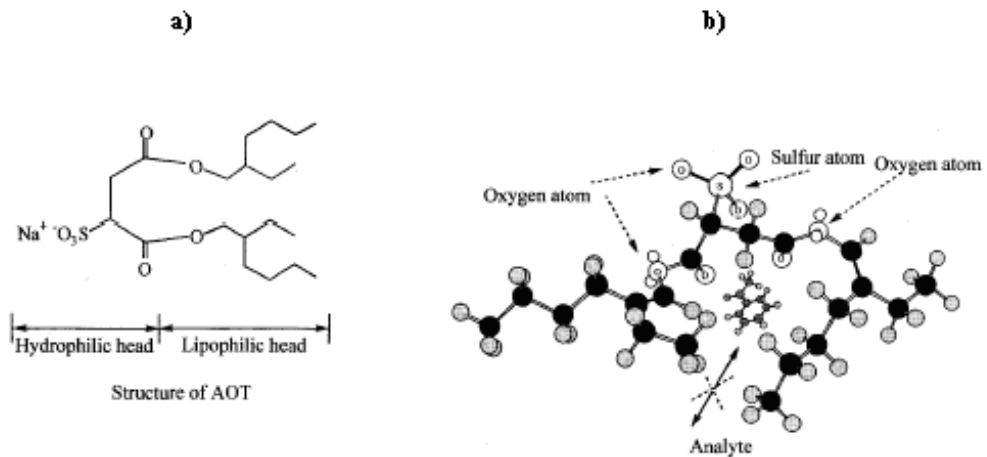
Kümeler apolar çözücülerde de oluşabilir. Böyle durumlarda yüzey aktif moleküllerinin baş grupları bir polar merkez oluşturmak üzere iç kısımda yerleşir ve hidrokarbon kuyrukları miselin dış kabuğunu oluşturmak üzere çözücü kütesine doğru yönlenirler. Bu yapıdaki miseller “ ters” veya “tersinmiş misel” olarak isimlendirilir [Leodidis, 1991– D'angelo, 1994]. Ortamda az miktarda su da bulunursa misellerin merkezinde tutularak bir su havuzu oluşturur ve böyle ters miseller “mikroemülsiyon” olarak da isimlendirilirler [Ichikawa, 1992 – El Seoud, 1994].

Şekil 2.11.de AOT/heptan/su ters misellerinin şematik görünümü verilmiştir [Lin, 1999].



Şekil 2.11. AOT/heptan/su ters miselinin şematik gösterimi. I, II ve III ile sırasıyla su havuzunun merkezi, ara yüzey bölgesi ve heptan kütle fazı ortamı gösterilmektedir.

Şekil 2.12.'de ise hidrofobik bir bileşiğin AOT hidrokarbon kuyrukları arasında çözünürleştirilmesi şematize edilmiştir [Parui, 2004].



Şekil 2.12. AOT nin yapısı ve hidrofobik bir bileşiğin (p-arilasetofenonlar) AOT hidrokarbon kuyrukları ile etkileşimi

Miselin farklı bölgelerindeki polarite ve su içeriği bu bölgelerdeki reaksiyon hızlarında önemli bir rol oynar. Bir miselin yüzey tabakası, dielektrik sabiti suyunkinden daha düşük olan bir derişik elektrolit çözeltisine benzer. Misel fazı

sudan daha az polardır ve iyonik miseller Stern tabakasında bile saf etil alkole yakın bir polariteye sahiptirler. Misel yüzeyi ya da yakınındaki elektriksel potansiyel kütle fazınınkinden bir kaç yüz milivolt daha düşüktür. Kümeleşme sayısındaki artış yüzey polaritesinde azalmaya neden olur [Zachariasse, 1981 – Warr, 1988].

Misel içine su girmesinin derecesi ile ilgili deneysel sonuçlar uyuşmamaktadır. Poröz küme modeline göre misel yapısı dinamiktir dolayısı ile miselin derinlerinde bile su molekülleri vardır ve miseller salınım yapan ampifil moleküllerinin suyla dolu boşluklara sahip gevşek kümeleridirler. Bu teori kinetik ve diğer tekniklerden gelen delillerle uyum içerisindedir. Yine de su içermeyen merkezli misel modellerini destekleyen deneysel veriler de vardır [Mahieu, 1993 - Wennerstrom, 1979 - Menger, 1993].

Misellerin akışkanlığı ve sıvı-damlası karakteri ESR spektroskopisi ve floresans depolarizasyon ölçümleri ile desteklenmiştir. ESR incelemelerinde misele bağlı moleküller suda tek olarak çözündükleri zamanki kadar hızlı dönme yapabilmektedir. Kümeleşmiş moleküllerle monomerler arasında dinamik bir denge vardır. Misellerle kütle çözücüsü arasında su molekülleri ve karşıt iyonlar da değiştirilir. Miseller o kadar hızlı oluşur ve bozunurlar ki monomerlerin kümeleşmesi ve dağılması aynı zamanda gerçekleşir. Bu nedenle misel sınırı terimi keyfidir ve misellerin bazı özelliklerini açıklamak için kullanılır. Miseller dinamik kümeler olduklarından bir misel çözeltisine kütlenin etkisi kanunu uygulanabilir [Dorshow, 1983 – Frindi, 1994]. Üçüncü bir bileşen (çözünen) sisteme ilave edildiğinde monomer-misel dengesini etkiler. Ancak çözünenin misellerle çözücü kütlesi arasındaki dağılımı değerlendirilirken miselleri ayrı bir faz olarak değerlendirmek gerekmektedir.

2.2.3. Misel içinde madde çözünürleştirilmesi

Reaksiyonlar üzerindeki misel etkisine yol açan en önemli işlemlerden birisi reaktiflerin misel içinde çözünürleştirilmesidir. Suda çözünmeyen maddelerin sulu miselli çözeltelerde çözünürleştirilmesi veya az çözünen maddelerin çözünürlüğünün

artırılması mümkündür. Bu maddeler misellerin hidrokarbon benzeri merkezlerine doğru nüfuz ederek çözünürleşirler. [Abuin, 1980 – Abuin, 1992]. Çözücü molekülleri polar baş gruplardan öteye nüfuz ettikleri için çözücü fazındaki madde hem yüzey aktif moleküllerinin polar olmayan zincirleri ile hem de polar baş grupları ile etkileşebilir. Bu nedenle misel fazının hem polar hem de polar olmayan türlere ilgi duyan amfifilik yapıya sahip olduğu düşünülebilir. Misel merkezi organik faz gibi davranır ve buradaki çözünürleştirme işleminde hidrofobik kuvvetler önemli bir rol oynar. Bu nedenle polar olmayan maddeler organik çözücülerden sulu miselli çözeltilere ekstrakte edilebilirler [Bury, 1991 – Jonnson, 1992]. Ters misellerin değişik bölgelerinde ise hem miselin hem de maddenin yapısına bağlı olarak polar maddeler çözünürleştirilebilir [Leodidis, 1991 - Lemert, 1990 – Bruno, 1990]. Maddelerin misel ortamında çözünürleştirilmesi çözünenin misel ve kütle fazı arasında dinamik bir denge oluşturmaya yol açar.

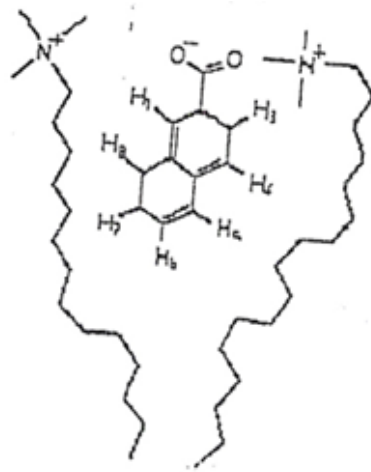
Çözünen madde misellerin içindeki hidratasyon suyunun yerini alır. Misele dahil olan maddeler su ile H bağı oluşturur yani maddeler misel içinde de su ile temas halindedirler [Komives, 1994 - Barzykin, 1994 - Mazumdar, 1990 - Uchiyama, 1994 - Fadnavis, 1982]. Genelde çözünenin varlığı hem misel boyutunun artmasına hem de küreselden elipsoide veya çubuğumsuya bir şekil dönüşümüne neden olur, hacimli bir madde misel yapısını bozabilir [Bachofer, 1991- Mazumdar, 1990 – Bacaloglu, 1989].

Misellerdeki çözünme bölgeleri

Çözünürleştirilen moleküller misellerin polar baş grupları ile etkileşime girerler ve merkeze doğru difüzlenirler. Bu moleküller iç merkezde [Komives, 1994], dış merkezde [Mazumdar, 1990 - Aamodt, 1992], manto tabakasında [Bacaloglu, 1989 - Rao, 1992] veya polar baş gruplar arasında [Ascone, 1994] yerleşirler. Çözünenin misele bağlanma yerinin belirlenmesinde hem elektrostatik hem de hidrofobik kuvvetler rol oynar. Bu nedenle çözünürleşmenin derecesinin ve çözünenin misel içine difüzlenmesinin belirlenmesinde hem amfifilin hem de çözünenin yapısı büyük önem taşır. Birisinin hidrofobluğu artarsa çözünenin birleşme sabiti de artar ve

çözünen misel içinde daha derine nüfuz eder [Landgren, 1992 - Jonnson, 1992 - Mc Manus, 1992 - Kang, 1992]. Yüzey aktif baş grubunun boyutundaki artış da çözünenin misel içine nüfuz derinliğini artırır [Bacaloğlu, 1989].

Eğer çözünen bileşik hem polar hem hidrofobik uç içeriyorsa, polar kısım yüzey aktif moleküllerinin baş gruplarına doğru yönelir, diğer uç ise miselin iç kısmındaki hidrofob kuyruklara katılır. Aromatik anyonların misel-su ara yüzeyine yakın yer aldıkları gözlenmiştir [Bacaloğlu, 1989 - Rao, 1992 - Mc Manus, 1992- Bacaloğlu, 1989]. Yüklü kısımlar su tarafından solvatize olabilecekleri şekilde misel ara yüzeyine yakın yerleşirken, molekülün aromatik kısmı manto tabakasına yerleşir (Şekil 2.13.) [Bachofer, 1991 - Mazumdar, 1990 - Gao, 1991 - Bury, 1991- Aamodt, 1992 - Bacaloglu, 1989 - Rao, 1992 - Kallick, 1993].



Şekil 2.13. Bir ko-misel oluşturmak üzere bir katyonik miselin manto tabakasına giren 2-naftoat anyonunun yerleşme yeri ve yönelmesi

Çözünürleştirmeye etki eden faktörler

En önemli faktör yüzey aktif maddenin hidrofobluğudur. Misele maddenin bağlanma sabiti (K_s) yüzey aktifin yapısından alkil gruplarının uzunluğunun azalması ile hızla azalacak şekilde etkilenir. K_s değeri maddenin hidrofobikliği ölçüsünde de büyük olur ve misel içinde daha derine difüzlenme gerçekleşir. Çözünenin molekül kütlesi,

zincir uzunluğu, ampifilin baş grup yapısı, sıcaklık ve ortamda ilave tuzların varlığı K_s 'yi etkileyen diğer faktörlerdir. Çözünecek bileşiğin derişimi ve kütle fazının pH sı da çözünme miktarını etkiler [Li, 1992 - Gao, 1991- Bruno, 1990 - Pelizzett, 1991 – Ismael, 1992]. İlave tuzlar maddenin yapısına bağılı olarak K_s değerlerinde artma veya azalmaya neden olabilir [Bravo, 1992 – Al-Lohedan, 1989] .

2.2.4. Misellere karşıt iyon bağlanması

Misellar kataliz veya inhibisyonda rol oynayan diğer bir önemli işlem de misele karşıt iyon bağlanmasıdır. Miseller baş grupların elektriksel yüküne bağılı olarak reaktif iyonları çeker ya da iterler. Böylece miseller çözünürleştirilmiş maddelerle reaktif iyonları reaksiyonların hızlandırılacağı ya da yavaşlatılacağı şekilde biraraya getirebilir ya da ayrı tutabilirler. Bazen substratlar da misellere karşıt iyon olarak bağlanırlar.

İyonik misellerin baş grupları genellikle yaklaşık olarak % 30 oranında iyonizedir, yani % 70'i Stern tabakasındaki karşıt iyonlar tarafından nötrale edilmiştir. Bununla beraber, misellerin kmd'lerindeki iyonizasyon derecesi için elde edilen deneysel veriler % 10–70 arasındadır. Karşıt iyon bağlanmasının derecesi bazı faktörlere bağılıdır [Bacaloglu, 1989 – Piunski, 1992 - Biresan, 1985]. Karşıt iyonlar baş gruplar ile yalnızca elektrostatik olarak değil aynı zamanda hidrofobik olarak da etkileşir. Halojen iyonları gibi bazı iyonların bağlanmasını hem spesifik hem elektrostatik etkileşimler kontrol ederken SO_4^{2-} iyonları gibi bazı iyonlar büyük ölçüde elektrostatik etkileşimlerle bağlanır. Hem anyonların hem de katyonların misellere olan bağılı ilgileri için bazı seriler oluşturulmuştur [Gunnarsson, 1980 - Boecker, 1994 - Bacaloglu, 1989 - Bravo, 1992 - Al-Lohedan, 1989 - Ortega, 1987]. Miselli çözeltiye bir tuz ilave edildiğinde tuzun karşıt iyonu çözeltide var olan yüzey aktifin karşıt iyonu ile misellerin baş grupları için yarışır. Bu nedenle baş grup ve karşıt iyonların yapılarına yani karşıt iyonların baş gruplarına olan bağılı ilgilerine bağılı olarak yer değıştirme gerçekleşebilir [Boecker, 1994 - Piunski, 1992].

İlave edilen karşıt iyonlar reaktif iyonlar olduğunda, yer değiştirmeden sonra misellar reaksiyon hızı arttırması gözlenir. Tersine, ilave edilen iyonlar inert olduklarında ve reaktif iyonlar yüzey aktif karşıt iyonları olduğunda reaktif iyonları misel yüzeyinden uzaklaştırarak inhibisyona neden olurlar.

2.2.5. Misel etkilerinin mekanizmaları

Derişikleştirme etkisi

Kinetik incelemeler ve madde çözünürleştirilmesi verilerine göre, deterjanlar reaksiyon hızlarını suyun çözücü özelliklerini değiştirmekten ziyade, maddeyi misel kümesine katarak etkilerler. Yani iki moleküllü reaksiyonların hız artırımındaki ana faktör reaksiyona giren maddelerin hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle küçük bir hacimde derişikleştirilmeleridir [Zoltewicz, 1993 – Biggs, 1992].

Maddenin misel fazına dahil edilmesi onu misellere elektrostatik olarak çekilmiş olan reaktifle yakınlaştırır. Bu nedenle madde çözünürleştirilmesini ve reaktif karşıt iyonların misellere bağlanmasını etkileyen her faktör miselli çözeltilerdeki reaksiyon hızlarını da etkiler. Misele bağlanmış olan madde ile karşıt iyonlar Stern tabakasında reaksiyona girerler. Misellerin substratı çözünürleştirdikleri fakat reaktif iyonları elektrostatik olarak ittikleri veya etkin olarak çekemedikleri durumlarda reaktifler ayrı tutulacaklarından miseller inhibisyona neden olurlar. İnhibisyonun derecesi maddenin misel içindeki yerleşme konumuna bağlıdır ve misel içinde derinlere yerleştiği ölçüde büyük olur [Evans, 1992 - Correia, 1992].

Ortam etkisi

Derişikleştirme etkisinin yanında miseller hem maddenin hem de reaktif iyonun reaktivitesini değiştiren bir ortam etkisi gösterirler. Bu etki kafes, ön yönlendirme, mikroviskozite, polarite ve elektriksel yük etkilerinin bir kombinasyonu ile oluşur [Taşcıoğlu, 1996 - Baglioni, 1991].

Miseller iki reaktif türü homojen çözeltilerinden daha uzun bir zaman içinde bir arada tutma kabiliyetindedirler. Bu kafes etkisinin bir sonucu olarak reaksiyon olasılığı ve böylece reaktiviteler artar [Evans, 1992].

Ön yönlendirme etkisi, yani misellerin maddeleri özel yönlendirmeye sahip olacak şekilde çözebilme kabiliyetleri, reaksiyonları kolaylaştıran ve stereo seçimlilik üzerinde kontrol sağlayan en önemli faktörlerden birisidir.

Yapılarında elektriksel yük taşıyan gruplar bulunan maddeler misellerdeki zıt yüklü baş gruplarının arasına yüklü grupları misel-su ara yüzeyine yönelecek şekilde yerleşirler . Böylece maddenin reaktif grubu, dolayısıyla madde misel ara yüzeyine elektrostatik çekimle bağlanmış olan reaktif karşıt iyonlarla en kolay reaksiyon vereceği şekilde yönlenmiş olur ki bu misellerin iki moleküllü reaksiyonların hızlarını arttırmalarında en önemli faktördür [Bachofer, 1991 - Kallick, 1993 - Pelizzetti, 1991 - Broxton, 1991 – Ranganathan, 1993].

Misel içinde çözüldürülmüş maddeler polarite ve akışkanlık bakımından çözücü kütlesinden çok farklı bir mikro çevreye sahip olurlar. Miselin iç kısımlarında dielektrik sabiti kütle fazınınkinden oldukça düşüktür. Misel yüzeyinde ise nisbeten yüksek bir polarite vardır. Bunun sonucunda çözünen maddelerin, çözünürlük, asitlik sabiti, denge sabiti, fotofiziksel özellikler, reaksiyon hızları gibi fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler oluşur.

Misel içindeki mikroviskozite miseli çevreleyen homojen çözücünün viskozitesinden çok daha yüksek olduğu için misellerde çözünürleştirilen madde molekülleri daha az dönme ve öteleme serbestliğine sahip olurlar ve bu onların reaktiviteleri ile ürün ve stereo seçimliliklerine yansır [Hasegawa, 1994 - Yamashita, 1991].

Misel fazının polaritesinin kütle fazınınkinden yani suyunkinden farklı olması iyonik maddelerin yanında apolar maddelerin de misellerle etkileşime girmelerine ve böylece reaksiyon hızlarının ve dengelerinin değiştirilmesine imkan verir [Rodenas,

1985 – Cerichelli, 1991]. Elektrostatik veya hidrofobik kuvvetlerle yüzey aktif madde misellerince çözünürleştirilen kompleks oluşturuucu maddelerin iyonlaşma sabitlerinin değişmesi [Minero, 1992 – Bertschinger, 2003] nedeniyle misel fazında oluşan komplekslerin oluşma dengeleri ve buna bağlı olarak oluşma sabitleri ve stokiyometrilere de değişebilir [Moulik, 1979 – İkeya, 2003]. Bundan kompleks oluşumuna dayanan analitik yöntemlerin ve ayırma yöntemlerinin duyarlılığının artırılmasında yararlanılır [Lopmoua, 2000 – Shafiee, 2007].

2.3. TiO₂ Hakkında Genel Bilgi

2.3.1. TiO₂ nin kullanım alanları

TiO₂ (titanya) günlük yaşamımızın temel materyellerinden birisidir. Gıda maddeleri, kozmetikler ve boyalarda beyaz pigment olarak geniş çapta kullanılmaktadır. TiO₂, United States Food ve Drug Adminstration (FDA) tarafından onaylanmış ve insan için zararsız, güvenilir bir madde olarak kabul edilmiştir [Hsu ve Sheu, 2004].

Son yıllarda TiO₂ farklı kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır [Liu, 2006]. TiO₂ ince filmleri büyük bir dikkat çekmiştir. Sterilizasyon, fotokatalitik, güneş enerjisi hücreleri, gaz sensörleri, kendi kendini temizleme etkisi, vb. birçok gelişmiş fonksiyonlara sahiptir [Guo, 2005]. Titanya parçacıklar fotokatalizörlerin, seramik malzemeler, dolgu maddeleri, kaplamalar, pigmentler, kozmetik vb. yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçlar için, titanyum oksit parçacıkları düzgün olması istenen boyut, şekil ve kristal yapısı tamamen kontrollü olarak sentezlenebilir.

Son yıllarda, özellikle sanayide gelişmiş uluslar zararlı çevresel atıklardan dolayı ciddi çevresel kirlilik ile karşı karşıyadır . TiO₂ foto katalizör olarak bu sorunların yanı sıra sıvı ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikroorganizmaları yok etmede, su içindeki hidrojeni ayırmada da kullanılmaktadır. TiO₂, ZnO₂, Fe₂O₃, CdS, ZnS gibi foto katalizörler üzerine

düşürülen ışıkla kendisini çevreleyen organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal tepkimeler sonucu parçalanmasında katalizör olarak görev yaparlar.

Titanyum dioksit ince filmler üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir [Kaiitvichvanukulk, 2005]. Titanyum dioksit 1850⁰ C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca bu tür kaplamalar sıcaklığa duyarlı optik uygulamalar içinde iyi bir alternatif olabilir. Titanyum dioksitin sıcaklığa duyarlı optik devrelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajı vardır:

- 1- Yüksek sıcaklıklara dayanma kapasitesi,
- 2- Görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğurma,
- 3- Dikkate değer termo-optik etkisi,

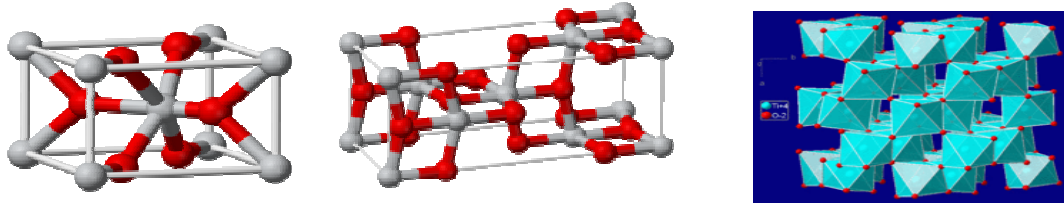
Titanyum dioksit (TiO₂) çok faydalı bir geçiş metal oksittir. Yarı iletken ve düşük maliyetli, kolay kullanım, toksik, fotokimyasal ve kimyasal korozyona karşı direnç gibi benzersiz özellikler sergiler. Kendi kendini temizleyen yüzeyler, çevre arıtma uygulamaları, evrim için güneş pilleri, kimyasal sensörler gibi TiO₂ nin kullanılmasının avantaj sağladığı bir çok alan sayılabilir [Hoffmann, 1995].

2.3.2. Doğada titanyum (Ti)

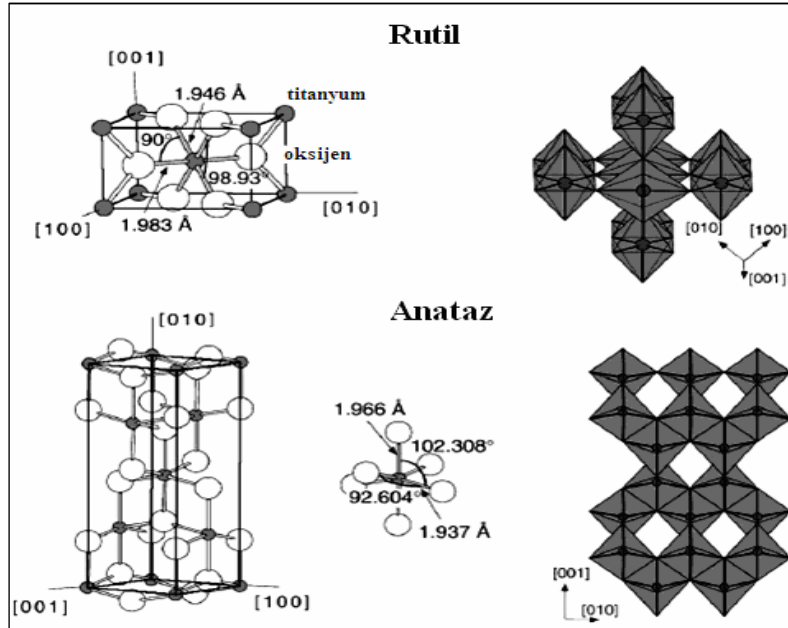
Titanyum çok sert, gümüşü beyaz, parlak bir elementtir. Ergime noktası 1660 °C , özgül ağırlığı 4,5 kg/m³ tür. Metalik halde kuvarsi çizecek kadar serttir. Titanyum nadir bir element olarak bilinse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden titanyum eldesinin çok zor olması onu değerli bir metal yapar [Srinivasan ve Somasundaram, 2003].

2.3.3. TiO_2 nin kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri

TiO_2 kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO_2 hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi [Ye - Liu, 2007], fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO_2 nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir [Augustynski. 1993; Rao, 1980]. Rutil ve anatazın yapısı TiO_6 oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Bu iki kristal yapı her bir oktahedronun deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılırlar. Şekil 2.14. ve şekil 2.15. sırayla, brokit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını göstermektedir [Rao, 1980].



Şekil 2.14. TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formları: a) rutil b) anataz ve c) brokit,



Şekil 2.15. Rutil ve anataz TiO₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Rutil TiO₂ nin yüksek sıcaklıkta anataz TiO₂ den daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu nedenle de TiO₂ nin bu formu pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Anataz TiO₂ düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklıkta rutil formuna dönüşmektedir. Rutil kristal kafes birimleri anataz fazından daha kısadır fakat daha geniştir. Bu yüzden spesifik çekimi anataz fazından daha büyüktür. Rutilin sertliği de yine bu kristal örgüsüyle açıklanabilir [Diebold, 2003] .

Anataz ve rutil yapı TiO₆ oktahedral zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir Ti⁴⁺ iyonu, 6 tane O²⁻ iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir. Şekil 2.15 te rutil ve anataz yapının birim hücresi gösterilmiştir. Anataz ve rutil yapının her ikisi de tetragonal, brokit ise ortorombik kristal yapıdadır. Anataz ve rutil yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır.

Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutil yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutil yapıdan daha uzundur [Mehrizad, 2009].

Üniform titanyum hazırlanması ile ilgili olarak, Matijević ve arkadaşları asidik çözeltideki TiCl_4 ve sülfat iyonlarının güçlü hidroliziyle titanyum küresel parçacıkları hazırlanmışlardır. Sülfat içeriği arttıkça, anataz oranı, karışımın içinde artmış, sülfat konsantrasyonu azaldığında ise azalmıştır [Sugimoto, 1997]. Buna ek olarak, üniforma titanyum partikülleri, titanyum alkoksitlerinin aşırı hızlı hidrolizi nedeniyle sol-jel sistemlerinin kristalizasyonu için gerekli olan yüksek sıcaklık veya alkali çözümler elde edilebilir [Sugimoto, 1997].

2.3.4. Fotokatalizör olarak TiO_2

Fotokatalizin tanımı

10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına fotokimya, meydana gelen kimyasal tepkimelere de fotokimyasal reaksiyon denir. Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğin; moleküllerin ayrılması ile sonuçlanan tepkimelere fotoliz, izomerleşme ile sonuçlananlara fotoizomerizasyon, bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle CO_2 ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise fotosentez denir [Scandola ve Balzani, 1988].

Yarı iletkenler, elektronlar ile dolu valans bant (VB) ve boş iletkenlik (CB) bandına sahiptirler. Bu bantlar bir enerji boşluğu ile birbirinden ayrılırlar. Valans bandından iletkenlik bandına elektron transferi için, yarı iletken tarafından absorplanan fotonun enerjisi, yarı iletkenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bu boşluğun enerji değerinden büyük olmalıdır [Hsu ve Sheu, 2004].

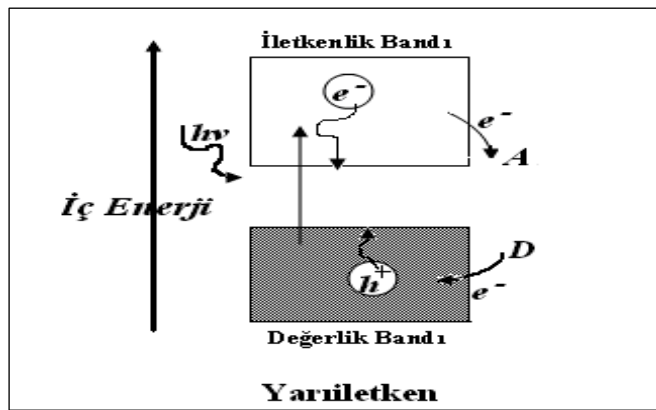
Fotokatalitik reaksiyon; bir katalist aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. Kısaca fotokatalist, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği bir yarı iletkendir. Fotokatalizin

temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttırmaktır [Hsu ve Sheu, 2004].

Yarıiletkenlerin bant yapısında değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji seviyesi bulunmaz. Bu bölgeye yasak bant aralığı (E_g) denir. TiO_2 için yasak bant aralığı 3,2eV civarındadır. Yarıiletken üzerine ışık düşürülürse iletkenlik bandındaki bir elektron değerlik bandına ardında bir boşluk bırakarak geçer. Oluşan bu hol elektron çifti yarıiletkenin etkileşimde bulunduğu bir ortam tarafında adsorbe edilmezse belli bir süre sonra birleşir. Foto katalizör yarıiletkenlerin bu elektron hol çiftleri dış ortam tarafından adsorbe edilir.

TiO_2 yüzeyi aydınlatıldığında yarıiletken içinde oluşan elektron hol çiftlerinden elektronlar su içindeki oksijeni indirger, holler ise organik bileşiği oksitler. Sonuçta H_2 ve hidroksil radikali oluşur.

TiO_2 yüzeyi ile temas halindeki okside olabilen her bileşik foto aktivite sonucu oluşan kimyasal reaksiyonlar tarafından oksitlenerek zararsız hale getirilir [Kaya, 2002].



Şekil 2.16. Işık ile uyarılmış bir yarı iletkenin dış ortamla elektron değiş tokuşu

TiO_2 yi diğer yarıiletkenlere üstün kılan bir özelliği de foto katalizör olarak benzersiz oluşudur. 1969'da Honda - Fujishima tarafından aydınlatılan titanyum dioksit elektrotun suyu bileşenlerine ayırdığının keşfedilmesi ve 1977'de su içindeki

siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceğinin ortaya konulmasından sonra organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin çözümlenmesinde büyük bir kurtarıcı olarak görülmektedir [Ikezava, 2001]. Bu yöntemle zararlı organik bileşikler karbon dioksit ve su gibi bileşiklere dönüştürülmektedir [Bahneman, 2004]. Aynı zamanda foto aktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır [Katsumata, 2005]. TiO_2 ince filmlerden kendini temizleme etkisi, son yıllarda ilginç bir konu haline gelmiştir. TiO_2 ince filmlerden iki fotoaktif ve kendini temizleyen özelliği bu özellikleri arasında karşılıklı bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir: Süper hidrofilik ve fotokatalitik. Her iki fotoaktif özellikleri temelde yüzey ilgilidir. [Fujishima ve Zhang, 2006; Euvananont, 2008].

Süper hidrofilik özellik suyun tamamen TiO_2 film yüzeyi boyunca yayılması yerine damlacıklar olarak kalmasını sağlar. Bu özellik ise yüzey antifogging ve kolay yıkama sağlar. [Wang, 1997; Guan, 2005]. Süper hidrofilik TiO_2 filmler, cam yüzeylerde, aynalar, pencere camları, ampul, otomobil ön camı, gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [Yu, 2001; Hata, 2002].

TiO_2 fotokatalitik aktivitesi en belirgin özelliklerinden biri, büyük ölçüde kristal faz, kristalite boyut ve özgül yüzey alanı gibi özellikleri tarafından belirlenir [Li, 2005]. Bu özelliğiyle de TiO_2 fotokatalitik potansiyel uygulamalar için dikkat çekmiştir. TiO_2 ince filmlerden fotokatalitik özellikleri kristal yapısı, yüzey alanı, porozite, yüzey hidroksil grubu yoğunluğu gibi çeşitli faktörler tarafından etkilenir olduğu gösterilmiştir [Trapalis, 2003].

TiO_2 ince filmler amorf ve üç farklı kristal yapıda hazırlanabilmektedir [Whang, 2001]. Bir yarıiletken olarak geniş bir yasak bant aralığına ve yüksek kırma indisine sahiptir. Dalga boyu spektrumu geniş bir aralıkta ve yüksek bir geçirgenliğe sahiptir [Karunagarank, 2005].

Birçok organik bileşikler, UV ışık altında TiO_2 varlığında sulu çözelti ayrıştırılabilir. Örneğin, metil kırmızısı, kongo kırmızısı ve metilen mavisi, alizarin S gibi azo boyalar sulu süspansiyonlar TiO_2/UV ile tamamen mineralize olmuştur. [Tang, 2003]. Titanyum üç temel kristal formları arasında sadece UV bölgede anataz absorbe ederken, rutil, bazı görünür ışıkları emer. Ne yazık ki, rutil form iyi bir fotokatalist değildir. Ayrıca fotokatalitik optimum verimlilik anataz ve küçük bir yüzdeli rutil karışımından elde edilebileceği bilinmektedir. Titanyum'un geniş bant boşluğu (anataz TiO_2 için 3.20 eV) vardır ve bu nedenle, güneş ışığının sadece küçük bir kısmını absorbe edebilir.

Yüksek bir kırılma indisi olduğundan, TiO_2 faz dönüşümü, optik ve elektronik uygulamalar için yaygın olarak incelenmiştir [Bach, 1997]. Yüksek fotokatalitik aktivite, yüksek dielektrik sabiti [Kajihara, 2000] ve iyi bir fiziksel ve kimyasal kararlılık [Kumar, 1995] gösterir.

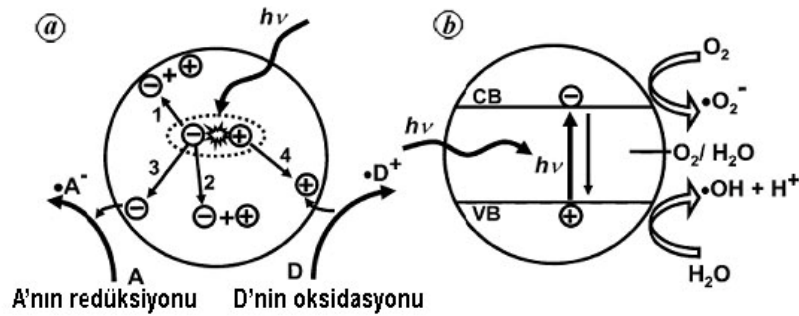
TiO_2 in fotokatalitik etki mekanizması

1970'lerin başında Fujishima ve Honda tarafından TiO_2 elektrotları üzerinde fotoindüklenmiş su hidrolizinin keşfedilmesinden sonra, su ve havanın purifikasyonunda TiO_2 fotokatalistlerinin alternatif materyal olarak kullanımları büyük dikkat çekmiştir. TiO_2 fotokatalistleri, 385 nm den düşük dalga boylu UV ile ışınıldıklarında, güçlü bir oksidasyon yeteneği meydana getirmektedirler. Bunun sonucunda valans bandından iletkenlik bandına bir elektron transferi gerçekleşir, valans bandında h^+ olarak adlandırılan bir enerji boşluğu oluşur. Böylece e^-h^+ çiftleri üretilmiş olur.

İletken metallerde, oluşan yük taşıyıcıları hemen birleşir. Fakat yarı iletken malzemelerde oluşan elektron-boşluk çifti katalist parçacığının yüzeyine diffüz ederek adsorbe olan donör (D) veya akseptör (A) moleküllerinin reaksiyonunda yer alır [Banerjee, 2006].

Ortamda oksijen gibi kolay indirgenebilen bir elektron alıcısı yoksa, elektron-boşluk birleşmesi olabilir. Oksijen varsa, iletkenlik bandındaki elektron, moleküler oksijeni indirgeyerek süperoksit radikal anyonlarını (O_2^-) oluşturur [Banerjee ve ark., 2006]. Valans bandındaki pozitif yüklü boşluklar güçlü bir oksidasyon yeteneğine sahiptirler ve su ya da yüzeyde adsorplanan OH^- iyonları ile reaksiyona girerek yüksek aktiviteye sahip hidroksil radikalleri oluştururlar [Banerjee, 2006].

TiO_2 in fotokatalitik prosesi, hidroksil radikali, hidrojen peroksit ve süperoksit, gibi reaktif oksijen türlerini (ROT) üreten kimyasal basamakları içermektedir. Bu reaktif oksijen türleri, organik komponentlerin dekompozisyonuna ve mikroorganizmaların hasarına sebep olabilmektedirler. Şekil 2.16 da özetlenen basamaklar aşağıdaki türlerin oluşumunu içermektedir: hidroksil radikali, hidrojen peroksit, süperoksit, iletkenlik bandı elektronları ve valans bandı boşlukları [Banerjee ve ark., 2006]. Bir yarı iletken partikül üzerinde meydana gelen temel prosesler şekil 2.17 de gösterilmiştir [Banerjee ve ark., 2006].



2.17. Bir yarı iletken partikül üzerinde meydana gelen temel prosesler. a. Foton enerjisinin absorpsiyonu, elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu ve bunların hareketi: (1) ve (2) elektron-boşluk rekombinasyonunu, (3) akseptörün indirgenmesini ve (4) vericinin yükseltgenmesini göstermektedir. b) elektronların valans bandından (VB) iletkenlik bandına (CB) hareketini, süperoksit iyon radikalleri ($O_2^{\bullet -}$) oluşturmak üzere elektronların oksijen molekülüne transferini ve hidroksil radikali ($OH^{\bullet}$) oluşturmak üzere elektronların su molekülünden valans band boşluğuna transferini göstermektedir (Banerjee ve ark., 2006).

2.3.5. TiO_2 nin ve sol-jel tekniği ile sentezlenmesi

TiO_2 ince filmler başlangıç malzemelerine göre püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemi gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir [Sonawane, 2002]. Ayrıca mikroemülsiyon ya da ters misel , hidrotermal sentez gibi çeşitli yöntemlerde nanoboyutta titanyum taneciklerini elde edebilmek için tercih edilen yöntemlerdendir [Mehrizad, 2009].

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, sol-jel sentezi ultra-ince metal oksit elde edebilmek için iyi bir yöntem olarak kabul edilmektedir ve yaygın olarak titanyum dioksit partikülleri hazırlamak için kullanılır. Organometalik başlangıç reaktifleri su ile reaksiyona girerler ve sol-jel sentezinde iki eşzamanlı reaksiyon (hidroliz ve kondenzasyon) meydana gelir. Bu iki reaksiyon hammadde konsantrasyonu , pH , hidroliz sıcaklık ve karıştırma gibi birçok deneysel parametrelere duyarlıdır. Anataz ve rutil formlarında pH ve çözeltideki Ti konsantrasyonu daha baskın olan özelliklerdir [Mehrizad, 2009].

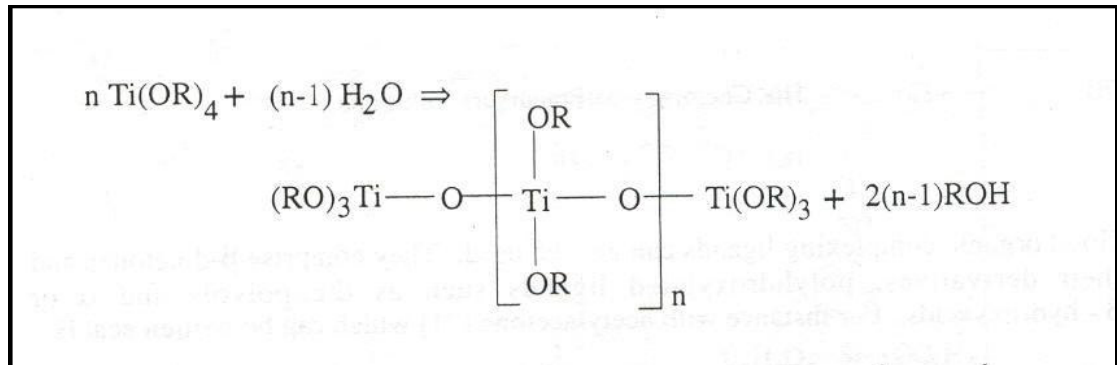
Bununla birlikte, sol-jel yöntemi ile homojen filmler elde edilebilmesi, film kaplama sürecinin kolay kontrol edilebilmesi, düşük çalışma sıcaklığı, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi, düşük donanım giderleri gibi birçok üstün özelliği ile çok katlı oksit filmler hazırlamak için en uygun yöntemdir [Kajitvichyanukul, 2005]. Ayrıca, sol – jel teknolojisi düşük sıcaklıklarda film oluşturulabilmesini de sağlar. Özellikle daldırma tekniğinde kaplanacak malzemenin şekli önem taşımaz ve film kalınlığı iyi kontrol edilebilir.

Bu yöntem, metal alkoksit ve inorganik tuzlar gibi moleküler prekürsörlerinin, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Sol-jel işlemi için kullanılan metal alkoksitler genellikle yüksek reaktif türlerdir. Böylece metal alkoksitlerin reaktivite kontrolü, istenen özelliklere sahip sollar ve jeller elde etmek için gereklidir. Bu kontrol diketonlar, karboksilik asitler veya diğer karmaşık ligandlar gibi "değiştiricilerin" eklenmesi ile sağlanabilir [Sanchez, 1988]. Ancak, bu

teknikğin düşük katı içerikli zor ve zayıf itici güçler gibi bazı sınırlamaları bulunmaktadır. Sol-gel template and sol-gel elektroforez yöntemleri bu tip zorlukları aşmak için ve yoğun TiO_2 nano taneciklerinin sol gel yöntemiyle hazırlanması için kullanılan yöntemlerdendir [Limmer, 2004].

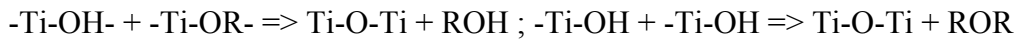
Titanyum alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları

Hidroliz çözünmüş olan Ti katyonundan bir veya bir kaç tane su molekülü tarafından protonların uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Hidroliz sırasında alkoksi grupları (OR) hidroksoligandlar veya oksoligandlar ile yer değiştirirler. Denklem göre aşağıdaki hidroliz reaksiyonu yazılabilir [Alain, 1998].



Şekli 2.18. Titanyum alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu

Hidrolizden sonra yoğunlaşma reaksiyonu, polinükleer kompleksi oluşturmak üzere iki metal atomuyla gerçekleşir. H atomunun -OR ligandına ve -OH grubuna transferi aşağıdaki denklemlerdeki gibi gerçekleşir.



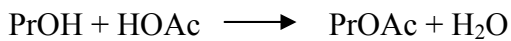
Burada yoğunlaşma oksolasyon olarak tanımlanır.

Ti alkoksitlerin hidrolizine ligand etkisi

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları, birden fazla basamakta, sıralı ve paralel olarak ortaya çıkar. Sol-jel, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları kontrol ederek uygun olabilir boyutları ile metal oksitler ve hidroksitler nano ölçekli kümelerin oluşumunu işleme ile sonuçlanır. Sol hazırlama ve işleme dikkatli bir şekilde kontrol ederek, monodispers nano ölçekli parçacıklar sentezlenebilir. Yaygın TiO_2 hazırlamak için öncüleri olarak kullanılan Titanyum alkoksitler, kolayca hidrolize olmasına rağmen kontrol etmek için çok hızlı ve dolayısıyla sol-jel işlem yapmak zordur. Bu yüzden, kimyasal modifikasyonu ve titanyum alkoksit reaktivite kontrolü, istenen özellikleri sollar elde etmek için gereklidir. Bu kontrol β -diketonlar, karboksilik asitler veya diğer karmaşık ligandlar gibi şelat ligandlarının eklenmesi ile elde edilebilir. Bu karmaşık ligandlar moleküler düzeyde alkoksit reaksiyona girerek kimyasal yeni moleküler vermektedir [Livage, 1989 – Sanchez, 1988].

Oldukça güçlü şelat ligandları olan asetik asit (AcOH) ve asetilaseton (AcAc), genellikle alkoksitlerin reaktivitelerini azaltmak için öncüleri olarak kullanılmaktadır. [Sanchez, 1988]. Asetil asetonun enolik formu titanyum alkoksit ile kolayca reaksiyona girebilen hidroksil gruplarını içerir [Chun, 2009]. AcOH 'ın Ti alkoksit ile reaksiyonundan ise su oluşur ve böylece susuz ortamda su yavaşça oluşarak nano boyutta TiO_2 taneciklerinin oluşumuna imkan verir.

Ti alkoksitteki alkoksit grupları AcOH teki asetat grupları ile yer değiştirir ve $\text{Ti(OR)}_x(\text{CH}_3\text{COO})_{4-x}$ yapısında bir kompleks oluşur. Bu reaksiyon sırasında açığa çıkan alkol AcOH ile etkileşir ve oluşan esterleşme reaksiyonundan su oluşur:



AcAc de Ti alkoksitteki Ti^{4+} atomları ile 1:1 veya 1:2 mol oranları ile kompleks oluşturarak yine reaktiviteyi azaltır ve nano boyutta tanecik oluşmasına imkan verir [Scolan, 1998].

Sol-jel kaplamalarında üç kritik değişken şunlardır:

- Titanyum kristalize için kullanılan ısı işlem sıcaklığı,
- Yarı iletken ağ üzerindeki metal iyon dopants varlığı,
- Sentez ve kaplama süspansiyonların pH,

(pH'nın fotokatalitik aktivite oluşumunu en çok etkileyen değişken olduğu gözlenmiştir. TiO_2 kristal fazları pH ya bağlı olarak çeşitlilik gösterir [Marugán, 2009].

Çekirdeklenme ve kristal büyümesinin termodinamiği

Amorf yapıdan kristal haline dönüşüm termodinamik olarak irdelenebilir. Klasik çekirdeklenme teorisi kullanılarak en uygun çekirdeklenme bölgesi açıklanabilir. Hacmin çoğunun yüzey ve taban malzemesi ara fazından çok fazla uzak olmadığı da göze alınarak heterojen çekirdeklenmenin ince filmlerde olma ihtimalinin daha yüksek olduğu belirlenir.

Sol-jel ile üretilen TiO_2 ince filmlerde rasgele bir yönlenme oluşur. Heterojen çekirdekleşmenin hızı tipik olarak daha düşük sıcaklıklarda maksimuma ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda homojen çekirdeklenme, heterojen çekirdeklenme ile yarışır. Bu da daha düşük sıcaklıklarda filmlerin tavlanması sınırlar. Bir başka açıdan ise, düşük sıcaklıklarda kristalleşmeyi sağlayan kuvvet daha baskındır, çünkü kristalleşme sıcaklığı ile ergime sıcaklığı arasındaki fark daha yüksektir.

Örnek olarak Ti alkoksit ve isoproponal çözeltisinden üretilmiş TiO_2 , OH^- varlığında yaklaşık 65°C 'de kristalleşir. Ti^{+2} iyonları termal olarak kararlı organik moleküller tarafından koordine edilirler ancak TiO_2 'nin kristalleşmesi sıcaklık ile kontrol edilemez. Uygun sıcaklıklarda bile heterojen çekirdeklenme filmin kütlesinde veya film/altlık ara fazında gerçekleşebilir. Bunun nedeni gözenekler, ayrılmış organik artıklar veya çökelti gibi hatalardır [Fruhworth, 1985] .

Litaratürde sol jel yöntemi ile TiO₂ sentezi

E. Stathatos ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada düşük su içerikli ters misel yüzey aktif maddesi bis(2-etilheksil)sülfosüksinat (AOT) ters misel maddesinin polar türler olmadığını fakat yüzey aktif maddelerin kutuplanma ya da kutuplanmama eğilimlerinin çevrelerinde bulunan yapıların niteliğine ve gücüne bağlı olduğunu göstermiştir. Titanyum izopropoksit ters misel yapı içinde çözündüğünde yavaş yavaş –O-Ti-O-Ti şeklinde hidroliz olmuştur. AOT içerisinde jelleşme daha kolay olmuş ve jelleşmenin erken aşamasında yapılan daldırma yöntemiyle kaplamada kaplamalar şeffaf, optik ve düzgün şekilde elde edilmiştir, yüksek sıcaklıkta TiO₂ | AOT esaslı filmlerin uzun parçacıklar oluşturduğu gösterilmiştir.

