

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TİTANYUM DİOKSİT(TiO₂) İNCE FİLMİ ÜZERİNE
ÇEŞİTLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN İMMOBİLİZASYONU
VE UYGULAMALARI**

Mustafa ÖZMEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA-2006**

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TİTANYUM DİOKSİT(TiO₂) İNCE FİLMİ ÜZERİNE
ÇEŞİTLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN İMMOBİLİZASYONU
VE UYGULAMALARI**

MUSTAFA ÖZMEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez, 17/01/ 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Danışman)

.....

(Üye)
Prof.Dr.Salih YILDIZ

.....

(Üye)
Doç.Dr.Yunus ÇENGELÖĞLU

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****TİTANYUM DİOKSİT(TiO₂) İNCE FİLMİ ÜZERİNE ÇEŞİTLİ ORGANİK
BİLEŞİKLERİN İMMOBİLİZASYONU VE UYGULAMALARI****Mustafa ÖZMEN**

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2006

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**Jüri:** Prof.Dr.Salih YILDIZ

Prof.Dr.Mustafa ERSÖZ

Doç.Dr.Yunus ÇENGELÖĞLU

Sunulan bu çalışmada TiO₂ ince filmler sol-jel prosesi kullanılarak cam slayt üzerine hazırlanmışlardır. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda titanyumtetraizopropoksit, 2-propanol ve nitrik asit içermektedir. Kaplanan filmler seyreltik asite daldırılarak yüzeyin hidrofilik hale gelmesi sağlanır. Daha sonra film yüzeyine (3-aminopropil)-trietoksisilan (APTES) ve oktadesiltriklorosilan (OTS) bileşikleri kullanılarak silanlama işlemi (yüzeylerde düzenli bir yapı oluşturmak amacıyla belirli boyutlarda hidrofilik ve hidrofobik bölgeler de oluşturulacaktır) uygulanmış, daha sonra silanlanmış

bu yüzeylere floresans boyar maddenin bağlanması amaçlanmıştır. Her bir adımdaki reaksiyonun mekanizmasını ve monotabaka olarak izlenmesini incelemek için, floresans mikroskopik görüntüleri alınacaktır. Ayrıca her bir adımdaki reaksiyonlar UV-visible absorpsiyon spektrofotometresi, spektrofluorometre, FTIR, floresans mikroskobu ve temas açısı ölçümü ile karakterize edilecektir.

Anahtar Kelimeler: Titanyum dioksit, ince film, sol-jel metodu , silanizasyon.

ABSTRACT

Ms.D.Thesis

**IMMOBILIZATION OF VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS ON
TITANIUM DIOXIDE(TiO₂) THIN FILM AND APPLICATIONS**

Mustafa OZMEN

Selcuk University
Faculty of Science and Arts
Department of Chemistry**Supervisor:** Prof. Dr. Mustafa ERSOZ
2006**Jury:** Prof.Dr.Salih YILDIZ
Prof.Dr.Mustafa ERSÖZ
Doç.Dr.Yunus ÇENGELÖĞLU

In the present work, TiO₂ thin films have been prepared on glass slides using sol-gel process. For this procedure deficient solution contains appropriate amounts of titaniumtetrakisopropoxide, 2-propanole and nitric acid. Covered films were immersed in diluted acid solution to obtain hydrophilic surface.

After that, silanization was performed on film surface with (3-aminopropyl)-triethoxysilane (APTES) and octadecyltrichlorosilane (OTS) compounds. Then it was aimed to bind fluorescence colorant on silanized surface.

Fluorescence microscopic images were captured at each step to examine the reaction mechanism and the image as a monolayer. Also the reaction mechanism at each step was characterized with UV-visible spectrophotometer, spectrofluorometer, FTIR, fluorescence microscope and contact angle measurement.

Keywords: Titanium dioxide, thin film, sol-gel process, silanization.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa Ersöz yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 05101016 nolu proje ile desteklenmektedir.

Tez çalışmam boyunca her türlü emeğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mustafa Ersöz'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Gülen yüzünü hiç esirgemeyen, bana her alanda yardım eden,engin tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Arş. Gör. Dr. Gülşin Arslan'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımnda ailem olmak üzere, sevgili nişanlım Arş.Gör. Elif Yılmaz'a teşekkür ederim.

Laboratuvar ve diğer alanlarda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. İlkay Hilal Gübbük, Arş.Gör. Esra Maltaş ve Arş. Gör. İmren Hatay'a teşekkür ederim

Mustafa ÖZMEN

Konya-2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	III
ABSTRACT	V
ÖNSÖZ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kendiliğinden Toplanma.....	2
1.2. Organosilikon Türevlerinin Tekli Tabakaları.....	3
1.3. Silan Kaplama Ajanları	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	7
3. SOL-JEL YÖNTEMİ	17
3.1 Sol-jel Yöntemi	17
3.2 Daldırma Yöntemi ile Film Oluşturma.....	19
3.3 Döndürme Yöntemi ile Film Oluşturma.....	22
3.4 Tavlama	24
4 DENEYSEL ÇALIŞMA	25
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
4.2 Kullanılan aletler	25
4.3 Adsorban yüzeyler ve özellikleri.....	25
4.4 Substratların Temizliği ve Aktifleştirilmesi	26
4.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	27
4.5.1 Titanyum Solünün Hazırlanması	27
4.5.2 Silan Çözeltileri	29
4.5.3 Boyar madde.....	29
4.6 Filmlerin Kaplanması	29
4.7 Filmlere Sıcaklık Muamelesi.....	29
4.8 Film Yüzeyine Silanizasyon İşlemleri.....	30
4.9 Filmlerin Analizleri	32
4.9.1 Floresans Mikroskobu Görüntüleri.....	32
4.9.2 FTIR Metodu.....	37

4.9.3.	Temas Açısı Ölçümü	37
4.9.4	Absorpsiyon spektrumu.....	39
4.9.5	Emisyon Spektrumu	40
5.	SONUÇ ve TARTIŞMALAR	43
6.	KAYNAKLAR.....	44
	ÖZGEÇMİŞ.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu (Madsen, 1999)	5
Şekil 2.1.	2 saat süreyle farklı sıcaklıklarda fırınlanan ince filmlerin SEM ve AFM mikrografikleri (a) 400, (b) 700, (c) 800 °C (C. Legrand-Buscema ve ark., 2002)	11
Şekil 2.2.	Amorf TiO ₂ üzerine oktadesil grupları, fenil grupları, amino grupları veya pH: 1.5'da hidroksil gruplarının birikme miktarı (Masuda ve ark., 2004)	15
Şekil 2.3.	pH: 1.5'da (1-a), (1-b) amorf TiO ₂ ince filmlerinin mikrodeseenlenmesinin ve (2-a), (2-b) anataz TiO ₂ ince filmlerinin mikrodeseenlenmesinin SEM mikrografikleri (Masuda ve ark., 2004)	16
Şekil 3.1.	Sol-jel prosesinin genel şematik gösterimi	18
Şekil 3.2.	Daldırma yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları	20
Şekil 3.3.	Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları	22
Şekil 4.1.	Titanyum solünün hazırlanması	28
Şekil 4.2	Işık mikroskobu altında (a) kuruyan film, (b) 450°C 'de sinterleştirilmiş film	30
Şekil 4.3	TiO ₂ filmi üzerine APTES molekülünün seçimli print edilmesi	31
Şekil 4.4	APTES kaplı cam slaytın Rodamin-B ile verdiği Floresans mikroskopik görüntüsü	32
Şekil 4.5	Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 3-D profili (bu profil Şekil 4.4.'ün görüntüsünü temsil eder).	33
Şekil 4.6	APTES bağlı TiO ₂ kaplı cam slaytın Rodamin-B ile verdiği Floresans mikroskopik görüntüsü	34
Şekil 4.7	Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 3-D profili (bu profil Şekil 4.6.'nın görüntüsünü temsil eder).	35
Şekil 4.8	Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 2D profili (bu profil Şekil 4.4.'ün görüntüsünü temsil eder).	36
Şekil 4.9	Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 2D profili (bu profil Şekil 4.6.'nın görüntüsünü temsil eder).	36

Şekil 4.10	Mikroskopik lameller üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Active slayt, (b) cam+APTES slayt, (c) cam+OTS slayt	38
Şekil 4.11	Mikroskopik lameller üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) TiO ₂ lameli, (b) TiO ₂ + APTES lameli, (c) TiO ₂ +OTS lameli	38
Şekil 4.12	Cam slaytların UV-görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumu	39
Şekil 4.13	TiO ₂ slaytların UV-görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumu	40
Şekil 4.14	Cam slaytların Spektrofluorometre ile alınan emisyon spektrumu	41
Şekil 4.15	TiO ₂ kaplı cam slaytların Spektrofluorometre ile alınan emisyon spektrumu	42

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler	3
Tablo 1.2..	Ticari Silan Kaplama Ajanlarının Seçimi	5
Tablo 4.1.	Seçilen IR absorbands piklerinin ayrımı (Ying ve ark., 1993; Laumer, 1987).	37
Tablo 4.2	Cam slayt üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri	38
Tablo 4.3	TiO ₂ üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri	39

KISALTMALAR

APTES: (3-Aminopropil)-trietoksisilan [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]

OTS: Oktadesiltriklorosilan [$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{Si}$]

SAMs: self-assembled monolayers

μcp : mikrokontakt baskı (microcontact printing)

PDMS: polidimetilsiloksan (master stamp)

Titanyum (IV) izopropoksit: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$

1. GİRİŞ

Son zamanlarda TiO_2 ince filmleri; kimyasal, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı farklı uygulamalarda büyük önem kazanmıştır. TiO_2 filmlerinin araştırmalarda ve sanayide çok sık rastlanır olmasının sebebi, dalga boyu spektrumunun çok geniş bir aralığında yüksek bir geçirgenlik değerine sahip olmasındandır. Materyallerin bu türleri optiksel elementler üstünde bir yansıtmayan koruyucu kaplamalarda ve bunların yüksek kırılma indekslerinden kaynaklanan mükemmel optiksel geçirgenlik, iyi yalıtım özelliklerinden dolayı çok geniş aralıkta tamamlayıcı devreler için koruyucu tabaka olarak da kullanılabilirler.