D. Papoutsis ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada TIPO kullanılarak mikroemülsiyon jelleri sol jel metoduyla elde edilmiştir. Klorhekzanda ters misel, triton-X-100 su içinde yağ emülsiyonu, 1 pentanol- sodyum dodesil sülfat ve su gibi ortamlarda TIPO nun hidrolizi incelenmiş oluşan film kalınlıklarının X-ışını analizi sonucunda 400 - 500 °C de rutil titanyum yapılarına sahip olduğu gözlenmiştir. SEM görüntülerinin farklılığının nedeni ise çözücü türlerinin farklılığına bağlanmıştır.

H.Kim ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Ti(OC₂H₅)₄ hidrolizi sonucunda elde edilen monodispers TiO₂ taneciklerinin gelişim mekanizması incelenmiş ve TiO₂ partiküllerinin 2,5 µm boyutunda olduğunu göstermişlerdir.

M. I. Zaki ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sol jel yöntemiyle elde edilen farklı partikül boyutunda olan anataz formundaki TiO₂ taneciklerinin yüzey özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon yöntemi olarak X – ışını , difraktometre, infrared, UV ve SEM kullanılarak elde edilen verilerdeki gözeneklilik, yüzey alanı, katalizör etkisi, ayrışma gibi niteliklerin Ti nanopartiküllerinin boyutuyla ilişkili olduğu gösterilmiştir.

M. Marinaro ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada TiO_2 tanecikleri etilen glikol ile sol jel metodu ile ortamın pH'ına dikkat edilerek hazırlanmış, farklı potansiyellerde ve düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışma sonunda nano boyuttaki rutil titanyum taneciklerinin elektrokimyasal potansiyelinin lityum pil malzemesi olarak kullanılmasında umut verici olduğu düşüncesi çıkarılmıştır.

J. Jiang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda TBT (tetrabutiltitan) kullanılarak sentezlenen anataz formundaki TiO_2 taneciklerinin düşük sıcaklıklarda hidroliz olayları incelenmiştir. Asit ve hidroliz ürünlerinin (n - bütanol) varlığının anataz yüzeye daha fazla alkoksi grupların bağlanmasına neden olduğu gözlenmiştir.

X. Tang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda ters misel mikroemülsiyon ortamda dağılan ya da dağılmayan TiO_2 tanecikleri incelenmiştir. Elde edilen görüntülerde üniform yapıda 20 nm boyutunda küresel nanopartiküller elde edilmiştir.

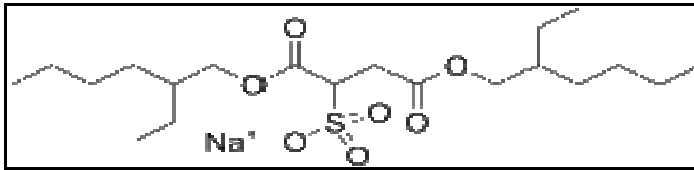
T. Sreethawong ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda kristal TiO_2 tanecikleri iki formda (rutil ve anataz) oda sıcaklığında mikroemülsiyon ortamda sentezlenmiştir. Organik faz ve sulu fazda çalışılmış ve elde edilen taneciklerin boyutlarıyla kristal yapılarının reaktanta göre farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Sulu ortamda elde edilen rutil TiO_2 tanecikleri ile organik ortamda elde edilen brokit TiO_2 taneciklerinin kristal yapıları elde edilmiştir. Organik fazdaki TiO_2 tanecik boyutunun daha büyük olduğu (10-40 nm) yüksek sıcaklıklarda ise yapının rutil forma dönüştüğü X ışınları, FTIR gibi analizler sonucu görülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

AOT

AOT yani Aerosol OT deneyde yüzey aktif madde olarak kullanılan bir kimyasaldır. Yüzey aktif maddeler, suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini ve iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir. Bu özellikleri suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımlardan oluşmalarından kaynaklanır .



Şekil 3.1. AOT nin molekül yapısı

Çizelge 3.1. AOT nin özellikleri

IUPAC İsimleri	Sodium 1,4-bis(2- ethylhexoxy)-1,4-dioxobutane-2-sulfonate
Diğer İsimleri	Aerosol OT; AOT; sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate; docusate sodium
Kapalı Formülü	$C_{20}H_{37}NaO_7S$
Mol Ağırlığı	444.56 g/mol
Görünüm	Beyaz ,katı mum gibi, acı, kokulu
Yoğunluk	1.1 g/cm ³
Erime Noktası	153–157 °C
Üretici firma-saflık	Sigma – Aldrich %99
Suda Çözünürlük	1:70

Heptan

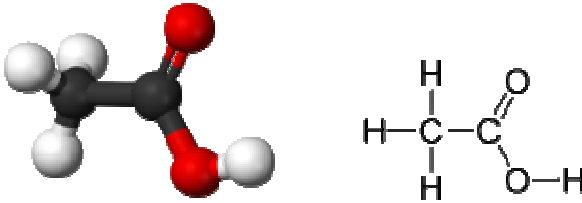
Çizelge 3.2. Heptanın özellikleri

	
İsmi	n-heptan
Kapalı Formülü	C_7H_{16}
Mol Ağırlığı	100,21 g·mol ⁻¹
Fiziksel Hal	Akıcı –renksiz ,hafif kokulu sıvı
<u>Yoğunluk</u>	0,68 g·cm ⁻³
Erime Noktası	-90,6 ° C
Kaynama Noktası	98 ° C
Üretici firma –saflık	Merck %99,3

Asetik Asit

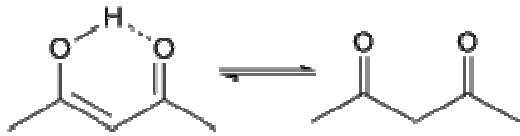
Asetik asit veya etanoik asit CH_3COOH formüllü bir organik asittir, sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu vermesiyle bilinir. Doğada karbonhidratların yükseltgenmesiyle oluşur. Sanayide asetik asit hem biyolojik yolla hem de sentetik yolla imal edilir. Tuz ve esterine asetat denir. Suda tamamen çözünür. Deneysel çalışmada asetik asit kullanılarak ortamın asitliği değiştirilmiş ve çeşitli pH ortamlarında ölçümler alınmıştır.

Çizelge 3.3. Asetik asitin özellikleri

	
<u>KimyasalAdı</u>	Sirke asidi, Etanoik asit
<u>Kimyasalformül</u>	CH_3COOH
<u>Molekül ağırlığı</u>	60.05 g/ mol
<u>Yoğunluk</u>	1.266 g cm ⁻³
<u>Ergime noktası</u>	16.5 °C (289.6 ± 0.5 K) (61.6 °F)
<u>Kaynama noktası</u>	118.1 °C (391.2 ± 0.6 K) (244.5 °F)
<u>Üretici firma – saflık</u>	Riedel – Dettaen %99,8

Asetil Aseton

Çizelge 3.4. Asetil asetonun özellikleri

	
IUPAC İsmi	Pentan – 2 ,4 -dion
<u>Moleküler formülü</u>	C ₅ H ₈ O ₂
<u>Molar kütle</u>	100,13 g / mol
<u>Yoğunluk</u>	0,98 g / mL
<u>Ergime noktası</u>	-23 ° C
<u>Kaynama noktası</u>	140 ° C
<u>Çözünürlük olarak su</u>	16 g/100 mL
Üretici firma – saflık	Fluka %99,5

3.2. Kaplanacak Düzcamların Hazırlanması

Çalışmalarda normal boyutu 25,4 x 76,2 mm (1” x 3”) olan Na – kireç camlarından 3 cm buyutunda elmas cam ile kesilen parçalar kullanılmıştır. Belirli boyutlarda kesilen soda-kireç-silika düz camlar, %99,8 saflıkta Merck aseton ve Sigma – Aldrich etil alkol karışımında 15’er dakika 25°C de ultrasonik banyoda bekletildikten sonra yine aynı sıcaklıkta saf suda bekletilerek temizlenmiş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılarak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.2.1. Düzcamların Kesilmesi

Temin edilen düz camlar elmas kesici yardımı ile (3 x 2,5) cm² boyutlarında kesilmiştir.

3.2.2. Düzcam Yüzeylerinin Temizlenmesi

Cam yüzeyler ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bağ oluşturulabilinmesi için cam yüzeyler kaplanmadan önce temiz olmalıdır. Bu çalışma süresince, düz camlar kaplama işlemine geçmeden önce sırasıyla yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi, Bandalin Sonorex RK100H Sonic yıkama cihazında yapılmıştır. Sistem önceden 30°C'ye ısıtılmıştır. Camlar, önce 15 dakika aseton – etil alkol karışımında tutulduktan sonra saf su içeren ikinci behere alınmıştır. İkinci beherden durulanıp alınan camlar kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi oda koşullarında sağlanmıştır.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan ultrasonik cihaz

3.3. Titanyum İnce Filmlerinin Hazırlanması

3.3.1. AOT ters misel çözeltisinin ve Ti oksopolimer solünün hazırlanması

Deneysel çalışmalarda 500 mL heptanda 0,2 M AOT çözeltisi kullanılmıştır. 0,1 mol 44,455 g AOT tartılarak 500 mL ye heptan ile tamamlanmıştır. AOT nin tamamen çözünbilmesi için çözelti ultrasonik banyoda 30 °C de 30 – 60 dakika arası bekletilmiştir.

Belirli miktardaki AOT çözeltisine yine belirli miktarlarda heptan ilave edilmiştir. Farklı oranlarda su ve titanyum izopropoksit ilaveleriyle farklı hızlarda çalışan homojenizatör cihazı yardımıyla soler hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan homojenizatör

Hazırlanan AOT çözeltisinin belirli hacmine yine belirli hacimlerde heptan ve su – asetik asit ya da asetil aseton ilave edilerek 15 dakika homojenizatörde karıştırılmış ve çözeltinin ilk pH değeri ölçülmüştür. Daha sonra bu karışıma belirli hacimlerde Tipo ilave edilerek tekrar homojenizatörde 10 dakika karıştırılmış ve son çözeltinin pH ölçümü yapılmıştır. pH metre ile ölçümler alınmadan önce çözelti ortalama bir hızda 0,5-1 dakika süreyle küçük bir balık yardımıyla karıştırıldıktan sonra ölçümler alınmıştır. Elde edilen pH ölçümlerindeki farklılık tartışılmıştır.

3.3.2. Kaplama İşlemleri

Düz camlar daldırarak kaplama ve spin kaplama yöntemiyle kaplanmış ve cam yüzeylerinde yaş halde elde edilen kaplamalar oda koşullarında desikatör içerisinde kurutulup sertleştirildikten sonra fırınlama işlemi yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan kaplama yöntemlerinden birisi düz cam kaplama yöntemlerinden olan Daldırarak Kaplama (Dip-coating) yöntemidir. Düz camlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp 60 saniye süresince tutulduktan sonra belirli hızlarla geri çekilerek kaplanmıştır.

Kaplama yöntemi için kullanılan diğer bir yöntem ise spin kaplama yöntemi olmuştur. WS-400BX-GNPP/Lite - Laurell spin kaplama cihazında farklı dönme hızlarında farklı numune miktarları ile çalışılmıştır. Spin kaplama yönteminde düz camlar 30 sn, 1000 ile 4000 dönüş hızı aralığında numunelerin kaplanması sağlanılmıştır.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan spin kaplama cihazı

3.3.3. Fırınlama İşlemi

Hazırlanan çözeltiler fırın ısıtma hızı yaklaşık 1,5°C/dak olacak şekilde fırınlanmaya başlamış ve sıcaklık 500° C ye geldiğinde bu sıcaklıkta 1 saat süreyle bekletilmiştir. Bekleme süresi tamamlandıktan sonra aynı şekilde soğumaya bırakılmıştır. Fırın sıcaklığı oda sıcaklığını gösterdiğinde numuneler fırından çıkarılarak ölçümler alınana kadar desikatörde bekletilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kolloidal Çözelti Oluşturabilecek TİPO Derişimini Belirlemek Amacıyla Gerçekleştirilen Ön Denemeler

Çalışmanın amacı TiO_2 nanofilmi oluşumu için optimum koşulları belirlemek olduğundan gerçekleştirilen ilk denemelerde nano tanecikli TiO_2 solünün hazırlanabileceği TİPO derişimini belirlemek amacıyla ön denemeler yapılmıştır.

Bu ön denemelerde AOT derişimi 0,17 M olarak sabit tutulmuştur. Apolar çözücü olarak heptan, polar çözücü olarak ise su kullanılmıştır. TİPO hidrolizinin tam olarak gerçekleşmesini sağlamak üzere ortamda TİPO mol sayısının 2 katı mol miktarında su bulundurulmuştur.

TİPO derişimleri giderek azaltılarak 1,70 M; $5,24 \times 10^{-2}$ M; $2,60 \times 10^{-2}$ M; $1,31 \times 10^{-2}$ M; $1,05 \times 10^{-2}$ M; $7,86 \times 10^{-3}$ M; $6,50 \times 10^{-3}$ M; $2,62 \times 10^{-3}$ M ve $1,31 \times 10^{-3}$ M derişimlerinde TİPO varlığında bir seri deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucunda denenen derişimler içinden $7,86 \times 10^{-3}$ M ve daha aşağı derişimlerde TİPO varlığında kolloidal çözelti oluşacağı gözlenmiştir. Bu derişimdeki çözelti yarım saat kadar bekletmekle opalesan olmaktadır. $7,86 \times 10^{-3}$ M dan daha yüksek derişimlerde ise TİPO derişimi ile artan miktarlarda hacımlı yapıdaki pamuğumsu oksopolimer kümelerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Bulanık olan karışımların ya da opalesan olan solların bir gece bekletildiklerinde berraklaştıkları gözlenmiştir. Bu durum bekleme sırasında havanın oksijeninin etkisiyle oksopolimer zincirlerindeki bazı fiziksel bağların kopması sonucunda daha küçük kümelere dönüşmeleri ile açıklanabilir .

Bu ön çalışmalar kapsamında $6,50 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında değişik karıştırma hızlarında çalışılarak TİPO ilavesinden sonraki ters misel çözeltisi (TM) TM – TİPO karıştırma hızının hidroliz üzerine etkisi incelenmiş ve karıştırma hızının

arttırılmasının bulanıklığı arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu durum organik fazda çözünmüş bulunan TİPO ile misellerin merkezindeki su havuzlarında bulunan su moleküllerinin reaksiyona girmek üzere daha etkin şekilde temasa gelebilmeleri ile açıklanabilir.

4.2. Ters Misel Çözeltisine TİPO Karıştırma Hızının ve Karıştırma Sonrası Bekletme İşleminin TiO₂ Filminin Oluşumuna Etkilerinin İncelenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

Bu gruptaki araştırmalar Bölüm 4.1. de verilen ve oluşacak Ti oksopolimer kümelerinin boyutlarının TİPO nun TM ne katılması sırasındaki karıştırma hızına ve karıştırma sonrası oluşan solü bekletme süresine bağlı olabileceğine işaret eden gözlemlere dayanılarak gerçekleştirilmiştir.

Denemelerde AOT nin heptandaki çözeltisine su karıştırma hızı 1500 rpm olarak, AOT derişimi 0,17 M olarak, TİPO derişimi $6,55 \times 10^{-3}$ M olarak ve su derişimi $1,31 \times 10^{-2}$ M olarak sabit tutulmuştur. Spin kaplama hızı 1000 rpm, damla sayısı 5, kaplama süresi 30 s, oluşturulan filimlerin fırında ısıtılma hızı 1,5 °C/dak olarak uygulanmış ve filim örnekleri anataz kristallenmenin sağlanabilmesi için 500 °C de 1 saat süre ile tutularak fırın içinde soğumaya bırakılmışlardır. TM - TİPO karıştırma hızının TiO₂ filminin oluşumuna etkilerinin incelenmesi amaçlarıyla miselli çözeltiye TİPO karıştırma hızının 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 ve 4500 rpm olduğu bir seri deneme gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası bekletme işleminin filmin morfolojisine etkisini inceleyebilmek amacı ile ise hazırlanan bu çözeltilerden film oluşturulması solün hazırlanmasını takip eden 15. dakikada ve ayrıca farklı bir uygulama olarak solü 1 gün beklettikten sonra gerçekleştirilmiştir.

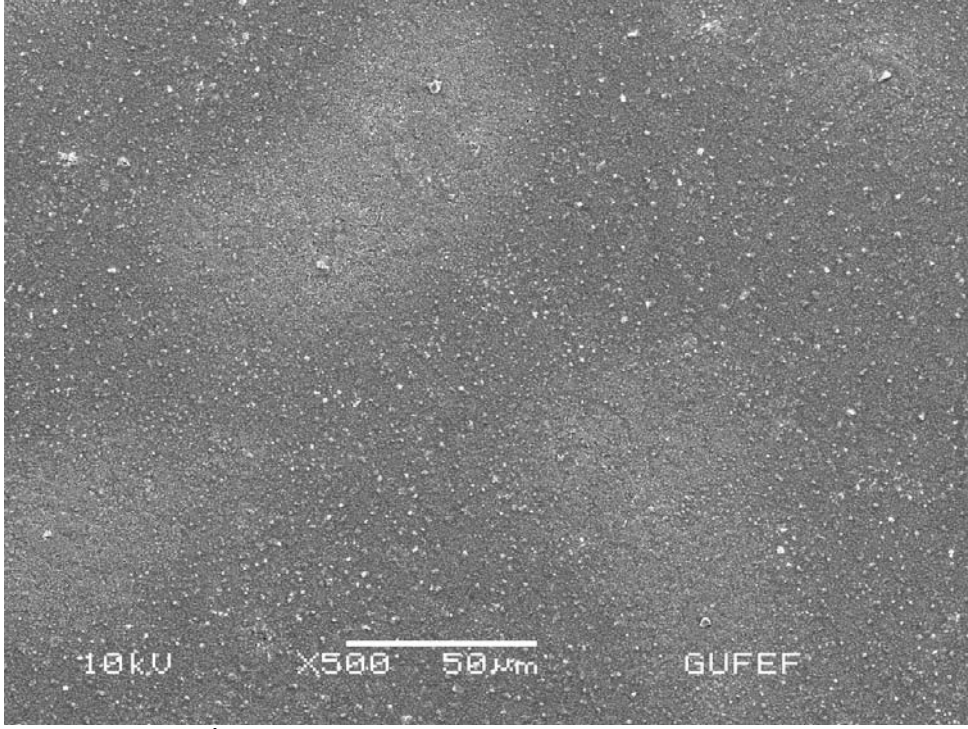
4.2.1. Ters misel çözeltisi - TİPO karışımının film oluşturma öncesi bekletilmesinin TiO_2 filminin yapısı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar

Bölüm 4.1 de verilen gözlemlere dayanılarak yukarıda belirtilen koşullarda çalışılmak sureti ile TM ne TİPO ilavesini takiben oluşan solü film oluşturma işleminden önce bekletmenin oluşacak TiO_2 filminin morfolojisini nasıl etkileyeceği incelenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan sollar den iki ayrı film oluşturma uygulaması yapılmıştır. Birincisinde (Gün1 filimleri) cam lam üzerine film kaplanması TİPO ilavesini takiben 15. dakikada gerçekleştirilmiştir. İkinci uygulamada ise hazırlanan sollar yaklaşık 1 gün bekletilmiş ve film kaplanması bu bekletilmiş sollar den gerçekleştirilmiştir (Gün2 filimleri). Bu şekilde hazırlanan filimlerin SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak bütün karşılaştırmalarda 1. gün hazırlanan filimlerin 2. günde oluşturulanlara nazaran daha iri kümelerden oluştukları ve daha iri gözenekli ve dolayısı ile daha pürüzlü oldukları, 2. gün filimlerinin ise daha küçük kümelerden oluştukları ve daha küçük gözenekli ve daha uniform oldukları gözlenmiştir.

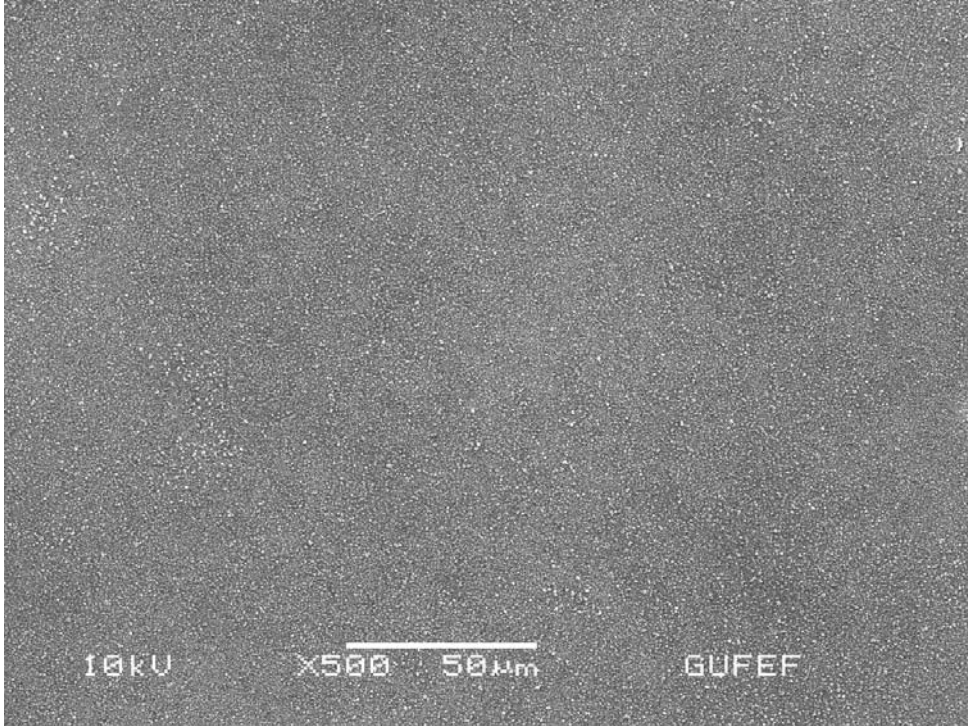
Örnek olarak TM – TİPO karıştırma hızının 500 rpm olduğu örnekten 1. ve 2. gün oluşturulan filimlerin 500 ve 2500 büyütme SEM görüntüleri (sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3, Şekil 4.4), TM – TİPO karıştırma hızının 2000 rpm olduğu örnekten 1. ve 2. gün oluşturulan filimlerin 500 büyütme SEM görüntüleri (sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6), TM – TİPO karıştırma hızının 2500 rpm olduğu örnekten 1. ve 2. gün oluşturulan filimlerin 2500 büyütme SEM görüntüleri (sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8), TM – TİPO karıştırma hızının 3000 rpm olduğu örnekten oluşturulan filimlerin 1. ve 2. gün 5000 büyütme SEM görüntüleri (sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10), TM – TİPO karıştırma hızının 4000 rpm olduğu örnekten oluşturulan filimlerin 1. ve 2. gün 500 büyütme SEM görüntüleri (sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12), TM – TİPO karıştırma hızının 4500 rpm olduğu örnekten oluşturulan filimlerin 1. ve 2. gün 100 ve 10000 büyütme SEM görüntüleri (sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15, Şekil 4.16) verilmiştir.

SEM fotoğrafları isimlendirilirken önce TİPO derişiminin 1000 ile çarpılmış değeri yazılmış, daha sonra su mol sayısının TİPO mol sayısının kaç katı olduğu, daha sonra sırasıyla ME-TİPO karıştırma hızı, film oluşturma yöntemi (spin kaplama ise sk, daldırma ise dld), spin kaplama hızı ve film kaplamasının solün hazırlandığından itibaren hangi günde hazırlandığı yazılmıştır. Buna göre Şekil 4.1 de SEM görüntüsü olan film için TİPO derişimi 6.55×10^{-3} M, su mol sayısı TİPO mol sayısının 2 katı, ME-TİPO karıştırma hızı 500 rpm, yöntem spin kaplamadır, spin kaplama hızı 1000 rpm dir ve film solün hazırlandığı gün solün hazırlanmasını takip eden 15. dakikada oluşturulmuştur.

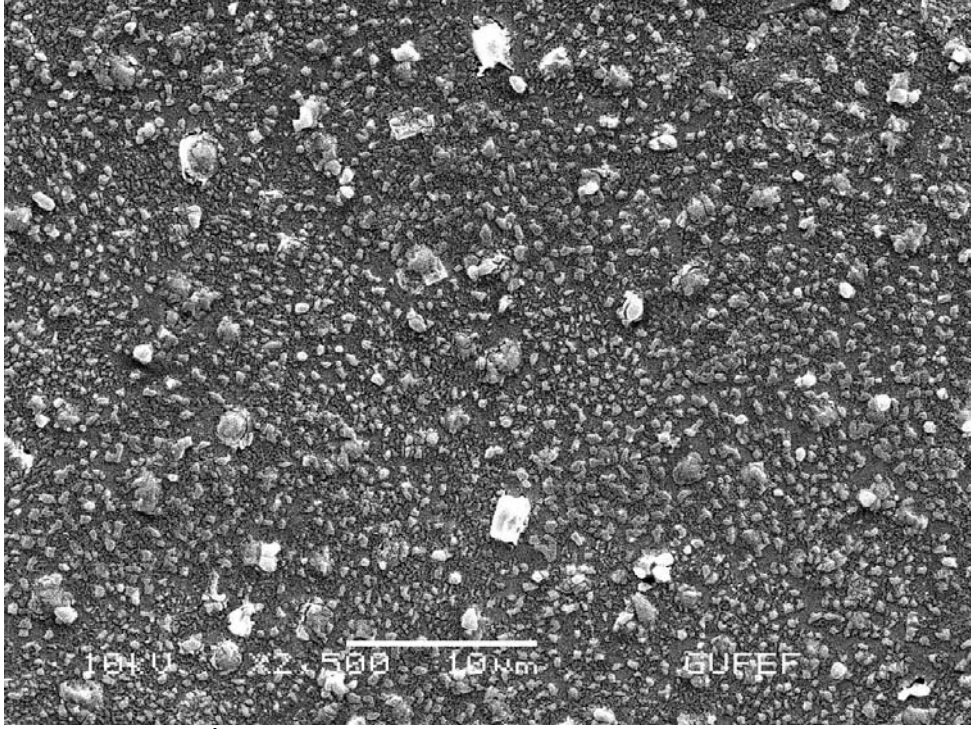
Şekil 4.1 – Şekil 4.16 arasındaki SEM fotoğrafları incelendiğinde TM ne TİPO ilavesinden 15 dakika sonra hazırlanan filimlerdeki kümelerin 1 gün sonra hazırlanan filimlerin kümelerinden daha küçük oldukları ve bunun sonucu olarak 2. gün hazırlanan filimlerin daha ince, daha az gözenekli, daha az pürüzlü ve dolayısı ile daha uniform oldukları gözlenmektedir. Bu sonuca ulaşılması nedeniyle ve çalışmanın amacı nano tanecikli ve uniform TiO_2 filimlerinin oluşturulması olduğundan çalışmanın bundan sonraki safhalarında film oluşturma işlemi bir gün bekletilmiş sollar kullanılarak yapılmıştır.



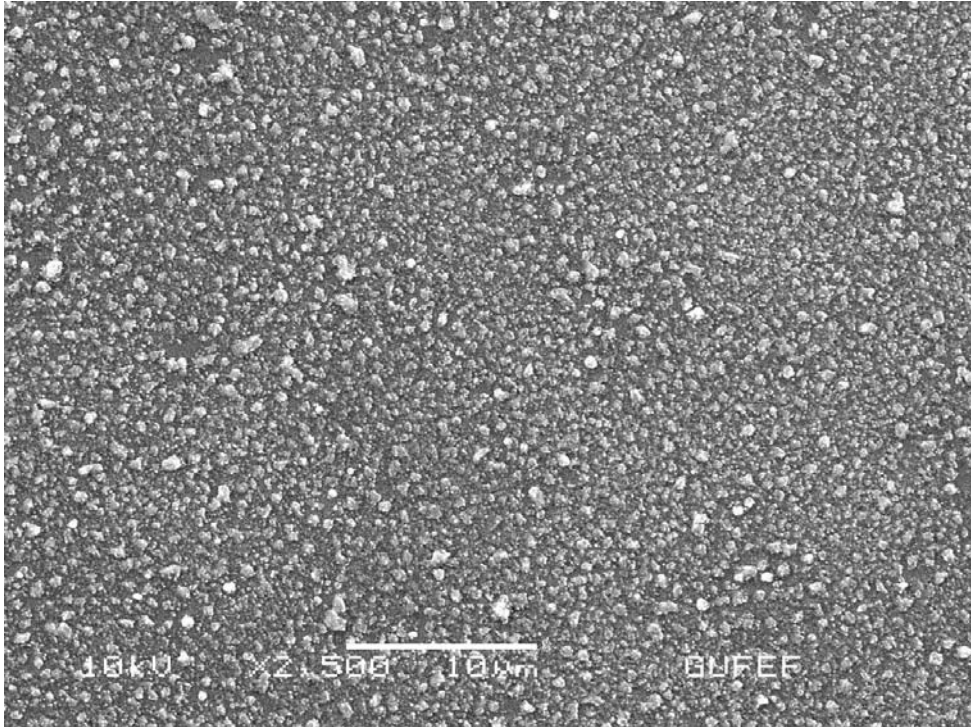
Şekil 4.1. 6,55TiPOx2Su 500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



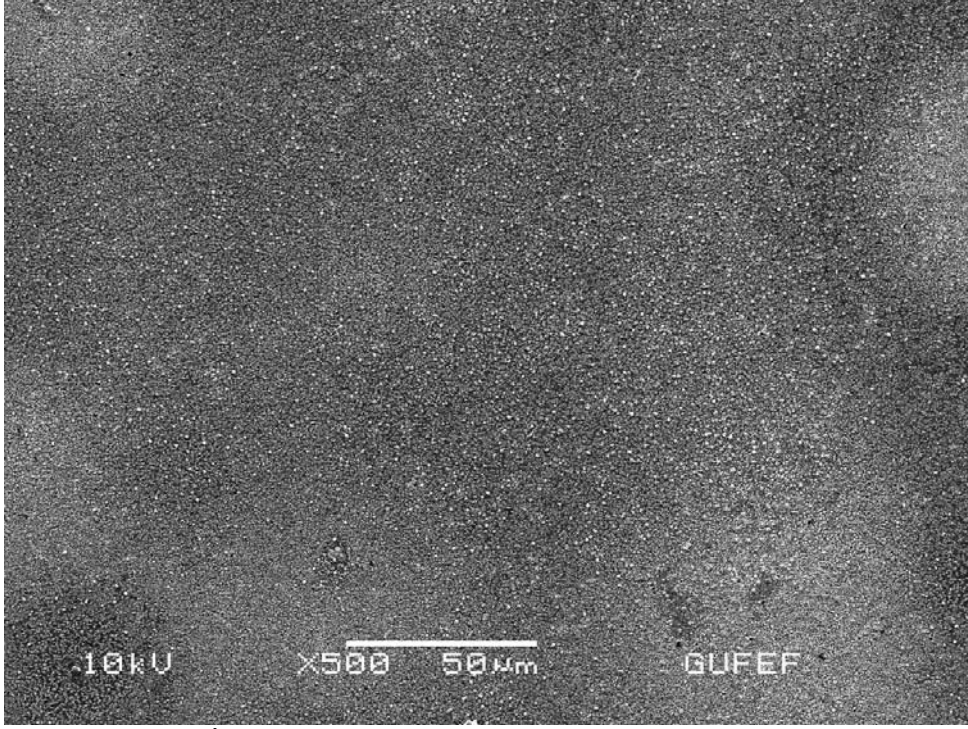
Şekil 4.2. 6,55TiPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



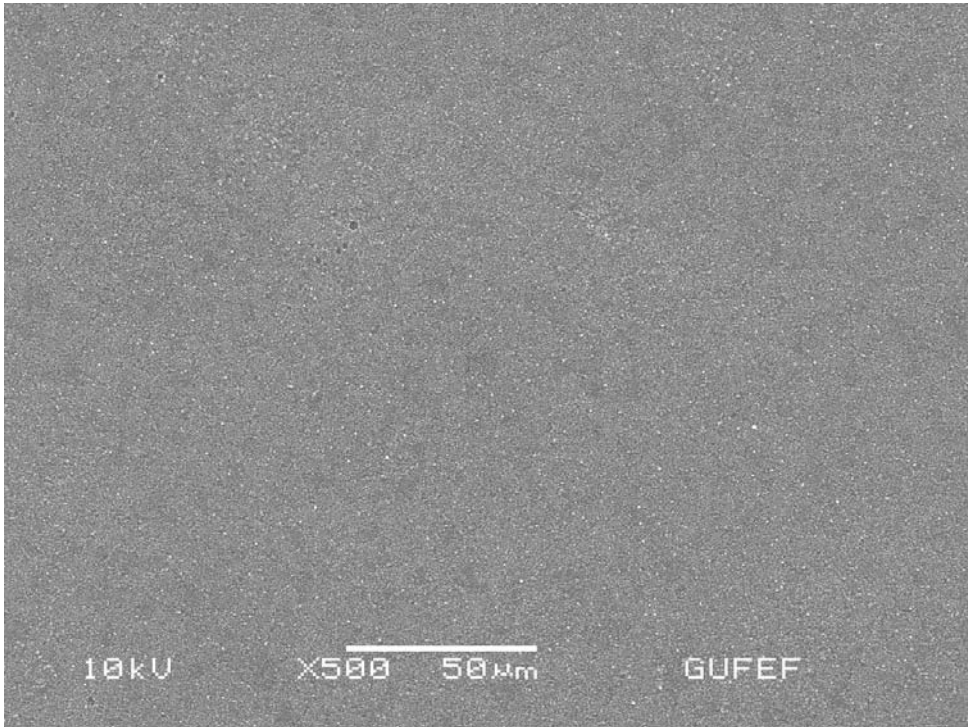
Şekil 4.3. 6,55TiPOx2Su 500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



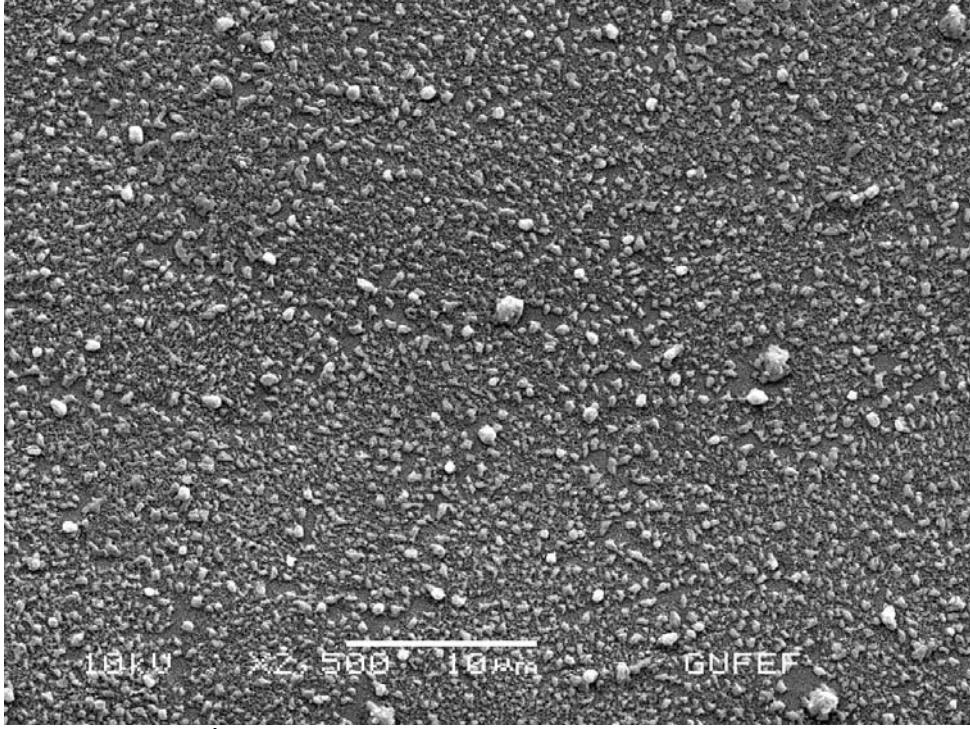
Şekil 4.4. 6,55TiPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



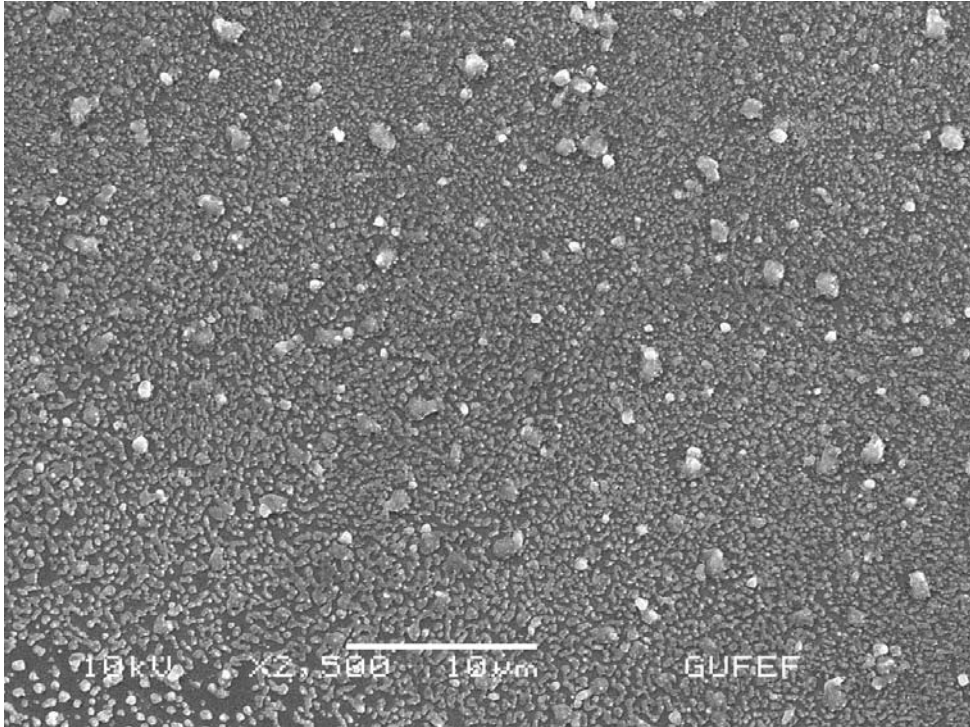
Şekil 4.5. 6,55TiPOx2Su 2000sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



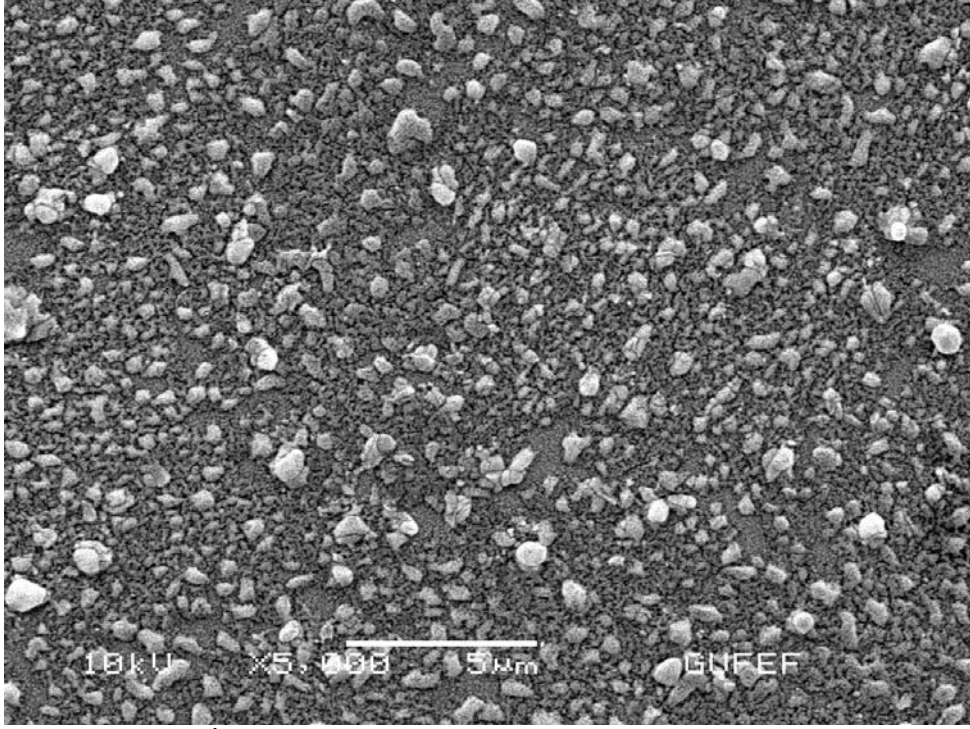
Şekil 4.6. 6,55TiPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



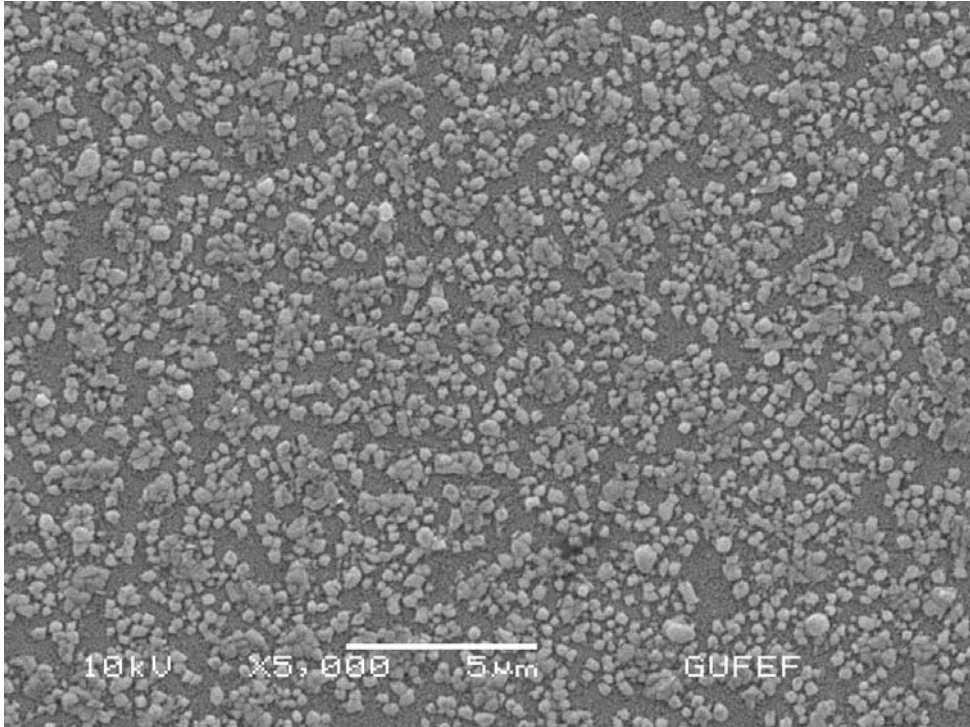
Şekil 4.7. 6,55TiPOx2Su 2500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



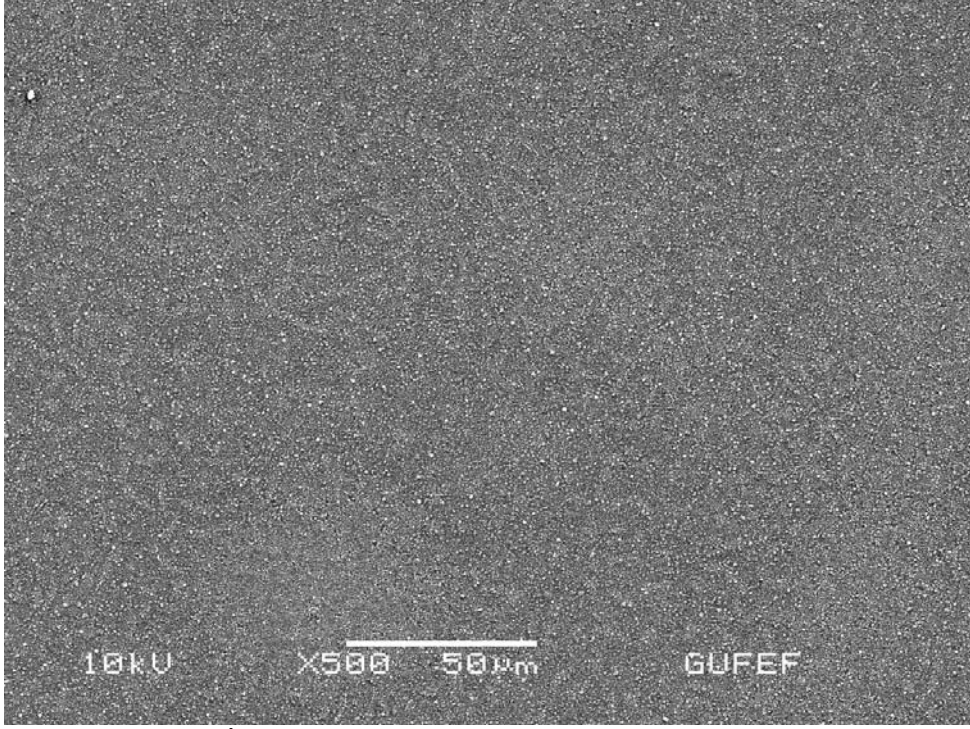
Şekil 4.8. 6,55TiPOx2Su 2500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



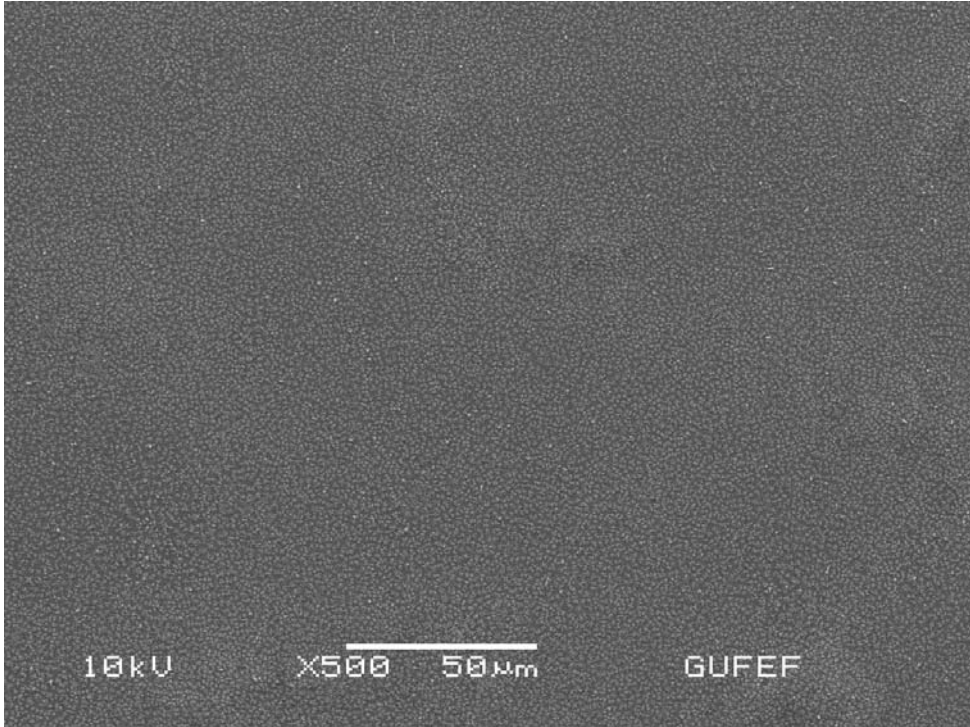
Şekil 4.9. 6,55TiPOx2Su 3000sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