Farklı yarı iletken materyaller arasında TiO_2 , üstün fotokatalitik özelliğinden dolayı yaygın biçimde kullanılır. Ayrıca reaksiyon koşulları altında kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olduğundan en uygun fotokatalizdir. Son 20 yılda fotokatalitik yarıiletken materyal olarak TiO_2 'in büyük bir cazibe çektiği gerçeğini kabul etmek gerekir. Geniş bir band materyali olan TiO_2 ($E_g \sim 3,2$ eV), fotokatalitik ayrışma ve süper hidrofilitik sergiler. Yüzeyin hidrofilitik özelliği suyun yüzeyde droplet halinde değil de tamamen yayılımına izin verir. Böylece yüzey bulanık olmayan ve yıkaması kolay bir hal alır. Hidrofilitik TiO_2 filmleri pratik uygulamalar için örneğin; aynalar, pencere camları, otomobillerin ön camları ve benzer uygulamalar için yüksek potansiyele sahiptir.

Farklı uygulamalar amacıyla birçok ince film üretim metodu vardır. En yaygın film üretimi reaktif saçılması, kimyasal buhar depozisyonu (CVD), metal organik kimyasal buhar depozisyonu (MOCVD), dip coating, spin coating, spreycapting ve sol-jel prosesi ile olur. Sol-jel prosesi teknolojiksel ve ekonomik önemi ile tanınır. Geleneksel tekniklere göre sol-jel prosesinin avantajları: vakum ve yüksek sıcaklık olmaksızın çok basit malzemelerin kullanılması, filmin oldukça homojen olması, değişik substrat ve boyutların

kullanılabilirliğidir. Dip coating ve spin coating teknikleri en geniş kullanılan kaplama teknikleridir.

Bu çalışmada TiO_2 ince filmleri sol-jel prosesi metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Cam substrat üzerindeki TiO_2 ince filmlerinin kalınlığı Scotch Magic type 3M tipi bant kullanılarak sağlanmıştır. Oluşturulan bu filmlerin yüzeyi aktif hale getirilerek 3-aminopropiltrioksilan (APTES) ve oktadesiltriklorosilan (OTS) ile silanlama işlemleri normal muamele ve mikrokontakt printing yöntemi ile yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan tekli tabakalar karakterize edilmiştir.

1.1. Kendiliğinden Toplanma

Kendiliğinden toplanma insan müdahalesi olmadan atomların, moleküllerin ve molekül topluluklarının kendilerini düzgün bir şekilde yüzeylere düzenlemeleri olarak ifade edilebilir (Whitesides 2002). Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAMs) bir katı yüzeyde aktif bir yüzey aktifin adsorpsiyonu ile oluşan düzenli moleküler toplanmalardır.

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır:

- Kristallerin büyümesi,
- Sıvı kristallerin oluşumu,
- İki tabakalı sentetik lipidlerin kendiliğinden oluşması,
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi,
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmalarıdır.

SAM araştırmalarındaki fonksiyonelleştirme kimyasal değişimleri göstermekte olup kontrollü olarak heterobifonksiyonel bileşikler ile devam etmektedir. Kimya geleneksel disiplinlerden uzaklaşarak disiplinler arası alanlara girmekte ve kimyacıların araştırmaları fizik, biyoloji ve mühendislik arabirimlerini içine alan bir hale gelmiştir. Moleküler toplanmanın fabrikasyonu ve uygulanması, biyomineralizasyon, hiyerarşik yapı ve fonksiyon, yapı-fonksiyon ilişkisinin açıklanması uygulamalı kimyanın temel konularını oluşturmaktadır. Langmuir-

Blodgett filmleri ve kendiliğinden toplanma supramolekuler yapıların fabrikasyonu için temel teknik olma özelliğini sürdürmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar sadece altın yüzeyine tiyollerin bağlanarak fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları değildir. Hidroksil grubu vasıtası ile yüzeylerin silanlar ile fonksiyonelleştirilmesi ve teknolojiye uygulamaları önemli sistemler olup tekli tabakaların hazırlanmasında tekrarlanabilirliğin artırılması için (daha iyi hale getirilmesi için) çabalar devam etmektedir.

Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimlere örnekler Tablo 1.1’de görülebilir.

Tablo 1.1. Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler.

Bağlar	Örnekler
İnorganik metal-ligand	Metal tuzları
Hidrojen Bağları	Nükleotid baz çiftleri
Elektrostatik etkileşimler	Proteinlerdeki tuz köprüleri
Hidrofobik etkileşimler	Miseller
Atomik π -yığınları ve yük transferi	Nükleik asitler; J-toplulukları
Van der Waals etkileşimleri	N-Alkaline kristalleri

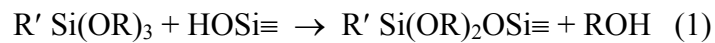
1.2. Organosilikon Türevlerinin Tekli Tabakaları

Alkilchlorosilan, alkilalkoksisilan ve alkilamonyumsilan SAM lerinin oluşumu için hidroksitlenmiş yüzeylere gereksinim vardır. Kendiliğinden toplanmada rol oynayan etkin güç Si-O-Si bağlarıyla yüzeydeki silanol gruplarına bağlanan polisiloksanların oluşmasıdır. Tekli tabakaların başarılı bir şekilde hazırlanmasını sağlayan substratlar silikon oksit, alüminyum oksit, kuartz, cam, mika, çinkoselenit, germanyum oksit ve altındır. IR spektroskopisi, ellipsometri ve ıslanabilirlik ölçümleri film yapılarının aynı özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. SAM’lerin bazı uygulamaları

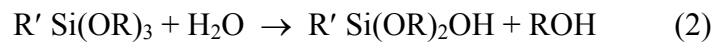
şunlardır: moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, korozyon önleme, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin hizalanması, pH'a duyarlı aygıtlar, µm boyutunda desenli yüzeyler, iletken moleküler teller ve fotodirençler, yüzeydeki biyomolekül çalışmalarında biyomembran taklitinde ve model substratlar olarak verilebilir.

1.3. Silan Kaplama Ajanları

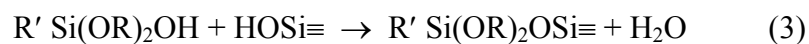
Kaplama ajanlarının en yaygın tipi alkoksisilandır. Plueddemann'a göre (1982) alkoksisilanlar aşağıdaki reaksiyon ile cam yüzeyine bağlanır (1):



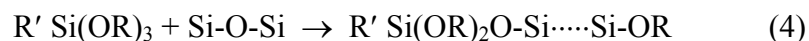
R genellikle bir metil yada etil grubudur ve R' hazır biçimde bir polimer, protein veya makrosiklik bileşik ile reaksiyon vererek fonksiyonlaşması sağlanır. Fonksiyonlaştırma ve silan yapılarının seçimi Tablo 1.2.'de verilmiştir. HOSi≡ bağı ile hem yüzey silanol izole edilebilir hemde bir hidroksil grupla hidrojen bağı yapılabilir. İnorganik yüzey için silanların kaplanması genellikle önhidroliz tarafından yapılır. Su, silanol ve serbest metanol / etanol'dan metoksi veya etoksi oluşturmak için reaksiyon verir (2):



Silanol oluşturduktan sonra toplam reaksiyon vermek için (1) yüzey silanoller (3) ile reaksiyon verebilir.

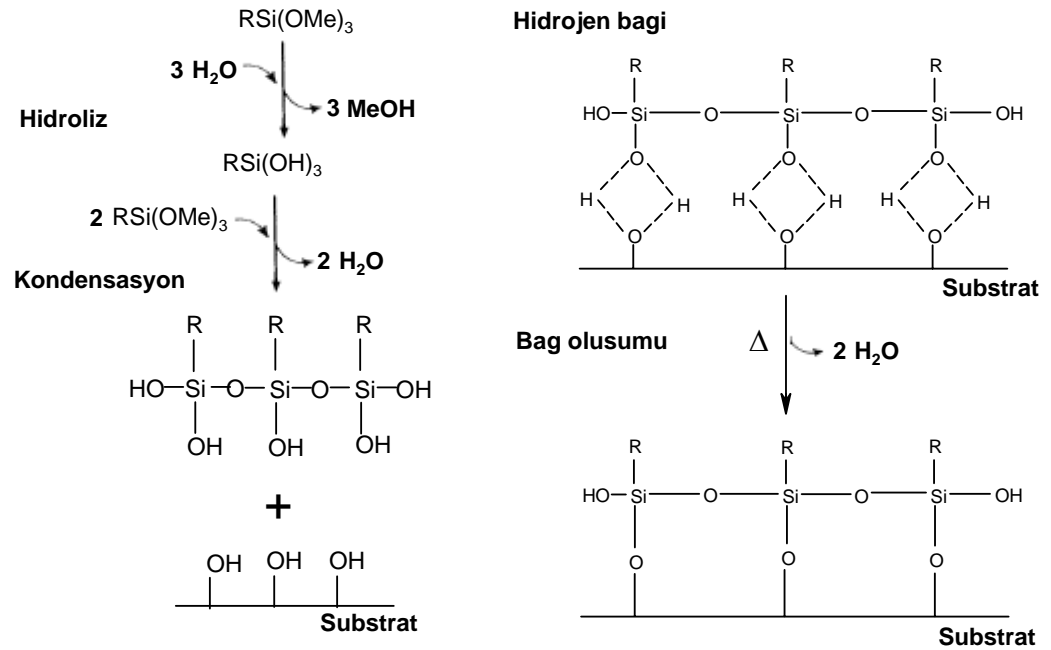


Debois ve Zagarski (1993) ve Blümel (1995) alkoksisilanların direkt olarak Si-O-Si yerlerinde reaksiyon verebildiğini gösterdiler. Bu gözlemler sırasıyla FTIR kullanılarak ve katı durumda ²⁹Si NMR ile yapıldı. Bu durumda aşağıdaki reaksiyon olabilecekti:



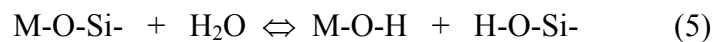
Tablo 1.2. Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi

Fonksiyonel grup	Kimyasal yapı
Vinil	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
Kloropropil	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Epoksi	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metakrilat	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Primer amin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Diamin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Merkapto	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Katyonik sitril	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$

**Şekil 1.1** Bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu (Madsen, 1999)

İnorganik yapılar üzerinde silan tabakasının yapısı ve özellikleri silan tutunma fonksiyonlarına bağlıdır. İdeal durum tüm silanol gruplarının hem yüzey hidrosilleri ile hem de komşu silan yapıların silanol gruplarından reaksiyon verdiği yüzeyde üniform bir monolayer formu oluşturmasıdır. İdeal bir silan monolayer oluşturma reaksiyonu Şekil 1.1’de verilmiştir.

Silan moleküllerinin M: Si, Ti, Mg, Al, Fe vb. olan mineral yüzeyleri ile oksijen bağları (M-O-Si) şeklinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu tür bağların ara yüzeyde suya karşı dirençli olabileceği net değildir. Silikon, demir veya alüminyum arasında oksijenle bağlandığı için hidrolize karşı dirençli değildir. Bu durumu araştırmak için kovalent siloksan bağları 98.8 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile su tarafından silanoller için hidroliz edilmiştir. Hidrolizde hidrojen bağlarının direnci karşılaştırıldığında 25 kJ/mol civarında aktivasyon enerjisine sahip benzoik asit veya potasyum hidroksit ile katalizleme işlemi yapılmış, oksijen bağlarının hidroliz reaksiyonu (5) bağın kırılması ve su varlığında ara yüzeyde tekrar oluşma ile doğru denge olabileceği ifade edilmektedir.



Bu denge reaksiyonu suyun varlığında silanın inorganik yapıları modifiye ettiğini göstermektedir. Plueddman (1982) suyun varlığında bağlanma esasları için üç şart öne sürmüştür.

1. M-O-Si bağlarının formasyonunda maksimum başlangıç,
2. Ara yüzeylere suyun minimum nüfuz etmesi,
3. Ara yüzeyde silanolleri tutan polimer yapılar.

Silanların uygulamalarında asit veya baz katalizör kullanarak düşük molekül ağırlıklı silan bileşikleriyle birinci şart başarılabilir ve asit veya baz katalizörler kondensasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmektedir. İkinci şart ara yüzeyde suyun nüfusunu gizlemek için silanlar üzerinde hidrofobik boş gruplar yapılarak sağlanabilir. Üçüncü şart dolgu yüzeyinde bir ağ yapısı oluşturularak üç fonksiyonlu silanlar kullanılarak yapılabilir (Şekil 1.1.’de gösterildiği gibi).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Geçmiş yıllarda fotokataliz uygulamalarda TiO_2 'in süspansiyon şeklinde kullanılması, daha yüksek bir temas yüzeyi sağlaması nedeniyle tercih edilmiştir. Bu amaçla yüksek aktiviteye sahip ve nm boyutlarında, Degussa P25 TiO_2 filmi, katalizör olarak endüstriyel çapta üretilmiştir. Bununla birlikte, nm boyutunda partiküllerin sıvı fazdan ayrılıp tekrar kullanılabilmesi için pahalı ayırma sistemlerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla membran reaktörler geliştirilmiştir.

Günümüzde, kataliz ve ince filmin uygun bir ortamda sabitleştirilmesi üzerinde daha çok durulmaktadır. Literatürde, TiO_2 tutuklamasına yönelik çok sayıda metot önerilmiştir. Bu yöntemlerin büyük bir kısmı pahalı cihazlara, kimyasallara ihtiyaç duymaktadır. Dolayısıyla, yöntemin yüksek bir fotokatalitik aktivitede dayanıklı ve üniform yapıda bir film sağlaması yanında, ucuz olması da önemli görülmektedir.

Hyunmin Shin ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmada TiO_2 nanopartiküllerinin fabrikasyonu ve TiO_2 - SiO_2 nanobileşimli ince filmlerin düşük sıcaklıkta sol-jel metodu ile fabrikasyonunu, kristal yapının karakterizasyonu ve fotokatalitik aktiviteyi incelemişlerdir.

Öncü madde olarak titanyum alkoksitlerin birçok tipi kullanılarak sol-jel dip-coating tekniği ile TiO_2 ince filmlerinin fabrikasyonu üzerine pek çok literatür yayımlanmıştır. Chrysicopoulou ve arkadaşları (1998) yapmış oldukları çalışmada öncü olarak titanyum tetraetoksit, çözücü olarak etanol ve küçük bir miktar su varlığında kataliz olarak HNO_3 kullanmışlardır. Harizanov ve arkadaşları (2000) yapmış oldukları çalışmada bütanol veya etanolde çözülmüş titanyum etoksit ve değiştirici olarak glacial asetat kullanmışlardır. Bell ve arkadaşları (1994) yapmış oldukları çalışmada TiO_2 'in etanolde titanyum propoksitin hidrolizi ile üretilebileceğini söylemişlerdir. Öncü olarak tetraizopropil ortohidratın da kullanıldığı bilinir. Hamid ve Rahman (2003) yaptıkları çalışmada, sol-jel daldırma tekniği ile ITO kaplı cam üzerine TiO_2 ince filmi oluşturmak için öncü olarak tetraizopropil ortotitanat [TIP, $Ti(O-i-$

$C_3H_7)_4]$ ve çözücü olarak etanol kullanmışlardır. Glacial asetik asitin katılması ile solü kararlı hale getirmek için asetat modifikasyonu uygulamışlardır.

Phani ve Santucci (2001) yaptıkları çalışmada $MTiO_3$ ($M=Pb, Ni, Fe, Co, Zn, Cu$) gibi metaller içeren titanyum bazlı Perovskite tipi oksitler üretmişlerdir. Bunların katı oksit yakıtı, gaz sensörleri elektrotları ve hidrokarbonların veya CO ve NO dönüşümünün tamamlanmış oksidasyonu için yüksek performanslı kataliz gibi geniş uygulamaları mevcuttur. Hem metal alkoksitler hem de asetatların etanol, etilen glikol ve 2-metoksi etanol gibi karışık çözücülerde kolayca çözündüğü bilinir. Nanokristal piroklor tipi katılar sentezlemek için malat, sitrat, katı hal ve propiyonik asit yolu gibi düşük maliyetli ve düşük proses sıcaklığı ile birçok hazırlama yöntemi sunulmuştur. Bu metodlarla ince katılar kolayca sentezlenir. Bununla birlikte uygulanan metodların çoğunu ince filmleri hazırlamada kullanmak zordur. Çünkü prosesdeki öncü grupların çoğu kolayca bozulan bazı organik bileşikler ve metal nitratlardan oluşur. Sol-jel tekniğinin diğer üretim metodlarına göre çok avantajı vardır. Örneğin; homojenlik, stokiometrik kontrol, saflık, prosesin kolaylığı ve bileşimin kontrolü ve geniş ve şekilsiz substratları kaplamadaki gücü sayılabilir. Phani ve Santucci (2001) başlangıç maddeleri olarak nikel kaynağını nikel asetat ve titanyum kaynağını titanyum izopropoksit seçmişlerdir. Sol-jel prosesi ile sentezlenen nikel titanyum oksit düşük maliyetlidir. Ayrıca başlangıç maddelerinin kolay kullanımı ilgi çekicidir.

Rutil TiO_2 yapısından türeyen Magneli fazı yüksek sürtünmeye sahiptir. Bununla birlikte birçok endüstriyel uygulamalar için bu bileşiğe kaplama formunda ulaşılabilir. Langlade ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada sıvı proses yolu ve lazer uygulamasını birleştiren yeni bir proses geliştirmişlerdir. Sol-jel metodu, çeşitli metalik substratlar üzerine titanyum bazlı ince film elde etmek için kullanılmıştır. Yoğunluk oranının çekici gücünden dolayı titanyum ve Ti-alaşimleri hava boşluğu uygulamalarında genişçe kullanılmaktadır. Çalışmada metal yüzey üzerine Magneli tipi oksit filmleri oluşturmak için iki yol araştırılmıştır: (i) bir basamakta Magneli tipi oksit oluşturan direkt yol; (ii) ikinci fazda indirgenmenin olduğu rutil TiO_2 filminin oluşumu ile iki basamaklı bir proses. Bu metot yoluyla metalik, seramik veya polimerik

yüzeylet üzerine titanyum oksit filmi oluşturma, düşük sıcaklıkta oksit filmleri elde etme ve geniş ve düz olmayan yüzeylet kaplama kapasitesini incelemişlerdir.

Sol-jel tekniğı genellikle düşük sıcaklıkta, şekilli veya şekilsiz olarak ve basit bir yolla oksitleri elde etmeye olanak verir. Tüm prosesler metal öncü maddesi içeren alkol çözeltisi ile başlar. Öncü çözelti içerisine örneğın daldırılmasıyla önce jelleşme sonra ısı muamelesine tabi tutulmasıyla ince tabakanın yüzeylet bağlanması gerçekleşir.

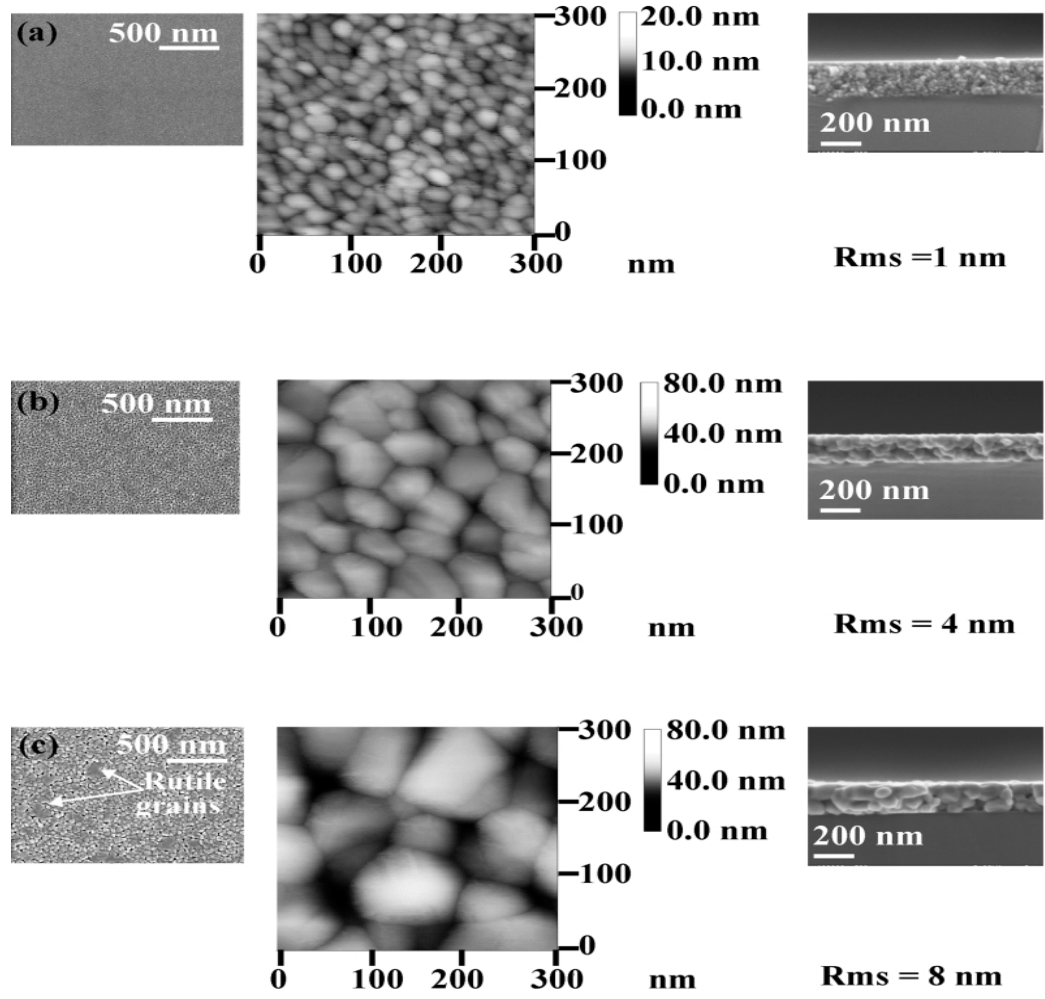
Tepehan ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada CeO_2-TiO_2 ince filmlerini sol-jel prosesi kullanarak 2500, 3000 ve 4000 rpm dönme hızlarında kaplama metodunu kullanarak cam substratlar üzerine biriktirmişlerdir. Filmlerin optiksel özellikleri üzerine zamanın etkisi incelenmiştir. İlk haftada filmlerin optiksel indeksleri gözle görülür değışmeler gösterir. 4 hafta sonra bu değışmeler azalmakta ve bu parametreler 6 haftadan sonra hemen hemen sabit hale gelmektedir. 11 haftanın sonunda CeO_2-TiO_2 ince filmlerinin 2500, 3000, 4000 rpm hızlarında film kalınlığı sırayla 261 ± 1 , 229 ± 1 ve 204 ± 1 nm şeklinde elde edilmiştir. Filmlerin absorpsiyon katsayılarından tahmin edilen optiksel band aralıkları değışmemiştir.