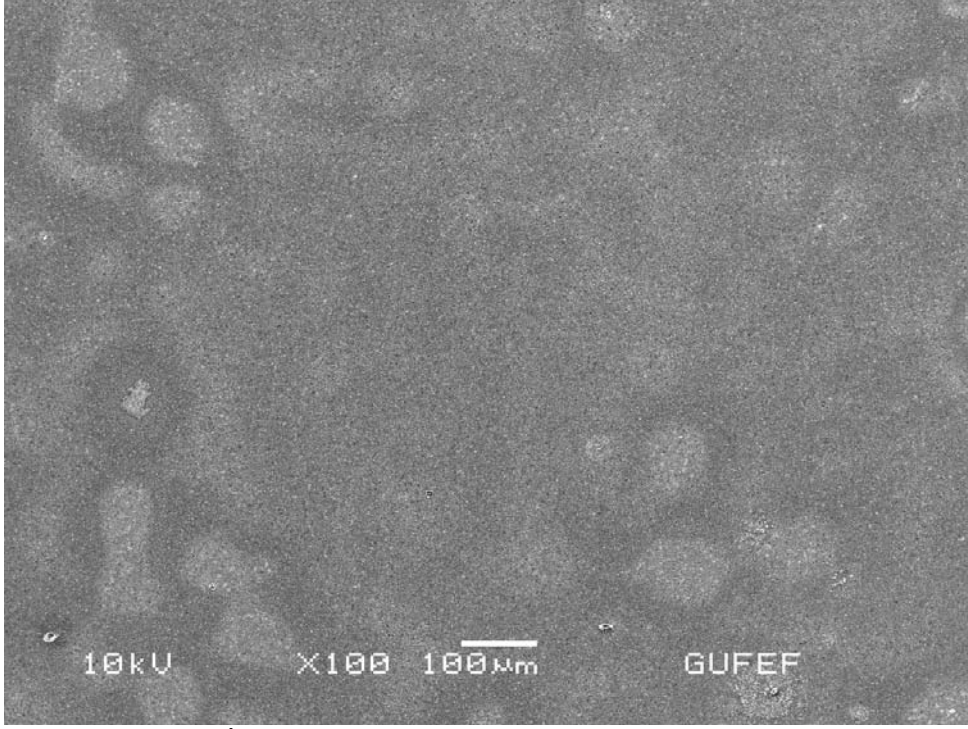
Şekil 4.10. 6,55TiPOx2Su 3000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



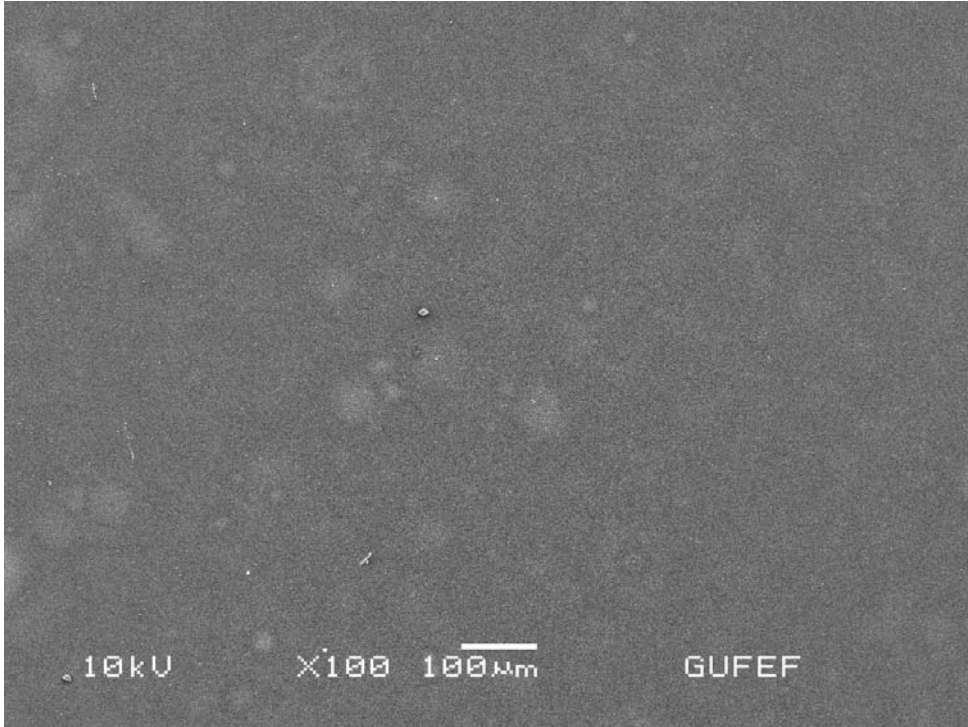
Şekil 4.11. 6,55TiPOx2Su 4000sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



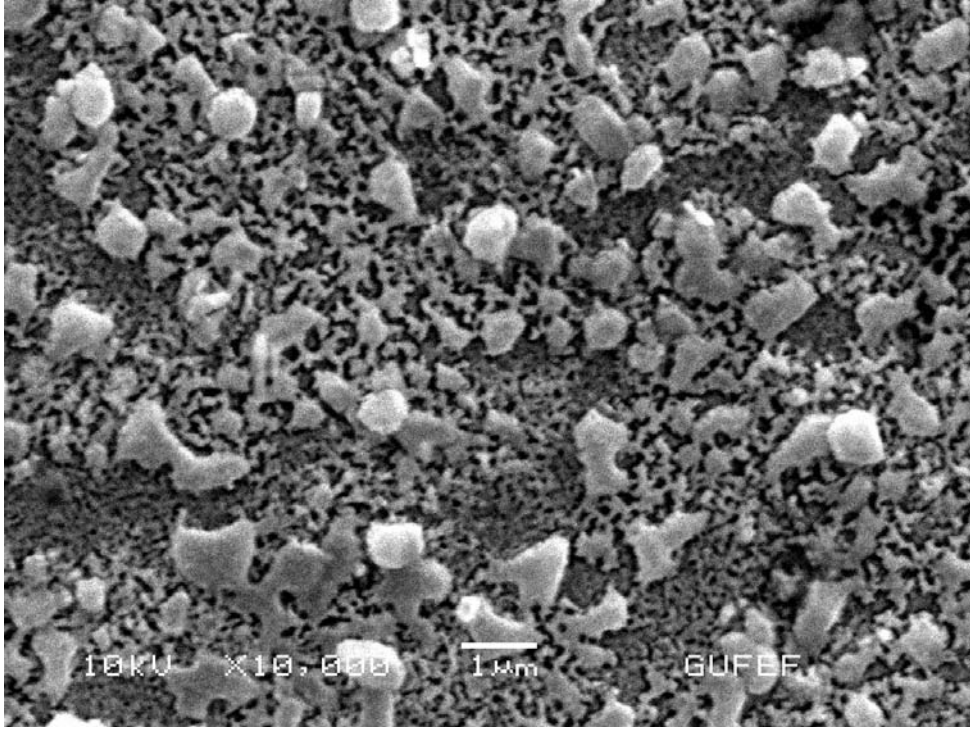
Şekil 4.12. 6,55TiPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



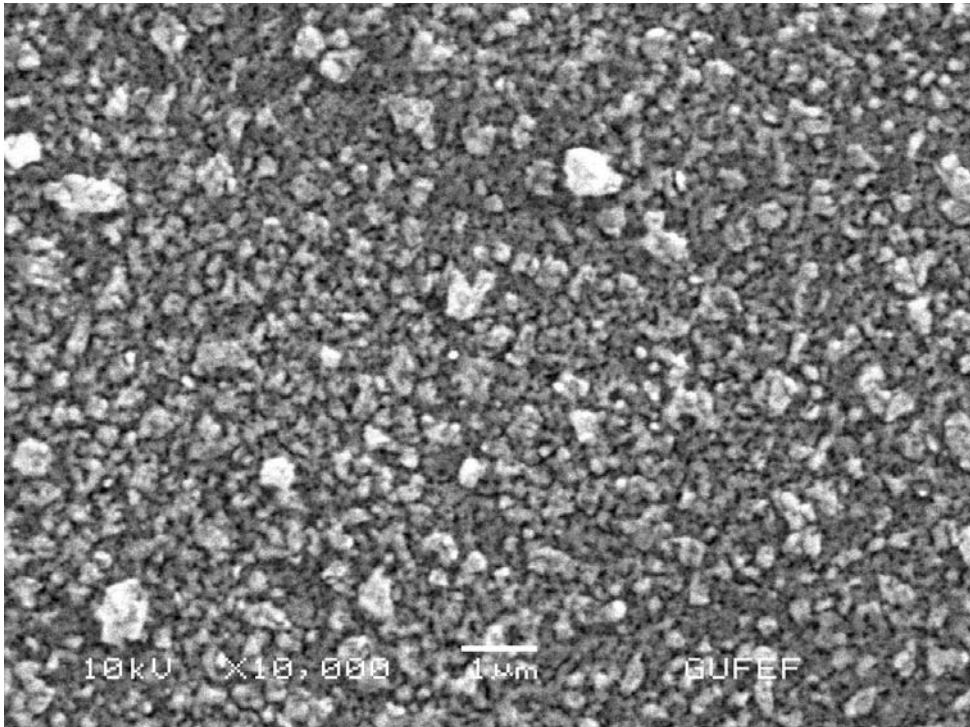
Şekil 4.13. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.14. 6,55TİPOx2Su 4500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.15. 6,55TiPOx2Su 4500sk1000Gün1 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.16. 6,55TiPOx2Su 4500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü

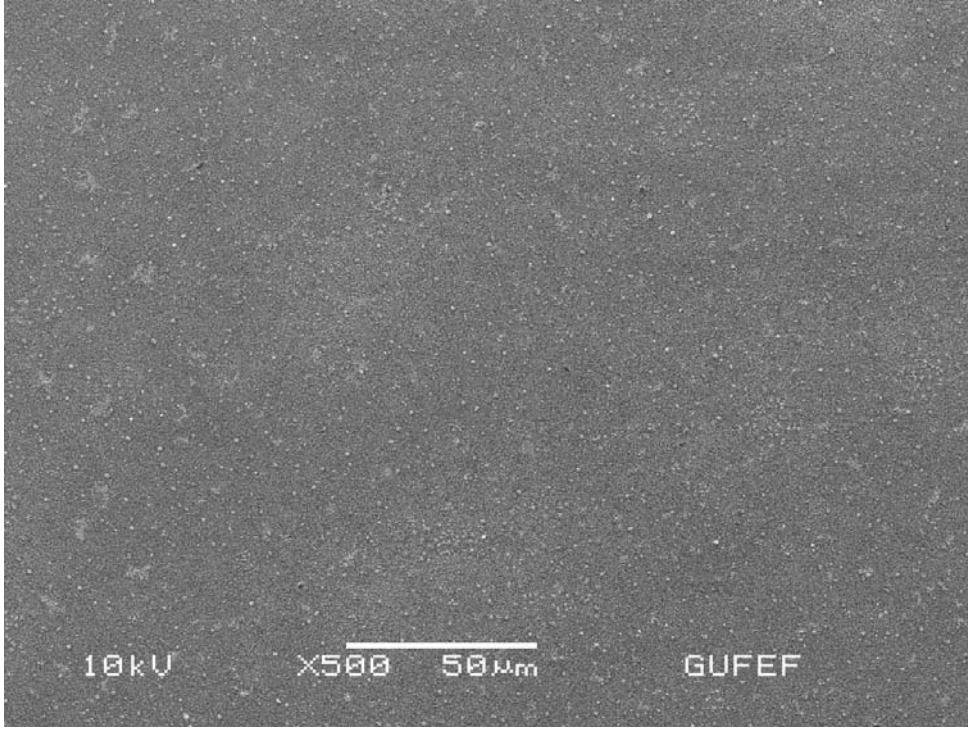
4.2.2. TiO₂ filminin oluşumu üzerine TİPO yu ters misel çözeltisine karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar

TM ne TİPO katılması sırasındaki karıştırma hızının TiO₂ film oluşumuna ne şekilde etki edeceğinin araştırıldığı bu grup çalışmalarda TM ne TİPO karıştırma hızının 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 ve 4500 rpm olduğu koşullarda çalışılarak ortama TİPO katılmasını takiben 2. günde oluşturulan TiO₂ filimlerinin SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Şekil 4.17- Şekil 4.31 arasında bu görüntülerden örnekler verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde filmi oluşturan kümelerin TM – TİPO karıştırma hızı attıkça küçüldüğü ve filmin daha uniform bir görünüm kazandığı görülmektedir.

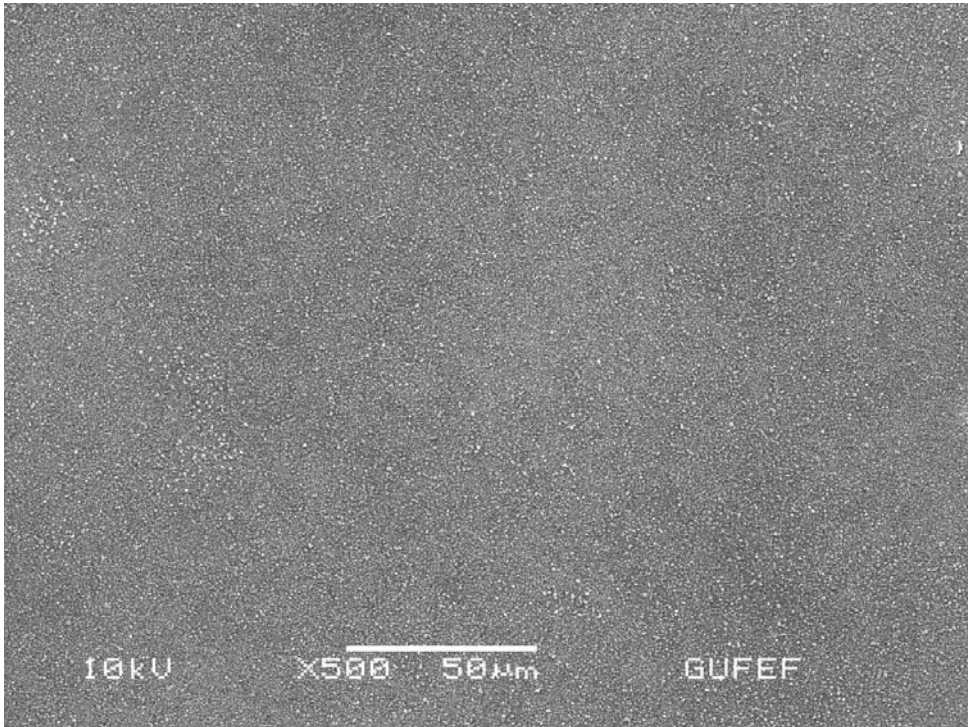
TM – TİPO karıştırma hızının 200, 500, 1500, 2000 ve 4000 rpm olduğu örneklerden oluşturulan filimlerin 500 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, ve Şekil 4.21 de verilmiştir.

Filimlerin yapısının biraz daha detaylı görülebilmesi için 2500, 5000 ve 10000 büyütme SEM görüntüleri de alınmıştır. Ayrıca bu fotoğraflar 5 er defa daha büyütülerek filimlerin ince yapıları belirlenmeye çalışılmıştır.

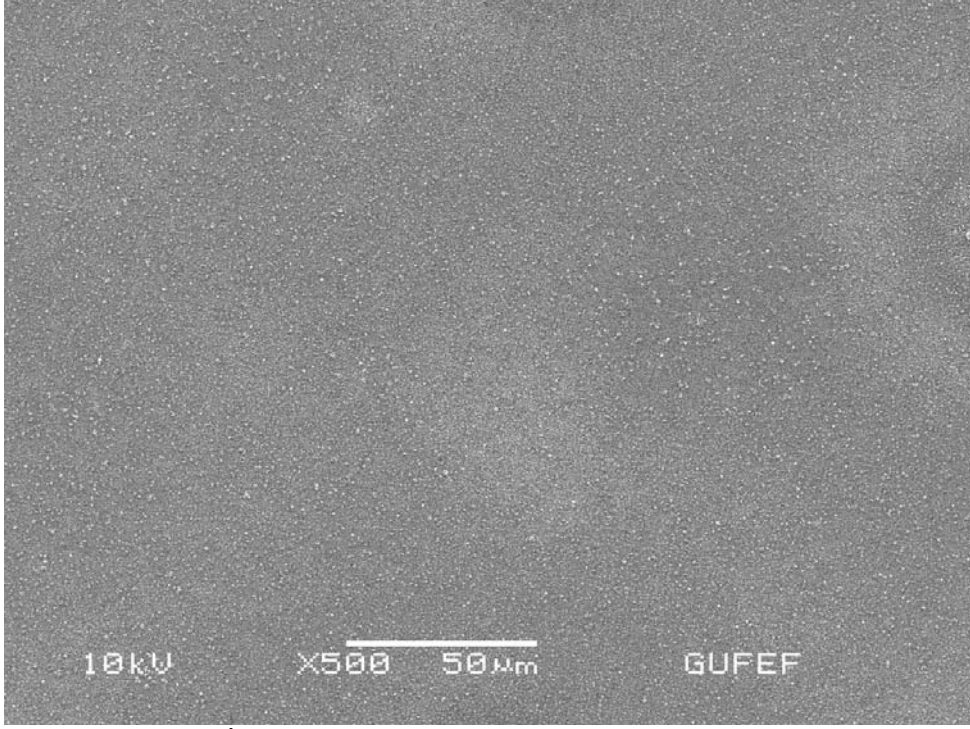
TM – TİPO karıştırma hızının 4000 rpm olduğu solden hazırlanan filmin 2500 büyütme SEM fotoğrafı Şekil 4.22 de, TM – TİPO karıştırma hızının 200, 500, 2000, 3000 ve 4500 olduğu sollardan hazırlanan TiO₂ filimlerinin 5000 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 'de verilmiştir. Ayrıca, TM – TİPO karıştırma hızının 200 ve 500 rpm olduğu sollardan hazırlanan TiO₂ filimlerinin 5000 büyütme SEM görüntülerinden; ve 2000 ve 2500 rpm olduğu sollardan hazırlanan TiO₂ filimlerinin 10000 büyütme görüntülerinden 5 er defa daha büyütülmüş kısımlar verilmiştir (sırasıyla Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31).



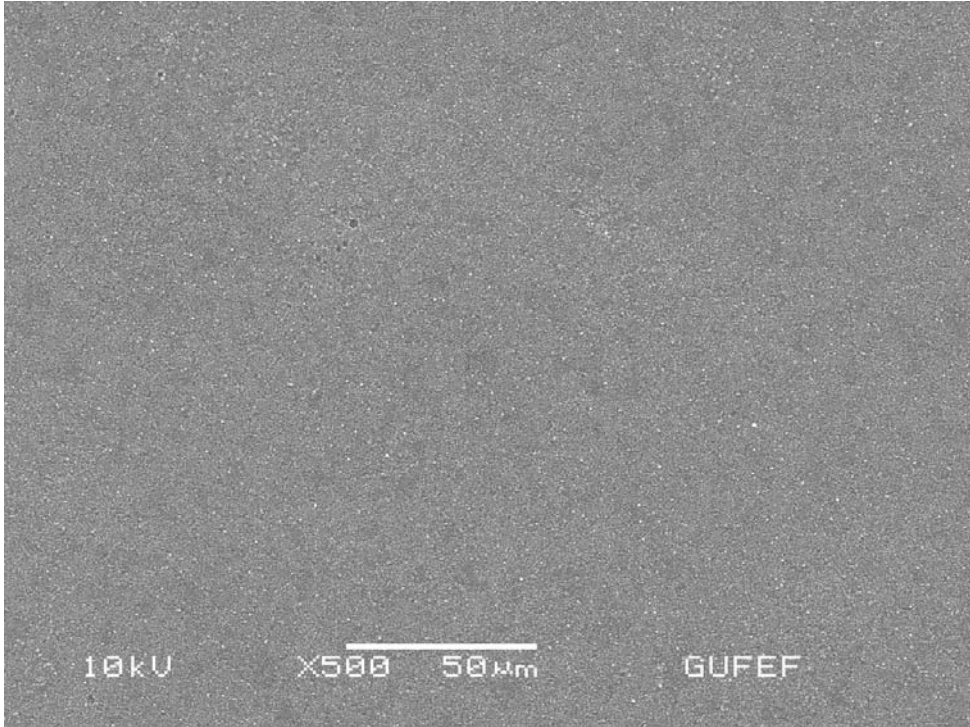
Şekil 4.17. 6,55TiPOx2Su 200sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



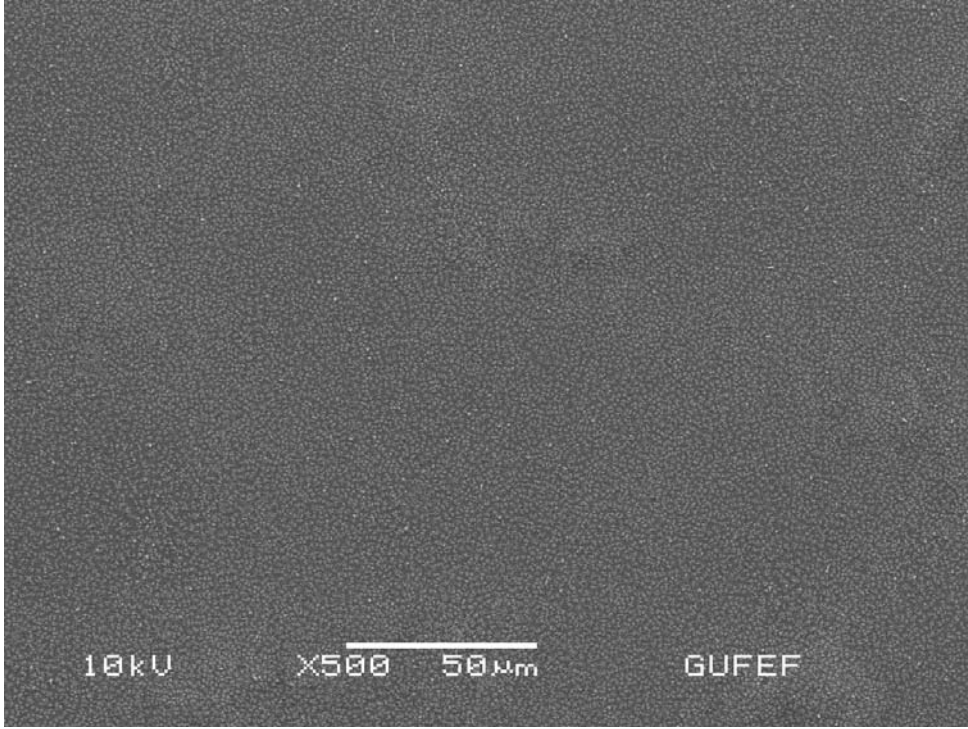
Şekil 4.18. 6,55TiPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



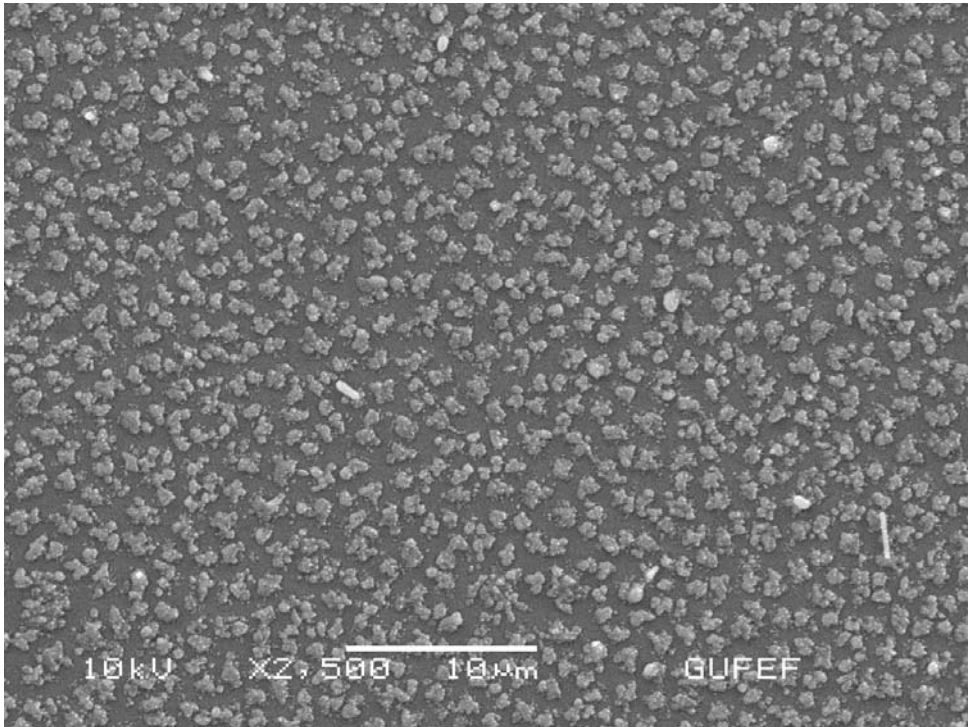
Şekil 4.19. 6,55TİPOx2Su 1500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



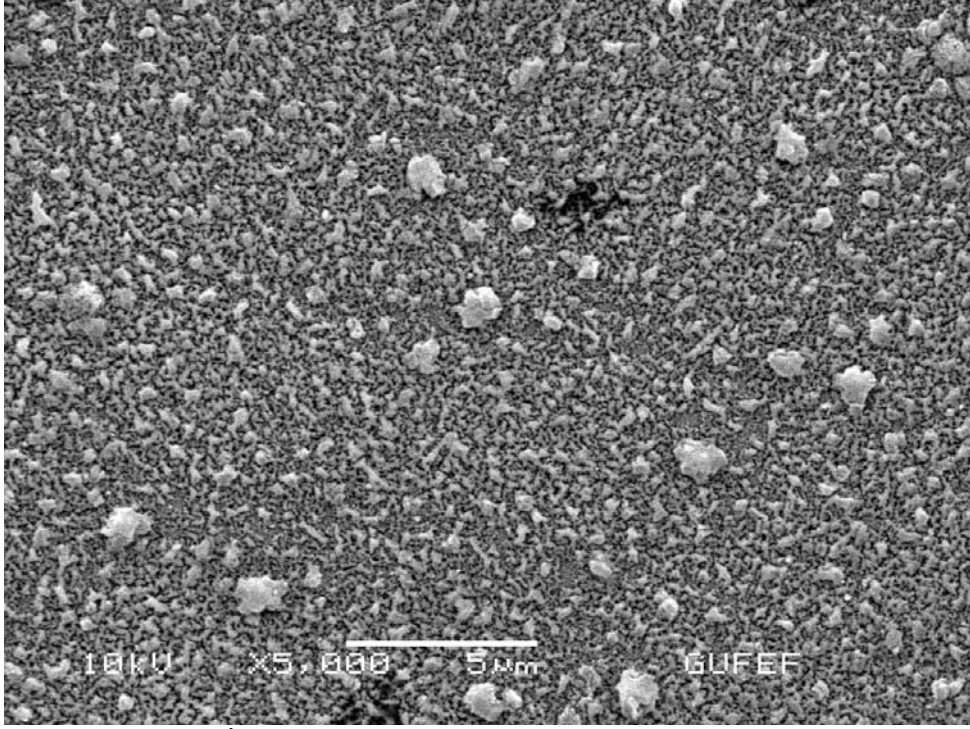
Şekil 4.20. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



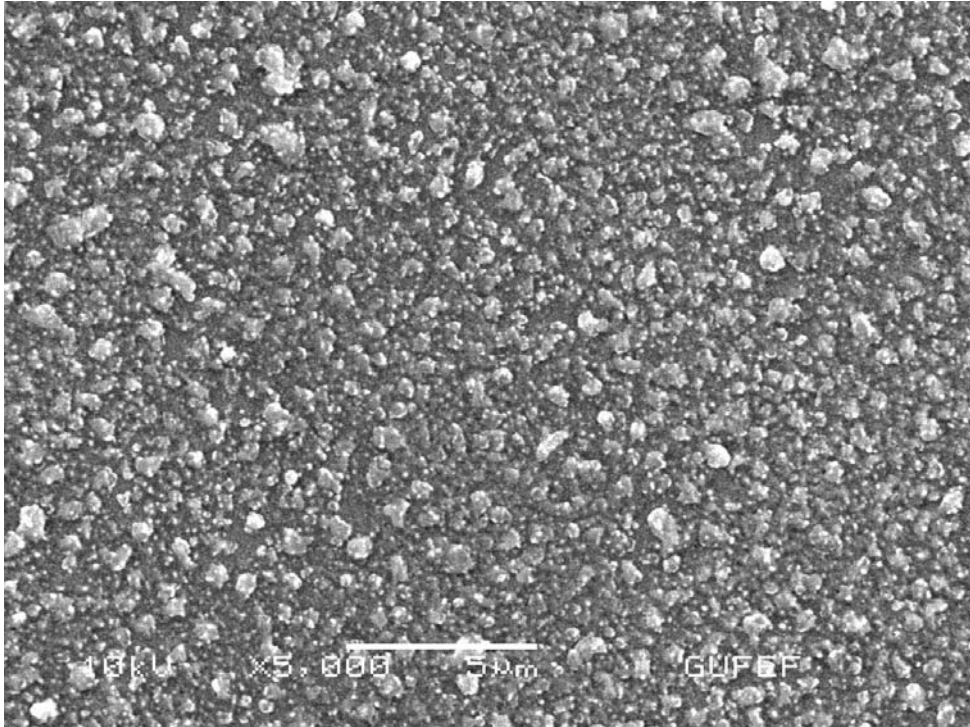
Şekil 4.21. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



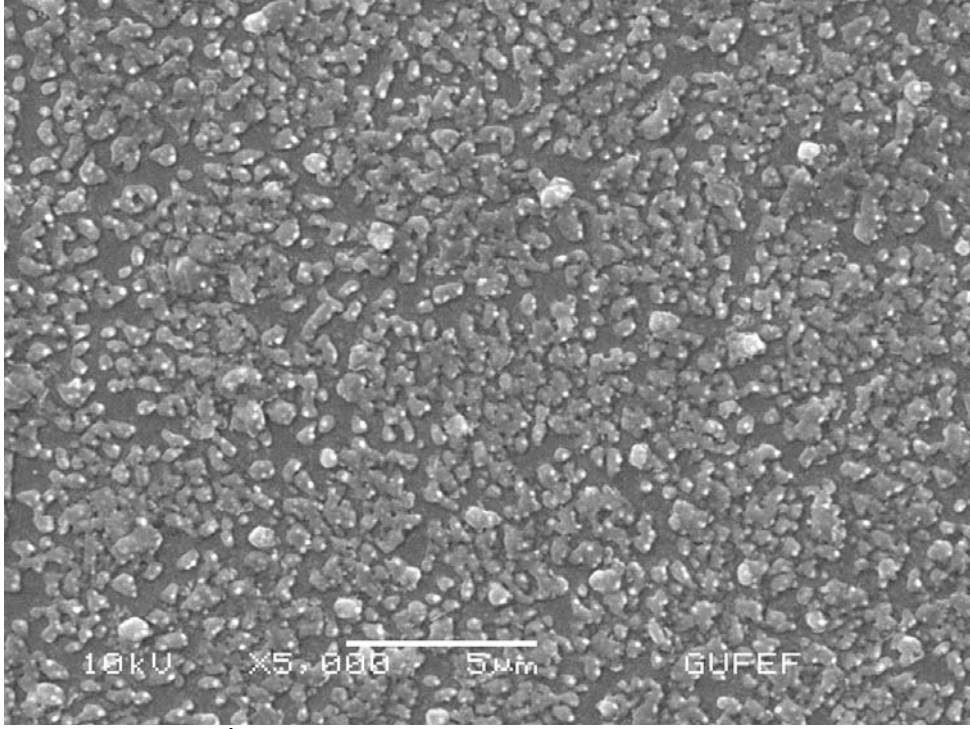
Şekil 4.22. 6,55TİPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



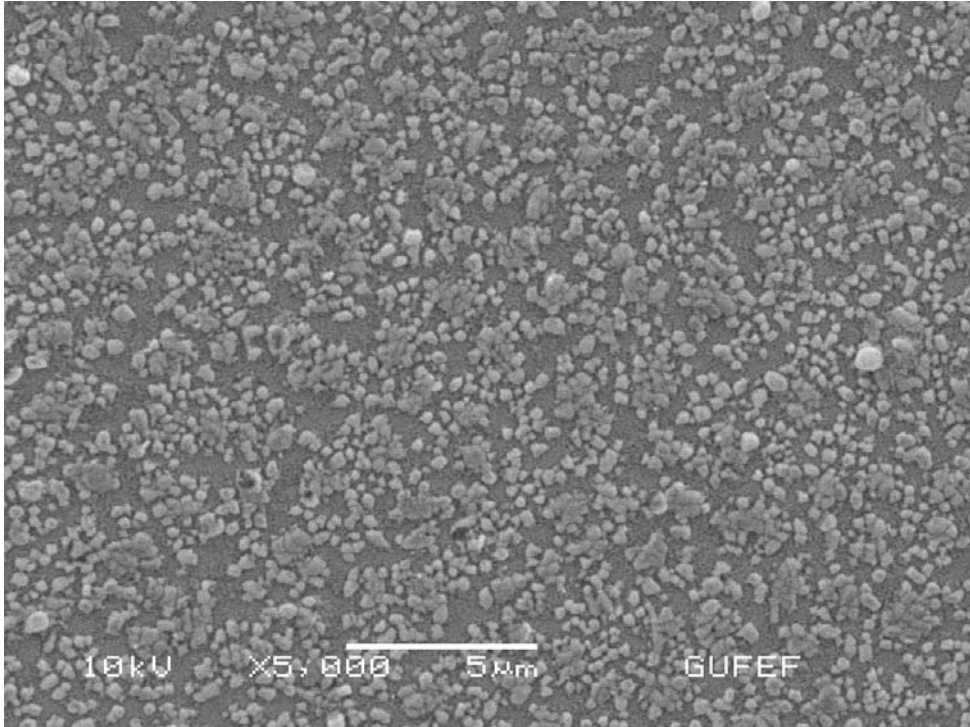
Şekil 4.23. 6,55TiPOx2Su 200sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



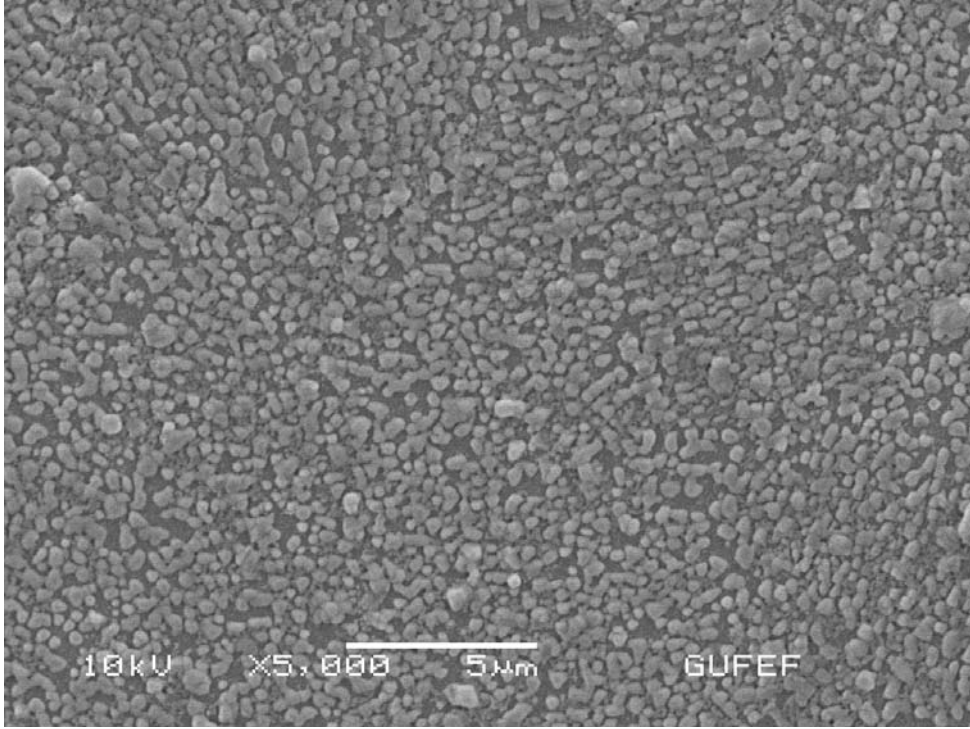
Şekil 4.24. 6,55TiPOx2Su 500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



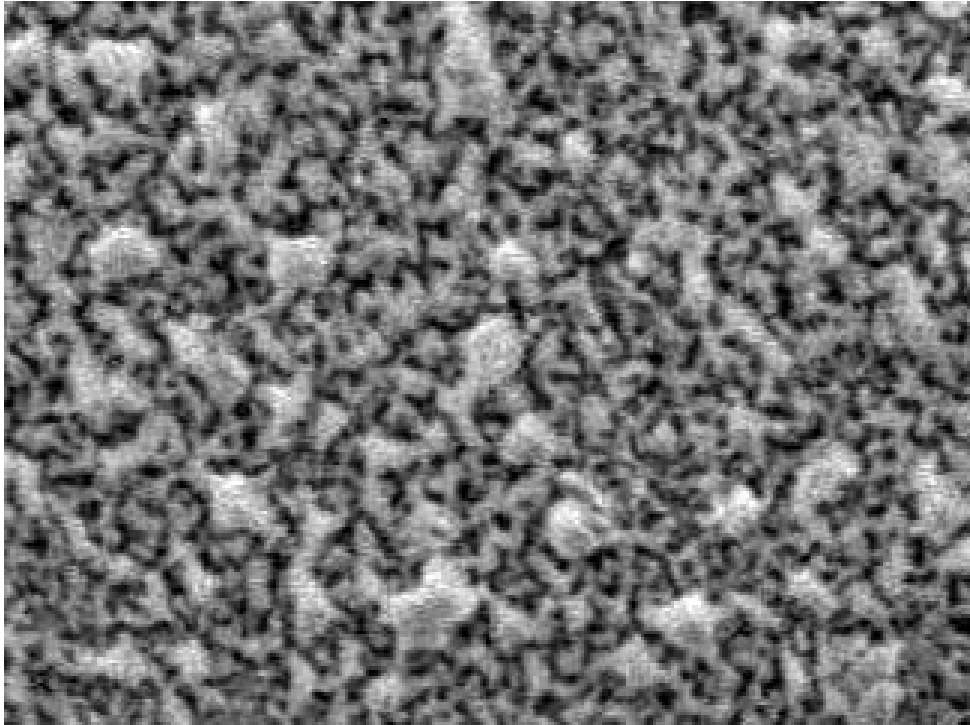
Şekil 4.25. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



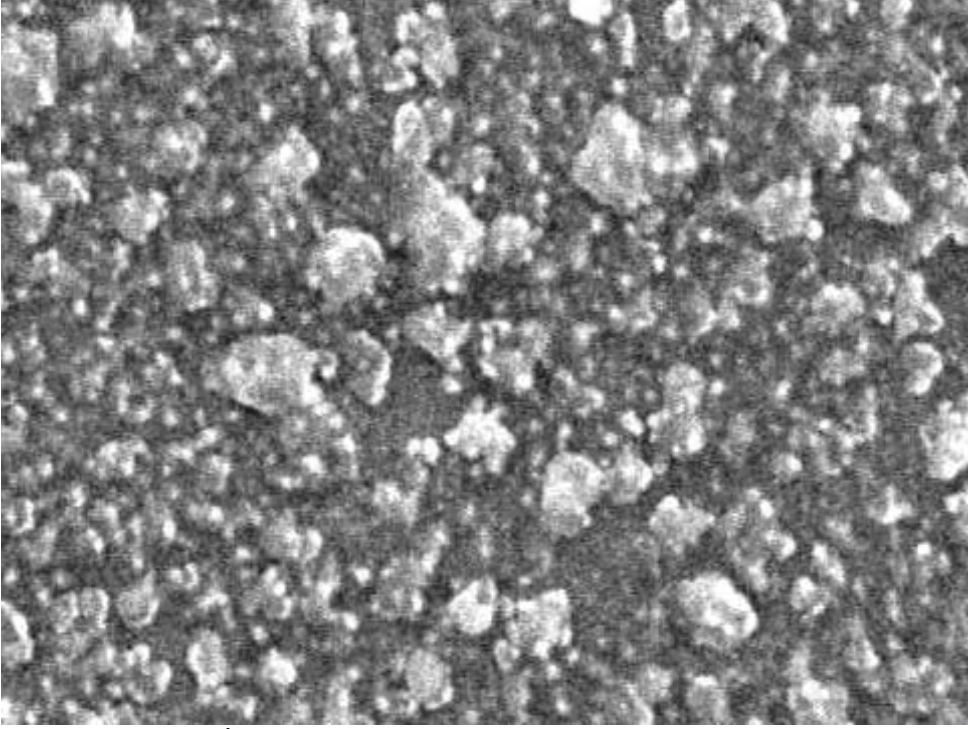
Şekil 4.26. 6,55TİPOx2Su 3000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



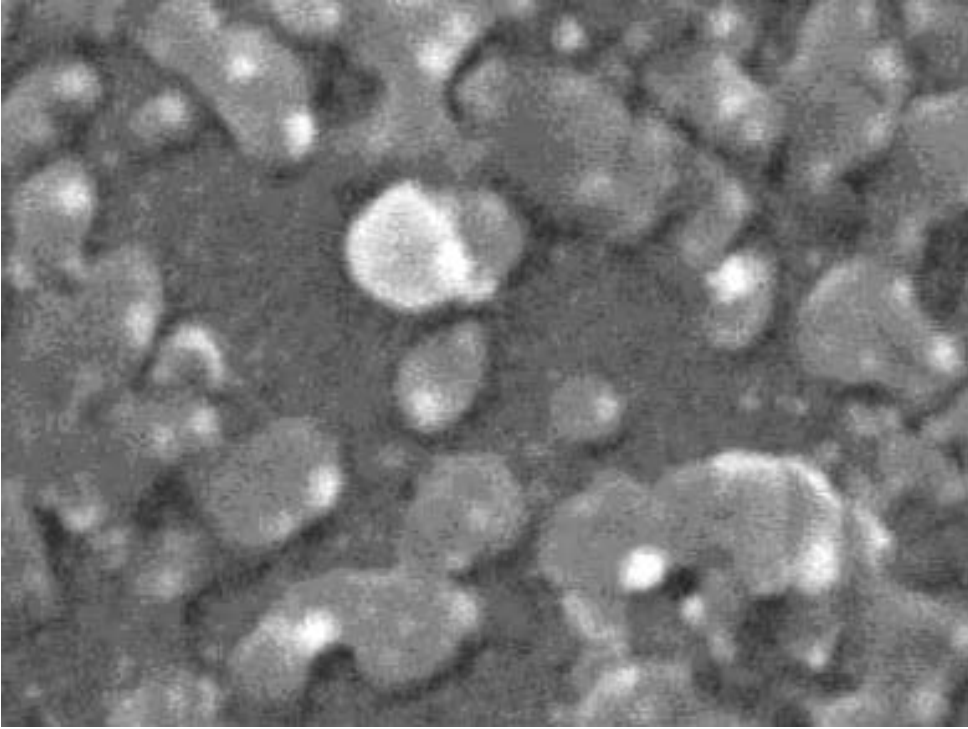
Şekil 4.27. 6,55TiPOx2Su 4500sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



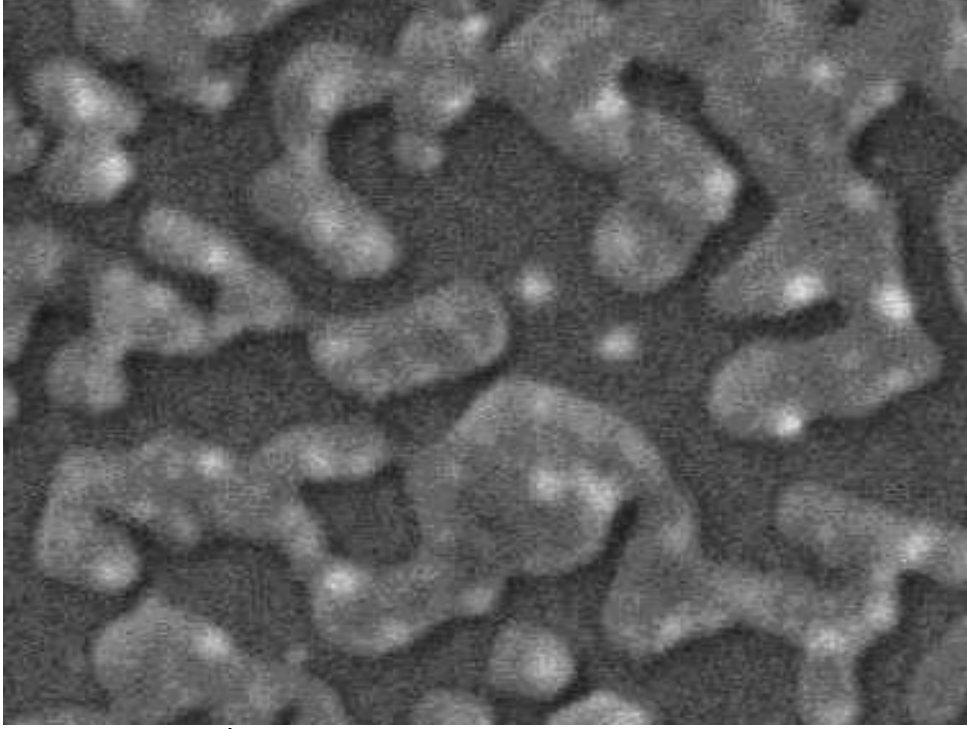
Şekil 4.28. 6,55TiPOx2Su 200sk1000Gün2 filminin 25000 büyütme SEM görüntüsü



Şekil 4.29. 6,55TİPOx2Su 500sk1000Gün2 25000 büyötmeli filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.30. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 50000 büyötmeli filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.31. 6,55TiPOx2Su 2500sk1000Gün2 50000 büyötmeli filminin SEM görüntüsü

4.3. TiO₂ Filminin Oluşturulmasında Daldırma ve Spin Kaplama Yöntemlerinin Karşılaştırılması

4.3.1. 1 dakikada daldırma ile oluşturulan filimler ile spin kaplama hızının 1000 rpm olduğu ince filmlerin karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar

Literatürde TiO₂ filmi oluşturmak için genellikle üç yöntemden yararlanılmaktadır. Bunlar daldırma, spin (döndürerek) kaplama ve sputtering (atom püskürtme) teknikleridir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında destek malzemesinin (bu çalışmada cam lam (düzcamlar)) TiO₂ solüne daldırılması sonucunda ortamdaki nano ya da mikro boyutlu taneciklerin destek malzemesinin yüzeyine kendiliğinden tutunmaları ile yani daldırma yöntemi ile oluşan filmlerin morfolojileri de incelenmiştir.

Bu amaçla gerçekleştirilen ilk çalışmada Bölüm 4.2 de verilen koşullarda ve TM - TİPO karıştırma hızının 1000 rpm olduğu bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Lamalar sole daldırılıp 1 dakika tutulduktan sonra 1 mm/s hızla solden çıkartılmışlardır. Lamaların kaplama sonrasındaki fırınlanma ve soğutulmaları Bölüm 4. 2 deki koşullarda gerçekleştirilmiştir.

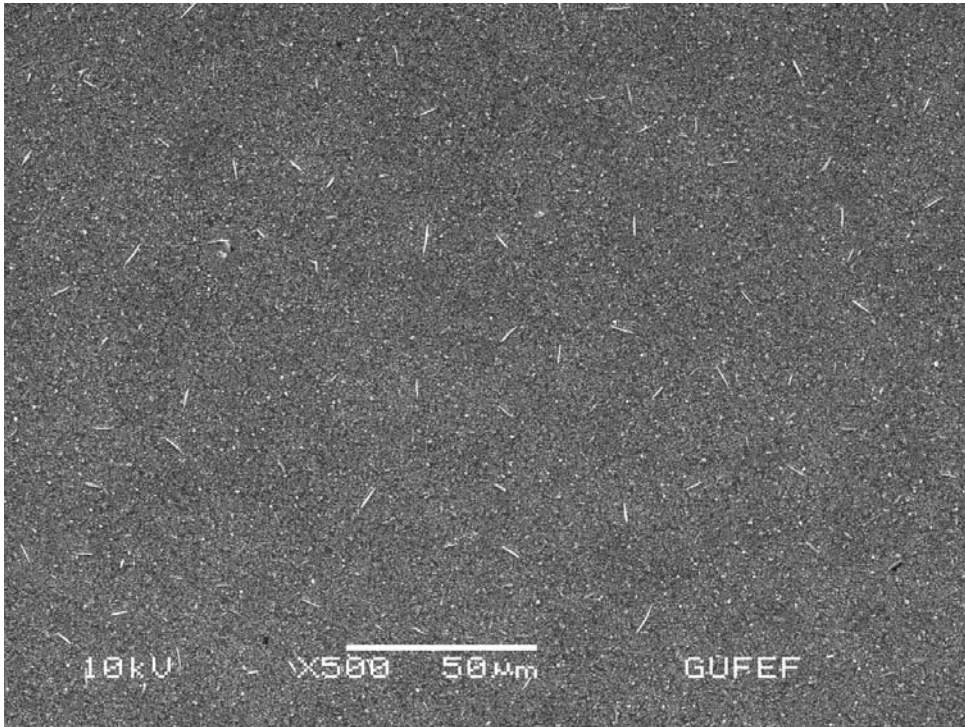
Filmin oluşumunda kullanılan sol miktarları aynı olmadığından diğer çalışma koşulları aynı olsa da film özellikleri bakımından daldırma yöntemi ile ve spin kaplama yöntemi ile hazırlanmış filimlerin yapılarını karşılaştırmak tam olarak bilimsel olmaz ise de karşılaştırmadan bazı nitel bilgiler edinilebileceği düşüncesi ile iki yöntemle oluşturulan filimlerin morfolojileri karşılaştırılmıştır.