Hava kirliliğı ve egzoz gazlarının kontrolü gibi uygulamalar için yüksek performanslı ince film oksijen sensörlerin gelişimine de artan bir ilgi vardır. Tüm durumlarda, algılama performansı filmlerin kalitesine son derece bağlıdır. Gaz algılama için en iyi sensör yapı metal oksit yarı iletken materyalidir. Çünkü bunlar, tersinir olarak çalışırlar ve genellikle kimyasal kararlılığa sahip olup termal özellikleri kullanım boyunca sürer. Atashbar ve arkadaşları (1998) yaptıkları çalışmada titanyum dioksit ince filmlerini sol-jel metodu kullanarak hazırlamışlardır. Daha sonra oksijeni ayırt etme uygulamalarında kullanmak için niobyum oksit (NbO_5) ile bağlamışlardır. Film sensör yüzeyletinin kimyasal bileşimi X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak incelenmiştir.

Zhao ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada nanometre boyutta saydam, anataz TiO_2 ince filmlerini cam üzerine sol-jel metodu ile hazırlamışlar ve bu filmleri HCl çözeltisi ile muamele ederek değışimi

incelemişlerdir. TiO₂ filmleri muameleden önce ve sonra X-ray fotoelektron spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopi ve UV-görünür spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çeşitli TiO₂ filmlerinin fotokatalitik aktivite ve hidrofilik özelliği sırasıyla sulu metil oranjin fotokatalitik renksizleşmesinin değerlendirilmesi ve suya karşı TiO₂ filmlerinin temas açısının ölçülmesiyle bulunmuştur. TiO₂ filmleri yüzeyinde adsorplanan hidroksil miktarı hazırlanan TiO₂ filmlerinin HCl çözeltisinde ıslatılması ile artmıştır.

Legrand-Buscema ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada sol-jel TiO₂ ince filmlerini, bir silikon substrat üzerine daldırarak kaplama metodu ile elde etmişlerdir. Bu oksitlerin çok kararlı solları, asetik asit varlığında ve şelatlaştırıcı olarak asetilaseton kullanılarak Ti(O-nBu)₄ ile sentezlenmiştir. Bir tek tabaka ince filmi için film kalınlığı solün konsantrasyonuna bağlı olarak 20 ile 100 nm arasında değişmektedir. Si(100) substratı üzerindeki filmin yapısal karakterizasyonu, titanyum oksit anataz safhasının 2 saat süreyle 400°C sıcaklıktan sonra oluştuğunu göstermiştir. Rutil safhanın görülmesi kullanılan substrata bağlıdır. Örneğin, Si(100) substratı varlığında anataz hal 800°C'nin üzerinde görülürken, kuru jel içinde rutil faz 700°C'de görülür. Tavlama sıcaklığının tanecik boyutuna etkisi incelenmiş, 400°C'de tavlanan filmler için partikül boyutu 4 nm'ye eşit olurken, 800°C'de 40 nm'ye çıktığı bulunmuştur. Filmlerin kalınlık, yapı ve mikroyapısı üzerine solün konsantrasyonunun etkisi AFM ve SEM deneylerinden takip edilmiştir.



Şekil 2.1 2 saat süreyle farklı sıcaklıklarda fırınlanan ince filmlerin SEM ve AFM mikrografikleri (a) 400, (b) 700, (c) 800 °C (C. Legrand-Buscema ve ark., 2002)

Geçen 10 yıl boyunca ince film materyallerine ilgi hızlı bir şekilde artmıştır. Sürtünme uygulamalarında sol-jel türevli filmlerin kullanımına ilgi, bu filmlerin mekaniksel özelliklerine ilginin artmasının sonucudur. Jamting ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada etüvde sinterleşmenin olduğu geleneksel film prosesine alternatif bir metot olan orta enerjili hidrojen iyonlarıyla iyon bombardımanını karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Cam üzerine sol-jel türevli TiO₂ filmlerinin birikmesi davranışını anlamak için farklı mekaniksel test teknikleri kullanılmıştır. Yaptıkları çalışmada ise ince filmlerin mekaniksel özelliklerini tamamen incelemek için iki eksenli kıvrım

tekniklerinden yararlanılmıştır. İki eksenli kıvrım tekniğinden gelen sonuçlar, yükleme boyunca gerilim dağılımını tespit etmek için sınırlı element metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Filmlerin yapısını incelemek için RBS, XRD ve AFM kullanılmıştır.

Sol-jel daldırılarak kaplanmış eşit molarlı CeO₂-TiO₂ ince filmlerinin optiksel ve elektrokromik özellikleri (Tepehan ve ark., 1999) incelenmiştir. Kaplama çözeltileri organik ve inorganik karışimli Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ ve (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ öncülerinin kullanılması ile hazırlanmıştır. Kırma indeksi, absorpsiyon katsayısı ve filmlerin paketleme yoğunluğu; çekme hızı ve kaplama tabakalarının sayısına göre hesaplanmıştır. Filmlerin yüzey bileşimi X-ray fotoelektron spektrometre (XPS) ile belirlenmiştir. Yüzey yapısının analizi için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Optiksel band aralıkları direkt ve indirekt geçişler için sırasıyla $E_g^d = 3,59 \pm 0,12$ eV ve $E_g^{ind} = 3,19 \pm 0,08$ eV olarak bulunmuştur. Sonuçlar optiksel band aralıklarının daldırma hızı ve tabaka sayısından bağımsız olduğunu göstermiştir. Daldırarak kaplama prosesi, elektrokromizm alanında kullanılan ince filmlerin hazırlanması için önemli bir metottür. Daldırarak kaplanmış CeO₂-TiO₂ filmlerinin poröz yapısı, iyon depolu karşıt elektrodlar için gerekli özelliklere sahiptir. Siklik voltametri ile CeO₂-TiO₂ filmlerinin elektrokromik özellikleri çalışılmıştır. Filmlerin akıllı pencerelerde saydam iyon depolama vazifesini görmede yetenekli olduğu sonucuna varılmıştır.

Yu ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada yüksek fotokatalitik aktiviteli saydam TiO₂ nanometre ince filmlerini, cam substrat üzerine sol-jel metoduyla TiO₂ sol çözeltisi kullanarak hazırlamışlardır. Ti elementinin valans hali ve TiO₂ ince filmlerinin kimyasal bileşimi X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Ti, O ve C elementlerinin yanında deneysel sonuçlar göstermiştir ki cam substrattan gelen dağılmış Na ve Ca elementlerinin bir miktarı ve bunun yanında TiO₂ ince filmde Ti(III) ve Ti(II)'nin bir miktarı vardır. 500°C'lik sıcaklık TiO₂ jel filmlerini TiO₂ (anataz) kristal filmlerine dönüştürmüş ve en yüksek fotokatalitik aktivite sağlanmıştır. Çok uzun bir süre kötüleştirmektense uygun bir süre 500°C'lik ısı muamelesi,

TiO₂ ince filmlerinin fotokatalitik aktivitesini olağanüstü bir şekilde arttırmıştır.

TiO₂ ince filmlerinin biriktirilmesi için birçok metot geliştirilmiştir. Bununla birlikte bu metotlarla biriktirilen filmlerin her biri amorfudur ve yüksek sıcaklıklarda muamele gerektirir. Joo ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada TiO₂ ince filmlerini hazırlamak için kimyasal banyo birikimi (CBD) metodunu kullanmışlardır. Cam ve ITO kaplı cam substrat üzerine oda sıcaklığında CBD kullanılarak nanokristal TiO₂ ince filmleri elde etmişlerdir. Filmler X-ray diffraction (XRD), SEM ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi (HRTEM) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenmiş filmler nanokristal yapıda ve kristal taneleri 2-3 nm'den oluşmaktadır.

Zoppi ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada titanyum dioksiti, titanyum tetraizopropoksit'in hidrolizi ve polikondenzasyonu yoluyla hazırlamışlardır. Öncü çözelti ile platin substratlar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle TiO₂ filmleri elde etmişlerdir. Infrared yansıma-absorpsiyon spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve X-ray diffractometry; 100°C'de hazırlanan filmlerin amorf, 400° ve 600°C'de kuruyan filmlerin anataz ve 800°C'de hazırlananların rutil olduklarını göstermiştir.