Daldırma yöntemi ile oluşturulmuş filimler ile, spin kaplama yöntemleri ile uygulanabilen en düşük hızda (1000 rpm) oluşturulmuş filimlerin 500 defa büyütme SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 te karşılaştırma amaçlı olarak verilmiştir. Söz konusu fotoğraflar karşılaştırıldığında spin kaplama yöntemi ile oluşturulan filmin daha ince ve daha üniform olduğu gözlenmektedir. Filimlerin ince yapısı olduğu büyütülerek incelendiğinde ise Şekil 4.32 deki filmin de büyük ölçüde üniform olduğu fakat daha iri kümelerden oluşmuş olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.32 de ayrıca anataz kristalleşmenin gerçekleştiğini gösteren iğne ve çubuk şeklinde kristallerde gözlenmektedir. Ancak burada kristalin taneciklerin çalışmanın ileri safhalarında spin kaplama ile oluşturulmuş filimlerde de gözlendiğini belirtmek gerekir.

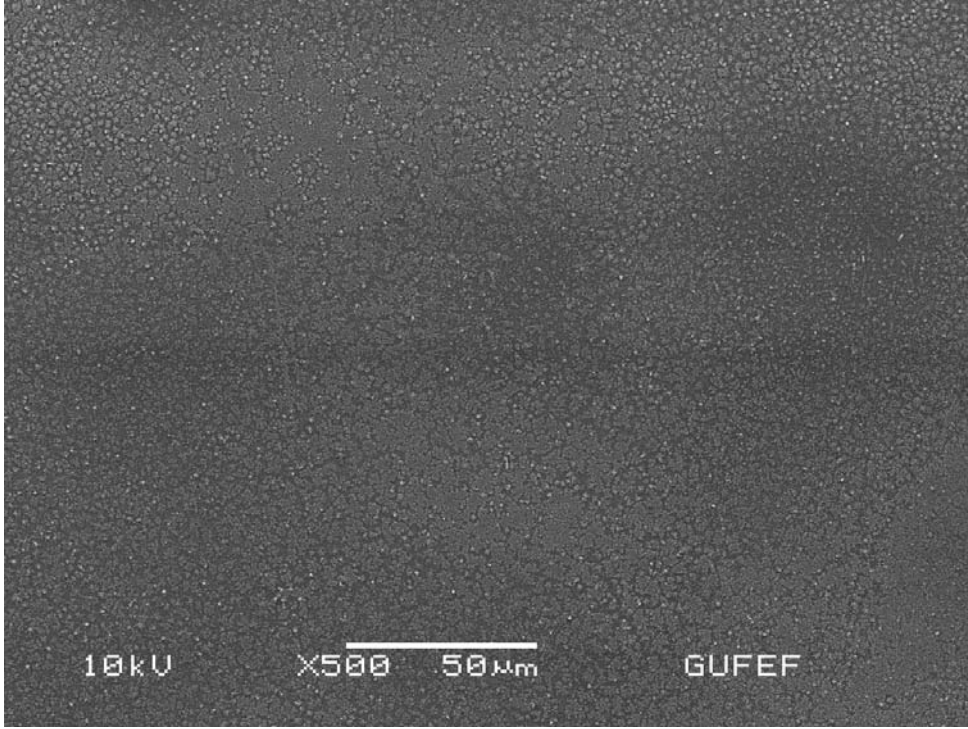
Daldırma yöntemi ile oluşturulan filimdeki kristaller 2500 büyütme olan Şekil 4.34 te daha net gözlenmektedir. Bu fotoğrafta iğne şeklinde kristallerin sonradan çubuk şekline dönüştükleri de gözlenmektedir.

Söz konusu iğnelerin ince yapısı 5000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüsünün 5 defa daha büyütülmesiyle oluşturulan Şekil 4.35 te görülmektedir. Çubuk şeklindeki kristallerin küçük kümelerin bir araya gelmesi ile oluşmuş olması bu kümeleri oluşturan primer taneciklerin de kristal yapısında olduğunu göstermektedir.

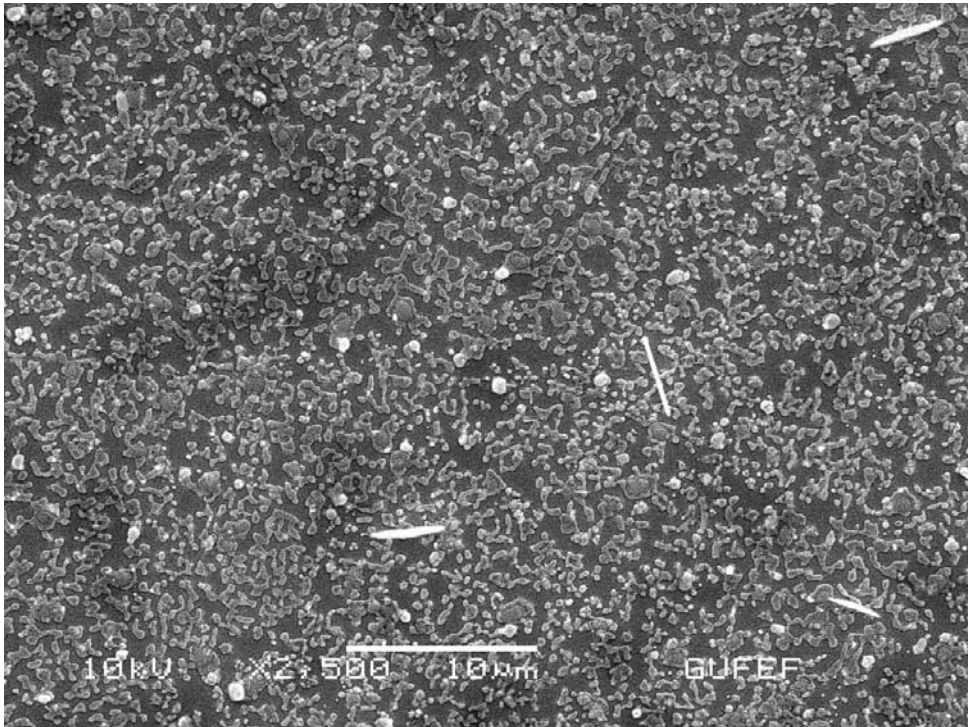
Daldırma yöntemi ile oluşturulan filmin 10000 büyütme SEM görüntüsü Şekil 4.36 da verilmiştir. Şekil 4.36'nın incelenmesi ile filmin iki tabakalı oluşu, birinci tabakanın küçük kümelerce kendiliğinden oluşan tek tabaka halinde oluşturulmasından sonra bu tabaka üzerinde ikinci bir tabakanın daha oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Ayrıca ikinci tabakanın da ince ve birinci tabakaninkine benzer kalınlıkta olduğu görülmektedir. Filmin iki tabakalı yapısı Şekil 4.35 te de gözlenmektedir.



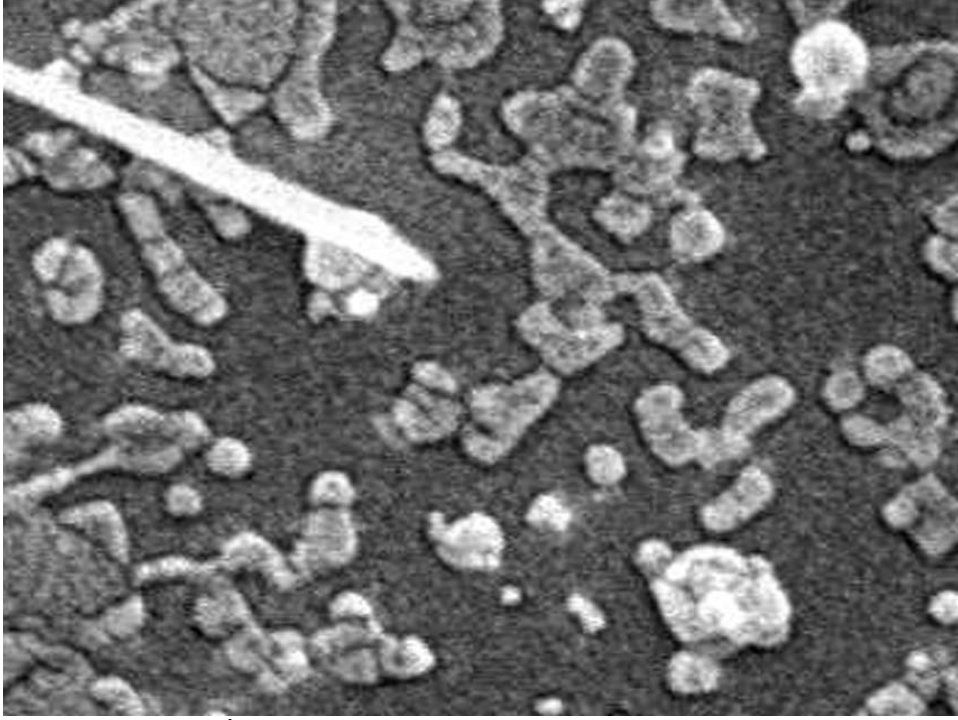
Şekil 4.32. 6,55TiPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü



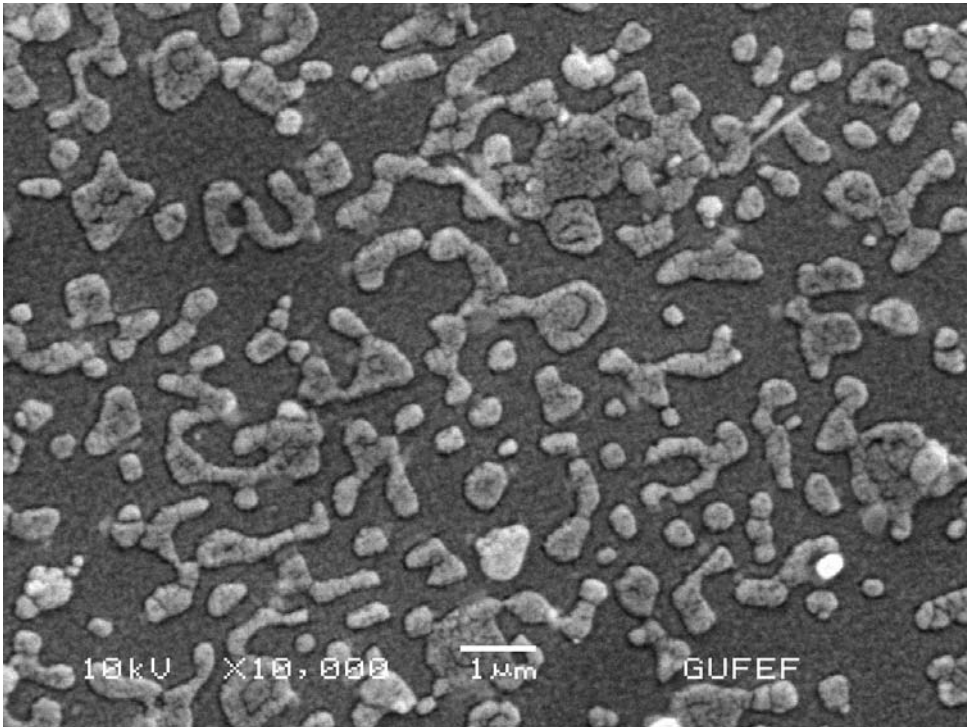
Şekil 4.33. 6,55TiPOx2Su 1000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.34. 6,55TiPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.35. 6,55TiPOx2Su 1000dldGün2 filminin 25000 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.36. 6,55TiPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü

4.3.2. Daldırma süresinin 30 dakika olduğu filimler ile 1000 rpm hızla 3 defa spin kaplanmış kalın filimlerin karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar

Daldırma süresinin artması ile oluşacak film kalınlığının da artacağı beklenen bir sonuçtur. Bununla beraber, çalışma kapsamında kalın daldırma filimlerinin morfolojisinin de incelenmesi amacıyla daldırma süresinin 30 dakika olduğu bir daldırma filmi daha oluşturulmuştur. Bu amaçla hazırlanan sol Bölüm 4.2 koşullarında hazırlanmış olup yalnızca TM-TİPO karıştırma hızı 4500 rpm dir. Bu şekilde elde edilen filmin yapısı yine 4500 rpm lik karıştırma hızı ile oluşturulan, 1000 devir/dakika hızla 3 defa spin kaplanmış filmin yapısı ile karşılaştırılmıştır. Bu filmin hazırlanmasında ardarda kaplamalar oluşturulan filmin 100 °C de 30 dakika kurutulmasından sonra uygulanmıştır.

30 dakika daldırma ile oluşturulan filmin 5000 büyütme SEM görüntüsü Şekil 4.37 de, ardı ardına 3 defa kaplama ile oluşturulan filmin SEM görüntüsü ise Şekil 4.38 de verilmiştir. Bu filimlerin ince yapılarını gösterebilmek amacı ile ise söz konusu filimlerin 10000 büyütme SEM fotoğraflarından 5 defa daha büyütülmüş kısımları Şekil 4.39 ve Şekil 4.40 ta verilmiştir.

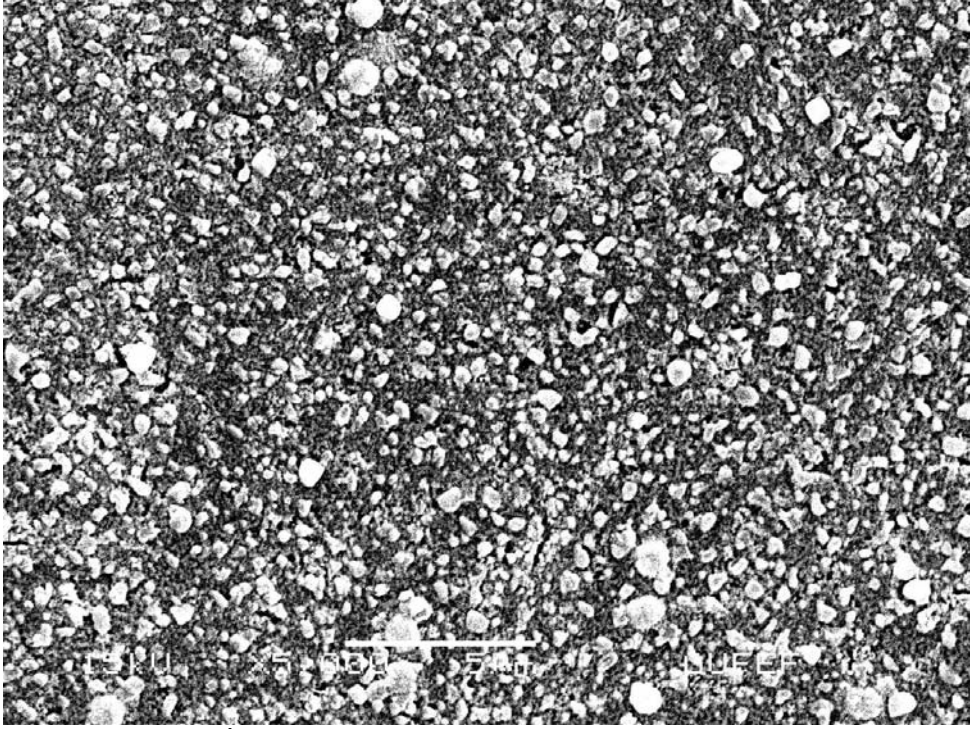
Şekil 4.37 ve 4.38 karşılaştırmalı olarak incelendiklerinde spin kaplama ile daldırma yöntemine nazaran daha uniform filimler oluşturulabileceği görülmektedir. Her iki filmde de daldırma süresinin ya da spin kaplama sayısının arttırılmasının öncelikle birinci tabakanın kalınlaşmasına yol açtığı, sonrasında ikinci tabaka kümelerinin büyüdüğü ve TiO₂ nin fazlası ile ise kümeler gibi gevşek olmayan sıkı yapılı TiO₂ taneciklerinin oluştuğu gözlenmektedir. Şekil 4.38 ve Şekil 4.40 ın incelenmesiyle sık istiflenmiş katı taneciklerin oluşmasının teşviki ile birinci tabakada yer yer açılmaların olduğu görülmektedir. Şekil 4.39 ve Şekil 4.40 karşılaştırmalı olarak incelendiklerinde ise birinci tabakayı oluşturan birincil kümelerin her iki filmde de yaklaşık aynı boyutta oldukları görülmektedir. Bunun bu filimlerin oluşturulmasında

kullanılan solların hazırlanmaları sırasındaki karıştırma hızlarının aynı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

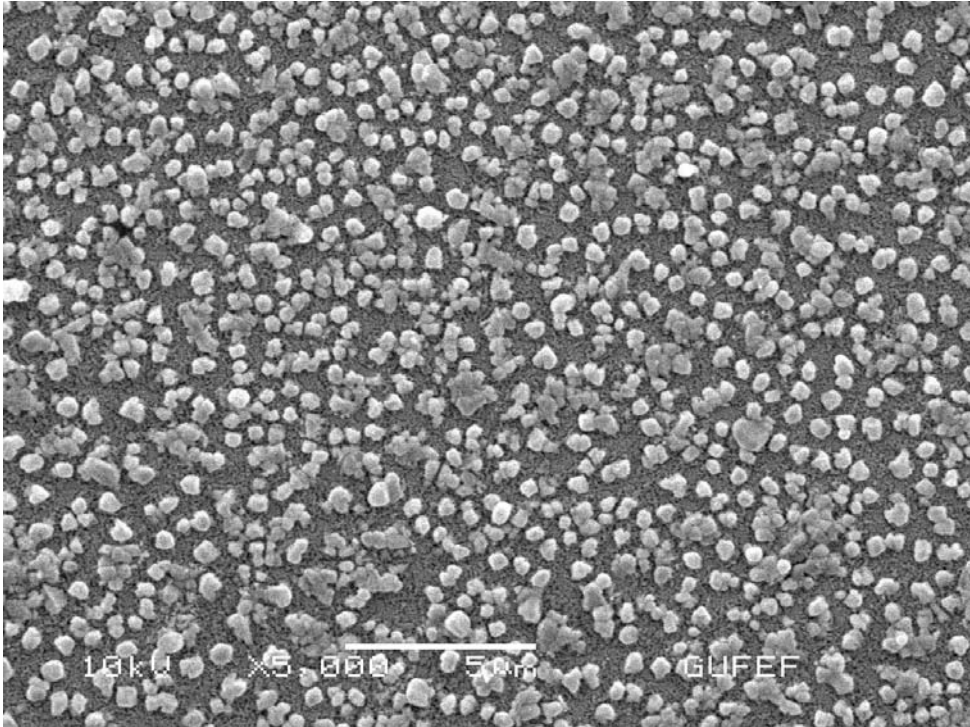
Bununla beraber, birinci tabakanın yeni kümelerin ilavesi ile kalınlaşmasının spin kaplama ile oluşturulan filmde daha düzenli bir şekilde gerçekleştiği buna karşılık daldırma ile oluşturulan filmde yeni kümelerin ilavesi ile birinci tabakanın üniformluğunun (birbiçimliliğinin, tekdüzeliğinin) daha fazla ölçüde bozulduğu ve dolayısı ile daha iri gözenekli bir film oluştuğu gözlenmektedir.

Bu durum Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38 deki SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde spin kaplama yöntemi ile daldırma yöntemine nazaran daha üniform filimler oluşturulabileceği sonucuna varılabilir.

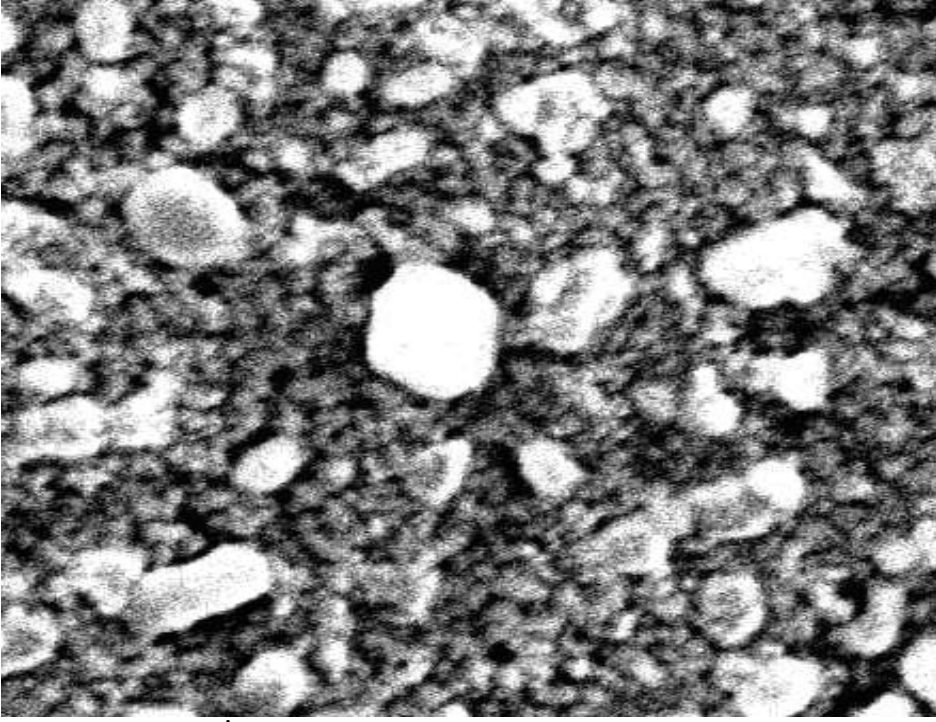
Bu bölüm kapsamındaki çalışmalar sonucunda oluşturulan filimlerde köşeli taneciklerin varlığı filimleri oluşturan TiO_2 taneciklerinin kristalin yapıda olduklarını göstermektedir. Şekil 4.39 da küçük kümelerin katılması ile kübik bir taneciğin oluşması ve böylece kristallenmenin gerçekleşmesi aşaması detaylı olarak görülmektedir. Küçük kümelerin böyle kristal yapısında düzenlenebilmeleri bu kümeleri oluşturan birincil taneciklerin de kristal yapıda olduklarını göstermektedir.



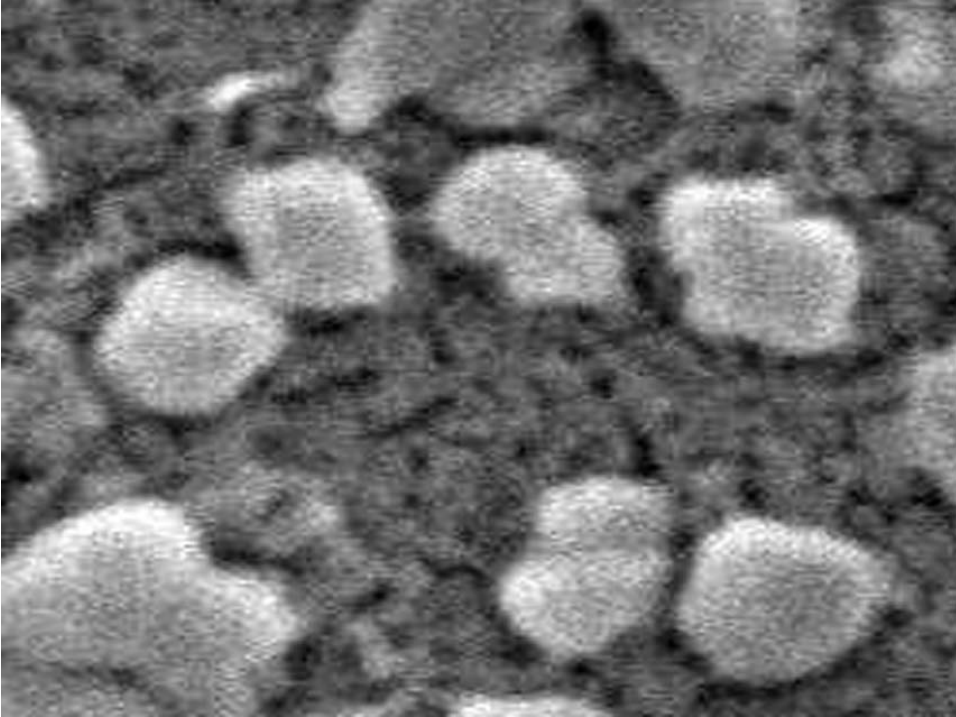
Şekil 4.37. 6,55TiPOx2Su 4500-30dakldGün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.38. 6,55TiPOx2Su 1000sk3df1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.39. 6,55TiPOx2Su 4500dldGün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü



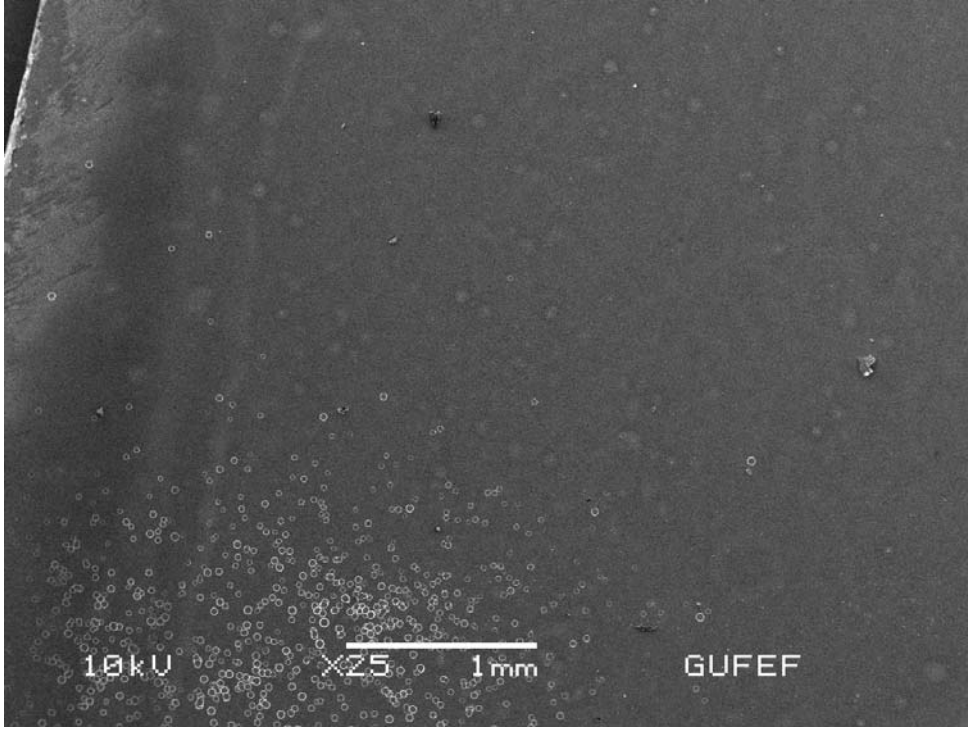
Şekil 4.40. 6,55TiPOx2Su 1000sk3df1000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü

4.4. TiO₂ Filminin Yapısına Spin Kaplama Hızının Etkisinin İncelendiği Çalışmalar

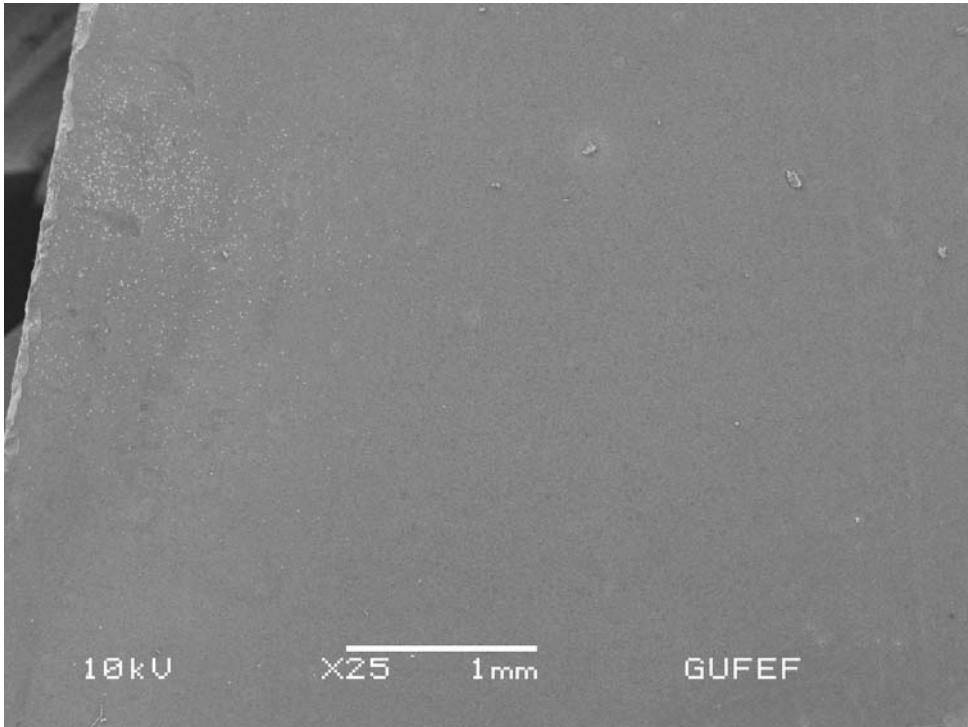
Bu gruptaki çalışmalarda, oluşturulacak TiO₂ filminin yapısına spin kaplama hızının etkisi incelenmiş ve TM - TİPO karıştırma hızının 2000 rpm olduğu soller kullanılmıştır. Bunun nedeni 2000 rpm lik karıştırma hızının Bölüm 4.2.2 de verilen çalışmalarla belirlendiği üzere TiO₂ filminde birinci tabakanın belirgin şekilde oluşmaya başlamasını sağlayan karıştırma hızı olmasıdır.

Film oluşumunda kullanılan soller $6,55 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında hazırlanmıştır. TiO₂ filimlerinin hazırlanmasında uygulanan diğer koşullar TM - TİPO karıştırma hızı ve spin kaplama hızı dışında Bölüm 4.2 de belirtilenler gibidir.

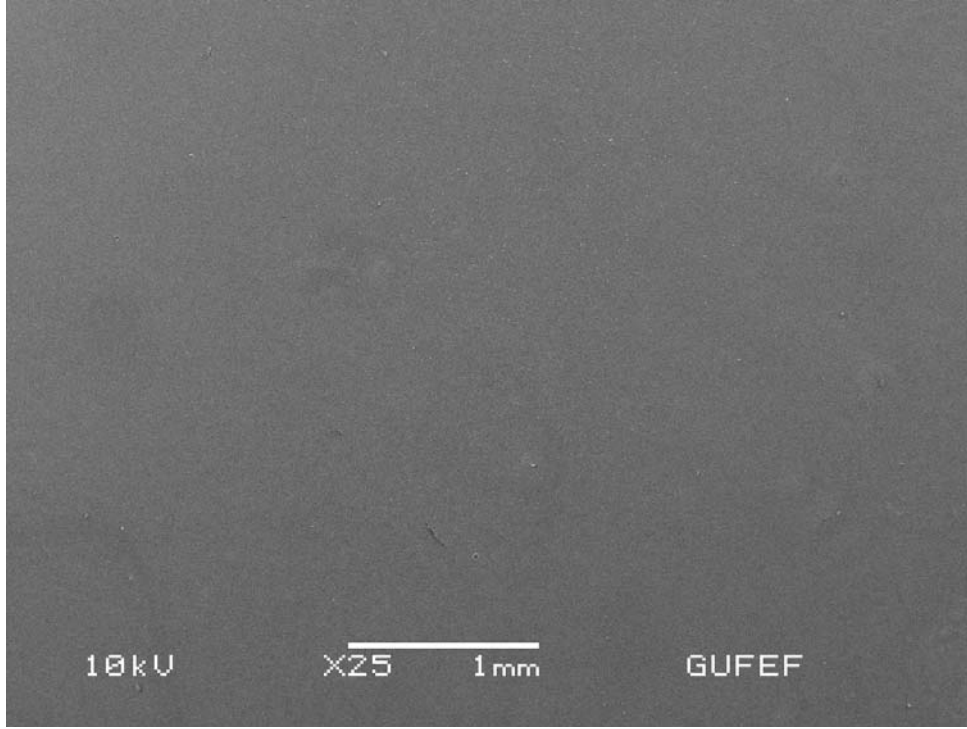
Ters misel çözeltisi - TİPO karıştırma hızı 2000 rpm ve spin kaplama hızı 1000 rpm olduğunda oluşturulan filimlerde Şekil 4.41 de görüldüğü gibi madde yoğun küçük bir bölgenin yerel olarak varlığı dikkat çekmiştir. Bu bölgenin spin kaplama hızının düşüklüğü nedeniyle lam üzerine damlatılan solün lam üzerinde etkin şekilde dağıtılamamasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Çünkü TM - TİPO karıştırma hızı 2000 rpm olan sollerle hazırlanan filimlerde spin kaplama hızı 3000 rpm (Şekil 4.42) ve 4000 rpm (Şekil 4.43) olduğunda Şekil 4.41 deki gibi madde yoğun bir bölge gözlenmemiştir.



Şekil 4.41. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü

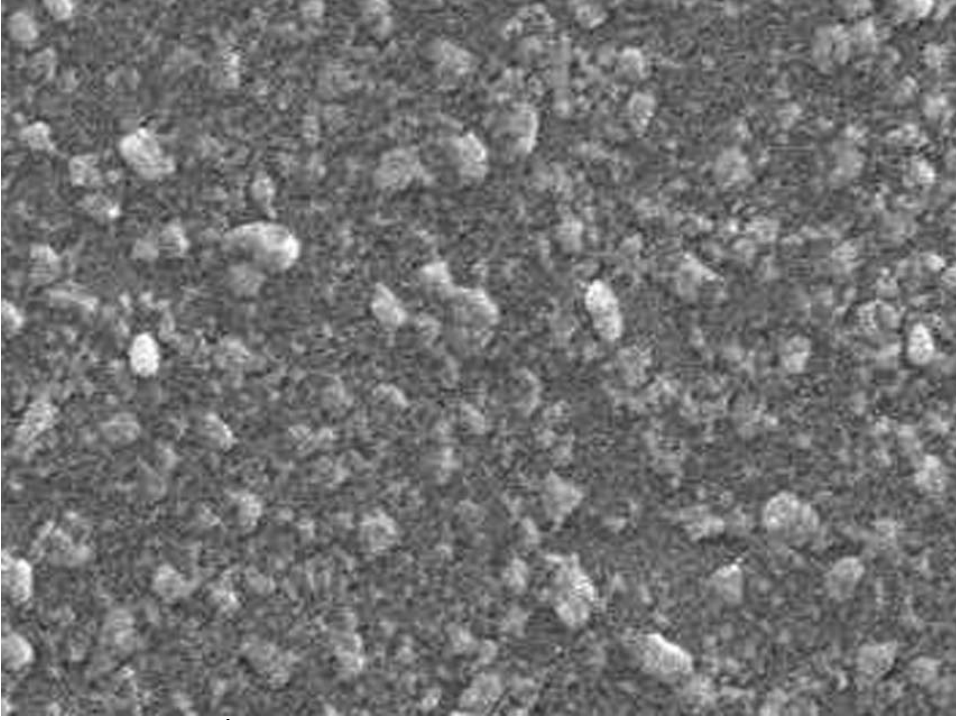


Şekil 4.42. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü

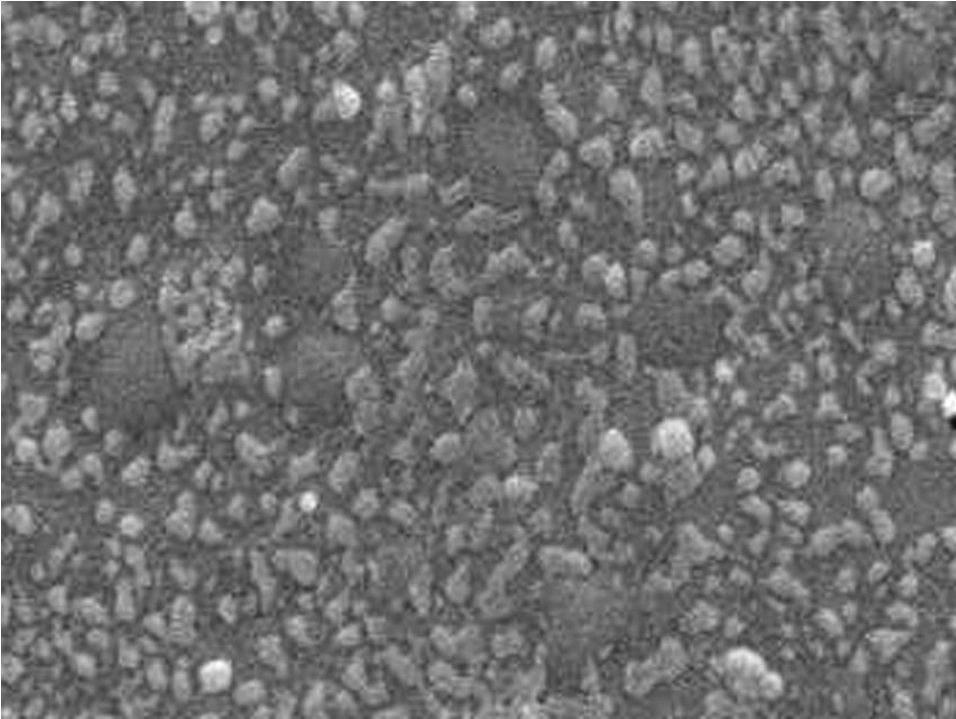


Şekil 4.43. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

Spin kaplama hızının TiO_2 filminin ince yapısına etkisini göstermek üzere, TM - TİPO karıştırma hızının 2000 rpm olduğu sollarla 1000 ve 4000 rpm lik spin kaplama hızları ile hazırlanan filimlerin 2500 büyütmeli SEM görüntülerinden 5 defa daha büyütülmüş kısımları sırasıyla Şekil 4.44 ve Şekil 4.45 de verilmiştir.



Şekil 4.44. 6,55TİPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin 12500 büyütmeli SEM görüntüsü

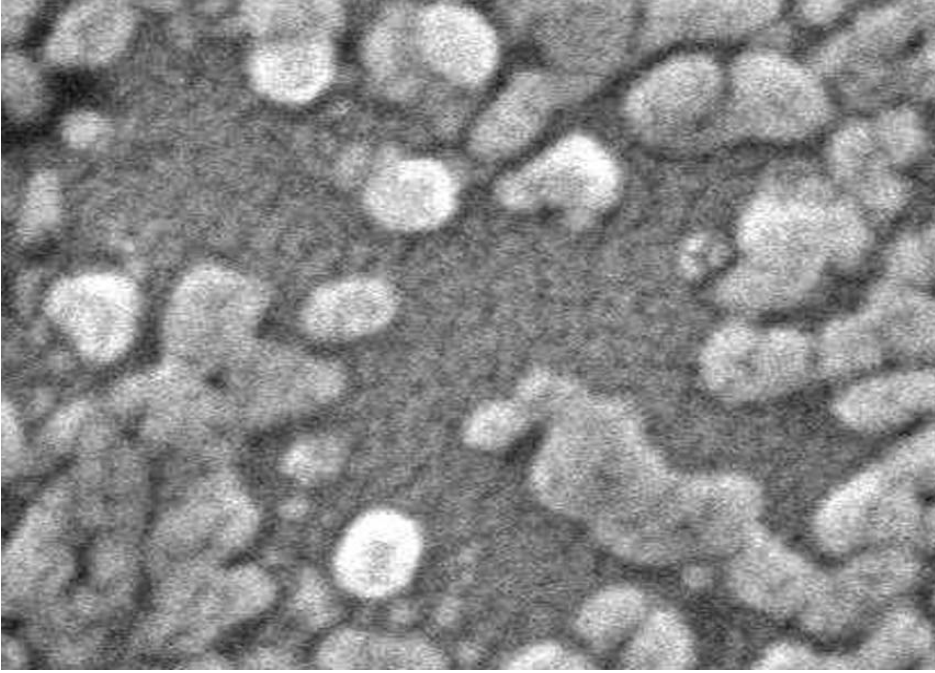


Şekil 4.45. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 12500 büyütmeli SEM görüntüsü

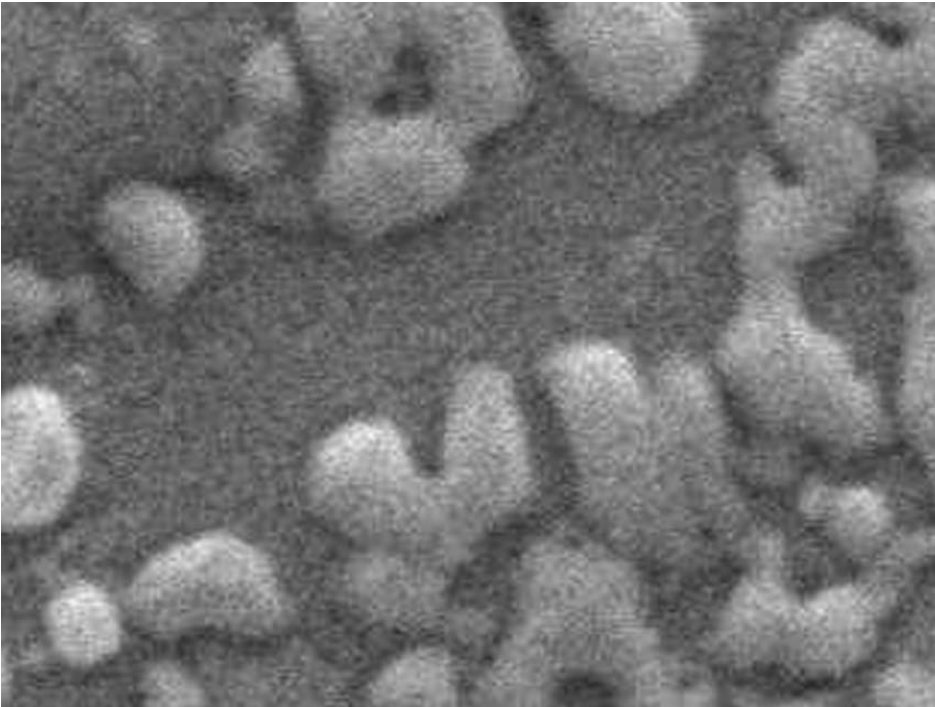
Şekil 4.44 ve Şekil 4.45 birarada incelendiklerinde, spin kaplama hızı 1000 olduğunda filmin birinci tabakasının kümelerinin ve kümeler arasındaki gözeneklerin daha iri oldukları ve kümelerin kalınlık bakımından üniform olmayan bir tabaka oluşturdukları gözlenmektedir bu nedenle birinci tabaka oldukça pürüzlü bir yapıya sahiptir.

Şekil 4.45 ise spin kaplama hızının 4000 e çıkartılmasının oksopolimer kümelerinin boyutlarının küçülmesi sonucunda birinci kümeyi oluşturacak küçük küme sayısının artmasına ve böylece de birinci tabakanın etkin bir şekilde oluşmasına imkan sağladığını göstermektedir. Küçük küme sayısının fazlaca artması birinci tabakada kabarıntıların oluşmasına da yol açmıştır. Birinci tabaka kümeleri Şekil 4.44 tekilere nazaran daha düzgün dökünerek oldukça üniform kalınlıkta bir tabaka oluşturmuşlar ve kümelerin arasındaki gözenekler küçülmüştür. Spin kaplama hızının arttırılması ikinci tabaka kümelerinin de küçülmelerine ve yüksekliklerinin azalmasına böylece film kalınlığının ve pürüzlülüğünün azalmasına yol açmıştır.

Spin kaplama hızının 3000 den 4000 e arttırılmasının birinci tabakayı oluşturan kümelerin düzenli bir şekilde yerleşmelerini ve dolayısı ile tabakanın pürüzlülüğünün azalmasını sağladığı TM-TİPO karıştırma hızının 2000 rpm olduğu soller kullanılarak 3000 rpm (Şekil 4.46) ve 4000 rpm lik (Şekil 4.47) spin kaplama hızları ile hazırlanan filimlerin 10000 büyütme SEM görüntülerinden 5 defa daha büyütülmüş kısımlarından daha detaylı olarak görülebilmektedir.



Şekil 4.46. 6,55TİPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.47. 6,55TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü

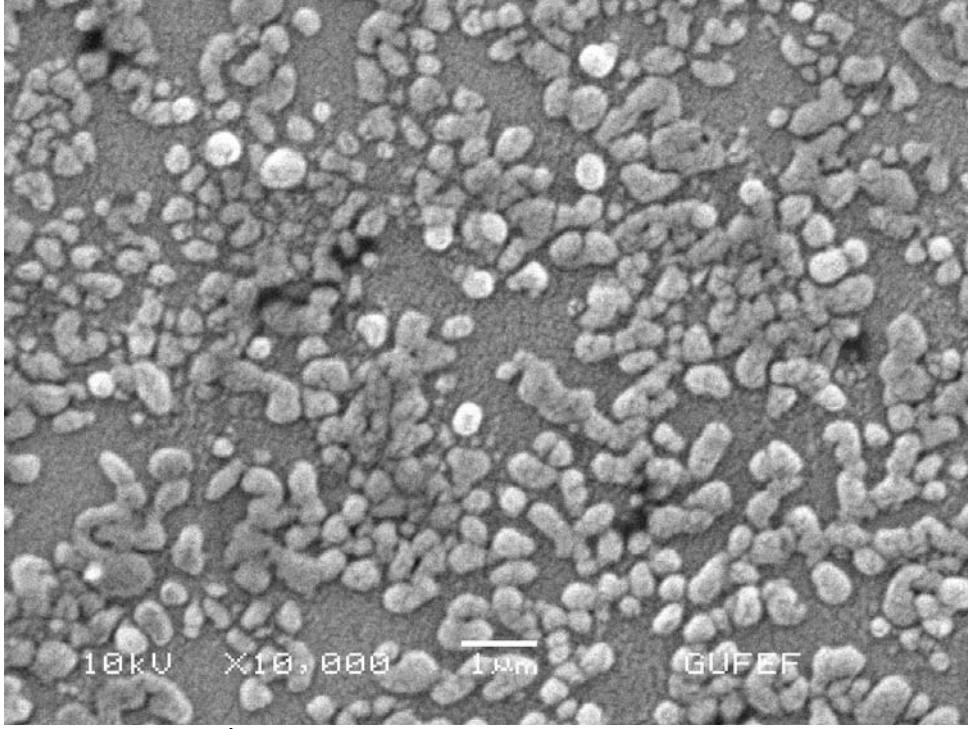
4.5. TiO₂ Filminin Yapısı Üzerine TİPO Derişiminin Etkisinin İncelenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.5.1. Ortamdaki TİPO derişimini azaltarak gerçekleştirilen çalışmalar

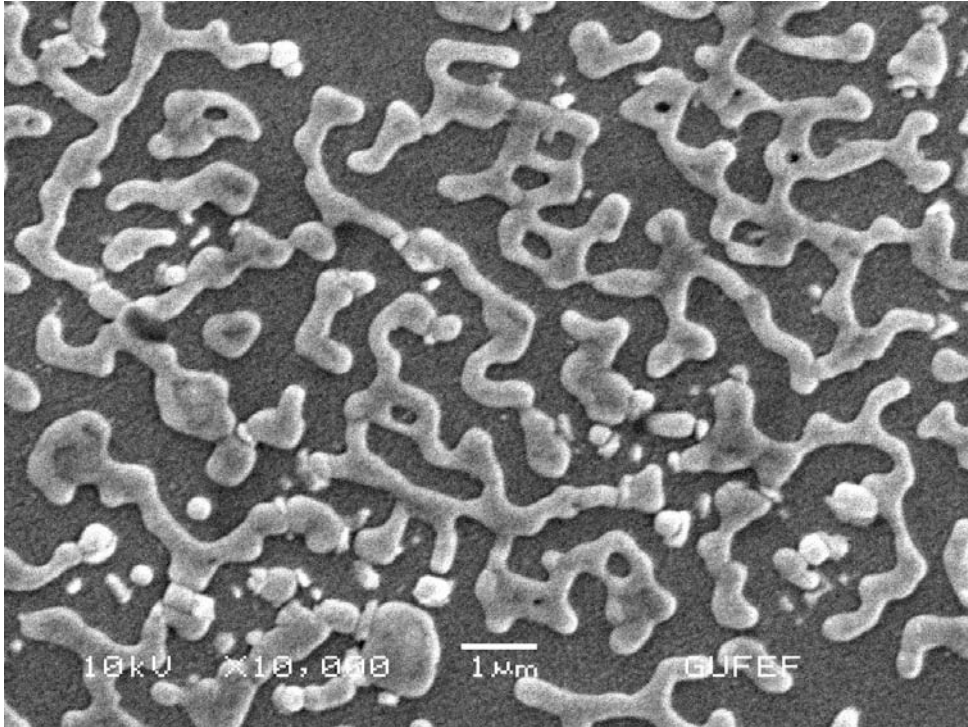
TiO₂ filminin yapısı üzerine TİPO derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir seri çalışmada diğer derişim koşulları ve fırınlama koşulları Bölüm 4.2 deki gibi uygulanmış, TİPO derişimi ise 5 defa azaltılarak $1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında çalışılmıştır. Bu gruptaki denemelerde yalnızca TİPO derişimi azaltılıp su miktarı değiştirilmediğinden yani su derişimi çalışmanın önceki safhalarında $6,55 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda olduğu gibi korunduğundan $[H_2O]/[TİPO]$ oranı 10 olmuştur.