Joo ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada TiO₂ ince filmlerini, ITO kaplı cam substratlar üzerine TiCl₃ çözeltisinden oda sıcaklığında kimyasal biriktirme metodunu kullanarak oluşturmuşlardır. Elde edilen örnekler iyi yapışkanlıkta ve amorfudur. Uygulanan metodun diğer avantajları ise: kolay, düşük sıcaklıklarda uygulanır (300 K'den daha az) olması, tabakaların çok kısa sürede oluşması, film kalınlığının çözeltinin pH'sı ile kontrolü ve birikme zamanı boyunca mümkün olması şeklinde sıralanabilir. TiO₂ filmleri porözdür ve fotoaktivite gösterir. Bu özellikler kimyasal olarak biriktirilmiş TiO₂ filmlerinin teknolojik kullanımlarını genişletmiştir.

Falaras ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada saydam olmayan ve saydam TiO₂ nanokristal ince filmlerini, öncü madde olarak titanyum(IV)bütoksit ve başlangıç maddesi olarak Degussa P25 TiO₂ tozu kullanarak daldırarak kaplama ve doktor-blade biriktirme tekniklerinin

uygulanmasıyla cam substratlar üzerine şekillendirmişlerdir. Atomik force mikroskopi (AFM) ve taramalı elektron mikroskopi (SEM) filmlerin yüzey karakteristiklerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Yapıları ve kristaliteleri üzerine sonuçlar X-ray diffraction ve Raman spektroskopisinin yorumlanması ile elde edilmiştir.

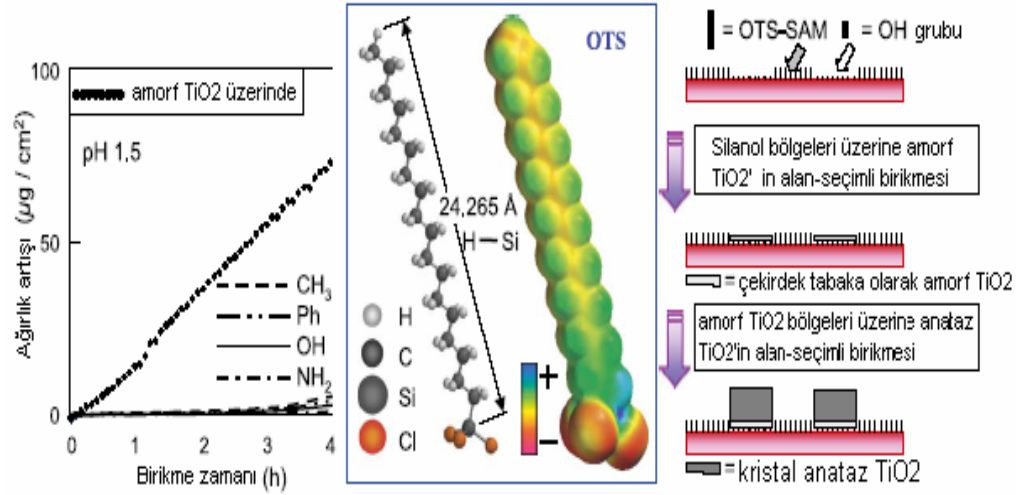
Miki ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada nanoporöz filmler için TiO_2 sol'ü içeren öncü çözeltileri; titanyum(IV) izopropoksit'in hidrolizi ve trehalose dihidrat'ın eklenmesiyle hazırlamışlardır. Poröz ve ince TiO_2 filmi cam substrat üzerine $500^\circ C$ sıcaklık uygulanarak, daldırarak kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Daldırarak kaplama tekniği ile hazırlanan filmin maksimum kalınlığı 740 nm'dir. Film nanoboyutlu parçacıklardan (10-20 nm) ve gözeneklerden (7 nm) oluşmaktadır.

Xiao ve arkadaşları (1998) yaptıkları çalışmada karmaşık kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAMs) üzerine TiO_2 ince filmlerinin kimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Atomic force mikroskopi (AFM) ile, karmaşık kendiliğinden toplanan tekli tabakalardaki $-SH$ veya sülfür grupları ile ince filmleri oluşumu gösterilmiştir. SAMs üzerindeki TiO_2 filmlerinde var olan titanyumun farklı oksidasyon durumları X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile resimlendirilmiştir.

Silan çifti ayırıcı $[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH]$, endüstriyel cam substrat üzerine iki boyutlu organik tekli tabaka oluşturmuştur. Ve uç $-SH$ fonksiyonel grubu $-SO_3H$ grupları içerisinde okside olur. Xiao ve arkadaşları (1997) yaptıkları çalışmada $-SO_3H$ grubunun kimyasal sorpsiyon özelliklerini kullanarak, titanyum dioksit (TiO_2) ince filmlerini $TiCl_4$ 'ün sulu HCl çözeltisinde ve $80^\circ C$ 'de biriktirme yoluyla hazırlamışlardır. X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri TiO_2 ince filmlerinin başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir. Atomic force mikroskopi (AFM) görüntüleri filmlerin 100 nm boyutu üzerinde düzgün istiflenmiş TiO_2 kristallerinden oluştuğunu desteklemektedir.

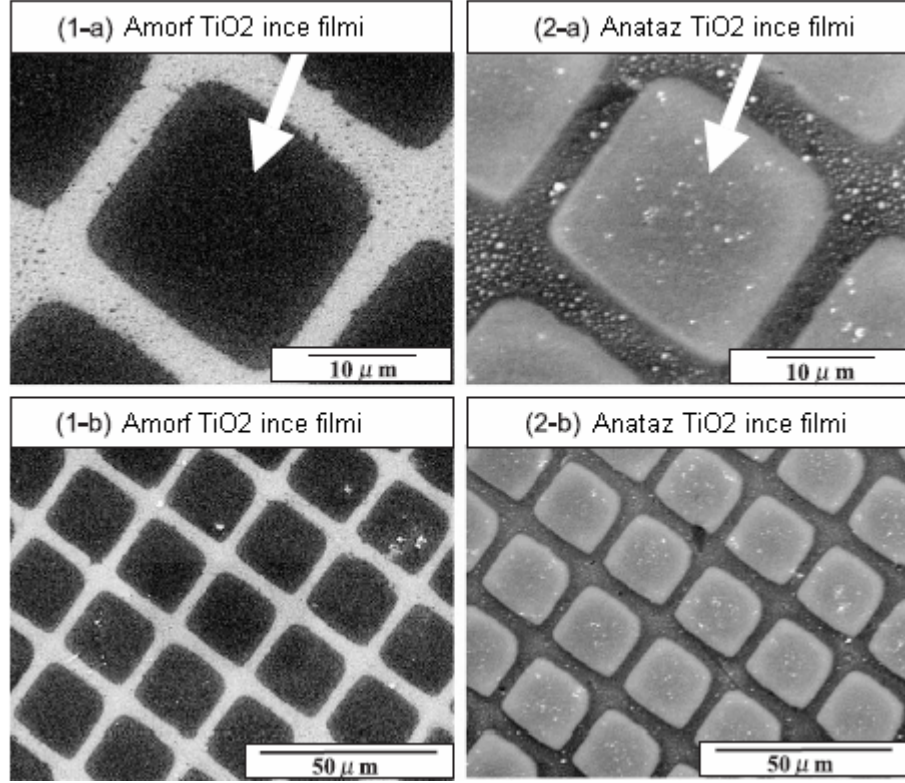
Masuda ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada çekirdek tabaka kullanarak anataz TiO_2 'in alan-seçici birikmesi (SSD) için metot geliştirmişlerdir. Anataz TiO_2 'in çekirdekleşme ve başlangıç büyümesi;

silanol, fenil ve oktadesil gruplarıyla modifiye edilen substratlarla karşılaştırıldığında amorf TiO_2 ince filmleri hızlı gelişmiştir. Oktadesil grubu bölgelerine ve amorf TiO_2 bölgelerine sahip mikrodese, SSD için bir kalıp olarak kullanmak üzere pH: 1.5'da sulu çözeltiye daldırılır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Amorf TiO_2 üzerine oktadesil grupları, fenil grupları, amino grupları veya pH: 1.5'da hidroksil gruplarının birikme miktarı (Masuda ve ark., 2004)

Anataz TiO_2 , sulu çözeltide anataz TiO_2 ince filminin mikrodeseğini oluşturmak için amorf TiO_2 bölgeleri üzerine seçici olarak biriktirilir. Çekici elektrostatik etkileşimle amino grubu yüzeyine homojen bir biçimde yerleşmiş partiküllerin yapışması, pH: 2.8'de TiO_2 ince filmlerinin hızlı gelişmesine sebep olur. Diğer yandan, TiO_2 partikülleri yapışmaksızın kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAMs) üzerine birikir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. pH: 1.5’da (1-a), (1-b) amorf TiO₂ ince filmlerinin mikrodeselelenmesinin ve (2-a), (2-b) anataz TiO₂ ince filmlerinin mikrodeselelenmesinin SEM mikrografikleri (Masuda ve ark., 2004)

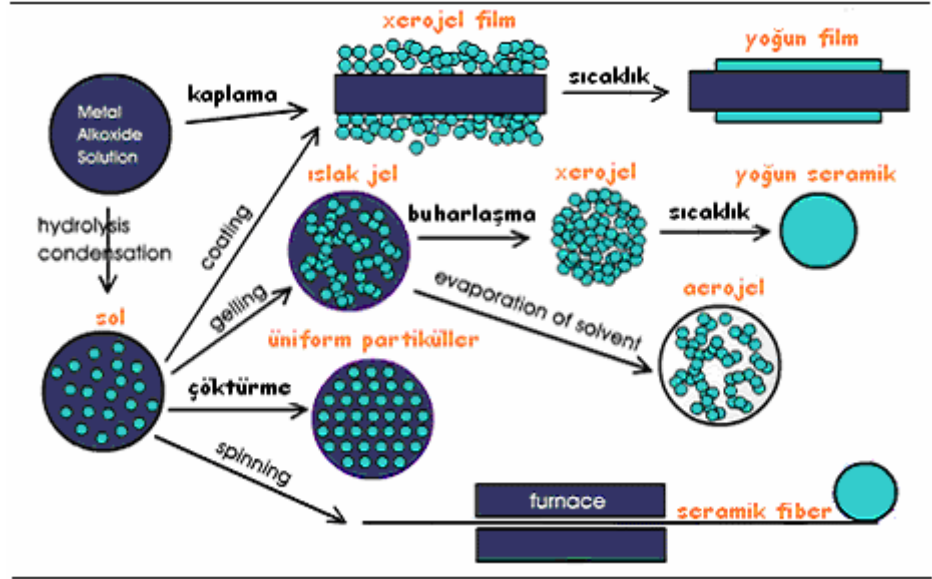
Literatürlerde oldukça fazla ince film kaplama yöntemleri mevcuttur. İnce film kaplama yöntemleri; fiziksel, kimyasal, püskürtme, elektroforez, termoforez ve yerleştirme gibi metotlardır. Çalışmada kimyasal bir yöntem olan sol-jel metodu kullanılmış olduğundan, bu yöntem hakkında bilgi ayrı bir bölüm halinde verilmiştir.

3. SOL-JEL YÖNTEMİ

3.1 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel metodu kimyasal bir yöntem olup, başlangıç malzemesi olarak bir sol içerdiği ve bu solü kullanarak jel elde edildiği için “Sol-jel Yöntemi” olarak tanımlanmıştır. Metot, farklı fonksiyonel kaplamaların oluşumu için en önemli tekniklerden birisi olup avantajlı özelliklere sahiptir. Örneğin; geniş alanların kolay kaplanabilmesi, çok karışımlı oksit filmlerinin homojenliği, nanokristal materyallere ulaşılabilirlik gibi nedenler yöntemin avantajlarıdır. Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100-400 °C) gerektirmekte, özellikle inorganik yapıda ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturma olarak söylenebilir. Gelişmiş seramik materyallerin dizaynı ince filmlerin kalitesine bağlıdır. Sol-jel prosesinin istenilen özellikteki ince filmlerin sentezine izin vermesi nedeni ile, yüksek kalitedeki seramik ve camların üretimi için iyi bir metot olduğu vurgulanmaktadır. (Şekil 3.1.).

Metodun uygulanma prosesi üç kategoride verilebilir: öncelikle, kolloidal bir sol hazırlanır ve partiküller solde çöker. Daha sonra partiküller kurutulur ve geleneksel seramik prosesi tekniği kullanarak işlenir. İkinci kategoride ise, kolloidal soldeki partiküller bir jel oluşturmak için bağlanır. Bu jel daha sonra poröz bir seramik oluşturmak için kurutulur ve kristalize materyal elde etmek için ısıtılır. Üçüncü yaklaşımda, her bir oligonimerik birimlerin polimerizasyonu ile bir jel oluşturulur. Çözeltinin jelleşmesi, çözültide bir ağın oluşumu anlamına gelir. Alkoksidler gibi organometalik bileşiklerin polikondenzasyon ve hidrolizi jelleşmeye meydan verir.



Şekil 3.1. Sol-jel prosesinin genel şematik gösterimi

İkinci ve üçüncü yaklaşımların her ikisinde, çözeltiler jelleşmeden önce substrat üzerine atılabilir, döndürülebilir, daldırılabilir veya püskürtülebilir. Böylece aşırı derecede uygun bir kaplama oluşumu metodu sağlanır. Sol-jel kaplamalarının çok büyük bir çoğunluğu jelleşmeden önce substrata uygulanan çözeltiden çıkar ve prosesinde uygulanan bu teknik ince filmlerin “Kimyasal Çözelti Birikimi” olarak bilinir. Diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol-jel metodunun birçok avantaja sahip olduğu söylenilebilir. Başlıca avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır.

Sol-jel yönteminin avantajları

- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilebilmesi,
- Gerekli alet ve ekipman gereksinimi basittir,
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlığın elde edilebilmesi,
- Saf kaplama özelliği bulunması,
- Düşük işleme ısısı gerektirmesi,
- Hava kirliliğinin olmaması,
- Enerji tasarrufu sağlaması,

- Hazırlanan ortamla etkileşiminin bulunmaması;
- Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntem olması,
- Gözenekli yapı oluşturması,
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi.

Sol-jel yönteminin dezavantajları ise;

- Malzeme maliyetlerinin fazla olması,
- Filmlerde karbon çökeltisi kalabilme özelliği,
- Kullanılan malzemenin sağlık açısından zararlı olabilmesi,
- İşleme sırasında malzeme kaybının fazla olması.

Çözeltideki ağ yapısı ile kontrol edilen birçok faktör olmasına rağmen, birikme parametreleri filmin son özellikleri için önemlidir. Çözeltiden birikme için iki genel teknik vardır: daldırma (dip) ve döndürme (spin) teknikleri.

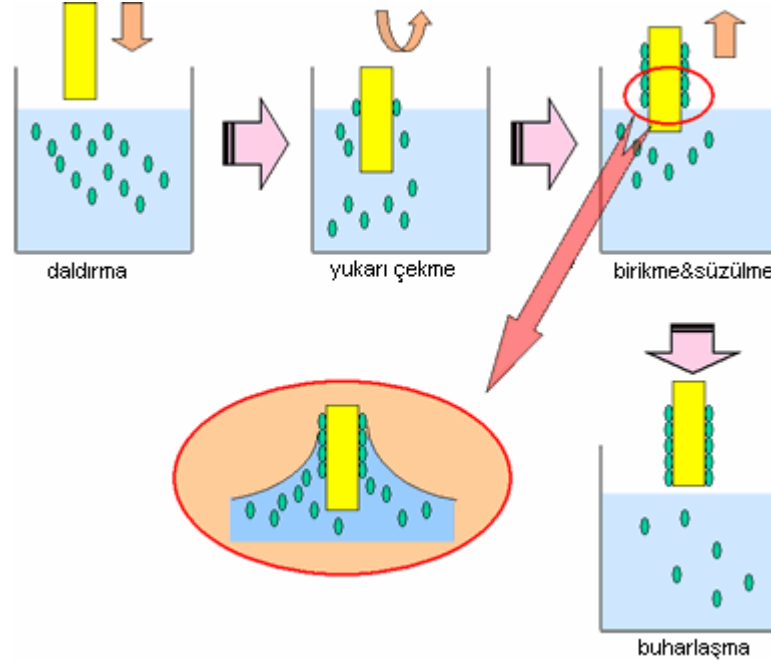
3.2 Daldırma Yöntemi ile Film Oluşturma

Saydam tabakalar üretmek için kullanılan bir yöntem olup, bir substrat üzerine sol-jel filmi biriktirmek için uygulanan genel ve kolay bir metottur. Substratlar düz paneller, silindirler veya kompleks geometride olabilir. Bu proses metre kare düzenindeki alanları kaplamada kullanılır. Bir taşıyıcı, hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp yine aynı hızda geri çekilir ve böylece film oluşturulur.

Daldırma yönteminin avantajları (Türhan, 2000)

- Düzgün bir kaplama elde edilmesi,
- Kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi,
- Çok katlı kaplama yapılabilmesi,
- Değişik optik özelliklere sahip olması,
- Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilmesi olarak verilebilir.

Daldırma işlemi ile film kaplama (Şekil 3.2.), 5 ana safhaya ayrılabilir: Daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme, buharlaşma.



Şekil 3.2. Daldırma yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Film kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumu yönlerinden başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir;

- (i) Yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti
- (ii) Yer çekim kuvveti
- (iii) Taşıyıcıya tutunmaya çalışan solun yüzey gerilimi
- (iv) Kaplama alanına ulaşan solun eylemsizlik momenti
- (v) Kaplama basıncı (Filmleri 1 μm kalınlıktan daha az olması önemlidir)

Eğer sıvının vizkositesi (η) ve taşıyıcı hızı (U) yeteri kadar büyük ise kaplanan filmin kalınlığı (h), vizkos sürüklenme $\left(\propto \frac{\eta U}{h}\right)$ ile yerçekimi kuvvetini ($\rho g h$) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır. Kalınlık ifadesi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir;

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

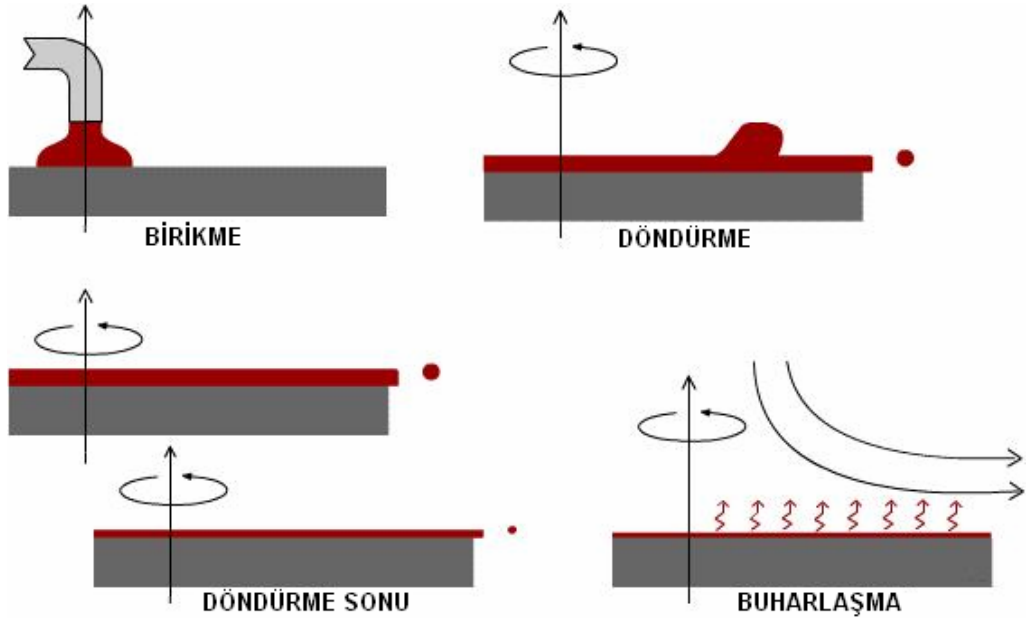
Bu denklemde c_1 orantı sabitidir ve Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Taşıyıcı hızı ve sıvı vizkositesi yeteri kadar büyük değil ise, sol-gel yönteminde en çok rastlanan durum, denge vizkos sürüklenmenin sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim (γ_{LV}) oranı ile belirlenir. Kalınlık ifadesi ise Landau - Levich bağıntısı ile belirlenir.

$$h = 0,94 \left(\frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \right) \quad (3.2)$$

Filmin kalınlığının hesaplanması için kullanılan bu denklemlerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler ile uygulanabilirliğin zayıf olduğu belirtilmiştir (Kaya, 2002). Film kalınlığına etki eden faktörler: pH etkisi, vizkozite değişimi, her sıvının Newton sıvısı olmaması ve en önemlisi buharlaşma etkisinin bu formüllerde gösterilmemesidir. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Daldırma işlemi boyunca taşıyıcı hareketi buharlaşma oranı üzerinde etkili olsa da, pratikte ihmal edilebilir.