$1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında gerçekleştirilen bu bölümdeki çalışmalarda değişik TM-TİPO karıştırma hızları (2000 rpm ve 4500 rpm) ve değişik spin kaplama hızları (1000 rpm, 3000 rpm ve 4000 rpm) uygulanarak çalışılmıştır. Böylece bu çalışmalarda aynı zamanda $1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında hazırlanan sollerden oluşturulan filimlerin yapısına TM-TİPO karıştırma hızının ve spin kaplama hızının etkileri de incelenmiştir.

TM-TİPO karıştırma hızının 2000 rpm, spin kaplama hızının ise 3000 rpm ve TİPO derişiminin $6,55 \times 10^{-3}$ M ve $1,31 \times 10^{-3}$ M olduğu sollerden hazırlanan TiO₂ filimlerinin 10000 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.48 ve Şekil 4.49 da karşılaştırma amaçlı olarak bir arada verilmişlerdir.

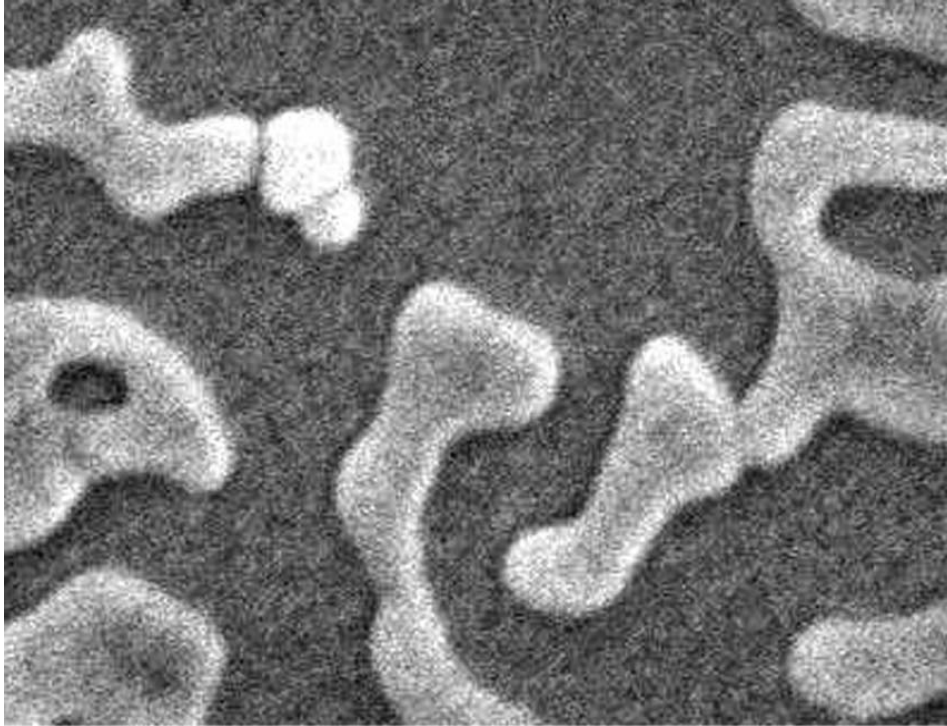


Şekil 4.48. 6,55TiPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.49. 1,31TiPOx10Su 2000sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü

Şekil 4.48 ve 4.49 karşılaştırmalı olarak incelendiklerinde Şekil 4.48 de filmin 1. tabakasının pürüzlü ve kalın olduğu, 2. tabaka kümelerinin ise hacımlı ve yüksek oldukları gözlenmektedir. Şekil 4.49 taki filmin 1. tabaka kümelerinin Şekil 4.48 dekilere nazaran daha düzenli, daha üniform ve daha ince döşendikleri; 2. tabaka kümelerinin de birleşerek ince bir tabaka oluşturdukları gözlenmektedir. Birinci tabakanın ince yapısı ve 1. tabaka ile 2. tabaka arasındaki bağlantı Şekil 4.48 ve Şekil 4.49 un 5 defa daha büyütülmüş kısımlarından (sırasıyla Şekil 4.46 ve Şekil 4.50) daha detaylı olarak görülebilmektedir. Bu fotoğraflarda dikkat çeken bir diğer husus Şekil 4.46 da 1. ve 2. tabakaların aralarında kesin sınır olmayacak şekilde kaynaşmış, Şekil 4.50 deki 2. tabaka kümelerinin ise 1. tabaka kümelerinden daha kesin sınırlarla ayrılmış olmalarıdır.



Şekil 4.50. 1,31TİPOx10Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 SEM görüntüsü

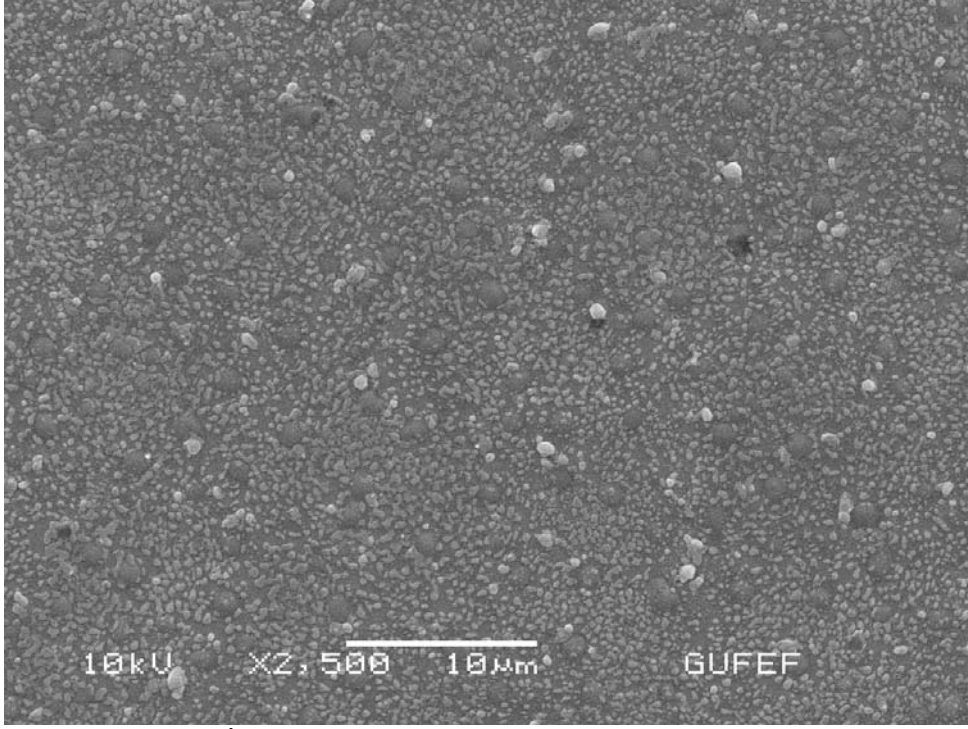
TM-TİPO karıştırma hızının 2000 rpm, sk hızının 4000 rpm olduğu koşullarda TİPO derişiminin $6,55 \times 10^{-3}$ M ve $1,31 \times 10^{-3}$ M olduğu sollerden hazırlanan TiO_2 filimlerinin 2500 büyütmeli SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.51 ve Şekil 4.52 de verilmişlerdir.

Şekil 4.51 deki TiO_2 filmi kalın ve oldukça pürüzlü bir görüntüdedir. Şekil 4.52 deki film ise 1. ve 2. tabakaların sınırlarının netleştiği, daha düzgün ve ince bir film görüntüsündedir. Bu filimlerin ince yapısı 10000 büyütme olarak çekilmiş SEM görüntülerinden 5 defa daha büyütme ile elde edilmiş Şekil 4.47 ve Şekil 4.53 te daha detaylı olarak görülebilmektedir.

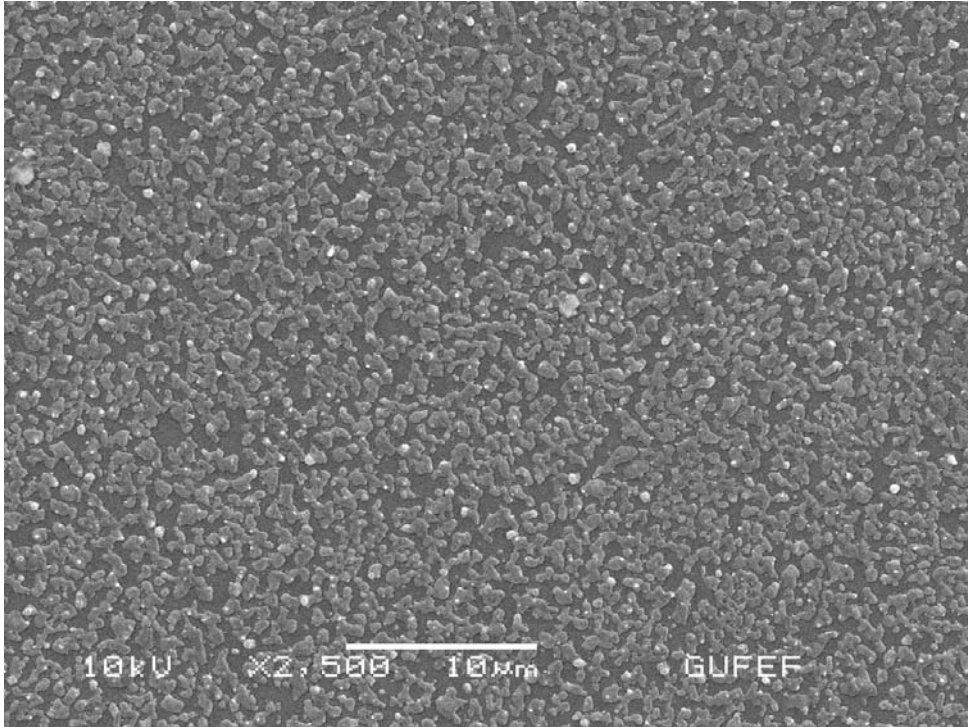
Şekil 4.47 ve Şekil 4.53 karşılaştırmalı olarak incelendiklerinde Şekil 4.53 teki 1. tabaka kümelerinin Şekil 4.47 dekilere nazaran daha ince ve düzgün döşendiği görülmektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.47 deki 1. tabaka kümelerinin spin kaplama hızı dışında aynı koşullarda hazırlanmış fakat 3000 rpm lik spin kaplama hızı uygulanarak oluşturulmuş filmin SEM görüntüsü olan Şekil 4.46 daki 1. tabaka kümelerine nazaran ise daha düzenli ve ince döşendikleri görülmektedir.

TM-TİPO karıştırma hızının 4500 rpm, spin kaplama hızının 3000 rpm ve TİPO derişimlerinin $6,55 \times 10^{-3}$ M ve $1,31 \times 10^{-3}$ M olduğu sollerden hazırlanan TiO_2 filimlerinin 10000 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.54 ve Şekil 4.55 te verilmişlerdir.

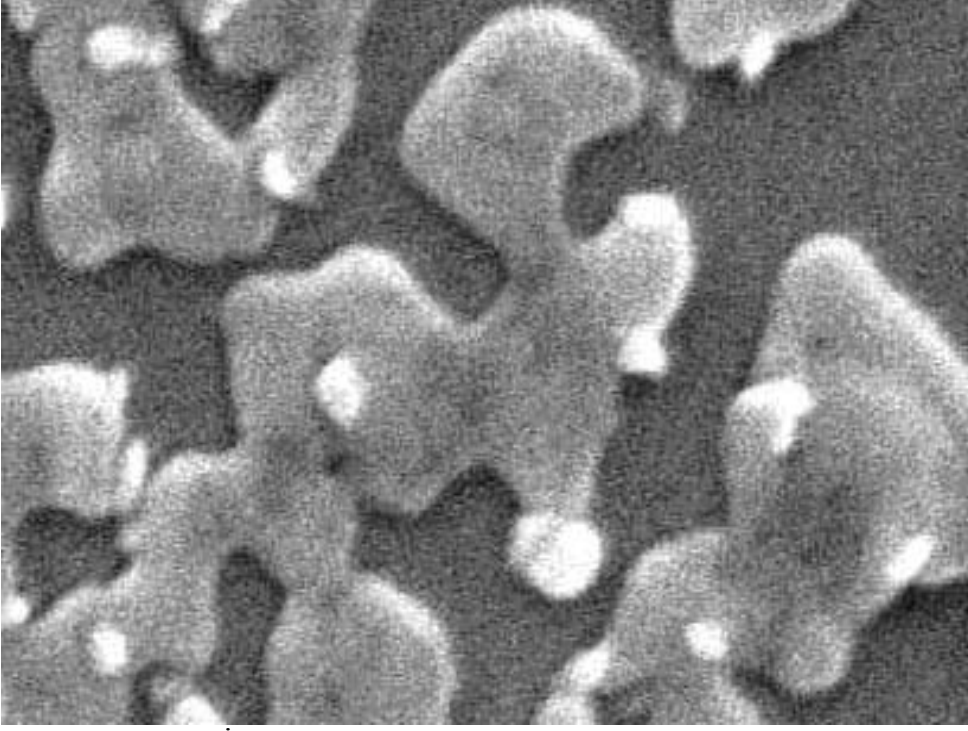
Şekil 4.54 ve Şekil 4.55 bir arada incelendiklerinde Şekil 4.54 teki filmin her iki tabakasının ve dolayısı ile filmin genel olarak kalın bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.55 de ise 1. tabaka düzgün döşenmiş ve 2. tabaka kümeleri ise yassı görünmektedirler. Bu filimlerin yapısını 4 defa daha büyütülmüş kısımlarından (sırasıyla Şekil 4.56 ve Şekil 4.57) her iki fotoğrafın da biraz flu olmasına rağmen daha detaylı olarak görmek mümkündür.



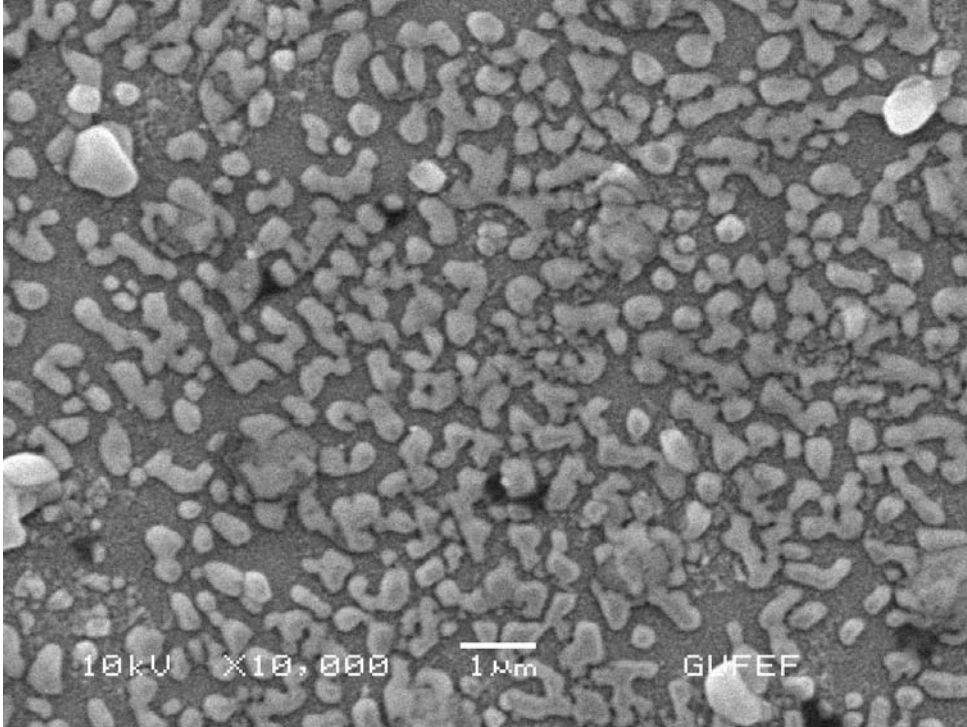
Şekil 4.51. 6,55TiPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



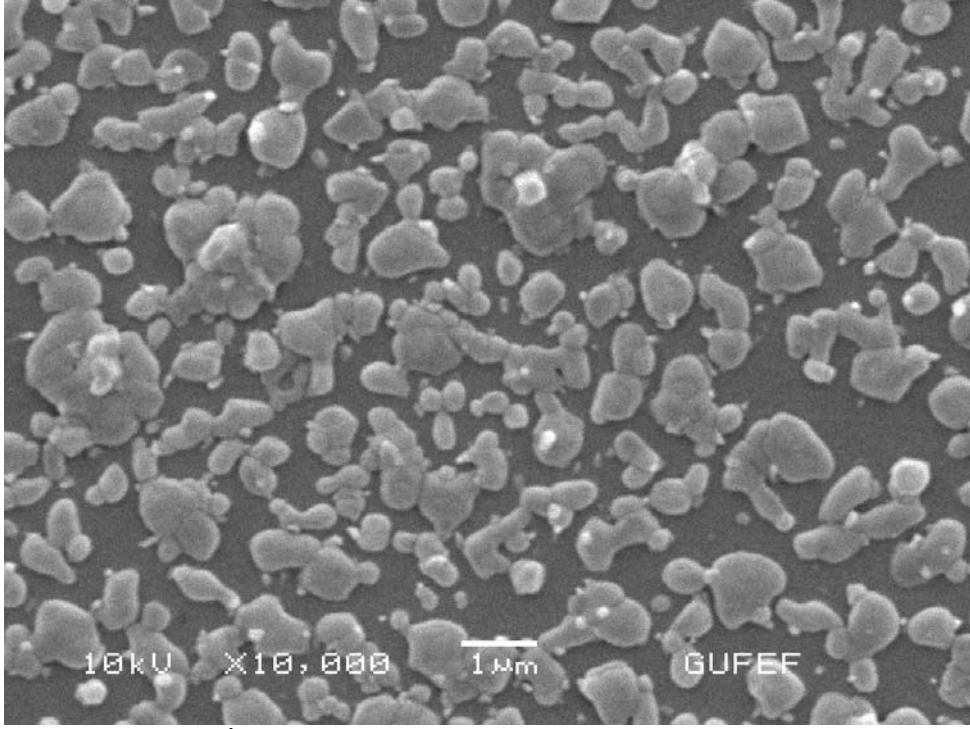
Şekil 4.52. 1,31TiPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



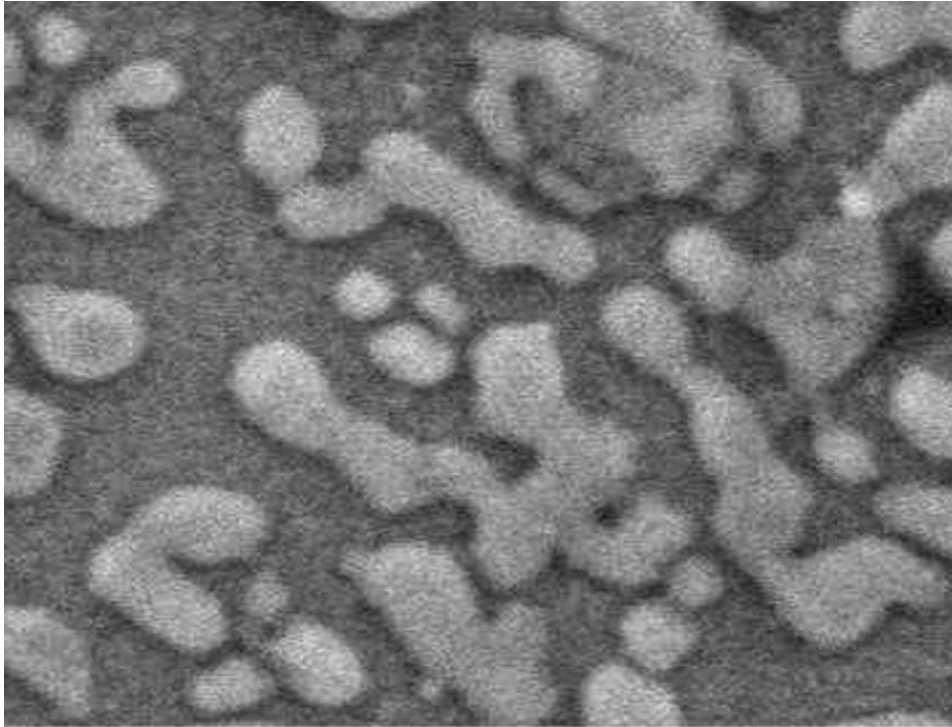
Şekil 4.53. 1,31TiPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü



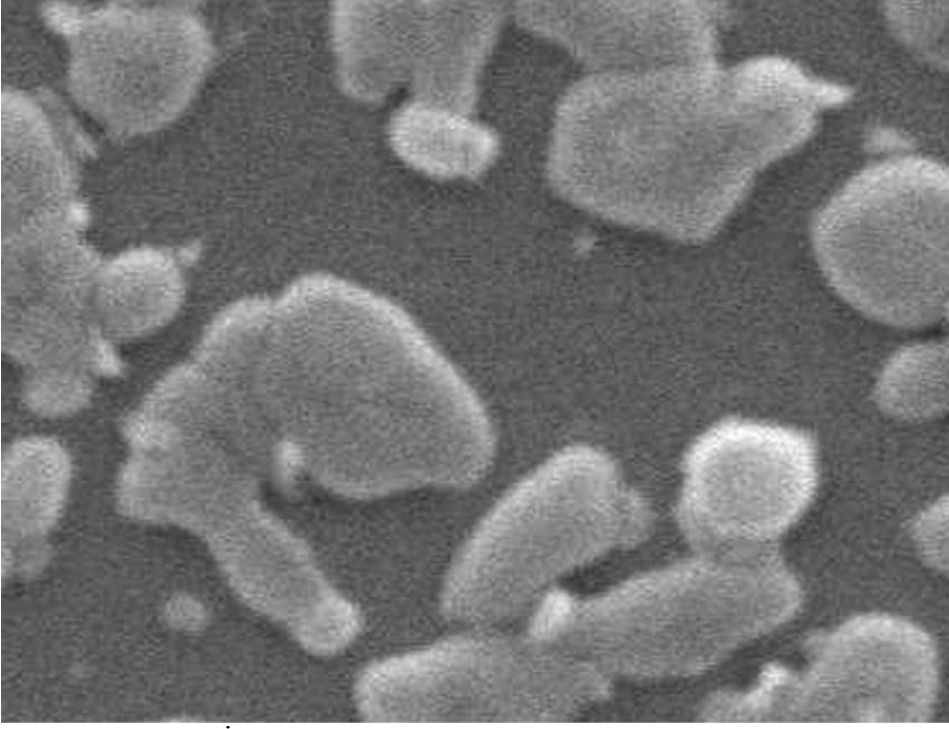
Şekil 4.54. 6,55TiPOx2Su 4500sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü



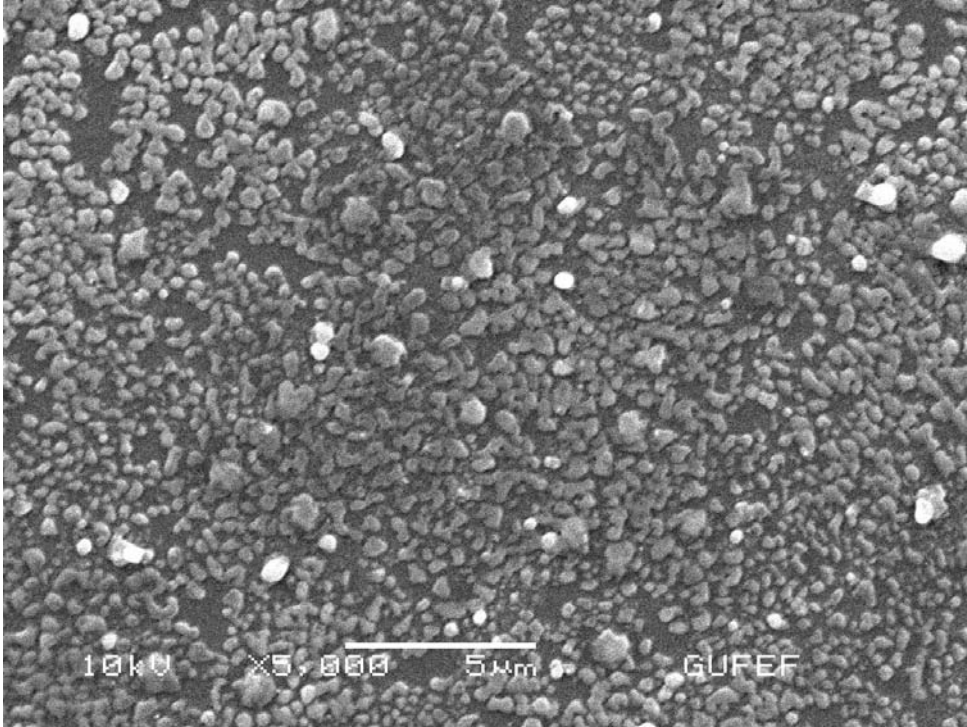
Şekil 4.55. 1,31TiPOx10Su 4500sk3000Gün2 filminin SEM görüntüsü



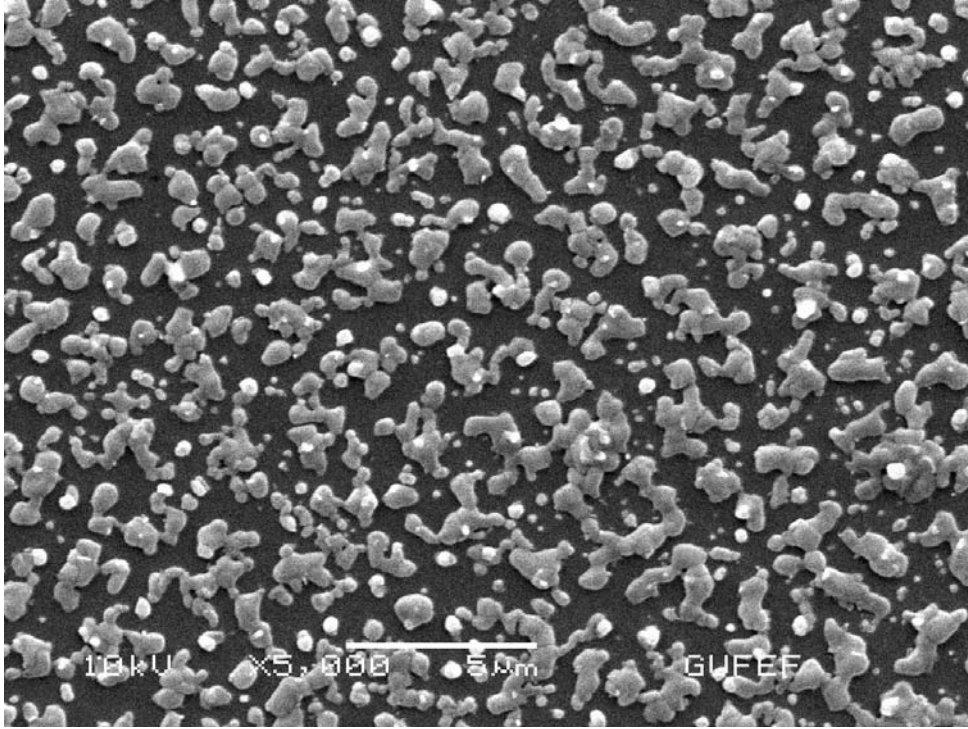
Şekil 4.56. 6,55TiPOx2Su 4500sk3000Gün2 filminin 40000 büyütme SEM görüntüsü



Şekil 4.57. 1,31TiPOx10Su 4500sk3000Gün2 filminin 40000 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.58. 6,55TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.59. 1,31TİPOx10Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

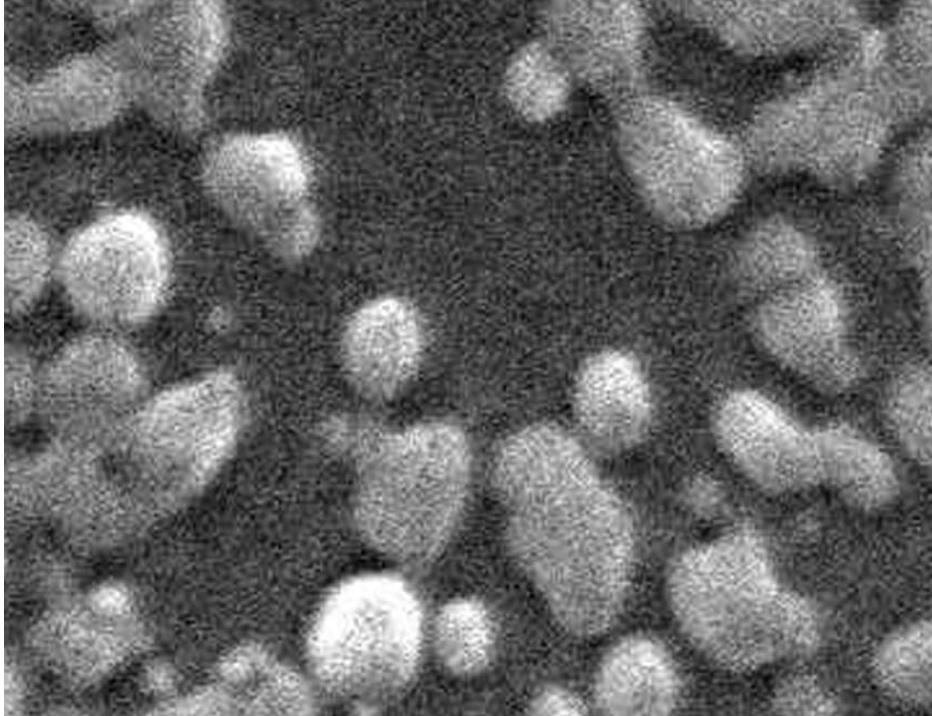
TM-TİPO karıştırma hızının 4500rpm, sk hızının 4000 rpm ve TİPO derişiminin $6,55 \times 10^{-3}$ M ve $1,31 \times 10^{-3}$ M olduğu sollerden hazırlanan TiO_2 filimlerinin 5000 büyötmeli SEM görüntöleri sırasıyla Şekil 4.58 ve Şekil 4.59 da verilmişlerdir.

Şekil 4.58 deki 2. tabaka kümelerinin küçük fakat büyük ölçüde 1. tabakayı örtücü oldukları, Şekil 4.59 daki filmin 2. tabaka kümelerinin ise daha az örtücü oldukları görölmektedir. TM-TİPO karıştırma hızının 4500 rpm spin kaplama hızının ise 4000 rpm olduğu koşullarda hazırlanan bu filimlerin ince yapısı her iki filmin 10000 büyötmeli SEM görüntülerinin 5 daha büyötmeli şekillerinden (sırasıyla Şekil 4.60 ve Şekil 4.61) görölebilmektedir.

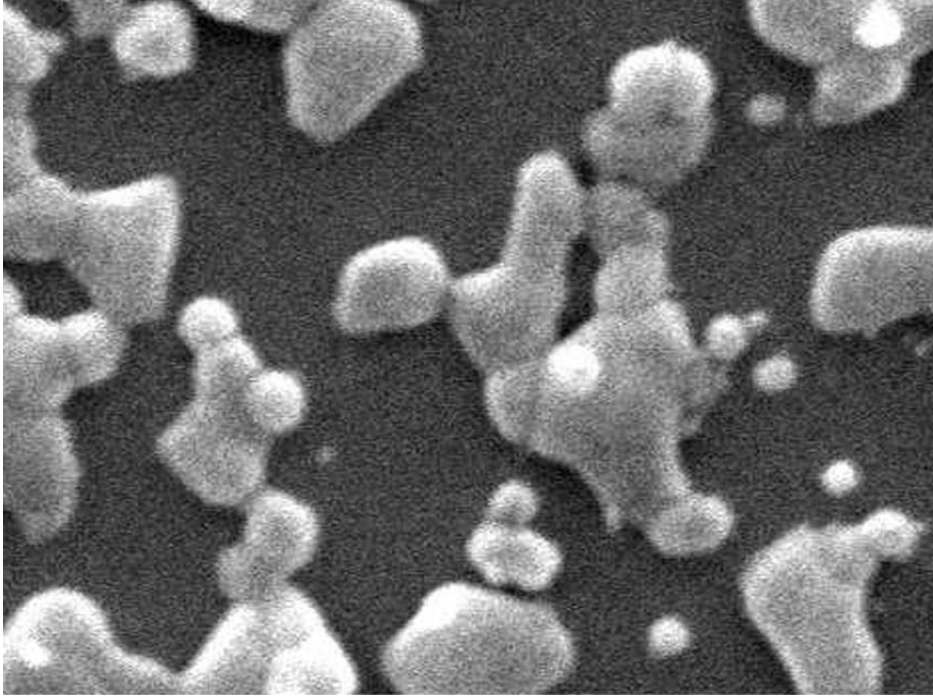
Şekil 4.60 ve Şekil 4.61 birarada incelendiklerinde Şekil 4.60 taki birinci tabakanın kümelerinin 3000 spin kaplama hızı ile hazırlanan filimlerdekilere (Şekil 4.56) göre daha düzenli ve daha ince döşenmiş olmalarına rağmen yine de birden fazla katmanlı oldukları, Şekil 4.61 deki 1. tabakanın ise tek katmanlı görünümde bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.

Dikkat çeken bir diğer husus Şekil 4.60 daki 2. tabaka kümelerinin sınırları boyunca 1. tabakanın kalınlaşmasına katkıda bulunduklarıdır. Şekil 4.61 deki 2. tabaka kümeleri ise daha izole görünümündedirler.

Bölüm 4. 4 ve 4.5.1 de elde edilen sonuçlar topluca değerlendirildiklerinde spin kaplama hızının arttırılmasının TiO_2 filmini oluşturacak oksopolimer kümelerinin küçülmesini, filmde daha düzenli ve sıkı bir şekilde yer almalarını ve dolayısı ile filmin kalınlığının ve pürüzlülüğünün azalmasını sağlayacağı görülmektedir. Bu sonuç ince, sıkı yapılı yani küçük gözenekli ve düşük pürüzlülüğe sahip uniform TiO_2 filimlerinin oluşturulabilmesi için spin kaplama hızının yüksek tutulmasının uygun olacağını göstermiştir. Bu nedenle, çalışmalarda kullanılan spin kaplama cihazının uygulayabildiği en yüksek kaplama hızı 4000 rpm olduğundan çalışmanın son safhalarında TiO_2 filimlerinin hazırlanmasında spin kaplama hızı 4000 rpm olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.60. 6,55TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü



Şekil 4.61. 1,31TİPOx10Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü

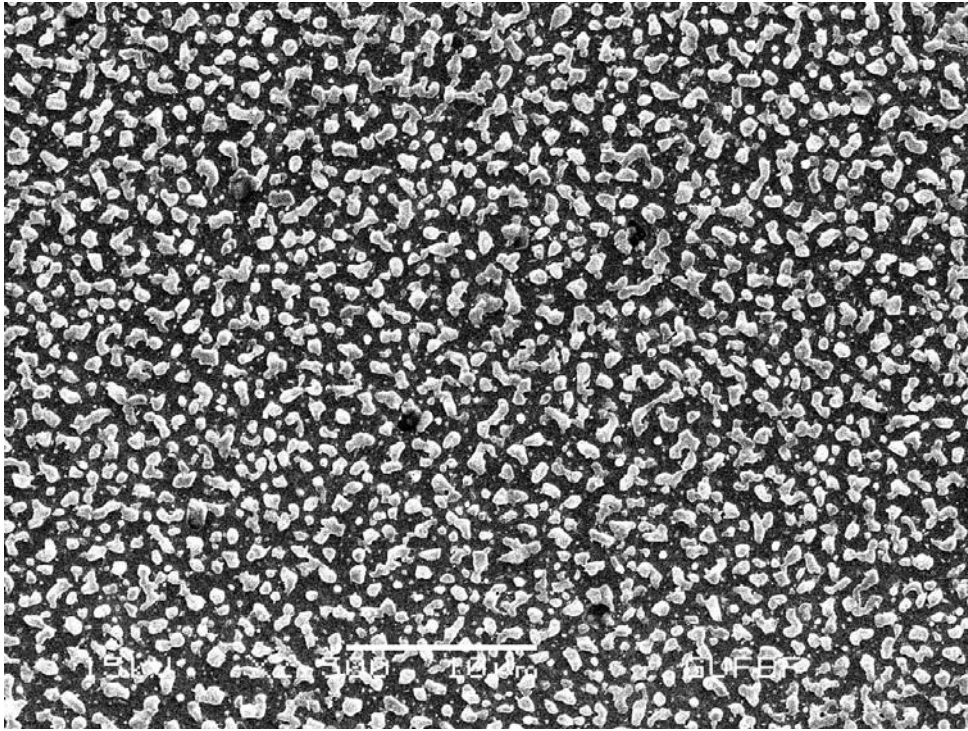
4.5.2. Spin kaplamada uygulanan damla sayısını değiştirerek gerçekleştirilen çalışmalar

Bu kapsamdaki çalışmalarda TiO_2 filminin yapısı üzerine TİPO derişiminin etkisini incelemenin ikinci yolu olarak film oluşturmak üzere lamlara damlatılan okso-polimer solünün miktarı değiştirilmiştir.

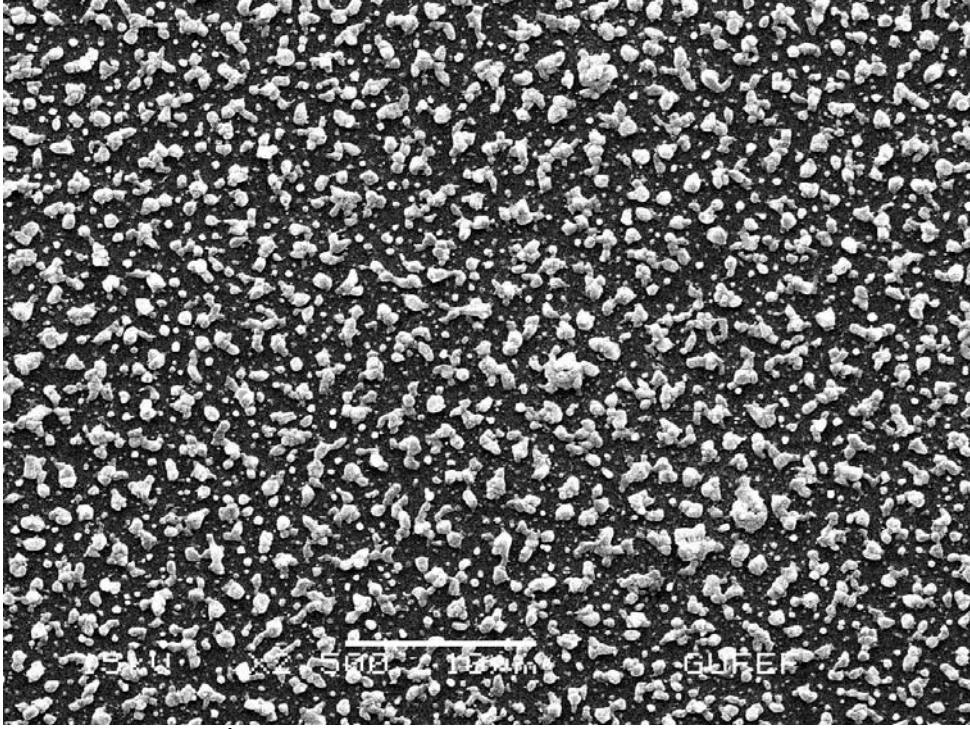
Spin kaplamada uygulanan damla sayısının TiO_2 filminin morfolojisini nasıl etkileyeceğini araştırmak ve lamlara spin kaplama amaçlı uygulanan sol miktarını azaltarak TiO_2 filminin oluşma mekanizmasını açıklığa kavuşturabilmek için Bölüm 4.2 deki diğer çalışma koşulları uygulanarak ve fakat TM-TİPO karıştırma hızı ve spin kaplama hızı için daha önceki çalışmalarda optimum değerler olarak belirlenmiş olan sırasıyla 4500 rpm ve 4000 rpm koşullarında bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamdaki çalışmalardaki sollar $1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında hazırlanmışlardır. Bu sollardan spin kaplama için lamlara 1, 2, 3, ve 4 er

damla sol uygulanmış, ayrıca 15 damlanın uygulanması ile de bir film hazırlanmıştır.

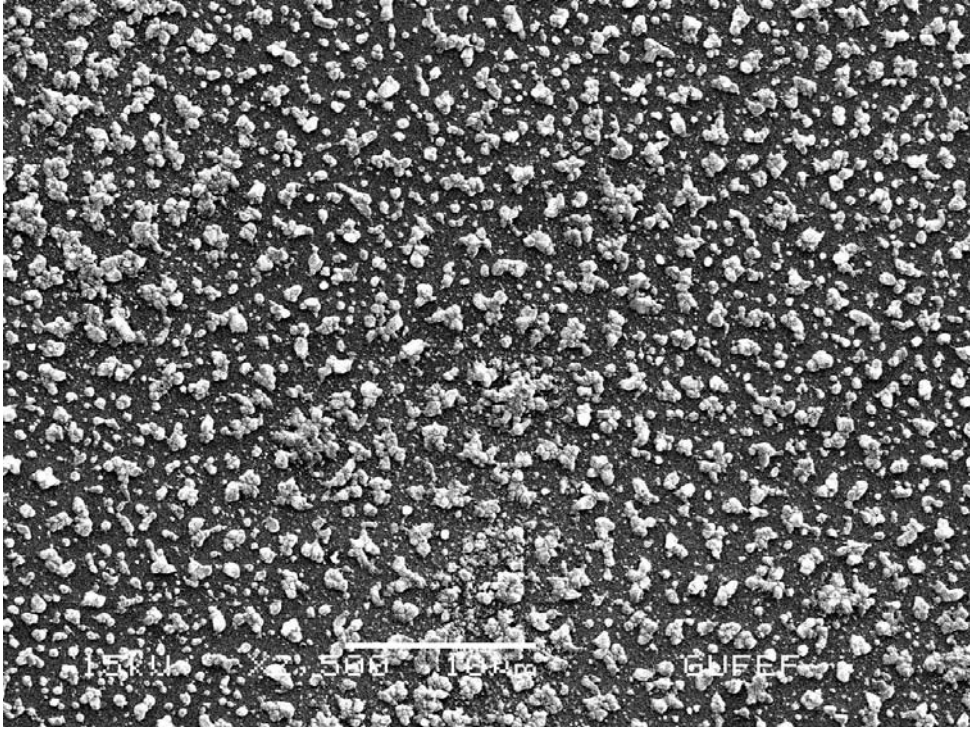
Spin kaplama için $1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında hazırlanan sollardan 1,2, 3, 4 ve 15 damla damlatılması ile hazırlanan filimlerin 2500 büyütmeli SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.62, Şekil 4.63, Şekil 4.64, Şekil 4.65 ve Şekil 4.66 da verilmiştir.