3.3 Döndürme Yöntemi ile Film Oluşturma

Sert bir tabaka veya az eğimli substratlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir prosedir. Bu proses için kullanılan substratlar daha küçük bir boyuta indirilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir. Bu safhalar: kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir.



Şekil 3.3. Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları

Kaplama safhasında, yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezciil kuvvet nedeni ile radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaşma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.

Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün vizkositesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.

Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme safhasındaki merkezci kuvvet, yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır. Döndürmeyi sonlandırma safhasında film kalınlığı şu şekilde verilebilir:

$$h(t) = \frac{h(0)}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (3.3)$$

Bu ifadedeki h_0 başlangıç kalınlığı, t zaman, ρ yoğunluk ve ω açısal hızdır. ρ ve ω 'nın sabit oldukları varsayılmaktadır.

Dönme safhası taşıyıcı yüzey üzerindeki solun oluşturduğu buharda sabit bir döngü yaratır. Bu döngü, kütle transfer katsayısının sabit olmasına neden olur. Aynı şekilde buharlaşma oranının sabite yakın olduğu söylenebilir. Taşıyıcı üzerine kaplanan film, son kalınlığına buharlaşma işleminden sonra ulaşır. Buharlaşma işlemi, yüzeyden sıvı taşma işleminin son bulması ile başlar. Meyerhofer'in modeline göre döndürmeyi sonlandırma ile buharlaşma işlemi birbirinden ayrılmıştır. Son kalınlık ve toplam zaman için aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$h(\text{son}) = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{1/3} \quad (3.4)$$

$$t_{\text{son}} = t_{\text{durma}} + h_{\text{durma}} \frac{\rho_A^0}{e\rho_A} \quad (3.5)$$

Burada; ρ_A birim hacimdeki uçucu maddenin kütlesi, ρ_A^0 ; birim hacimdeki uçucu maddenin başlangıç değeri, e ; buharlaşma oranı olup k kütle transfer katsayısına bağlıdır.

Buraya kadar verilen kalınlık formülleri sadece tek bileşenli sıvılar için geçerlidir. Kalınlık formüllerinin çok bileşenli sıvılar için geçerli olmamasının nedeni, kaplama sıvısındaki çözücü moleküllerinin buharlaşması ve geri kalan başlangıç malzemesi moleküllerinin yoğunlaşması ile sıvı vizkozitesinin değişmesidir. Diğer bazı özellikler de eş zamanlı olarak değişmektedir. Bunlara örnek olarak kırılma indisi, yoğunluk ve buharlaşma oranı verilebilir.

3.4 Tavlama

Isıtmanın amacı kuru filmi yoğun seramik okside dönüştürmektir. Isı muamelesi programı kristal yapısını, tane boyutunu, kristalizasyon miktarını ve film çatlamasını etkiler. Bu proses polikondenzasyon reaksiyonları, organik bileşiklerin veya karbon içerisindeki filmde kalan grupların pirolizi, karbon oksidasyonu ve filmin yavaş yavaş yoğunlaşması ile artan $-OH$ ve $-OR$ gruplarının ayrılmasını içerir.

4 DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından alınmıştır. Çalışmalarda H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , APTES, OTS, Ti(IV)isopropoksit, polietilen glikol (MA 2000), rodamin-B, trietilamin, asetonitril, diklorometan ve etanol kimyasalları kullanılmıştır. Tüm yıkama işlemlerinde ultra saf su (Ultrapure Milli-Q Reagent Water System Millipore) kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan aletler

S.Ü. Fen-Edb. Fakültesi, Kimya Bölümü'ne ait Floresans Mikroskobu (OLYMPUS BX51/BX2-FLB3-000), CCD kamera (DP70 Mikroskop Dijital Kamera), pH metre (Orion 900S2), Spektrofluorometre (RS 5000 Shimadzu Spektrofluorofotometer), UV-visible Spektrometre (Pharma Spect. 1700 Shimadzu Spectrometer), ultra saf su (18.2MQcm Ultrapure Milli-Q Reagent Water System Millipore), magnetik karıştırıcı (Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS 31) ve IR Spektrometre (Perkin Elmer 1600 Series FTIR Spectrometer) ve temas açısı ölçüm cihazı (CAM 101 KSV) Young laplace metoduna dayanarak CCD video kamera kullanılmıştır.

4.3 Adsorban yüzeyler ve özellikleri

Bu çalışmada; Isotherm firmalarından temin edilen cam lameller kullanılmıştır. Kullanılan cam lamellerin fiziksel ve kimyasal özellikleri firmalarda daha önce tespit edilmiştir (<http://www.isotherm.com>). Kimyasal özelliklerinden görüldüğü gibi camlar için TUBITAK-Ankara Test and Analiz Laboratuvarında yapılan (Perkin Elmer Elemental Analyzer Model 240) elementel analizlere bakıldığında bu camların element yüzdelerinin birbirine

yakın olduğu gör÷lmektedir. Camların IR-spektrumlarında; 1100-1000 cm^{-1} deki bandlar ise C-O gerilme titreşimleri ile kül oluşturan bazı inorganik maddelere ait (Si-O, Si-O-Si) titreşim bandlarıdır.

4.4 Substratların Temizliği ve Aktifleştirilmesi

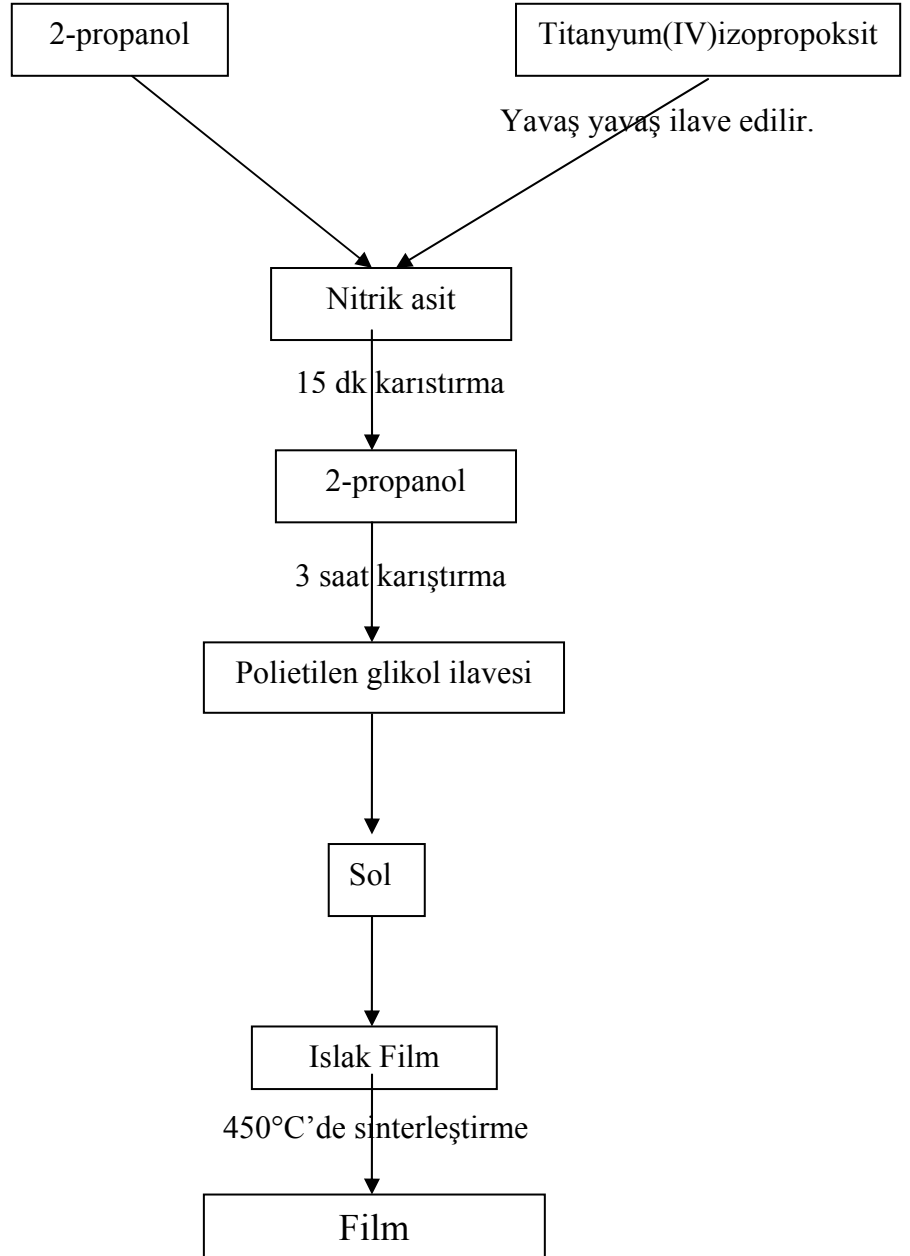
Bu çalışmada destek maddesi olarak cam substratlar kullanılmıştır. Hazırlanan film toz ve çatlaklardan arındırılmış olmalıdır. Film kalitesi direkt olarak substratın temizliği ile ilgili olup, filmin substrata yapışmasından dolayısıdır. Taşıyıcı üzerine filmi kaplamadan önce, taşıyıcıların temizlenmesi gerekmektedir. Camlar uygun boyutlarda kesilerek deiyonize su içeren bir behere konulur. Behere, ultrasonik banyoya konularak yarım saat ultrasonik banyoda camların temizlenmesi sağlanmıştır. Ultrasonik banyo, çok yüksek genlikli ses dalgaları oluşturur. Bu ses dalgaları sıvı içerisinde duran dalgalara sebep olurlar. Girişim neticesinde oluşan tepeler ve düğümler, solü sıkıştırır ve bırakır. Bırakma sırasında sıvıda birçok küçük baloncuk oluşur. Sıkıştırma sırasında bu balonlar sönerler ve bu sırada meydana gelen kuvvet, kirlilikleri yüzeyden söker. Ultrasonik banyo, taşıyıcı üzerindeki yarıklara veya köşelere sıkışmış olan kirlerin temizlenebilmesi açısından, taşıyıcı temizliğinde önemli bir safhadır. Ultrasonik banyonun ardından camlar, kuru bir ortamda durulanmaya bırakılır. Camlar iyice kurduktan sonra, aynı işlemler bu defa deiyonize su yerine aseton konularak tekrarlanır. Temizlenmiş olan camlar, nemden etkilenmeyecekleri kapalı bir ortamda muhafaza edilirler.