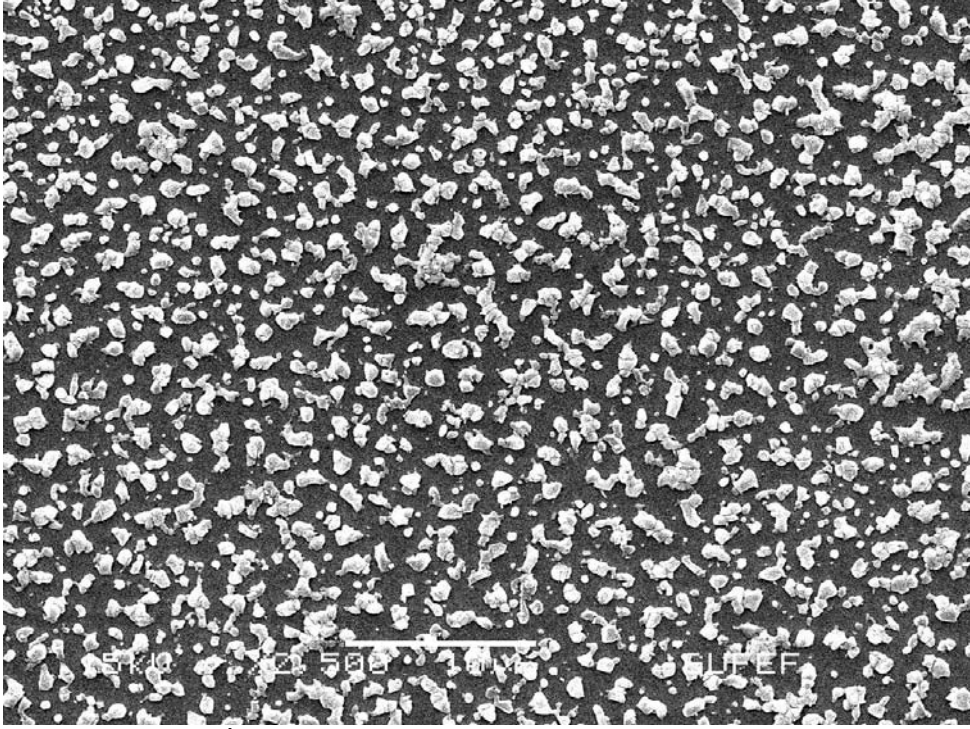
Şekil 4.62. $1,31 \text{ TİPO} \times 2 \text{ Su}$ 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



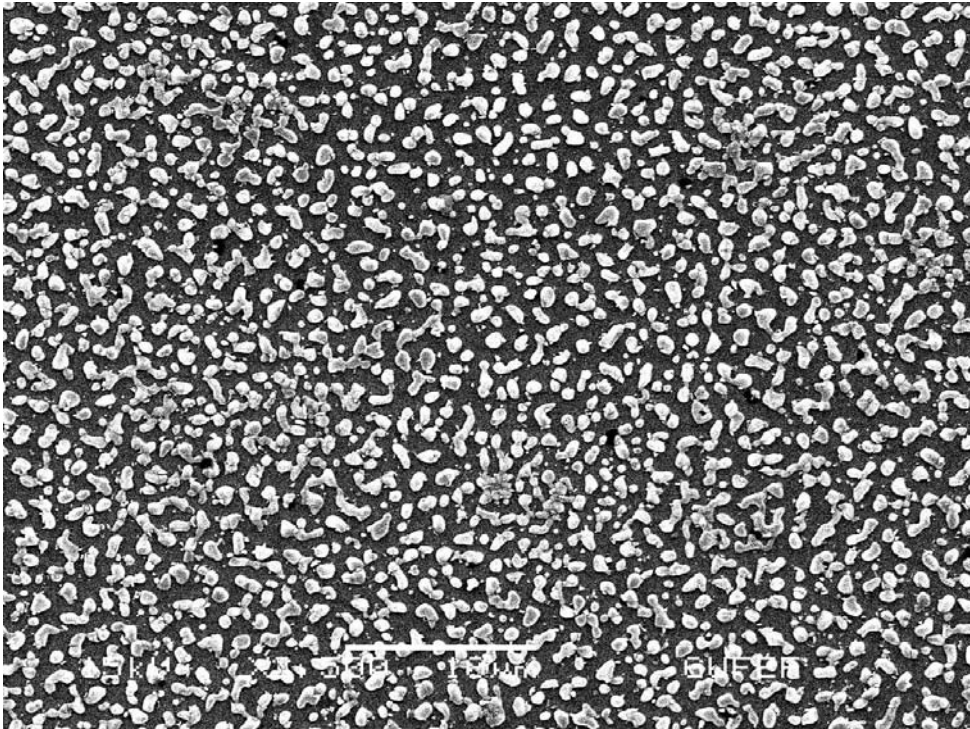
Şekil 4.63. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.64. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

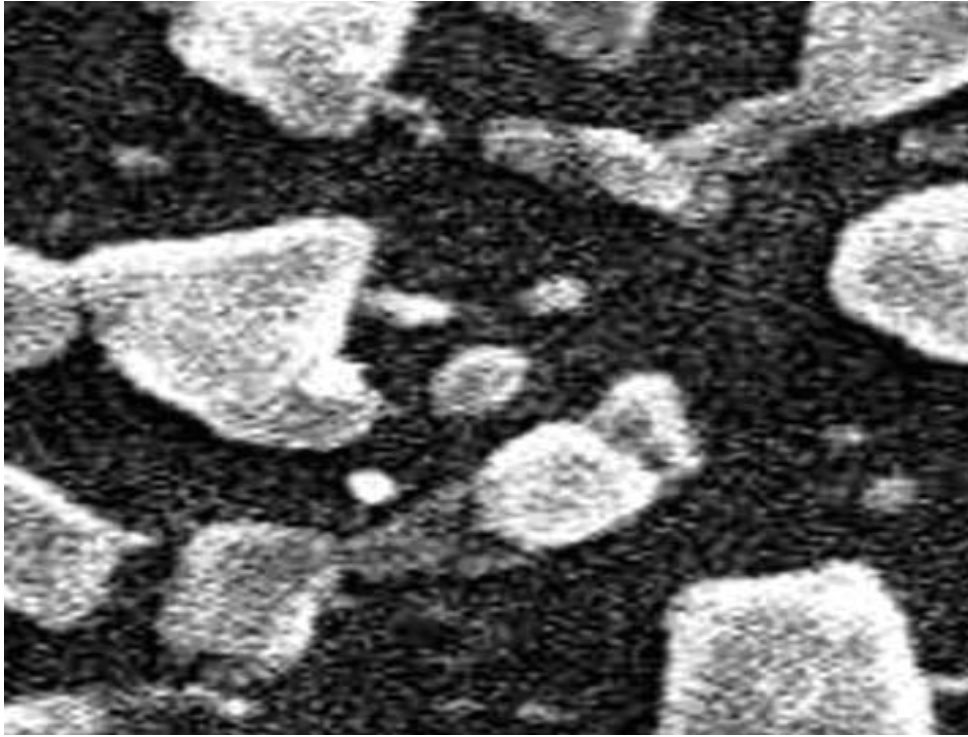


Şekil 4.65. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

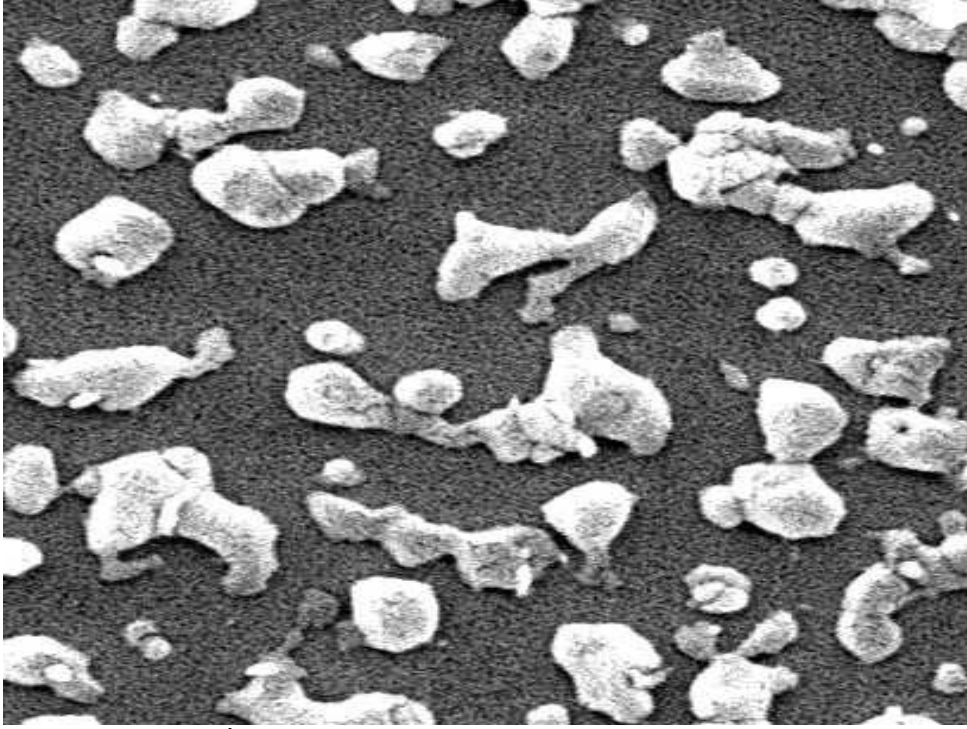


Şekil 4.66. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

2500 büyütme Şekil 4.62-Şekil 4.66 bir arada incelendiğinde 2. tabaka kümelerinin miktarı bakımından belirgin bir farklanma gözlenmemektedir. Bu nedenle söz konusu örneklerden alınan daha fazla büyütme fotoğraflardan 5'er defa daha büyütme yapılarak filimlerin 1. tabakalarının yapıları daha detaylı olarak incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle 1 ve 4 damla sol damlatılarak hazırlanan filimlerin 5000 büyütme SEM görüntüleri 5 defa daha büyütülerek incelenmiştir. Elde edilen büyütülmüş görüntüler sırasıyla Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'de verilmiştir.



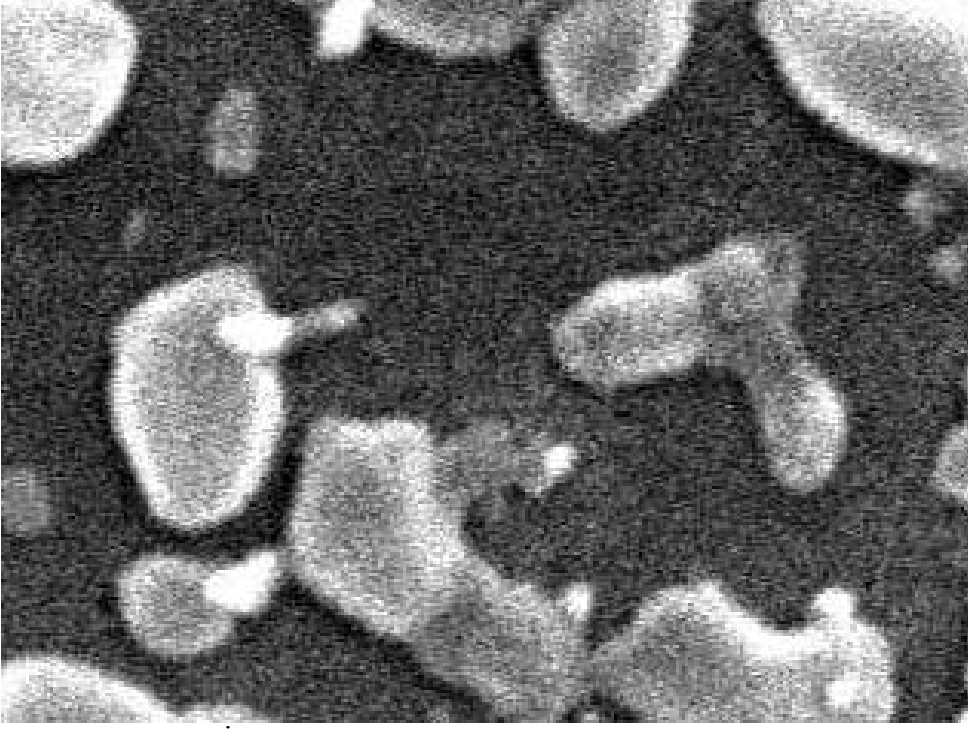
Şekil 4.67. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 25000 büyütme SEM görüntüsü



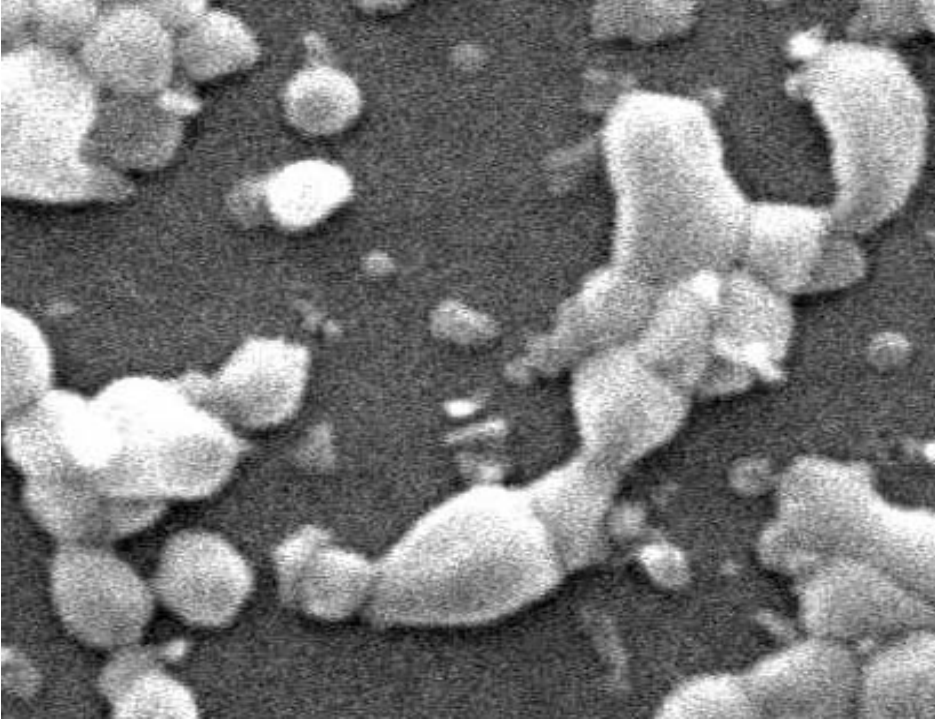
Şekil 4.68. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 25000 büyütmeli SEM görüntüsü

1, 2 ve 3 damla sol damlatılarak hazırlanan filimlerin 10000 büyütmeli SEM görüntülerinin 5 defa daha büyütülmesi ile elde edilen görüntüler ise sırasıyla Şekil 4.69, Şekil 4.70 ve Şekil 4.71 de verilmiştir.

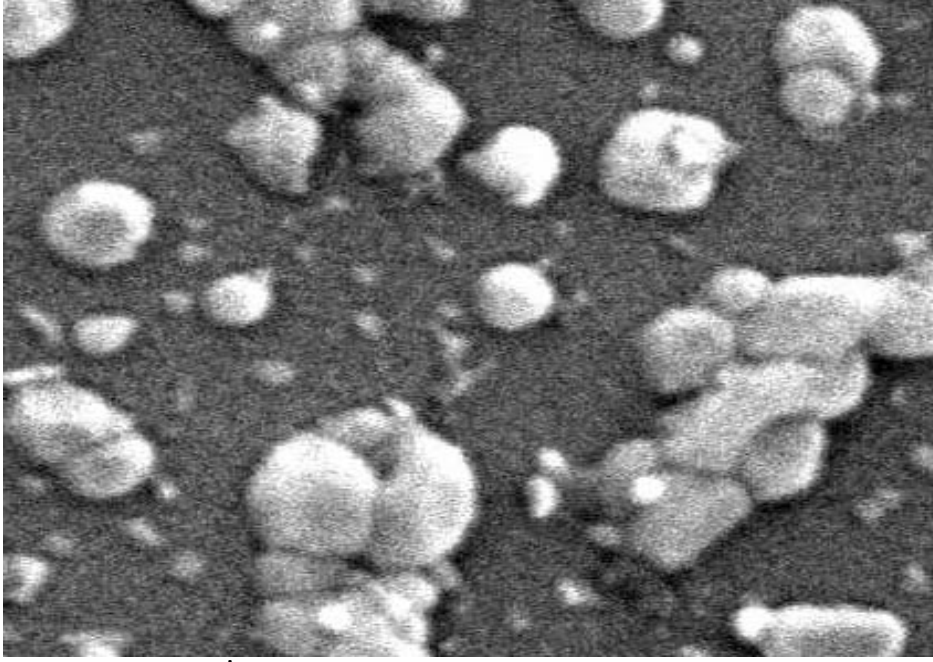
Şekil 4.69 - Şekil 4.71 karşılaştırmalı olarak incelendiklerinde spin kaplamada lamlara damlatılan damla sayısı arttıkça filimlerin 1. tabaka kümelerinin giderek daha sıkı yerleştikleri ve dolayısı ile filimlerin 1. tabakalarının sıkılaştığı ve kümeler arası boşlukların azaldığı yani gözeneklerin küçüldüğü gözlenmektedir. Lamlara spin kaplama için 15 damla solün damlatılması ile oluşturulan filmde bile (Şekil 4.66) ikinci tabaka kümelerinin örtücülüğünün beklendiği kadar artmaması uygulanan damla sayısının artması ile sağlanan ilave kümelerin spin kaplama hızı yüksek olduğunda yeterince küçültülebildiklerini ve öncelikle 1. tabakanın sıkılaşp kalınlaşmasına katkıda bulunduklarını göstermektedir.



Şekil 4.69. 1,31TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü



Şekil 4.70. 1,31TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü



Şekil 4.71. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü

4.6.TiO₂ Filminin Yapısı Üzerine H₂O Derişiminin Etkisinin İncelenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

TiO₂ taneciklerinin oluşumu TİPO nun su ile reaksiyonuna dayandığı için oluşacak TiO₂ miktarının ve TiO₂ taneciklerinin başta büyüklük olmak üzere diğer özelliklerinin reaksiyon ortamındaki su miktarına bağlı olması beklenir. Bu nedenle $1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında gerçekleştirilen bir seri çalışmada ters misel çözeltisine ortama katılan TİPO nun mol miktarının 2 katı ve 10 katı mol su katılmıştır. Bu çalışmalar 2000 rpm TM - TİPO karıştırma hızında ve değişik spin kaplama hızlarında (1000, 3000 ve 4000 rpm) gerçekleştirilmiştir.

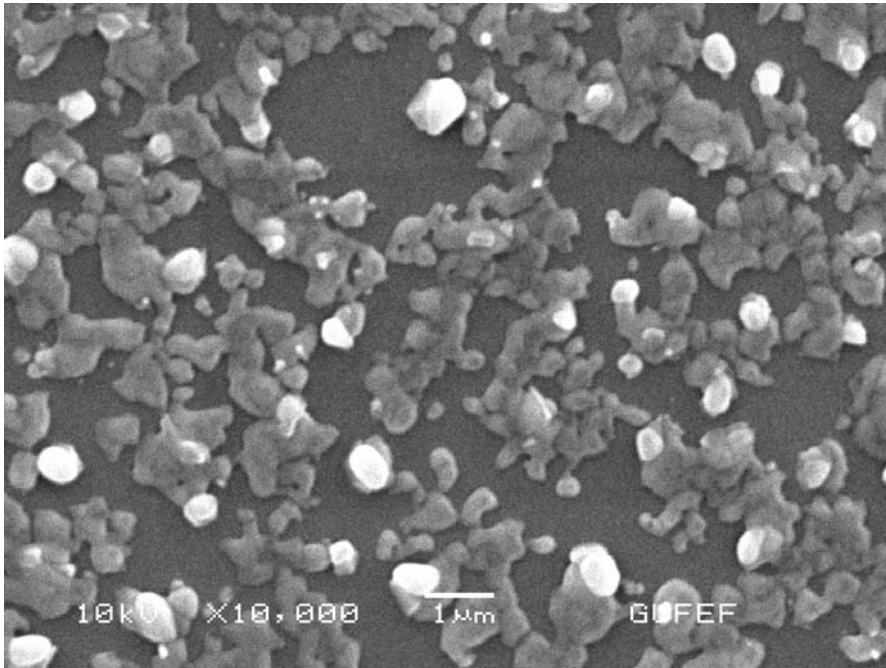
Ortamdaki TİPO nun 10 katı ve 2 katı su varlığında oluşturulan sollardan 1000 rpm lik kaplama hızı ile hazırlanan TiO₂ filimlerinin 10000 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4. 72 ve Şekil 4.73 te verilmiştir.

Şekil 4.73 teki 2. tabaka kümeleri Şekil 4. 72 tekilere nazaran daha az örtücüdürler ve Şekil 4.72 teki filimde 2. tabaka kümelerinin üzerinde çok sayıda katı tanecik

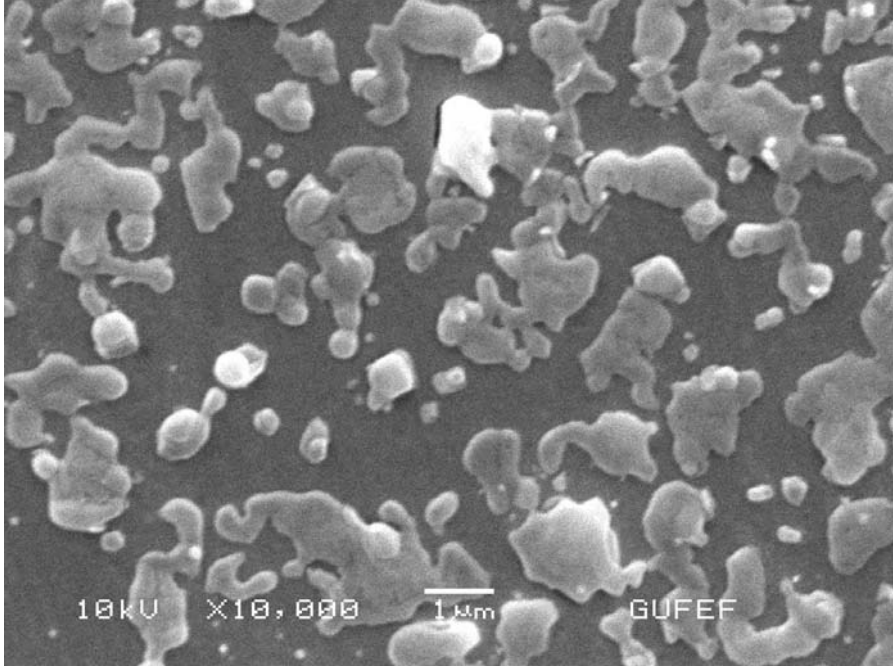
gözlenmektedir bunlardan bir kısmı köşeli yapıya sahiptir yani kristallenme göstermiştir.

Ortamdaki TIPO nun 10 katı ve 2 katı su varlığında oluşturulan sollardan ve 3000 rpm kaplama hızı ile hazırlanan TiO_2 filimlerinin 10000 büyütmeli SEM görüntüleri 5 defa daha büyütüldüğünde bu filimlerdeki 1. tabakaların ince yapısını görmek te mümkün olabilmektedir. Bu 50000 büyütmeli SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.74 ve Şekil 4.75 te verilmiştir.

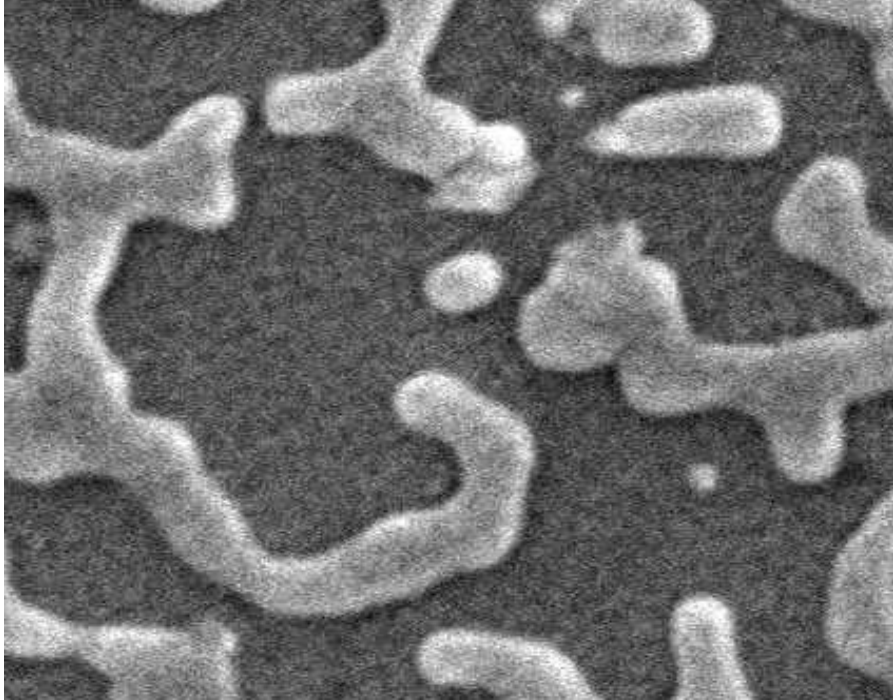
Şekil 4.74 ve Şekil 4.75 teki 1. tabakalar karşılaştırmalı olarak incelendiğinde Şekil 4.74 teki 1. tabakanın birden fazla katmandan oluşmuş dolayısı ile kalın ve pürüzlü bir yapıda olduğu, Şekil 4.75 teki 1. tabakanın ise kümeleri düzgün döşenmiş tek tabaka benzeri bir yapıda olduğu gözlenmektedir.



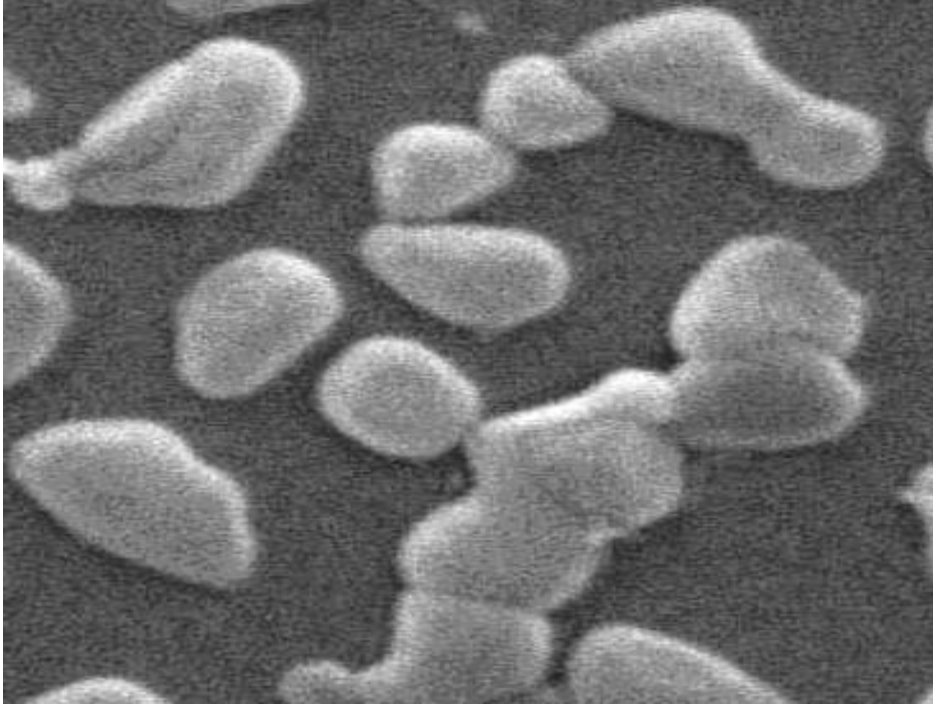
Şekil 4.72. 1,31TIPOx10Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.73. 1,31TiPOx2Su 2000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.74. 1,31TiPOx10Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü

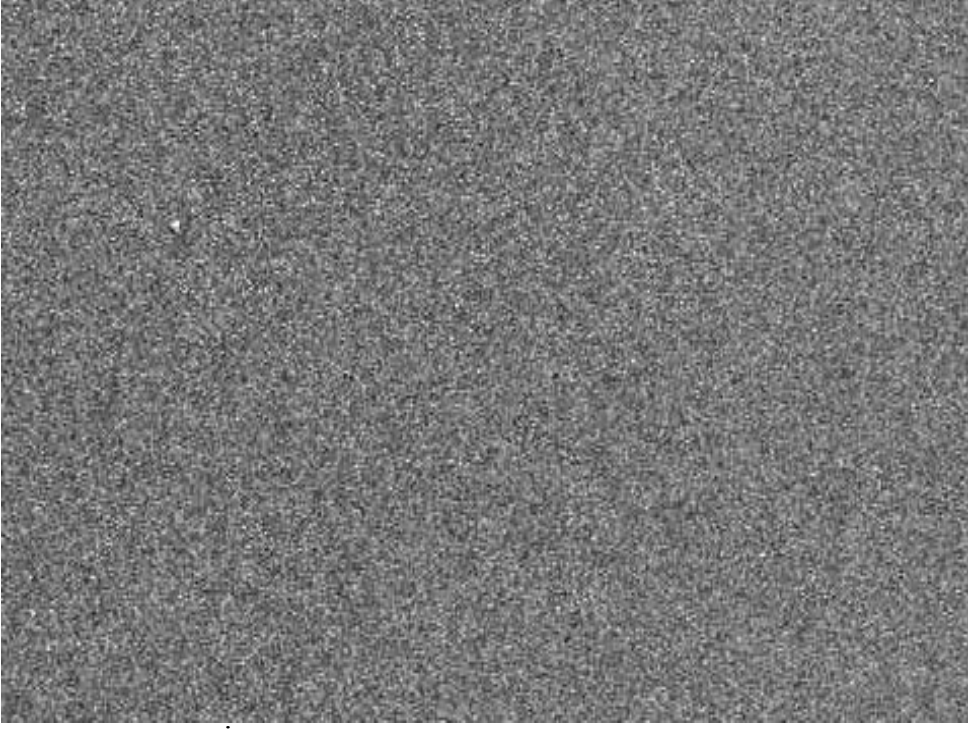


Şekil 4.75. 1,31TiPOx2Su 2000sk3000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü

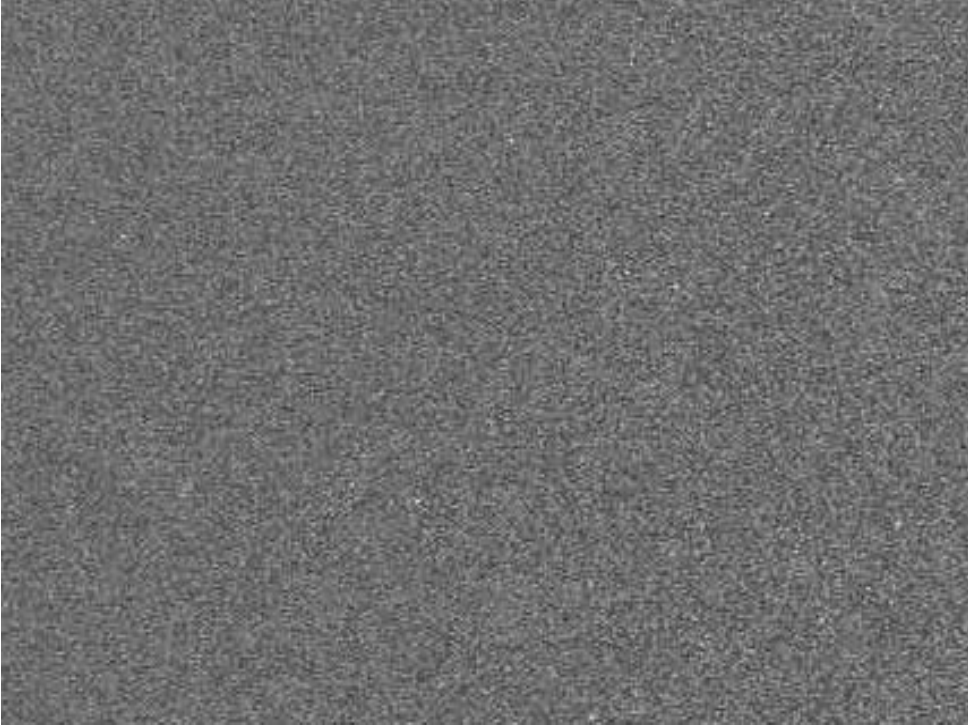
Ortamdaki TiPO nun 10 katı ve 2 katı su varlığında oluşturulan sollerden ve 4000 rpm lik kaplama hızı ile hazırlanan TiO_2 filimlerinin 100 büyütmeli SEM görüntüleri 5 defa daha büyütüldüğünde bu filimlerdeki 2. tabakaların örtücülüğü konusunda fikir edinilebilmektedir. 5 büyütmeli SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.76 ve Şekil 4.77 de verilmiştir.

Şekil 4.76 ve Şekil 4.77 bir arada incelendiklerinde Şekil 4.77 deki filmin 2. tabaka kümelerinin Şekil 4.76 dakilerine nazaran daha düzgün döşenmiş olduğu. Şekil 4.76 deki filmin 2. tabaka kümelerinin ise çok katmanlı döşenmiş oldukları ve üst katlardaki kümelerin arasındaki boşlukların büyüklüğü nedeniyle de filmin pürüzlülüğünün fazla olduğu gözlenmektedir.

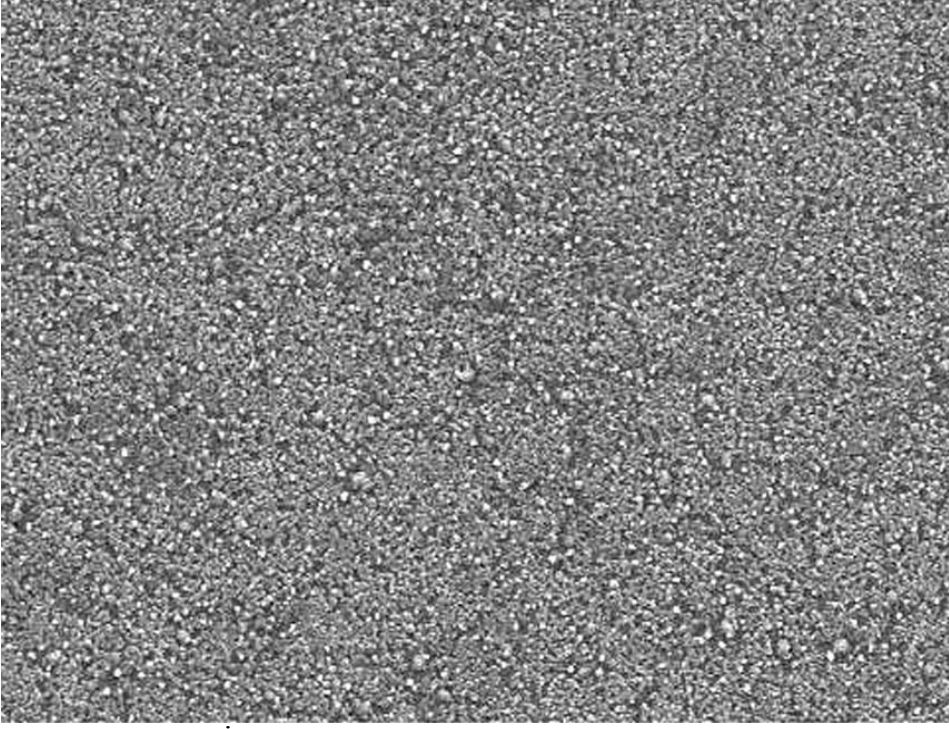
5 defa daha büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.76 ve Şekil 4.77 de verilen filimlerin 500 büyütmeli SEM görüntülerinden 5 defa daha büyütülmüş kısımları 2. tabaka kümelerinin morfolojisi hakkında daha detaylı bilgi sağlamaktadır (sırasıyla Şekil 4.78 ve Şekil 4.79).



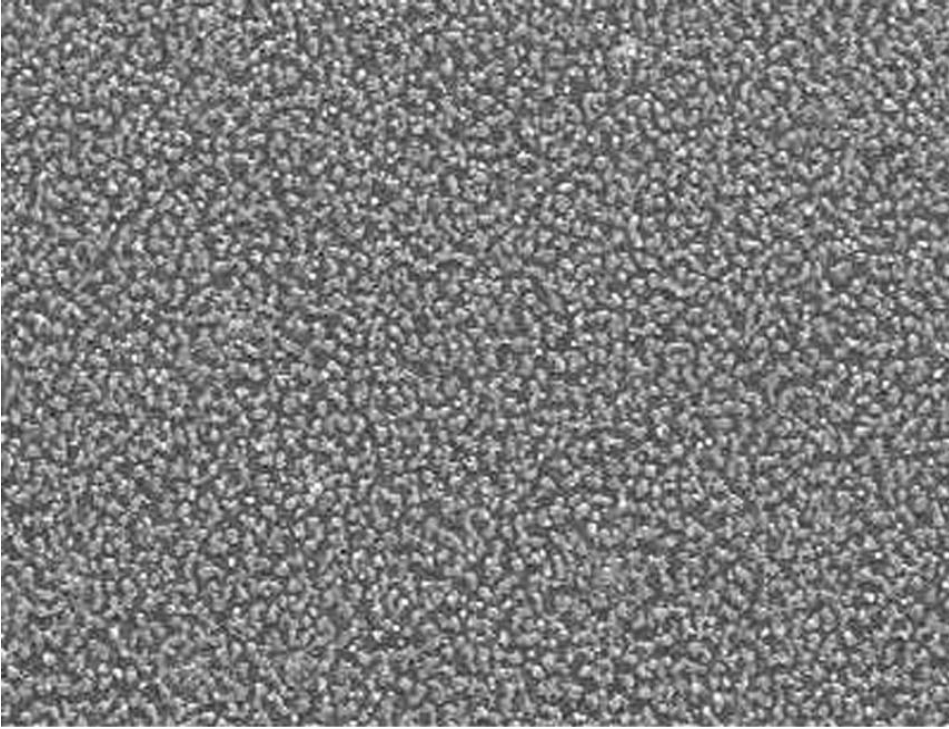
Şekil 4.76. 1,31TİPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin 500 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.77. 1,31TİPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 500 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.78. 1,31TIPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin 2500 büyütmeli SEM



Şekil 4.79. 1,31TIPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin 2500 büyütmeli SEM görüntüsü

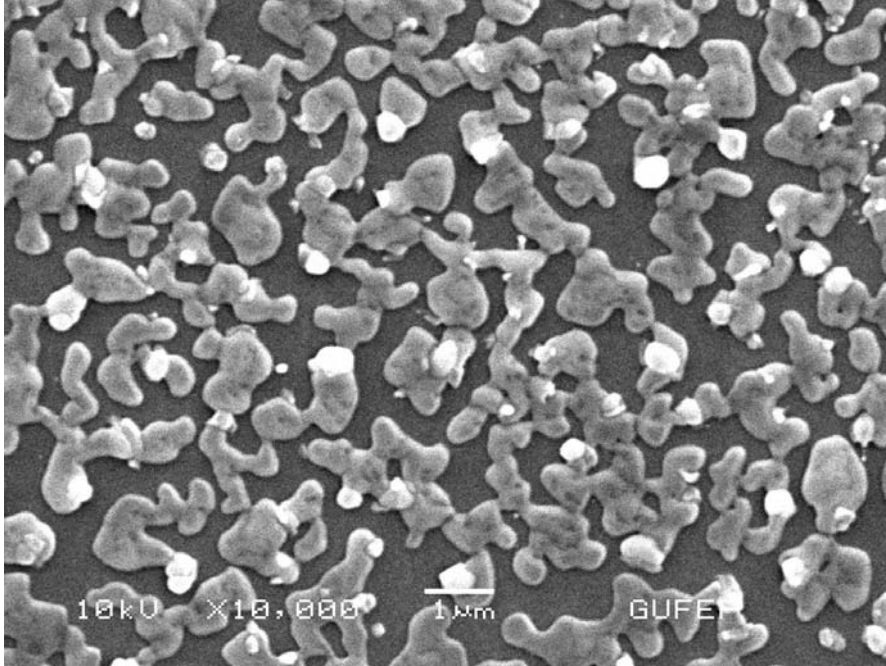
$[H_2O]/[TiPO]$ oranının 10 olduğu solden hazırlanmış olan filmdeki (Şekil 4.78) 2. tabaka kümelerinin $[H_2O]/[TiPO]$ oranının 2 olduğu solden hazırlanmış olan filmdeki (Şekil 4.79) kümelere nazaran daha sık döşendikleri, dolayısı ile aralarındaki boşlukların daha az olduğu ve yüzeyi daha etkin kapladıkları; kümelerin üzerindeki katı tanecik sayısının da daha fazla olduğu gözlenmektedir.

Benzer gözlemler $[H_2O]/[TiPO]$ oranının 10 ve 2 olduğu sollardan 4000 rpm spin kaplama hızı ile hazırlanmış olan filmlerin 10000 büyötmeli SEM görüntülerinden de yapılabilmektedir (sırasıyla Şekil 4.80 ve Şekil 4. 81).

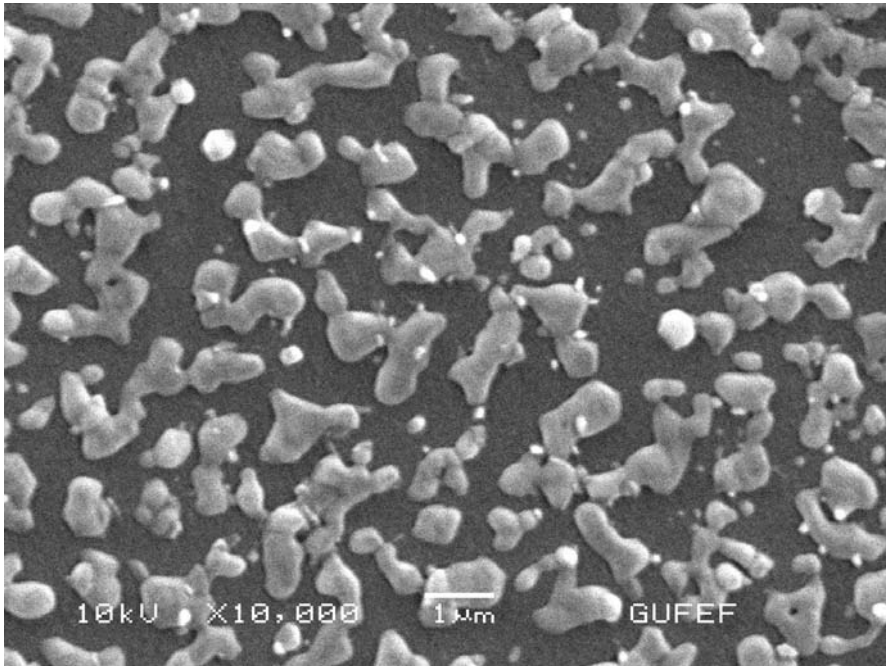
Su ile $TiPO$ arasındaki reaksiyonda reaktifler 1:1 mol oranı ile reaksiyona girmektedirler. Reaksiyonun tamamlanması yani ortamdaki $TiPO$ nun tamamının reaksiyona girmesini sağlamak amacıyla tez kapsamındaki çalışmalarda genel olarak ortamda $[H_2O]/[TiPO]$ oranı 2 olacak şekilde su bulundurulmuştur. Oysa bu bölümde sunulan ve TiO_2 filminin yapısı üzerine H_2O derişiminin etkisinin incelendiğı çalışmalarda ortamdaki $TiPO$ nun tümüyle reaksiyona girmesi için bunun yeterli olmayacağını ve $[H_2O]/[TiPO]$ oranının 2 den daha fazla arttırılmasının gerektiğini göstermiştir. $TiPO$ 'nun su ile çok istemli olarak reaksiyona girdiğı bilindiğinden bu beklenmeyen ilginç bir sonuçtur ve $TiPO$ nun hidrolizinin TM içinde gerçekleşmesinin bir sonucu olabilir. Reaksiyon TM içinde gerçekleştiğinde ortama katılan reaktifler çok sayıdaki miselin polar merkezlere dağıtıldıkları için reaksiyon hızı azalacaktır. Bu ise literatürde belirtildiğı gibi ve bu bölümde verilen SEM görüntülerinden belirlendiğı gibi daha küçük boyutlarda TiO_2 taneciklerinin sentezlenmesine imkan verecektir.

$[H_2O]/[TiPO]$ oranının 2 ve 10 olduğu bu bölümdeki çalışmalarda oluşturulan filmlerin SEM görüntüleri su miktarının arttırılmasının oluşacak TiO_2 tanecik miktarını arttırdığını ve bunun hem oluşturulan TiO_2 filminin 1. tabakasının kalınlaşmasına hem de filmlerin 2. tabaka kümelerinin artarak daha örtücü olmalarına yol açtığını göstermiştir. Suyun aşırısının varlığı aynı zamanda

reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesinin bir sonucu olarak iri kristalize ya da amorf taneciklerin oluşumunu da teşvik etmektedir.



Şekil 4.80. 1,31TiPOx10Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

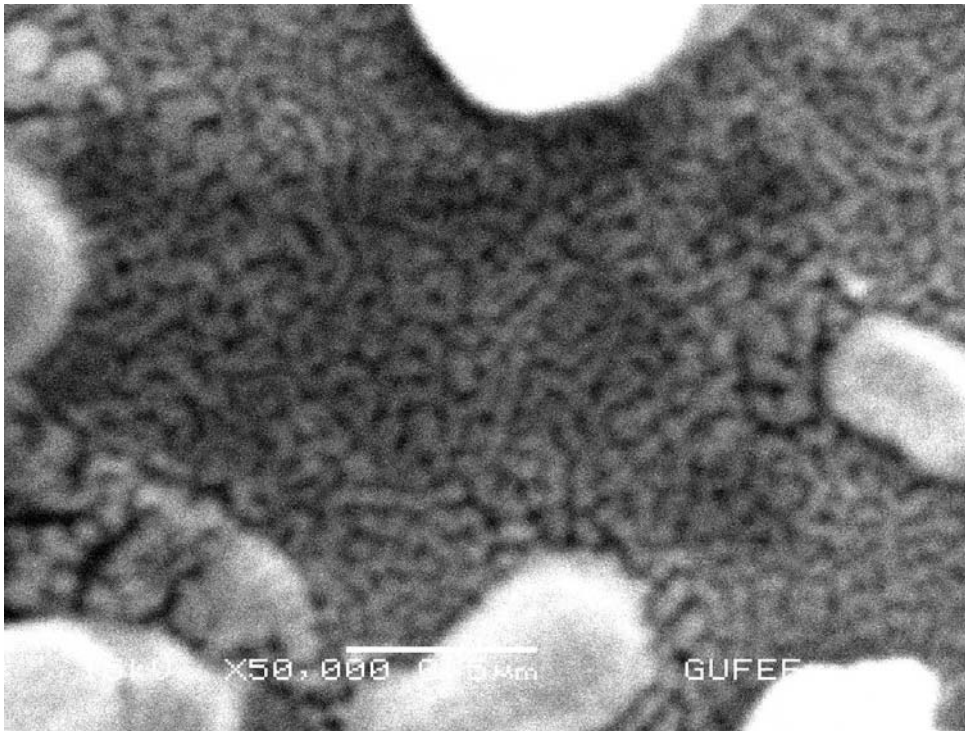


Şekil 4.81. 1,31TiPOx2Su 2000sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

4.7. TiO_2 Filminin SEM görüntüleri ile belirlenen ince yapısı

Çalışma süresince hazırlanan TiO_2 filimlerinin 5000 ve 10000 büyütmeli SEM fotoğraflarında ve özellikle bunların 5 er defa daha büyütülerek elde edilen görüntülerinde filimlerin birinci tabakalarının ince yapısını görmek mümkün olmuştur. Sonuç olarak bu tabakaların boyutları TM-TİPO karıştırma hızına ve spin kaplama hızına bağlı olan küçük kümelerin tek ya da çok katlı olarak döşenmeleri ile oluştukları belirlenmiştir.

Birinci tabakanın yapısının daha detaylı olarak incelenebilmesi için bazı filimlerden 50000 ve 100000 büyütmeli SEM görüntüleri de alınmıştır. 50000 büyütmeli SEM görüntüsüne örnek olarak Şekil 4.82 verilebilir.



Şekil 4.82. 6,55TİPOx1Su x1AcOH 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

Şekil 4. 82 de 1. tabaka kümelerinin şekilleri ve filmdeki yerleşimleri belirgin şekilde görülmektedir. Dikkat çeken husus bu kümelerin jel yapısındaki filimlerin oluşturulmasında kullanılan sollardeki titanyum oksopolimer makromolekülleri gibi

Çizgisel yapıda olmalarıdır. Bu durum TiO_2 filminin 1. tabakasını oluşturan küçük kümelerin çizgisel yapıdaki oksopolimer zincirlerinin bir araya gelmeleri ile oluştuklarını göstermektedir. Film oluşumu sırasında oksopolimer solündeki su uzaklaşırken oksopolimer zincirlerinin kümeleştikleri ve bu kümelerin film dokusu içinde boşlukların en az olacağı şekilde yerleşmeleri ile sağlam bir film tabakasının oluştuğu düşünölmektedir.

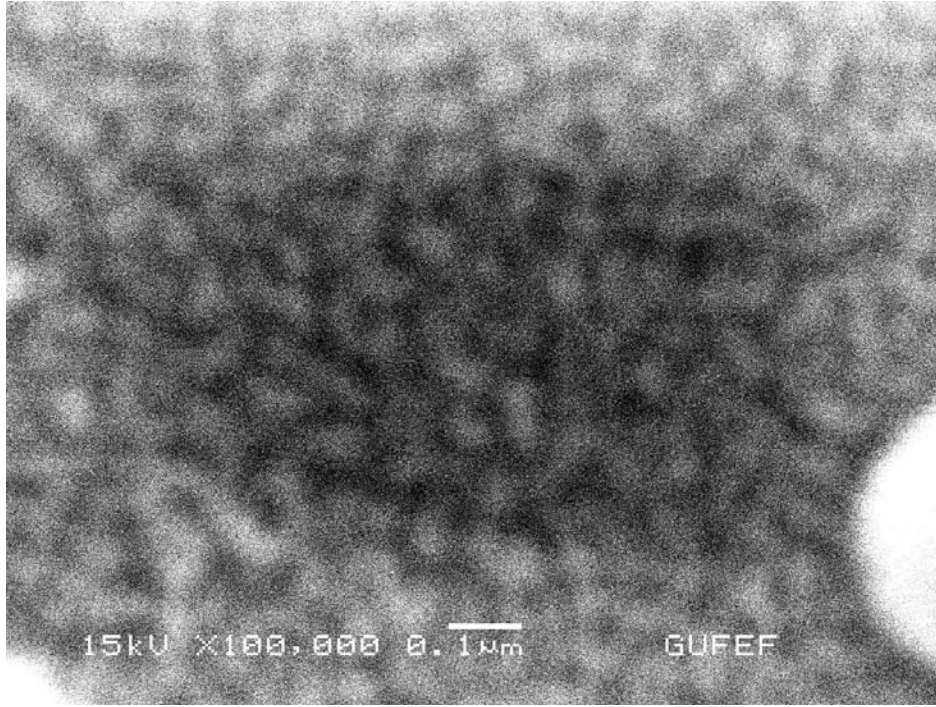
TiO_2 filimlerinin birinci tabakalarının Şekil 4.83 ve Şekil 4.84 de verilen 100000 büyötmeli SEM görüntülerinde kümelerin şekilleri ve film içindeki yerleşimleri daha detaylı olarak görölmektedir. Şekil 4.83 ve Şekil 4.84 deki fotoğrafların orta kısımlarında görölen kontrastlığı fazla olan bölgeler yüksek büyötmeye elektron ışınının filimlere verdiği hasar sonucu oluşmuştur.

TiO_2 filminin birinci tabaka kümelerinin yapısını daha detaylı olarak görebilmek için 100000 büyötmeye ile çekilmiş olan bazı SEM fotoğrafları 5 er defa daha büyötmöşlerdir. Şekil 4.85 ve Şekil 4.86 da birinci tabaka kümelerinin bu şekilde elde edilen 500000 büyötmeli görüntöleri yer almaktadır.

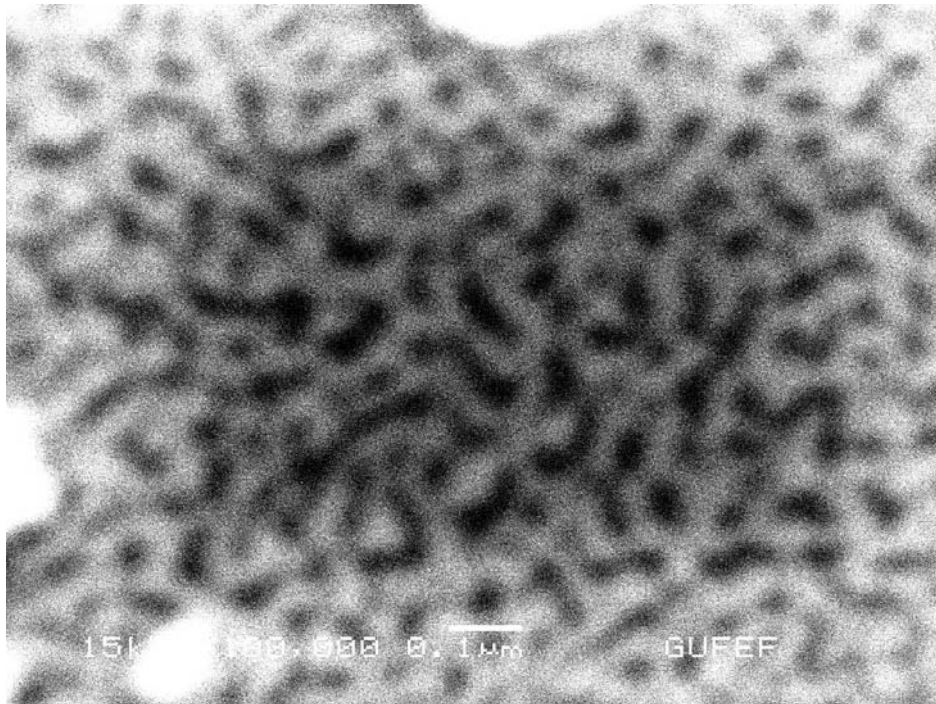
Şekil 4.85 ve Şekil 4.86 incelendiğinde daha küçük büyötmeli SEM fotoğraflarında TiO_2 filimlerinin birinci tabakasının yapı taşı olarak görönen küçük kümeleri oluşturan yapı taşları da görölebilmektedir. Bu yapı taşlarının cam destek üzerine tutunmuş olan oksopolimer zincirleri içinde oluştukları için polimer zincirinin şekline sahip olan TiO_2 iplikçikleri olduğu düşünölebilir.

Birinci tabaka kümeleri çok sayıda TiO_2 iplikçiğinin solün çözücüsünün uzaklaşması ile biraraya gelerek kümeleşmesi sonucunda oluşmuş görönmektedirler. Buna göre TiO_2 filimlerinin yapı taşlarının oksopolimer zincirlerinin şekline uygun konumlarda oluşan TiO_2 taneciklerinin oluşturduğu TiO_2 iplikçikleri olduğu söylenebilir.

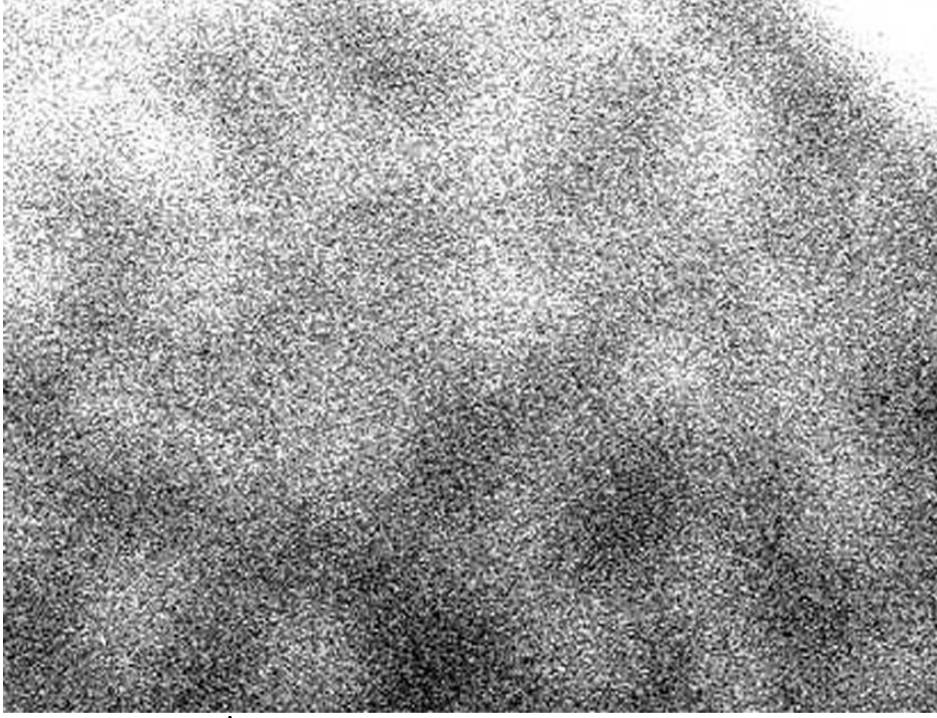
Yapısında primer TiO_2 taneciklerini bulunduran TiO_2 iplikçikleri kümeler arasındaki boşluklarda da daha ince bir film dolayısı ile çukur alanlar ve gözenekler oluşturacak şekilde yer almaktadırlar.



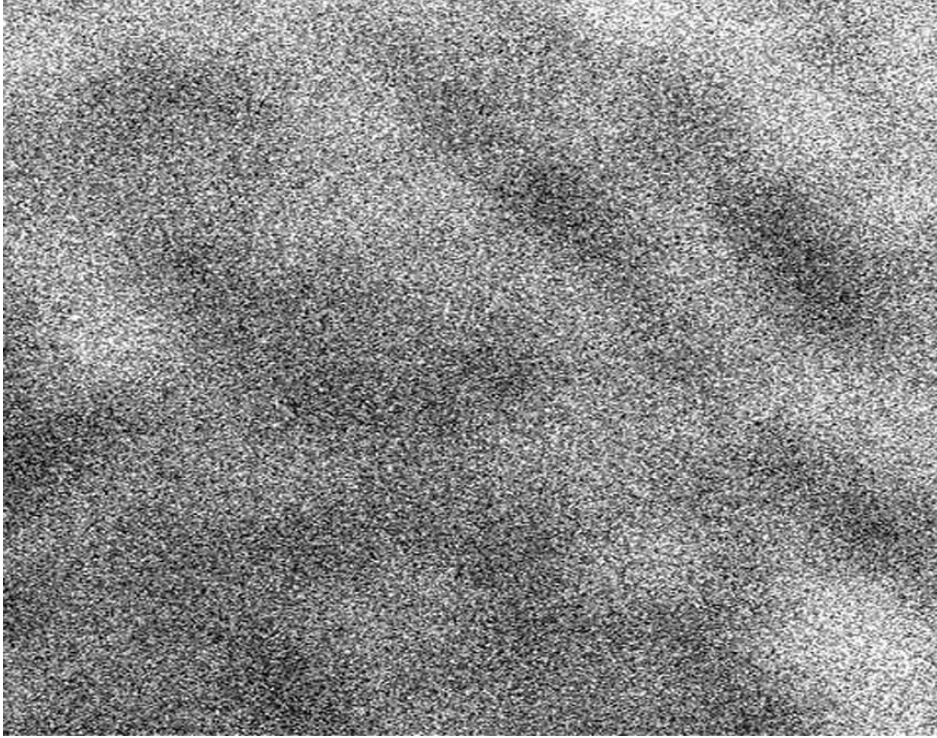
Şekil 4.83. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.84. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.85. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 500000 büyütmeli SEM görüntüsü

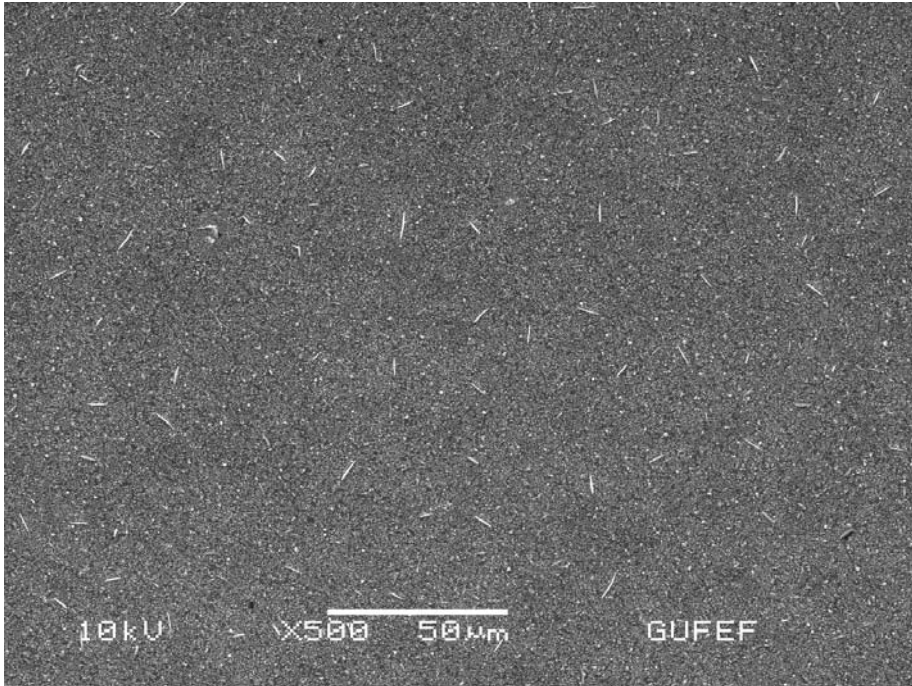


Şekil 4.86. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 500000 büyütmeli SEM görüntüsü

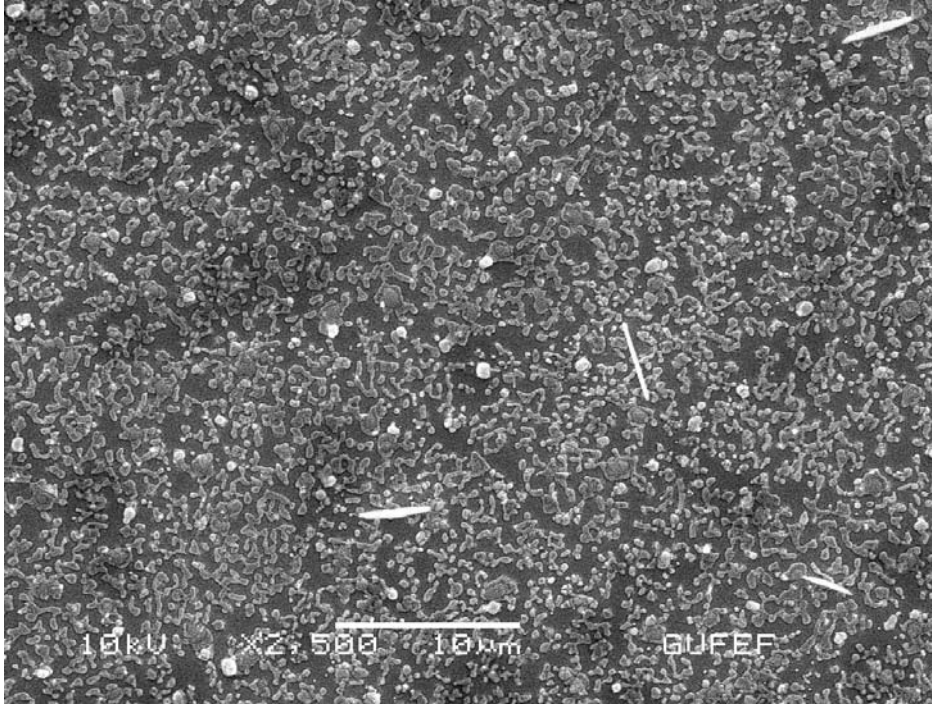
4.8. Katı TiO₂ Taneciklerinin SEM Analizi

4.8.1. Ligand içermeyen sollarıdan hazırlanan filimlerdeki TiO₂ tanecikleri

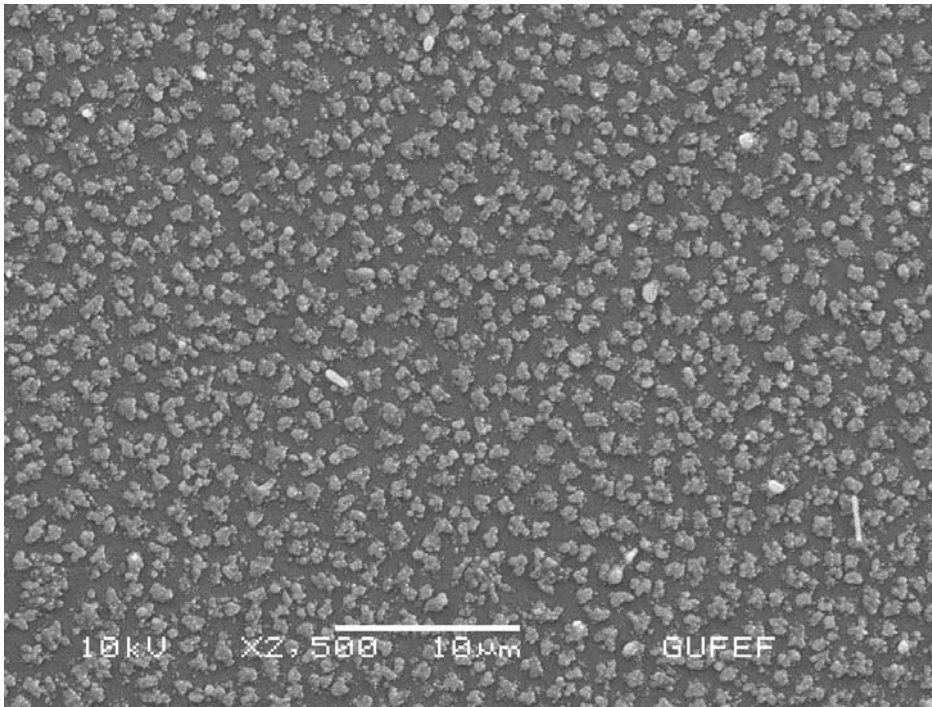
Çalışma süresince oluşturulan TiO₂ filimlerinde ve özellikle filmin üzerinde oluşturulduğu lamın kenarlarına yakın yerlerde oluşabilen madde yoğun bölgelerde ya da daha seyreltik olarak filimlerin 2. tabaka kümelerinin üzerinde iğne, çubuk, kare veya kare prizma şeklinde kristaller gözlenmiştir. Sık istifli katı tanecikler özellikle 3 defa üst üste spin kaplanmış, daldırma yönteminde lamın sol içinde uzun süre tutulması ile hazırlanmış veya spin kaplamada damla sayısı yüksek tutularak hazırlanmış filimlerde oluşmaktadır. TiO₂ taneciklerinin katalitik etkisi en yüksek kristal şekli olan anataz yapısında kristallenmesi için oluşturulan TiO₂ filimleri literatürdeki bilgilere dayanılarak 500 °C de fırınlanmışlardır. İğne, çubuk, kare ve kare prizma şeklindeki kristallerin anataz kristallenme sonucunda oluşacakları da literatürde bildirilmektedir. Hazırlanan TiO₂ filimlerinde gözlenen iğne şeklindeki kristaller Şekil 4.87 , Şekil 4.88, Şekil 4.89 ve Şekil 4.90 ile örneklendirilmiştir.



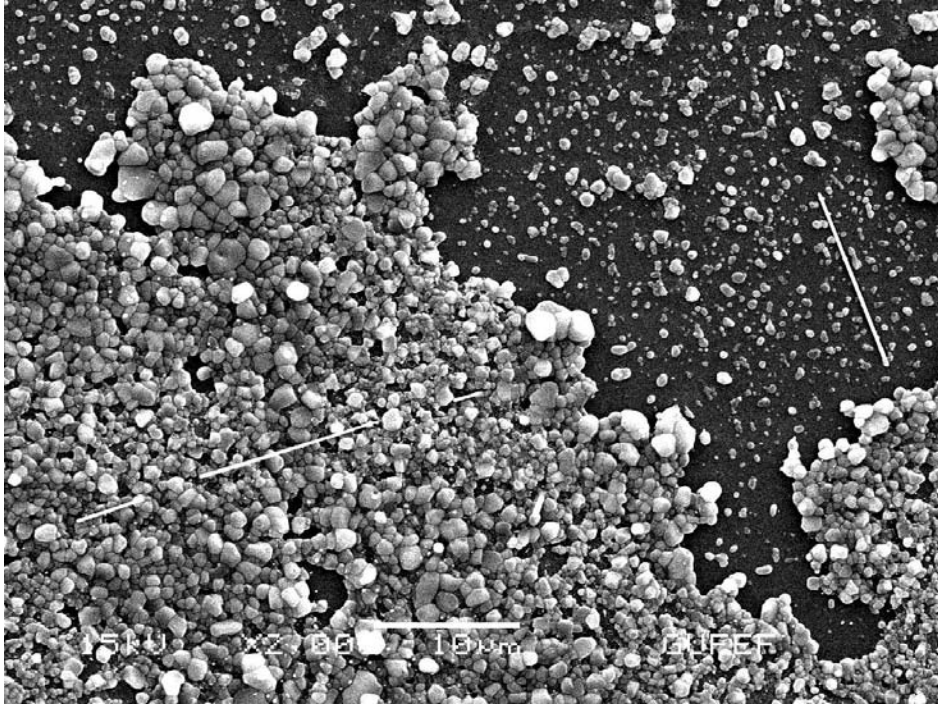
Şekil 4.87. 6,55TİPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.88. 6,55TiPOx2Su 1000dldGün2 filminin SEM görüntüsü

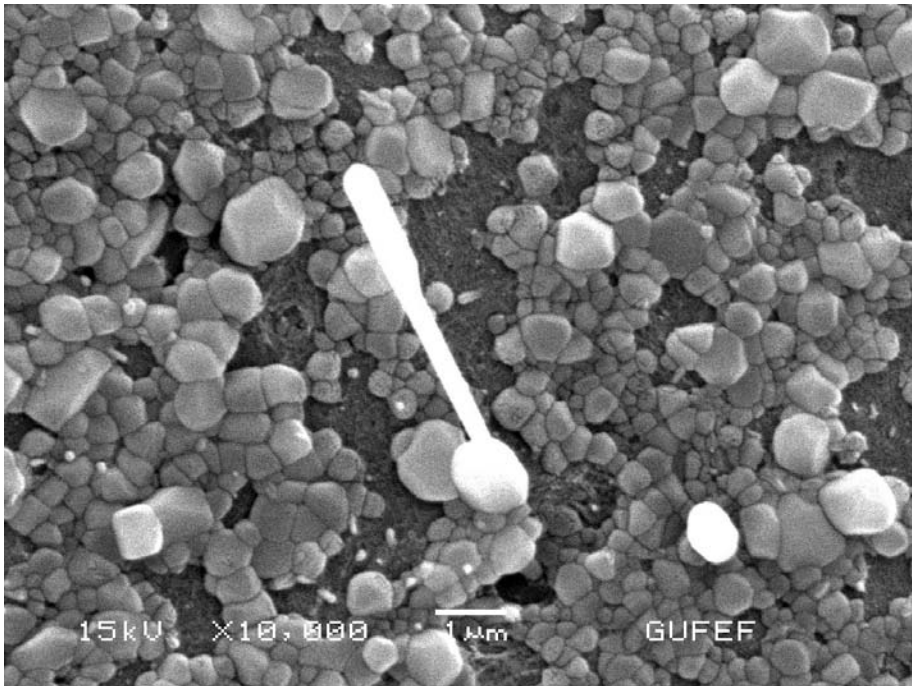


Şekil 4.89. 6,55TiPOx2Su 4000sk1000Gün2 filminin SEM görüntüsü



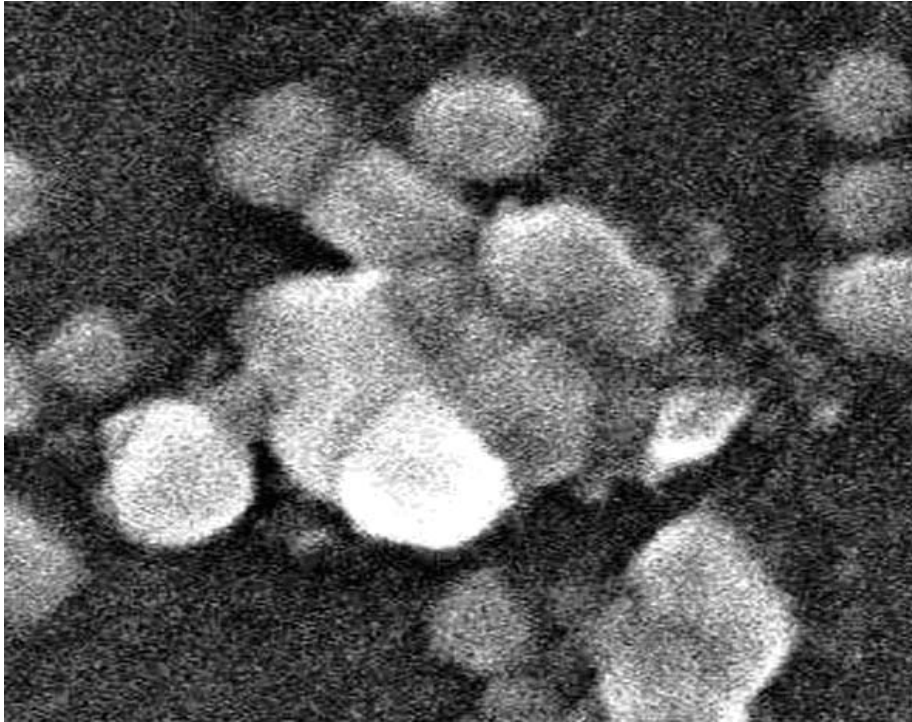
Şekil 4.90. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

İğne şeklindeki kristaller iki boyutta büyürlerken önce çubuk şeklinde kristalleri oluşturmaktadırlar (Şekil 4.91)

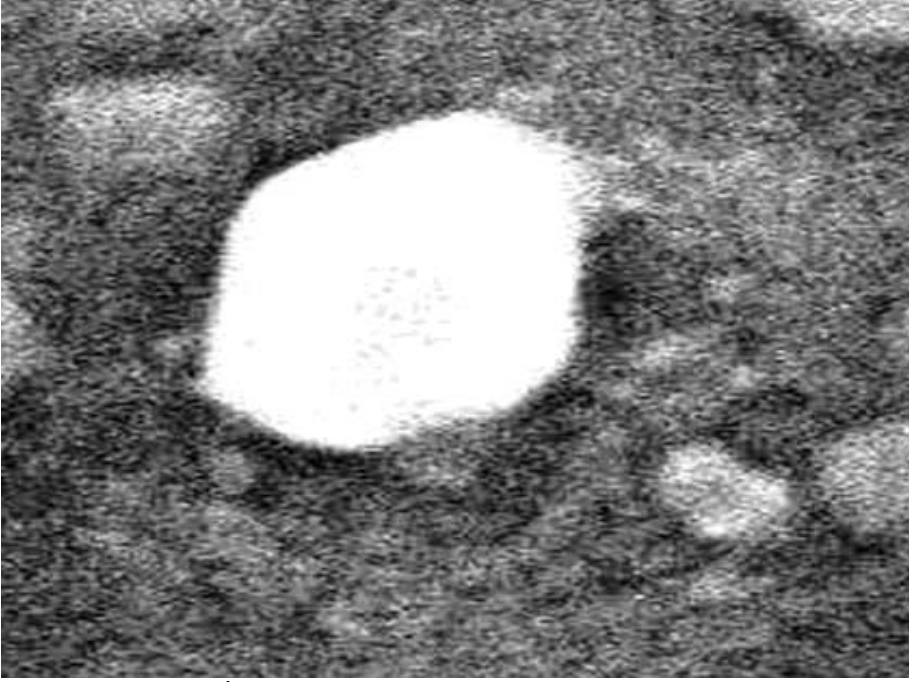


Şekil 4.91. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

TiO₂ filimlerinden alınan SEM görüntüleri büyütüldüğünde kristallerin ya da genel olarak büyük katı taneciklerin oluşma mekanizması hakkında fikir edinilebilmektedir (Şekil 4.92, Şekil 4.93, Şekil 4.94, Şekil 4.95, Şekil 4.96). Şekil 4.92-Şekil 4.96 iri TiO₂ taneciklerinin filmin 2. tabaka kümelerini oluşturan küçük kümelerin sık istiflenmeleri ile oluştuklarını göstermektedir.



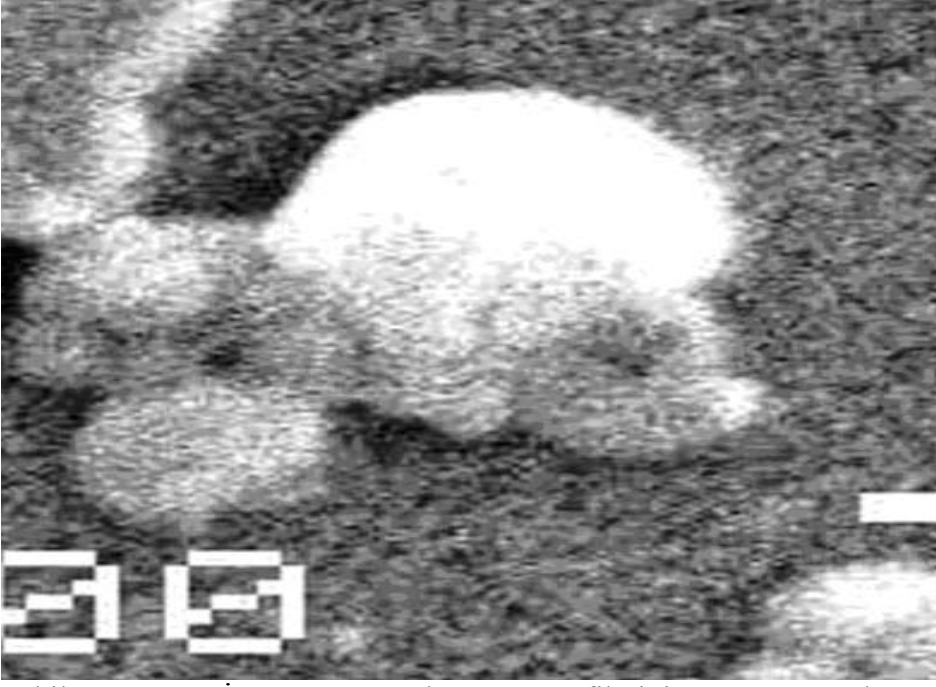
Şekil 4.92. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 10000x500 büyütme SEM görüntüsü



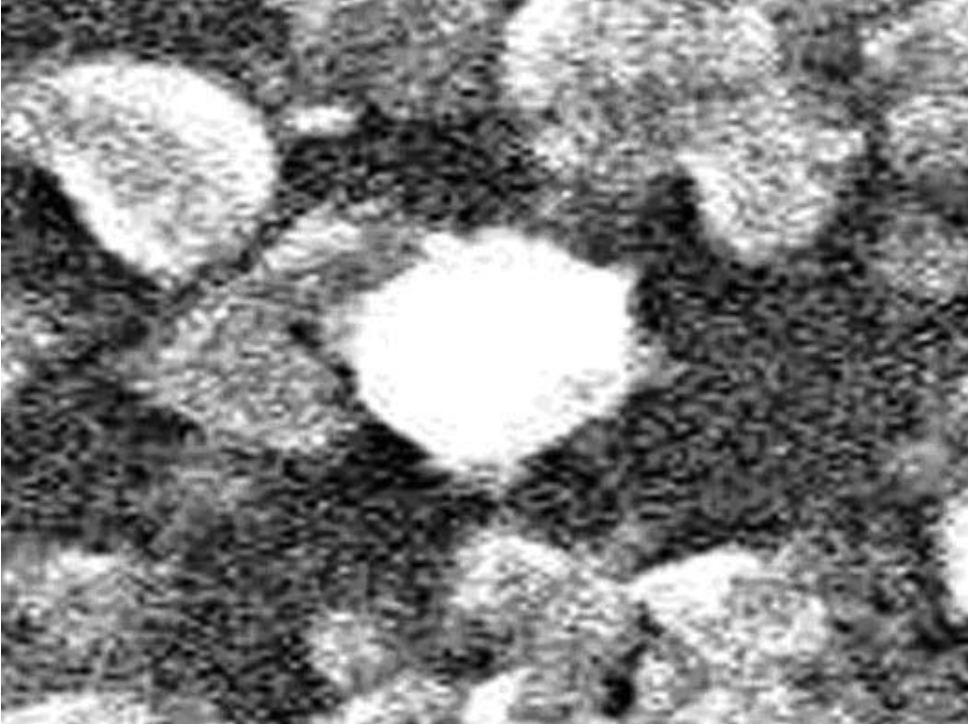
Şekil 4.93. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 10000x1500 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.94. 6,55TİPOx2Su 4500dldGün2 filminin 20000x50 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.95. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 10000x2000 büyütmeli SEM görüntüsü

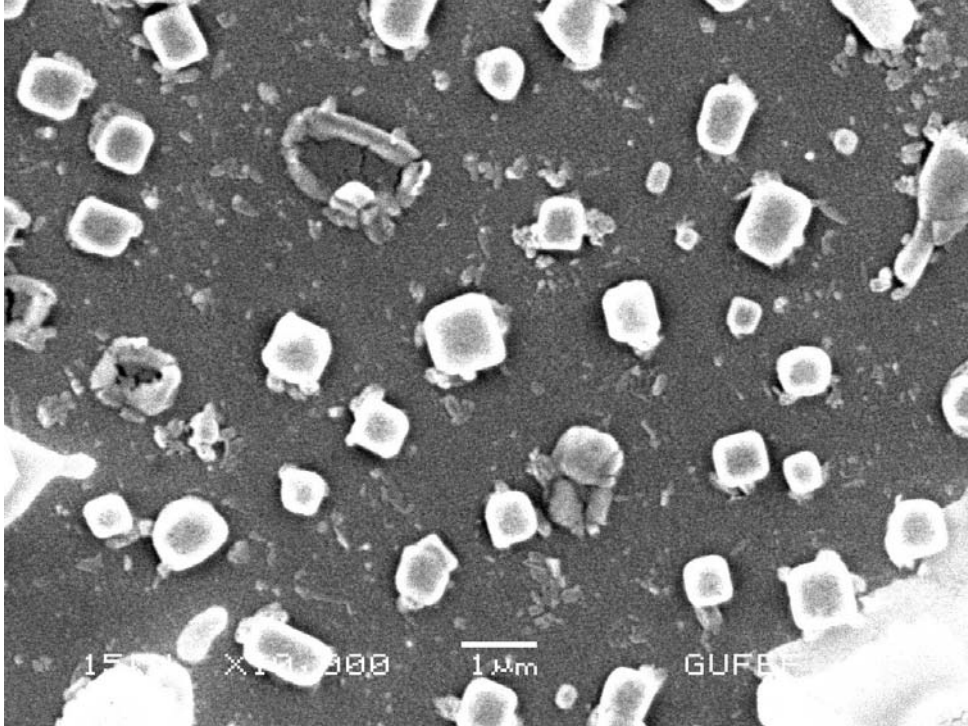


Şekil 4.96. 6,55TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 5000x1500 büyütmeli SEM görüntüsü

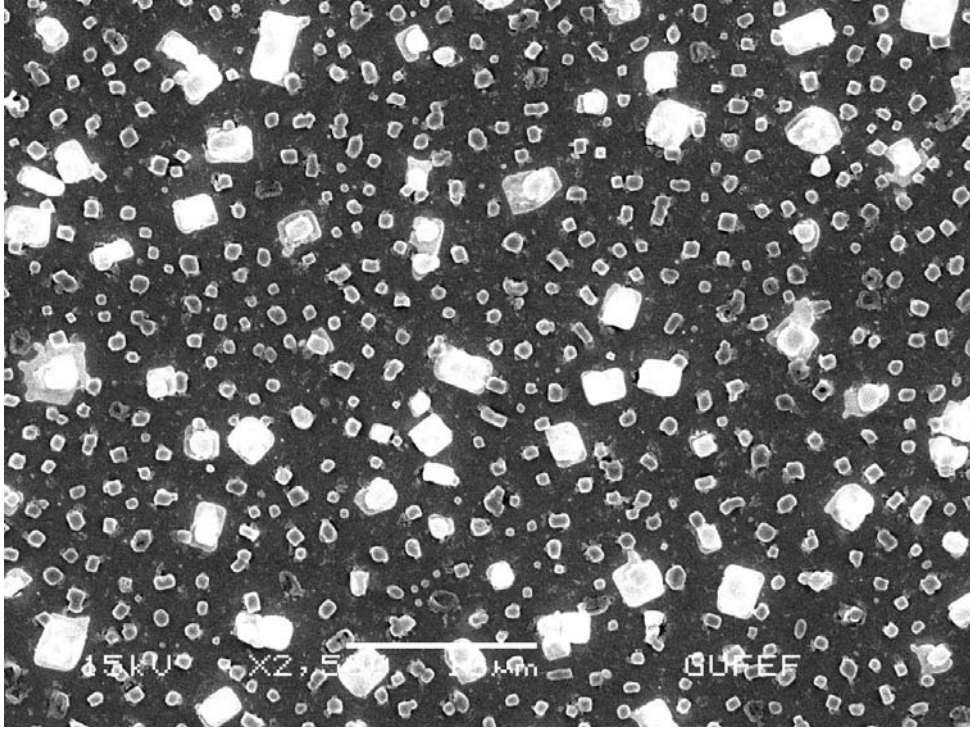
Şekil 4.97 de ve Şekil 4. 98 de henüz oluşma aşamasındaki köşeli tanecikler, Şekil 4.99 da ise oluşumunu tamamlamış kristaller görülmektedir.

Şekil 4.97 deki tanecikler 5 defa daha büyütüldüklerinde tanecikleri oluşturan kümeler netlikle görülebilmektedir (Şekil 4.100) .

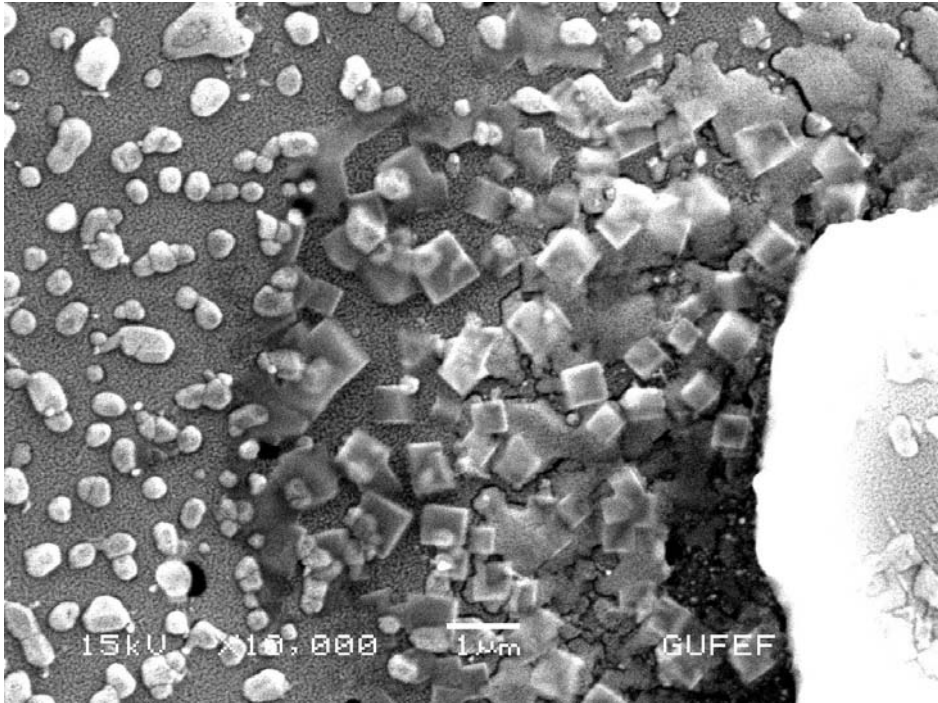
Şekil 4.98 spin kaplamada 5 damla yerine 15 damla uygulaması ile hazırlanmış olan TiO_2 filminin SEM görüntüsüdür. Lama uygulanan sol miktarının fazla olduğu bu filmde köşeli tanecik oluşumu teşvik edilmiştir.



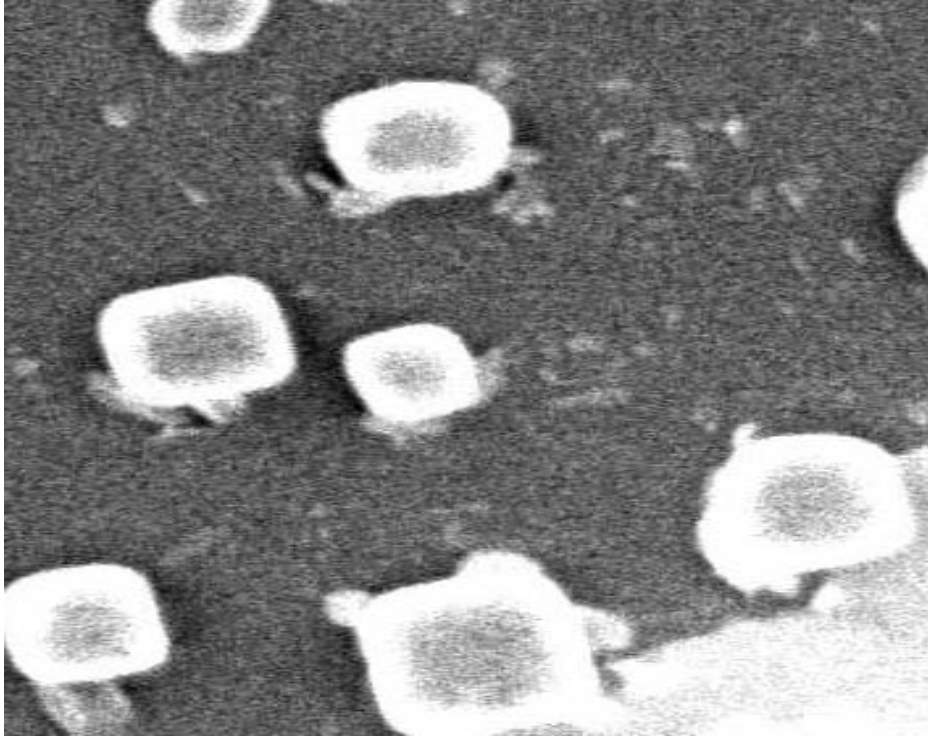
Şekil 4.97. 1,31TİPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4. 98. 1,31TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.99. 1,31TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.100. 1,31TiPOx2Su 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü

4.8.2. Ligand içeren solları oluşturulan filimlerdeki TiO₂ taneciklerinin SEM analizi

Sunulan tez çalışmasında TiO₂ taneciklerinin oluşumuna ve dolayısı ile TiO₂ filminin yapısına ligand etkisi de araştırılmıştır.

Literatürde oluşturulacak TiO₂ taneciklerinin boyutlarının azaltılarak nano boyutta tanecikler oluşturulabilmesi amacı ile asetik asit (AcOH) ve asetil aseton (AcAc) kullanılmaktadır. AcOH ve AcAc ın Ti⁴⁺ iyonları ile kompleks oluşturarak TiPO nun su ile olan reaksiyonunu yavaşlatacağı ve böylece TiO₂ taneciklerinin oluşmasını da yavaşlatarak iri tanecik oluşumunu önleyebilecekleri bildirilmektedir.

Asetik asit ve asetil aseton varlığında gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonları Bölüm 2.3.5. te verilmiştir.

Asetik asit varlığındaki reaksiyonlar sonucunda su da oluşmaktadır. Bu nedenle asetik asit varlığında gerçekleştirilen bazı TiO_2 tanecik sentezlerinde ortama su katılmamaktadır.

Bu bölümde sunulan çalışmalar ortamda Ti^{4+} iyonları ile kompleks oluşturabilecek ligandların varlığının TiO_2 taneciklerinin oluşumunu yavaşlatmaları nedeni ile kristallenmelerine imkan verebilecekleri düşüncesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamdaki çalışmalarda sollar $1,31 \times 10^{-3}$ M TİPO varlığında hazırlanmıştır. Soller hazırlanırken su miktarı TİPO mol sayısının 2 katı veya eşit mol sayısında tutularak ortama değişik miktarlarda AcOH veya AcAc katılmış; ya da reaksiyon ortamına hiç su eklenmeyerek yalnızca AcOH ya da AcAc eklenmiştir.

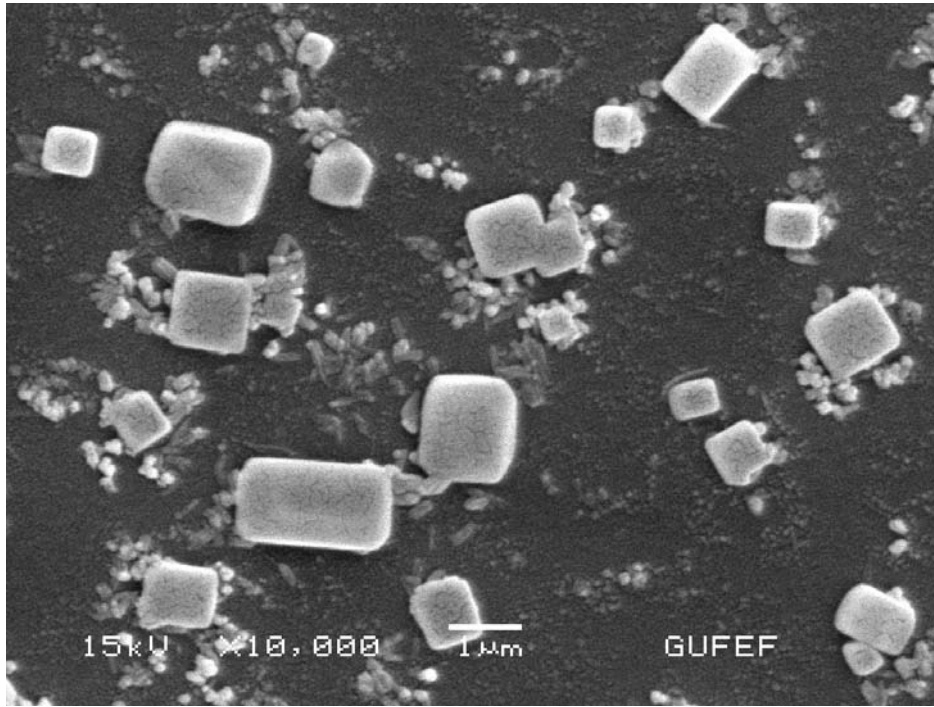
Bu çalışmalarla oluşturulan filimlerin hepsinde köşeli tanecik oluşumunun ligandsız sollerden hazırlanan filimlere göre belirgin ölçüde teşvik edildiği gözlenmiştir. Ligand varlığında hazırlanan sollerden oluşturulan filimlerden bazı örnekler Şekil 4.101-Şekil 4.109 arasında verilmiştir.

Şekil 4.101 deki kristaller susuz fakat $1,0 \times 10^{-4}$ mol AcOH içeren solden hazırlanan filmin lam kenarındaki özürlü yerinden alınmıştır. 8000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsündeki kristallerin ince yapısı 5 defa daha büyütülerek incelendiğinde taneciklerin ligandsız sollerden oluşturulan tanecikler gibi küçük kümelerin bir araya gelmeleri ile oluştukları gözlenmektedir ancak kümeler arasında çatlak benzeri boşluklar gözlenmektedir (Şekil 4.102). Kristallerin ince yapısı Şekil 4.103 teki kristallerin büyütülmüş fotoğraflarında daha detaylı olarak görünmektedir (Şekil 4.104)

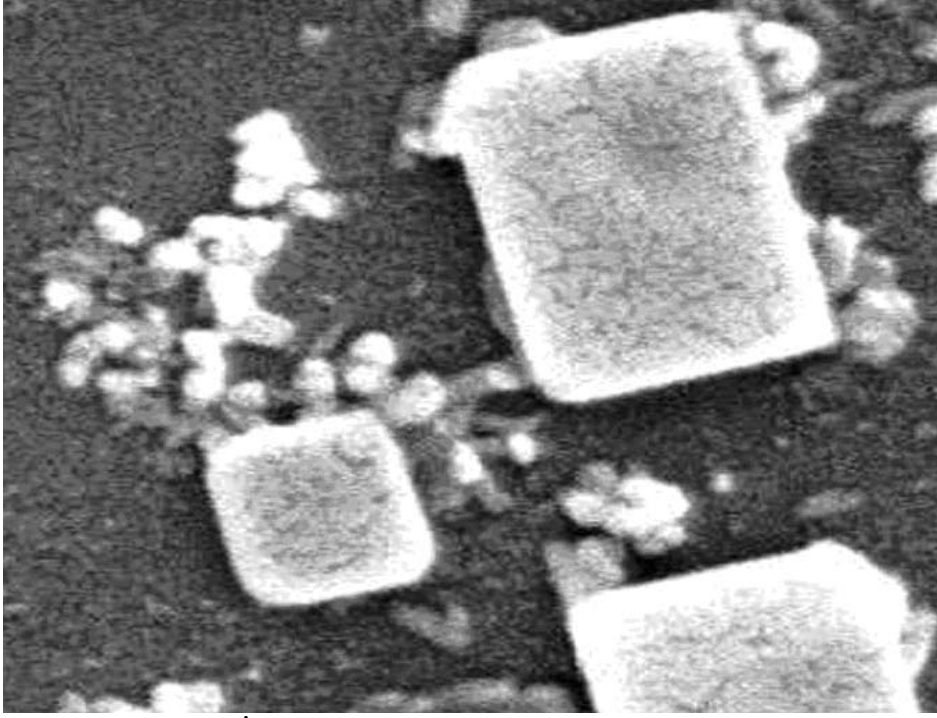
Su miktarı yarıya azaltılarak yani ortamdaki TİPO nun mol sayısında su kullanılarak ve ortama azaltılan su hacmi kadar ($2,9 \times 10^{-5}$ mol) AcAc katılarak hazırlanan sol ile oluşturulan filimde de yine kristal oluşumunun teşvik edildiği gözlenmiştir (Şekil 4.105). Bu filmin 50000 büyütmeli SEM görüntüsündeki kristaller 5 defa daha büyütülerek incelendiğinde oluşma safhasındaki kristallerin içindeki kümeler

arasında boşlukların olmadığı gözlenmiştir. Bu 250000 büyütme SEM görüntüsü ile Bölüm 4.8.1. deki SEM görüntülerinin incelenmesi ile varılan TiO_2 kristallerinin TiO_2 iplikçiklerinin oluşturduğu kümelerden oluştuğu sonucu onaylanmaktadır (Şekil 4.106). Aynı filmin madde yoğun olmayan normal dağılımlı yerlerinde de ikinci tabaka kümelerinden kristal oluşumunun teşviki görülebilmektedir (Şekil 4.107).