Temizlenen mikroskopik cam slaytlar piranha çözeltisinde, 1:3 konsantre $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ (v/v), 90°C 'de 1 saat bekletilir ve pH'sı 7 olana dek ultra saf su ile yıkanır. Bu şekilde cam yüzeyi aktif ve temiz hale geçer.

4.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

4.5.1 Titanyum Solünün Hazırlanması

14 mL saf 2-propanol bir behere doldurularak manyetik karıştırıcıya konur. 2,8 mL titanyum(IV)izopropoksit, karışmakta olan 2-propanole çok yavaş bir şekilde damla damla ilave edilir. Bu esnada sol her aşamada şeffaf olmalıdır ve içerisinde herhangi bir çökeltme veya taneciklenme görünmemelidir. Katalizör görevi görecek olan %65'lik nitrik asitin eklenmesinden sonra sol, manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırılır. Ortamın neminden fazla etkilenmemesi için solün bulunduğu beherin üstü kapatılmalıdır. 15 dakika sonra 14 mL daha saf 2-propanol, yine dikkatli ve yavaş şekilde ilave edilir. 3 saat karıştırılır. Daha sonra titanyum dioksidin cama bağlayıcılığını sağlamak için titanyum(IV) izopropoksitin %20'si kadar, molekül ağırlığı 2000 olan polietilen glikol katılır. Birkaç saat daha karıştırma işleminden sonra sol, film oluşturmak için hazır hale getirilmiştir. TiO₂ ince film hazırlama işlemi şematik olarak gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Titanyum solünün hazırlanması

4.5.2 Silan Çözeltileri

10 mM'lık APTES çözeltisi için; 120 µL APTES çözeltisinden alınarak 50 mL kuru toluen'de çözülerek hazırlandı. 10 mM'lık OTS çözeltisi için ise 160 µL OTS çözeltisinden alınarak 50 mL kuru toluen'de çözülerek hazırlandı.

4.5.3 Boyar madde

0,015 g Rodamin-B alınarak; üzerine 20 mL asetonitril ve 100 µL trietilamin ilave edilerek hazırlandı ve her seferinde taze hazırlanmış boyar madde kullanıldı.

4.6 Filmlerin Kaplanması

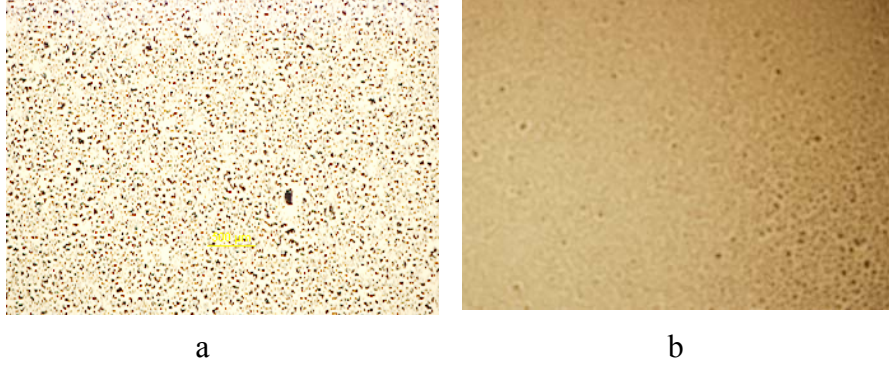
Üzerine kaplama yapılacak cam substratlar uygun boyutlarda kesilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi temizlik işlemleri uygulanmıştır. Film kalınlığını ayarlamak için Scotch Magic type 3M tipi bir bant kullanılmıştır. Kullanılan bu band 0,3-0,5 mikron kalınlığında film oluşmasına izin vermektedir.

Tavlama prosesinden önce ıslak filmler 100°C 'de 10 dakika süreyle kurutulur. Kuruyan filmler amorf yapıdadır.

4.7 Filmlere Sıcaklık Muamelesi

Kurutulan filmler amorf yapıdadır. Isı muamelesinin amacı bu amorf yapıyı kristalize anataz yapısına çevirmektir. Tavlama prosesi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sıcaklığın artması ile gerçekleştirilir. Daha sonra birkaç saat boyunca sabit sıcaklık işlemi sürdürülür ve sonra sıcaklığın oda sıcaklığına inmesi sağlanır.

Isı muamelesinin birinci basamağı olan kuruma aşamasında, ısıtma ve soğutma hızları sırasıyla $+10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve $-8^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ şeklinde ayarlanmıştır. Bununla birlikte tavlama prosesinde $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artışı uygulanabilir.

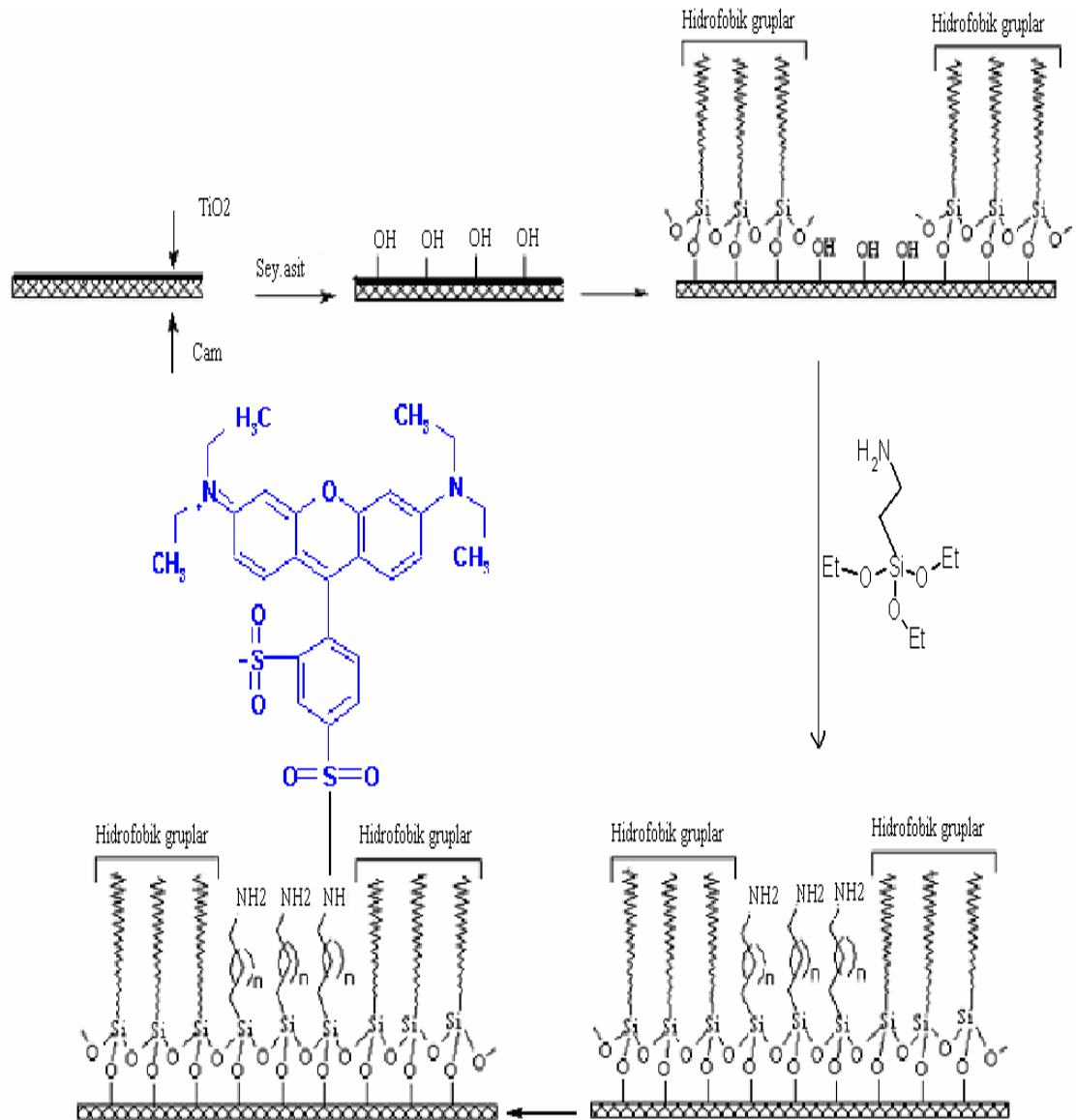


Şekil 4.2. Işık mikroskobu altında (a) kuruyan film, (b) 450°C 'de sinterleştirilmiş film

4.8 Film Yüzeyine Silanizasyon İşlemleri

Oluşturulan filmler seyreltik asite daldırıldıklarında hidrofilik hale geçerler. Silanlama işlemi 10 mM 'lık APTES ve OTS'in susuz toluendeki çözeltisi ile 80°C 'de 24 saat karıştırılarak yapıldı (Jin ve ark., 2003). Silanlanmış camlar sırasıyla ultra saf su ve etanolde yıkandı, azot gazı altında kurutuldu; yaklaşık 1 nm kalınlığında APTES ile monotabaka hazırlanmış oldu

Rodamin-B boyar maddesi ile 24 saat oda sıcaklığında boyanmaya bırakıldı ve sırasıyla önce asetonitril, etanol ve diklormetan ile yıkanıp; azot gazı altında kurutuldu.

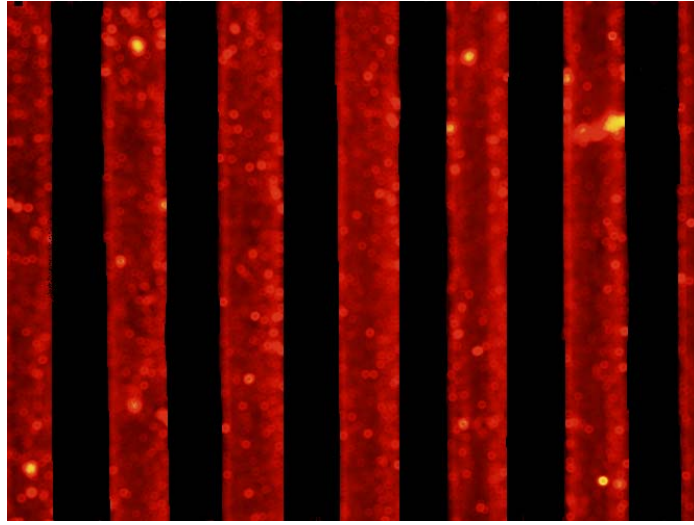


Şekil 4.3. TiO₂ filmi üzerine APTES molekülünün seçimli print edilmesi.

4.9 Filmlerin Analizleri