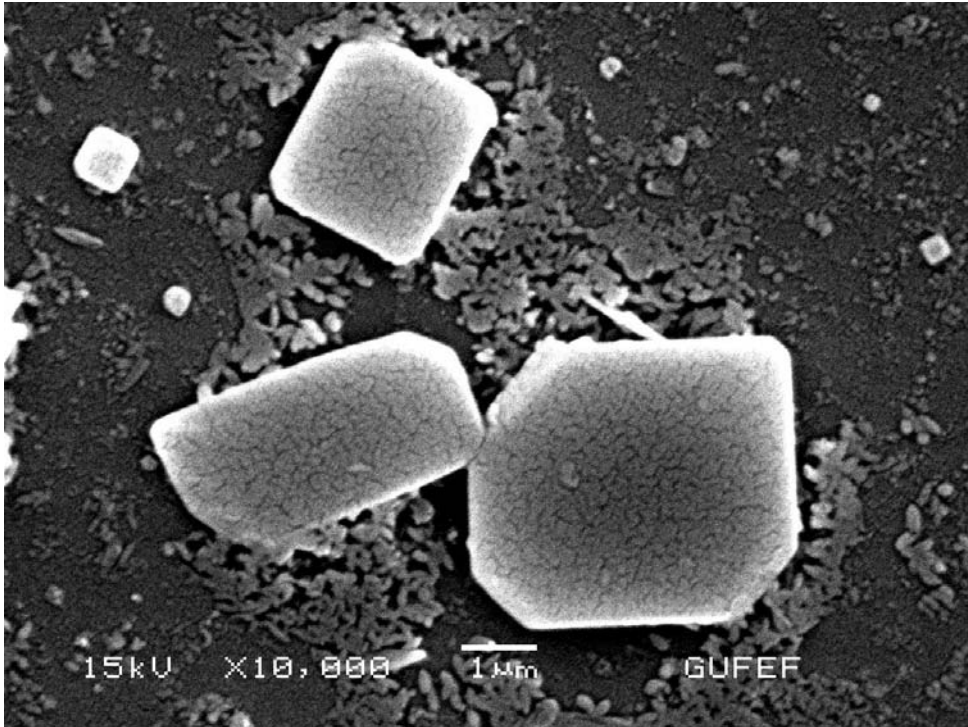
TiO_2 filmi Şekil 4.107 deki filmle aynı miktarda AcAc fakat TİPO nun iki katı mol su içeren solden hazırlandığında ise kristal oluşumu daha az teşvik edilmektedir (Şekil 4.108). Bununla beraber filmin kenarına yakın küçük madde yoğun bölgelerde kristal oluşumu gözlenmektedir (Şekil 4.109).



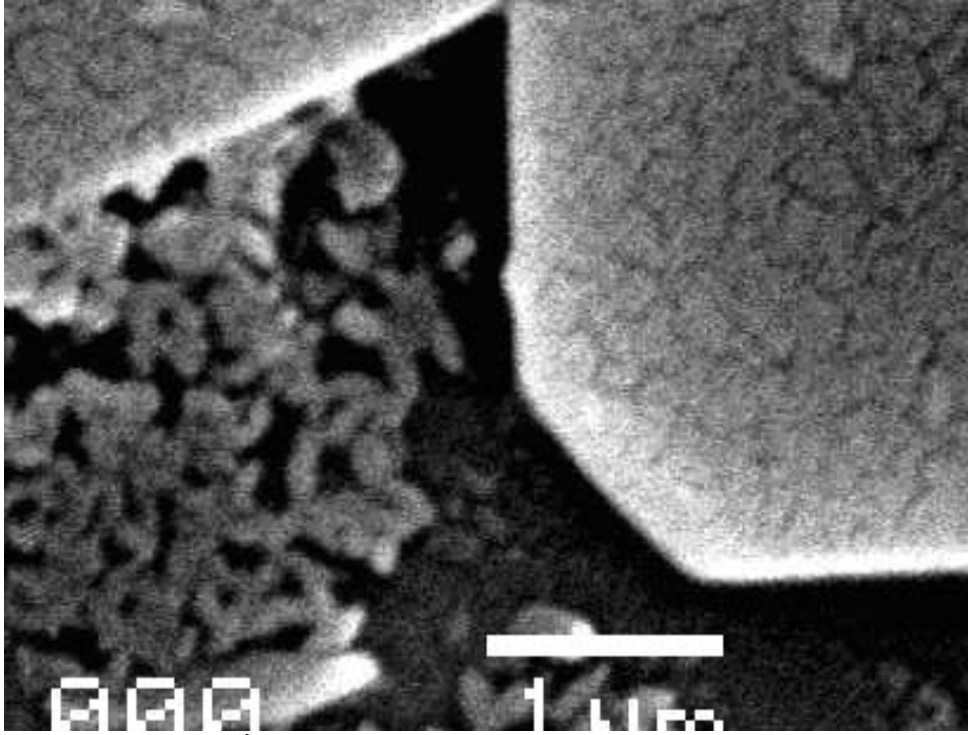
Şekil 4.101. 6,55TİPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



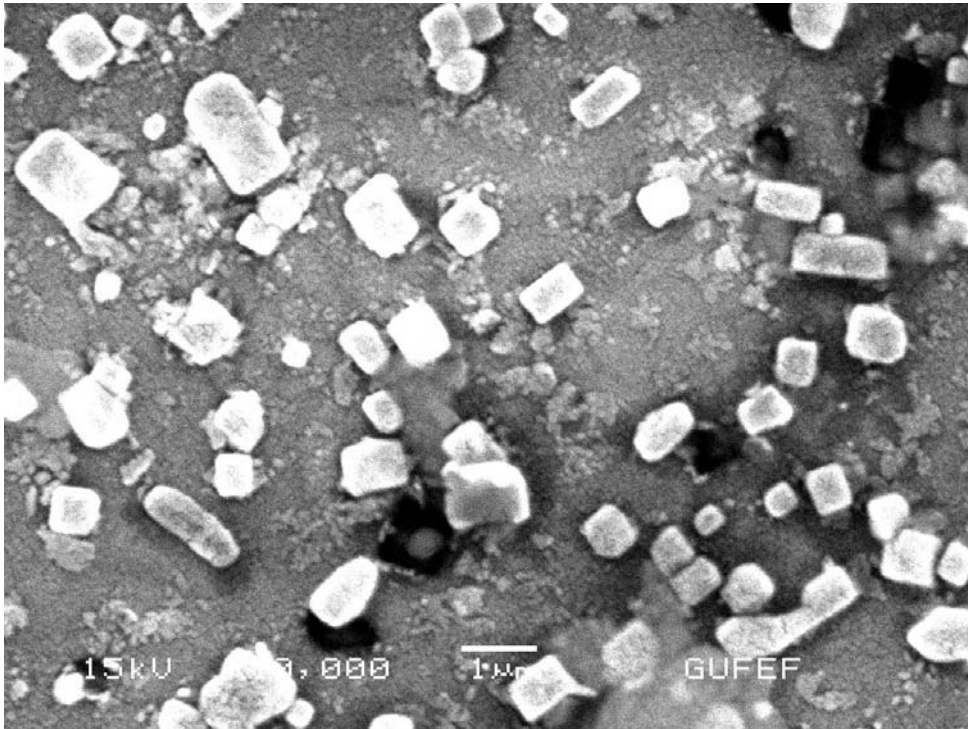
Şekil 4.102. 6,55TiPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin 16000 büyütme SEM görüntüsü



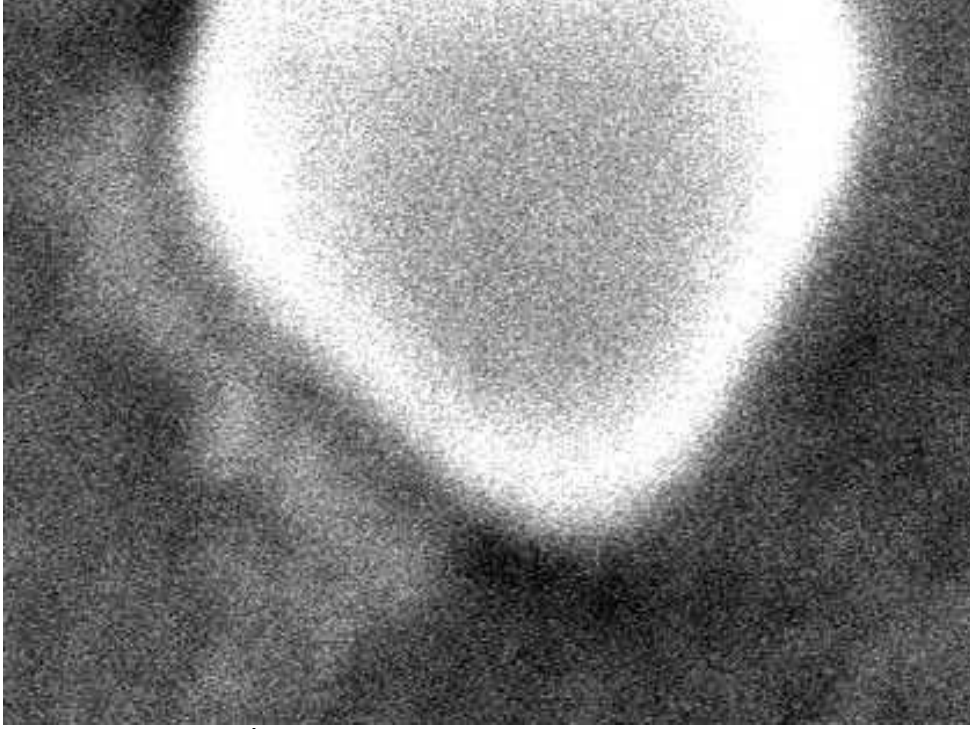
Şekil 4.103. 6,55TiPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



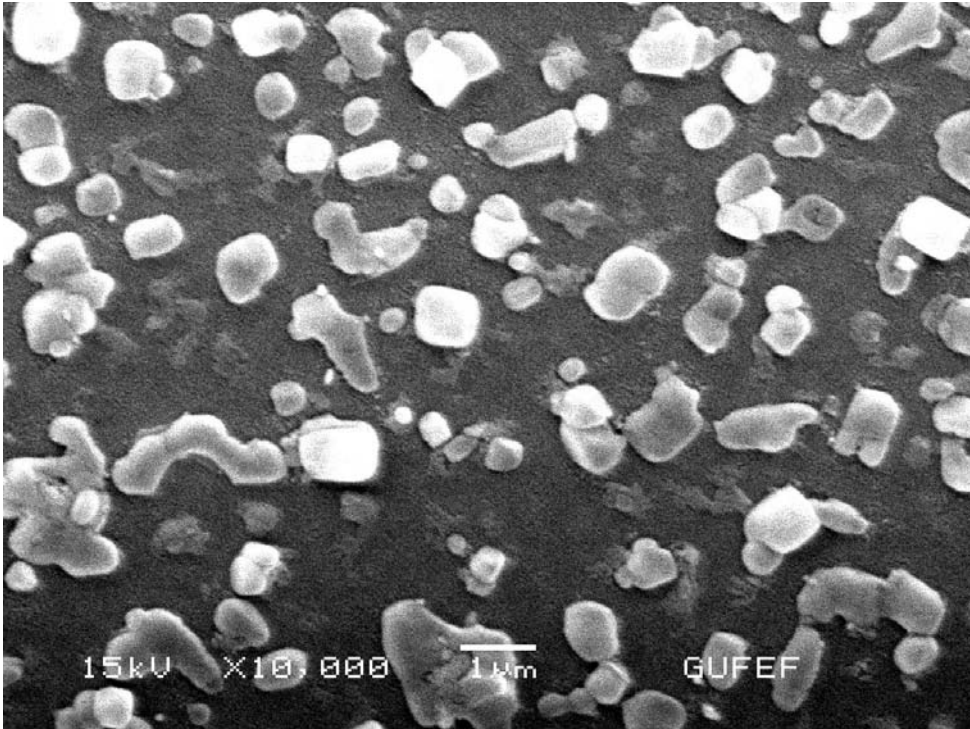
Şekil 4.104. 6,55TiPOx2AcOH 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütme SEM görüntüsü



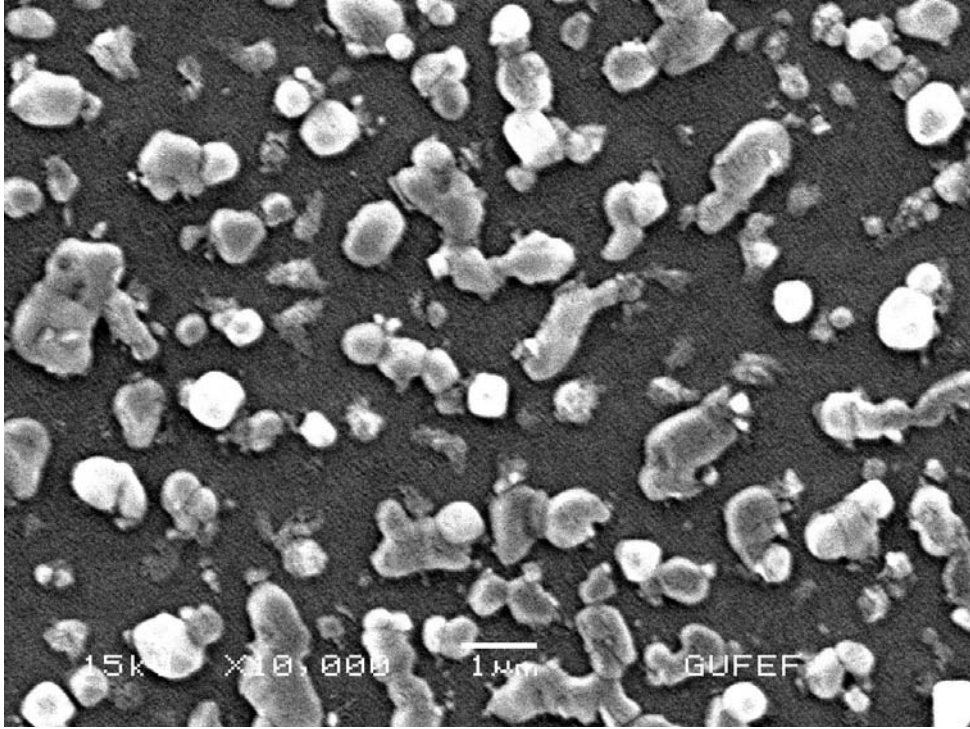
Şekil 4.105. 6,55TiPOx1Su x1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



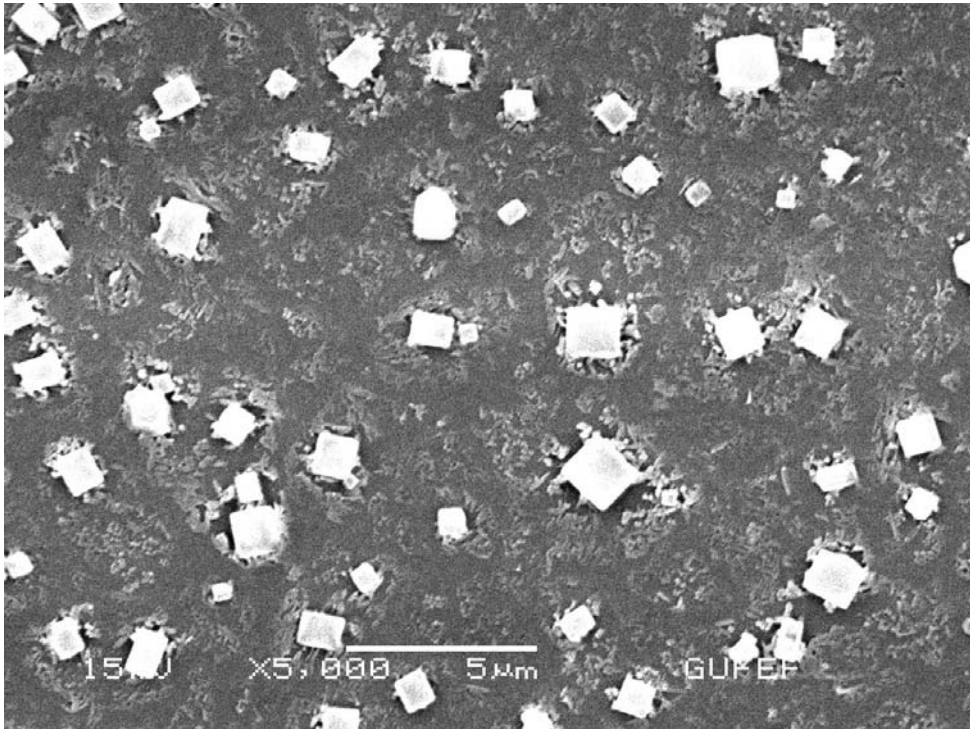
Şekil 4.106. 6,55TİPOx1Su x1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin 50000 büyütmeli SEM görüntüsü



Şekil 4.107. 6,55TİPOx1Su x1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.108. 6,55TİPOx2Su x1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.109. 6,55TİPOx2Sux1AcAc 4500sk4000Gün2 filminin SEM görüntüsü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. TİPO nun hidrolizinin sonrasında gerçekleşen kondenzasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda titanyum hidroksit solünde oksopolimer kümeleri oluşur. Solün yaşlandırılması ile bu kümeler havadaki oksijenin etkisiyle daha küçük kümelere dönüşürler. Böylece şeffaf bir sol oluşur. Bir gün bekletilmiş solları oluşturulan filimler bekletilmemiş solları oluşturulan filimlere nazaran daha küçük kümelere oluşurlar, daha küçük gözenekli ve daha üniform olurlar.
2. Spin kaplama yöntemi üniform ve ince gözenekli TiO_2 filmi oluşturulması bakımlarından daldırma yönteminden daha üstündür ve yüzey kaplama etkinliği daha fazladır.
3. Daldırma yöntemi ile oluşturulan filmin kalınlığı daldırma süresine bağlıdır ve sürenin artması ile artar.
4. Film oluşumunda kümelerin yüzey kaplama etkinliği TİPO nun ters misel çözeltisine karıştırılma hızı ile artar. ME-TİPO karıştırma hızı arttıkça filmin 1. tabakasını oluşturan kümeler küçülür ve filmin üniformluğu artar.
5. Film oluşturulmasında spin kaplama yöntemi kullanıldığında kümelerin yüzey kaplama etkinliği ve filmin üniformluğu uygulanan spin kaplama hızı ile artar.
6. TİPO miktarı arttırıldığında oluşacak TiO_2 filminin 2. tabakası daha örtücü olur, filmin kalınlığı ve pürüzlülüğü artar. Bununla beraber, TİPO miktarının arttırılması ile ilave gelen TiO_2 iplikçikleri öncelikle filmin 1. tabakasının kalınlaşıp sıkılaşmasına katkıda bulunurlar.

7. $[H_2O]/[TiPO]$ oranının 2 olması yani stokiometrik miktarın 2 katı olması ortamdaki TiPO nun tamamının miselli ortamda reaksiyona girmesi için yeterli değildir. Bu oran 10 a arttırıldığında oluşan filmin kalınlığı artmaktadır. Bu nedenle miselli ortamda
8. TiPO nun tam olarak reaksiyona girmesini sağlamak için ortama TiPO nun 10 katından fazla mol miktarında su ilavesinin gerekip gerekmeyeceği de araştırılmalıdır.
9. Sol-gel ve spin kaplama yöntemleri ile oluşturulan TiO_2 filmi 3 tabakadan oluşur. 1. tabaka çok küçük kümelerin destek yüzeyine yayılması ile oluşur. Bu tabakanın üzerinde büyük kümelere oluşan ve daha iri gözenekli bir tabaka yer alır. Bu tabakanın üzerinde ise kristalin veya amorf sık istifli katı TiO_2 tanecikleri bulunabilir.
10. TiO_2 filminin 2. tabakası ve katı TiO_2 tanecikleri filmin 1. tabakasını oluşturan küçük kümelerin bir araya gelmesi ile oluşurlar. Bu küçük kümelerin yapı taşları ise TiO_2 iplikçikleridir. TiO_2 iplikçikleri okso-polimer zincirlerindeki titanyumun zincirlerin yapısı içinde yüksek sıcaklıkta oksitlenmesi ile oluştuklarından oksopolimer zincirlerinin çizgisel yapısına sahip olurlar.
11. Ti izopropoksitin hidrolizi amacı ile su yerine asetik asit kullanıldığında daha ince yapılı ve daha üniform bir TiO_2 filmi oluşur.
12. TiPO nun hidrolizinde ortamda TiPO ile kompleks oluşturan asetik asit veya asetil asetonun bulunması TiPO nun hidrolizini yavaşlattığından TiO_2 taneciklerinin kristallenmesini kolaylaştırarak teşvik eder.

KAYNAKLAR

1. Aamodt, M., Landgren, M., Joensson, B., "Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase", *J. Phys. Chem.*, 96 (2): 945-950 (1992).
2. Abuin, E., Lissi, E., "Partition coefficient of naphthalene between water and cetyltrimethylammonium bromide micelles", *J. Phys. Chem.*, 84 (20): 2605-2607 (1980).
3. Abuin, E. B., Lissi, E. A., "Substrate partitioning and chemical equilibrium in a micellar solution.", *J. Chem. Educ.*, 69: 340-342 (1992).
4. Al-Lohedan, H. A., Bunton, C.A., Mhala, M.M., "Micellar effects upon spontaneous hydrolyses and their relation to mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 6654-6660 (1982).
5. Al-Lohedan, H. A., "Nucleophilicity of halide ions in the micellar pseudophase", *Tetrahedron*, 45: 1747-1754 (1989).
6. Alain C. Pierre., *Introduction To Sol-Gel Processing*. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, (1998).
7. Alam, M.J. and Cameron, D.C., "Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process". *Surface and Coatings Technology* 142 ;776-780, (2001).
8. Ascone, I., D'Angelo, P., Pavel, N. V., "XAS study of solubilization loci of brominated molecules in aqueous micellar solutions" *J. Phys. Chem.*, 98 (2): 2982-2990 (1994).
9. A.V. Rao, A. R. Patel, "An improved design to grow larger and more perfect single crystals in gels", *J. Crystal Growth*, 49, 589, (1980).
10. Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Ortega, F., "Micellar enhancements of rates of SN_2 reactions of halide ions: the effect of head group size", *J. Phys. Chem.*, 93 (4): 1497- 1502 (1989).
11. Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Cerichelli, G., Ortega, F., "NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity", *J. Phys. Chem.*, 93 (4): 1490 -1497 (1989).
12. Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Ortega, F., "Micellar enhancements of rates of SN_2 reactions of halide ions: the effect of head group size", *J. Phys. Chem.*, 93 (4): 1497-1502 (1989).

13. Bach, H., Krause, D., "Thin Films on Glass", *Springer*, Germany, 64-67 (1997).
14. Bachofer, S. J., Simonis, U., Nowicki, T. A., "Orientational binding of substituted naphthoate counterions to the tetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface", *J. Phys. Chem.*, 95 (1): 480-488 (1991).
15. Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Dei, L., Ferroni, E., "ESR study of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide micellar solutions: effect of urea", *J. Phys. Chem.*, 94 (21): 8218-8222 (1990).
16. Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Stenland, C., Kevan, L., "Photoionization of N,N,N',N'-tetramethylbenzidine in a mixed micelle of ionic and nonionic surfactants: electron spin-echo modulation and electron spin resonance studies", *J. Phys. Chem.*, 95: 10169-10172 (1991).
17. Bahneman, D., "Photocatalytic water; solar energy applications", *Solar Energy* 2004; 77:44-459
18. Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K., Raj, B., "Physics and Chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy", *Current Science*, 1378-1383 (2006).
19. Barzykin, A. V., Tachiya, M., "Reaction kinetics in microdisperse systems with exchange", *J. Phys. Chem.*, 98: 2677-2687 (1994).
20. Bertschinger, A. T., Perry, C. S., Galland, A., Prankard, R. J., Charman W. N., "Partitioning of halofantrine HCl between water micellar solutions and soybean oil: Effects on its apparent ionization constant." *J. Pharm. Sci.* 92: 2217-29 (2003).
21. Bhuiyan, L. B., Outhwaite, C. W., Bratko, D., "Structure and thermodynamics of micellar solutions in the modified Poisson-Boltzmann theory", *Chem. Phys. Lett.*, 193: 203-210 (1992).
22. Biggs, S., Hill, A., Selb, J., Candau, F., "Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure", *J. Phys. Chem.*, 96:1505-1511 (1992).
23. Biresan, G., McKenzie, D. C., Bunton, C. A., Nicoli, D. F., "Dynamic light scattering study of a micellar system of low fractional ionization: cetyltrimethylammonium sulfate (CTA)₂SO₄⁺ sodium sulfate", *J. Phys. Chem.*, 89: 5144-5146 (1985).
24. Boecker, J., Brickmann, J., Bopp, P., "Molecular dynamics simulation study of an n-decyltrimethylammonium chloride micelle in water", *J. Phys. Chem.*, 98 (2): 712-717 (1994).

25. Bornside, D. E., Macosko, C. W., Scriven, L. E., "Photocatalysis of TiO₂ as a semiconductor", *J. Imaging Tech*, 13:122-129 (1997).
26. Bravo, C., Leis, J. R., Pena, M. E., "Effect of alcohols on catalysis by dodecyl sulfate micelles", *J. Phys. Chem.*, 96: 1957-1961 (1992).
27. Brinker, C.J., Scherer, G.W., "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing ", **Academic Press, San Diego**, CA. P. 907 (1990).
28. Broxton, T. J., Marcou, V., "Micellar catalysis of organic reactions. 29. SNAr reactions with neutral nucleophiles", *J. Org. Chem.*, 56 (3): 1041-1044 (1991).
29. Bruno, P., Caselli, M., Luissi, P. L., Maestro, M., Traini, A., "A simplified thermodynamic model for protein uptake by reverse micelles: theoretical and experimental results", *Phys. Chem.*, 94: 5908-5917 (1990).
30. Bunton, C.A., Bacaloglu, R., "Effects of submicellar aggregates on nucleophilic aromatic substitution and addition", *J. Coll. Int. Sci.*, 115: 288 (1987).
31. Bury, R., Souhalia, E., Treiner, C., "Extreme nonideal micellar solubilization behavior of benzyl alcohol in binary surfactant mixtures of benzyl dimethyl tetradecylammonium chloride and tri methyl tetradecylammonium chloride", *J. Phys. Chem.*, 95 (9): 3824-3829 (1991).
32. Cerichelli, G., Mancini, G., Luchetti, L., Savelli, G., Bunton, C. A., "Specific micellar rate effects on unimolecular decarboxylation and cyclization", *J. Phys. Org. Chem.*, 4: 71-76 (1991).
33. Chewia, K. K., "Ceramic Matrix Composites", **Chapman and Hall**, UK, 1-49,(1993).
34. Chun, H., Moon , K., "High transparent thermal curable hybrid polycarbonate films prepared by the sol-gel method ", *J Sol-Gel Sci Technol* , 52:49-55 , (2009).
35. Correia, V. R., Cuccovia, I. M., Stelmo, M., Chaimovich, H., "Electrostatic micellar effects on the rate of spontaneous decomposition of m-nitrophenyl 9-fluorencarboxylate", *J. Am. Chem. Soc*, 114: 2144-2146 (1992).
36. D'angelo, M., Onori, G., Santucci, A., "Study of Aerosol OT Reverse Micelle Formation by Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, 98: 3189-3193 (1994).
37. Dılsız, N., Akovalı, G., "Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina microspheres", *Materials Science and Engineering*, 332:91-96,(2002).

38. Dislich, H., "Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and Technical Application", *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57,371-388 (1983).
39. Dislich, H., "Glassy and Crystalline Systems From Gels, Chemical Basis and Technical Application", *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 63,237-241 (1984).
40. Dorshow, R. B., Bunton, C. A., Nicoli, D. F., "Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering", *J. Phys. Chem. Fil.* (8): 1409-1416 (1983).
41. El Seoud, O. A., El Seoud, M. I., Mickiewitz, J. A., "A Proton and carbon-13 NMR study on the state of water solubilized by detergent aggregates in organic solvents", *J. Colloids Interface Sci.*, 163: 87-93 (1994).
42. Euvananont, C., Thanachayanont, C., "Effects of Precipitation, Sol Gel Synthesis Conditions, and Drying Methods on the Properties of Nano TiO₂ for Photocatalysis Applications", *Journal of Inorganic*, (2008).
43. Evans, C. H., Scainao, J. C, Ingold, K. U., "Influence of micellar size on the decay of triplet-derived radical pairs in micelles", *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 140–146 (1992).
44. İnternet : www.kimmuh.com/evcin/coating/coating6.pdf (2006)
45. Frindi, F. N., Engberts J. B. F. N., "Micellar inhibition of the neutral hydrolysis of 3-substituted 1-benzoyl-1,2,4-triazoles. Microenvironmental effects at the surface of SDS and CTAB micelles", *J. Org. Chem.*, 47: 152-154 (1982).
46. Frindi, M., Michels, B., Zana, R. "Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of amphoteric surfactants", *J. Phys. Chem.*, 98 (26): 6607-6611 (1994).
47. Fruhwirth, O., Herzog, G.W., Hollerer, I., Rachetti, A., "Dissolution and Hydration Kinetics of MgO", *Surface Technology*, 24 3 301-317 (1985).
48. Funasaki, N., Hada, N., Neya, S., "Concentration dependence of the micelle size of hexaoxyethylene glycol decyl ether as revealed by gel filtration chromatography", *J. Phys. Chem.*, 94 (21): 8322-8325 (1990).
49. Gao, Z., Wasylishen, R. E., Kwak, J. C. T., "Distribution equilibrium of poly(ethylene oxide) in sodium dodecyl sulfate micellar solutions: an NMR paramagnetic relaxation study", *J. Phys. Chem.*, 95 (1): 462-467 (1991).
50. Goktas, A., "Sol jel metodu ile manyetik film yapımı ve karakterizasyonunun incelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, 11- 20 (2007).

51. Guan , Y. Wang , H.W. “Preparation of solid phase on stir bar for sorptive extraction by sol -gel method”, **Chin. J. Anal. Chem.**, 33(1): 45-49 , (2005).
52. Gunnarsson, G., Joensson, B., Wennerstroem, H., “Surfactant association into micelles. An electrostatic approach”, **J. Phys. Chem.**, 84 (23): 3114-3121 (1980).
53. Guo, B., Liu, Z., Hong, L., Jiang, H.,” Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films”, **Surface and Coatings Technology** ,198, 24-29(2005).
54. Gültekin, M., “Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi”, **Yüksek Lisans Tezi**, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1997).
55. Günay, V., “Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass Ceramic Matrix Composites”, **PhD Thesis, University of Sheffield** (1990).
56. Hasegawa, M., Sugimura, T., Suzaki, Y., Shindo Y., Kitahara, A., “Microviscosity in water pool of aerosol-OT reversed micelle determined with viscosity-sensitive fluorescence Probe, auramine O, and fluorescence depolarization of xanthene dyes”, **J. Phys. Chem.**, 98: 2120-2124 (1994).
57. Hata, K., Tanaka , K.,” Preparation of acetylcellulose/silica composites by sol-gel method and their mechanical properties “, **Journal of Materials Science**, Volume 40, Number 19, 5199-5206, (2002).
58. Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi , W., Bahnemann, D.W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," **Chem. Rev.** 95, 69-96 (1995).
59. Hsu, C.L., Sheu, D.C., “Disinfection Ability of TiO₂-Containing Coating”, **Thesis for Master of Science Department of Bioengineering**, Tatung University, Taipei, Taiwan ,209 (2004).
60. Ichikawa, S., Imai, M., Shimizu, M., “Solubilizing water involved in protein extraction using reversed micelles”, **Biotech. And Bioeng.**, 39: 20-26 (1992).
61. Ikezawa, S., Homyara, H., Kubota, T., Suziki, R., Koh, S., Mutuga, F., Yoshioka, T., Nishiwaki, A., Ninomiyo, Y., “Application of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma”, **Thin Solid Films** , 386:173 (2001).
62. Inoue, S., Kudou, H., Muto, A . , Ono, T., ” Novel preparation of titania catalyst support by applying the multi-gelation method for ultra – deep HDS of diesel oil” , **Fuel Chemistry Division Preprints** 48(1), 88,89 (2003).
63. Ismael, M., Tondre, C., “Metal-ion uptake and release by reversed micelles: Comparison of liquid membranes with direct liquid-liquid contact and with interfacial semipermeable membranes”, **J. Membr. Sci.**, 72: 181-188 (1992).

64. İkeya, A., Okada, T., “Complexation of a hydrophobic thi(x)azorylozophenol with Ni^{2+} at SDS micellar surface” *J. Colloid Interface Sci.* 264: 496–501 (2003).
65. İzgi, E., “Characterization of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O system prepared by sol-gel processing”, *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Dogu Teknik Üniv. (1998).
66. J. Augustynski, “The role of the surface intermediates in the hotoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO_2 ”, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 43.
67. Jones, W. E., Chambers, C.R., “Influence of Steric Effects on the Kinetics of Ethyltrimethoxsilane Hydolysis in a Fast Sol – Gel System “, *Chem. Mater* ,5,1481 -1486 , (1989).
68. Jonnson, B., “Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase”, *J. Phys. Chem.*, 96: 945-950 (1992).
69. Jordens, K., “Hybrid Inorganic–Organic Materials: Novel Poly(Propylene Oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol–Gel Coatings For Metals, And Epoxy – Clay Nanocomposites”, *PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University*, (1999).
70. Kaya, O., “Characterization of TiO_2 thin films prepared by sol-gel processing”, *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Dogu Teknik Üniv. (2002).
71. Kaiitvichvanukul, P., Ananpattarachai, J., Pangpom, S., “Sol-Gel preparation and properties study of TiO_2 thin film for photo catalytic reduction of chromium (VI) in photo catalysis process”, *Science Tech. of Adv. Mater.* 6:352-358 (2005).
72. Kajıtvichyanukul, P., Amornchat, P., “Effects of diethylene glycol on TiO_2 thin film properties prepared by sol-gel process”, *Sci. And Tech. of Mater.*, 6:344-347(2005).
73. K. Kajihara, T. Yao, “Macroporous morphology of the titania films prepared by a sol-gel dip-coating method from the system containing poly(ethylene glycol) . Effects of molecular weight and dipping temperature”., *J. Sol-Gel Sci. Technol* , 19, 219 (2000).
74. Kallick, D.A., “Conformation of dynorphin A(1-17) bound to dodecylphosphocholine micelles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 9317-9318 (1993).
75. Kang, Y., Mc Manus, H. J. D., Kevan, L., “Comparative electron magnetic resonance, electron spin echo modulation, and electron nuclear double resonance studies of the photoionization of N-alkylphenothiazines in variously charged micelles and vesicles”, *J. Phys. Chem.*, 96: 7473 (1992).

76. Kano, K., Tatemoto, S., Hashimoto, S., "Specific interactions between sodium deoxycholate and its water-insoluble analogues: mechanisms for premicelle and micelle formation of sodium deoxycholate", *J. Phys. Chem.*, 95 (2): 966-970 (1991).
77. Karunagaran, B., Chung, S.J., Suh, E.K., Mangalara, J., "Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films", *Physica B*, 369:129-134 (2005).
78. Katsumata, K., Nakajima, A., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y., Okada, K., "Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO₂ thin films", *J. Photochem. Photobiology A: Chem* 180(2):75-79 (2005).
79. Kohler, H. H., Strnad, J., "Evaluation of viscosity measurements of dilute solutions of ionic surfactants forming rod-shaped micelles", *J. Phys. Chem.*, 94 (19): 7628-7634 (1990).
80. Komives, C. F., Osborne, D. E., Russell, A. J., "Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions", *J. Phys. Chem.*, 98 : 369-376 (1994).
81. Kumar, V., Marimuthu, R., "A simple system for the Preparation of Submicrometer Lead Titanate powders" by the Sol-Gel Method" , *J. Phys. Chem*, (1995).
82. Landgren, M., Aamodt, M., Jonsson, B., "Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 2. Phase equilibria", *J. Phys. Chem.*, 96:950-961 (1992).
83. Lee, Y. S., Woo, K. W., "Micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in D₂O as probed by proton longitudinal magnetic relaxation and chemical shift measurements", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 14: 392-398 (1993).
84. Lemert, R. M., Fuller, R., Johnston, P., "Reverse micelles in supercritical fluids. 3. Amino acid solubilization in ethane and propane", *J. Phys. Chem.*, 94 (15): 6021-6028 (1990).
85. Leodidis, E. B., Bommarius, A. S., Hatton, A. T., "Amino acids in reversed micelles. 3. Dependence of the interfacial partition coefficient on excess phase salinity and interfacial curvature", *J. Phys. Chem.*, 95 (15): 5943-5956 (1991).
86. Li, B., Logan, B.E., "The impact of ultraviolet light on bacterial adhesion to glass and metal oxide-coated surface", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 41, 153-161 (2005).

87. Li, X., Zhao, G., "The effects of oxyethylene and methylene groups on the interaction between anionic and cationic surfactants", *Colloids Surf.*, 64:185 (1992).
88. Limmer, S. J., Chou, T. P., Cao, G. Z., "Films and nanorods of transparent conducting oxide ITO by a citric acid sol route ", *J. Mater. Sci.*, 39, 895, (2004).
89. Lin, J. M., Nakagawa, M., Uchiyama, K., Hobo, T., "Determination of critical micelle concentration of sds in formamide by capillary electrophoresis", *Chromatographia*, 50 (11/12): 739-744 (1999).
90. Lin, T. L., Tseng, M. Y., Chen, S. H., Roberts, M. F., "Temperature dependence of the growth of diheptanoylphosphatidylcholine micelles studied by small-angle neutron scattering", *J. Phys. Chem.*, 94 (18): 7239-7243 (1990).
91. Lindman B. Wennerstroem, H., "Nonionic micelles grow with increasing temperature", *J. Phys. Chem.*, 95 (15): 6053-6054 (1991).
92. Liu, G., Wang, K., Zhou, Z., " Influence of doping on the antibacterial effect of TiO₂ nanoparticles", *Materials Science Forum*, 510-11, 86-89 (2006).
93. Liu, X., Yin, J., Liu, G.Z., Yin, Z.B., Chen, G.X., Whang, G. M., "Structural characterization of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates", *App. Surf. Sci.* 174:35-39 (2001).
94. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., "Prog. Solid State Chem.", *Journal of Non-Crystalline Solids* ,18 259 (1988).
95. Lopmoua, L. P., Chemysheva, O. S., "The effect of surfactant micelle media on the copper(II) and cadmium(II) complex formation with some ligands", *J. Molecular Lig* 85: 351–357 (2000).
96. Mahieu, N., Tekely, P., Canet, D., "Heteronuclear Overhauser effect measurements in surfactant systems. 3. Average location of water with respect to surfactant polar head in micellized sodium octanoate and sodium dodecanoate", *J. Phys. Chem.*, 97 (11): 2764-2766 (1993).
97. Marugán, J., Christensen, P., Egerton, T., Purnama, H., "Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol - gel TiO₂ powders and electrodes ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 89: 273-283 (2009).
98. Mazumdar, S., "Proton and carbon-13 NMR studies on the structure of micelles encapsulating hemes in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions", *J. Phys. Chem.*, 94 (15): 5947-5953 (1990).

99. Mehrizad, A. , Gharbani , P., Tabatabaii , S.M., “Synthesis of Nanosized TiO₂ powder by Sol Gel method in acidic conditions“, *Journal of the Iranian Chemical Research* ,145-146, (2009).
100. Menger, F. M., Mounier, C. E., “A micelle that is insensitive to its ionization state.Relevance to the micelle wetness problem”, *J. Phys. Chem.*, 115: 12222-12223 (1993).
101. Mc Manus, H. J. D., Kang, Y. S., Kevan, L., “Electron spin resonance, electron spin echo, and electron nuclear double resonance studies of the photoreduction yield of a series of alkylmethylviologens in sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium chloride micelles: effect of the alkyl chain length of the viologen”, *J. Phys. Chem.*, 96 (13): 562-5628 (1992).
102. Minero, C., Pelizzetti, E., “Quantitative treatments of protonation equilibria shifts in micellar systems.”, *Adv. Colloid Interface Sci.* 37: 319–34 (1992).
103. Moulik, S. P., Gupta, S., “Environment induced, physicochemical behavior of amyloseiodine complexes”, *Corbohydrate Res.* 71: 251–64 (1979).
104. Mukherjee, S.P., “Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, 477-488 (1980).
105. Mukarjee, P., Mysels, K. J., “Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems”, Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (US),36 (1971).
106. Mukherjee, S.P., “Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes in: Klein, L.,C., Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes”, *Noyes Publleations*, U.S.A. 247-258. (1988).
107. Ortega, F., Rodenas, E., “An electrostatic approach for explaining the kinetic results in the reactive counterion surfactants CTAOH and CTACN”, *J. Phys. Chem.*, 91 (4): 837-840 (1987).
108. Palalı, E., ,” Sol-Jel Yöntemiyle İndiyum Kalay Oksit (ITO) İnce Film Üretimi“, *Yüksek Lisans Tezi , Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* , Şanlıurfa , 23-25, (2005).
109. Parui, P. P., Nath, D. N., Chowdhury, M., “Determination of interfacial dielectric constant of AOT-based reverse micelle by probing magnetic field effect on pyrene–DMA exciplex luminescence”, *Chemical Physics Letters* 396: 329–33 (2004).
110. Pelizzett, E., Fisicaro, E., Minero, C. E., Sassi, A., Hideka, H., “Electron-transfer equilibria and kinetics of N-alklyphenothiazines in micellar systems”, *J. Phys. Chem.*, 95: 761-766 (1991).

111. Piunski, P., Nitsch, W., "Kinetics of the interfacial ion exchange in Winsor II microemulsion systems", *J. Coll. Int. Sci.*, 154: 104 (1992).
112. Prasad, C. D., Singh, H. N., "Effect of alcohols and temperature on the structural transitions of CTAB micelles in aqueous potassium bromide solution", *Coll. Surf.*, 50: 37-45 (1990).
113. Ranganathan, D., Ranganathan, S., Singh, P., Pate, B. K., "Demonstration of exclusive adsorption at the micellar interface", *Tetrahedron Lett*, 34: 525-528 (1993).
114. Rao, U. R. K., Manohar, C., Valaulikar, B. S., Iyer, R. M., "Micellar chain model for the origin of the viscoelasticity in dilute surfactant solutions", *J. Phys. Chem.*, 91 (12): 3286- 3291 (1992).
115. Rathman, J. F., Scamehorn, J. F., "Counterion binding on mixed micelles", *J. Phys. Chem.*, 88 (24): 5807-5816 (1984).
116. Rodenas, E., Vera, S., "Iterative calculation method for determining the effect of counterions on acetylsalicylate ester hydrolysis in cationic micelles", *J. Phys. Chem.*, 89: 513-516 (1985).
117. Ruckenstein, E., "The contributions of cavity and iceberg formations to hydrophobic bonding", *Coll. Sur.*, 65: 95-99 (1992).
118. Saka, S. "Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application", Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; *Springer Publication*, New York, 1-49, (1996).
119. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F., "Chemical modification of alkoxide precursors", *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 65, (1988).
120. Sarkar, D., Adak, S., Mitra, N., K., "Preparation and characterization of an Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite, part-I: powder synthesis and transformation behaviour during fracture.", *Composites*, 30:1-8, (2006).
121. Sekulić, J., Elshof, J.E., "A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation", *Advanced Materials*, Volume 16, pages 1546 – 1550, (2004).
122. Scandola, F., Balzani, V., "Interaction between light and matter", *Photochemistry*, Chapter 2, 9-44: (1998).
123. Schmidt, H., "Sol-gel production and application", *Trans. Tech. Publication Ltd.*, 1st ed., USA, 354-356 (1998).

124. Shafiee, G., Ghaedi, M., Taphusmanesh, A., Mohamadizadeh, A., "Sentsized spectrophotometric determination of Cu(II) ion using alpha-benzoin oxime in surfactant media", *Asian J. Chem.*, 19: 1065–74 (2007).
125. Stein, T. M., Geilman, S. H., "Synthesis and aggregation properties of a new family of amphiphiles with an unusual headgroup topology", *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (10): 3943-3950 (1992).
126. Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K., "Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating", *Mater. Chem. Phys.* , 77:744-750, (2002).
127. Sugimoto, T., Okada, K., Itoh, H., "Synthetic of Uniform Spindle-Type Titania Particles by the Gel–Sol Method", *Journal of Colloid and Interface Science*, 193: 140-143, (1997).
128. Srinivasan, C., Somasundaram, N., "Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂", *Current Science*, 85, 10: 1431-1438 (2003).
129. Tarar, S., S., "Sol-jel yöntemi ile alümina jel ve toz üretimi", *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 6-26, (1993).
130. Tascioglu S., "Micellar solutions as reaction media", *Tetrahedron*, 52: 11113-11150 (1996).
131. Thomas, L.M., "Ulticomponent Glasses from the Sol-Gel Process in : Sol-Gel Technology for thin films , fibers, preforms, Electronics, and Speciality Shapes , Kjein, L.C., *Noyes Publications* , U.S.A. 2-15(1988)
132. Tıgılı, S., "ZrO₂ ve TiO₂ ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu", *Yüksek Lisans, İTÜ*, (2000).
133. Turhan, I., "TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve Karakterizasyonu", *Yüksek lisans tezi , İTÜ*, (2000).
134. Trapalis, C.C., Kevanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, Gartner, M., "TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties", *Thin Solid Films* ,33, 186-190, (2003).
135. Wang, YJ., Wang, XH., Li, J; Mo, ZS; Zhao, XJ "Conductive polyaniline /silica hybrids from sol-gel process ", *Advanced Materials*, 13 , 1577, (2001).
136. Warr, G. G., Evans, D. F., "Spectroscopic determination of the effective dielectric constant of micelle-water interfaces between 15 and 85.degree C", *Langmuir*, 4: 217-224 (1988).

137. Wennerstrom, H., Lindman, B., "Water penetration into surfactant micelles", *J. Phys. Chem.*, 83: 2931-2932 (1979).
138. Uchiyama, H., Tucker, E. E., Christian, S. D., Scamehorn, C. F., "Solubilization of trichloroethylene by N-hexadecylpyridinium chloride micelles", *J. Phys. Chem.*, 98: 1714-1718 (1994).
139. U. Diebold , " The surface science of titanium dioxide", *Surf. Sci. Rep.* 48 ,53-229, (2003).
140. Uhlmann, D.R., Kreidl, N.J., "Glass: Science and Technology", *Academic Press Inc.*, New York,(1984).
141. Venkatesen, P., Cheng, Y., Kahne, D., "Hydrogen Bonding in Micelle Formation", *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 6955-6956 (1994).
142. Villar, V. P., Vazquez-Lglesias, M. E., Geyer, A., "Small-angle neutron scattering studies of chlorpromazine micelles in aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, 97 (19): 5149-5154 (1993).
143. Yamashita, K., Chiba, M., Ishida, O. K., "Micellar promoted photoreduction of ethylene diamine tetra acetate cobaltate (III) by 1-benzyl- 1,4-dihydronicotinamide", *J. Chem. Soc Perkin Trans. 2*, 367-372 (1991).
144. Ye , L., Liu , M., Zhang, L., "Electrochemistry and Electrocatalytic Properties of Hemoglobin in Layer-by-Layer Films of SiO₂ with Vapor–Surface Sol–Gel Deposition ", *Anal. Chem.*, 79 (10), 3581–3588 , (2007).
145. Yoldas, B.E., Technological Significance of Sol-Gel Process and Process Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings, *Journal of SolGel Science&Technology*, 1,65-77. (1993).
146. Yu, Z. J., Neuman, R. D., "Light-scattering measurements of surfactant solutions", *Langmuir*, 8:2074-2076 (1992).
147. Yu, G. , Zhao , X.J ., "Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method", *Mater.Chem.Phys.*, 69 , 25-29 , (2001).
148. Zachariasse, K. A., Phuc, N. V., Kozankiewicz, B., "Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the pyridinium-N-phenolbetaine ET(30), a polarity probe for aqueous interfaces", *J. Phys.Chem.*, 85 (18): 2676-2683 (1981).
149. Zanycl, J., "Processing of Gel Glasses in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R.and Kreidl, N.J., *Academic Press*, NewYork, 209-249, (1984).

150. Zhang , X., Fujishima, A.,” Preparation and Photocatalytic Wettability Conversion of TiO₂-Based Superhydrophobic Surfaces ”, ***Kanagawa Academy of Science and Technology***, 22- (23), (2006).
151. Zoltewicz, J. A., Bloom, L. B., “Mixed micelle of cholinergic anabaseine with sodium dodecyl sulfate: novel determination of the binding constants”, ***J. Phys. Chem.***, 98 (4): 2007-2010 (1992).
152. Zoltewicz, J. A., Bloom, L. B., “Paramagnetic nickel(II)-induced changes in proton T1 relaxation as an aid in studying binding of adenine nucleosides to SDS micelles”, ***J. Phys .Chem.***, 97: 2755-2758 (1993).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜNAL Zeynep Merve
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 18.03.1985 ANKARA
e-mail :zeynep.mervem@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2008
Lise	Çankaya 50.Yıl Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-2011	Sınav dershanesi	Kimya öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce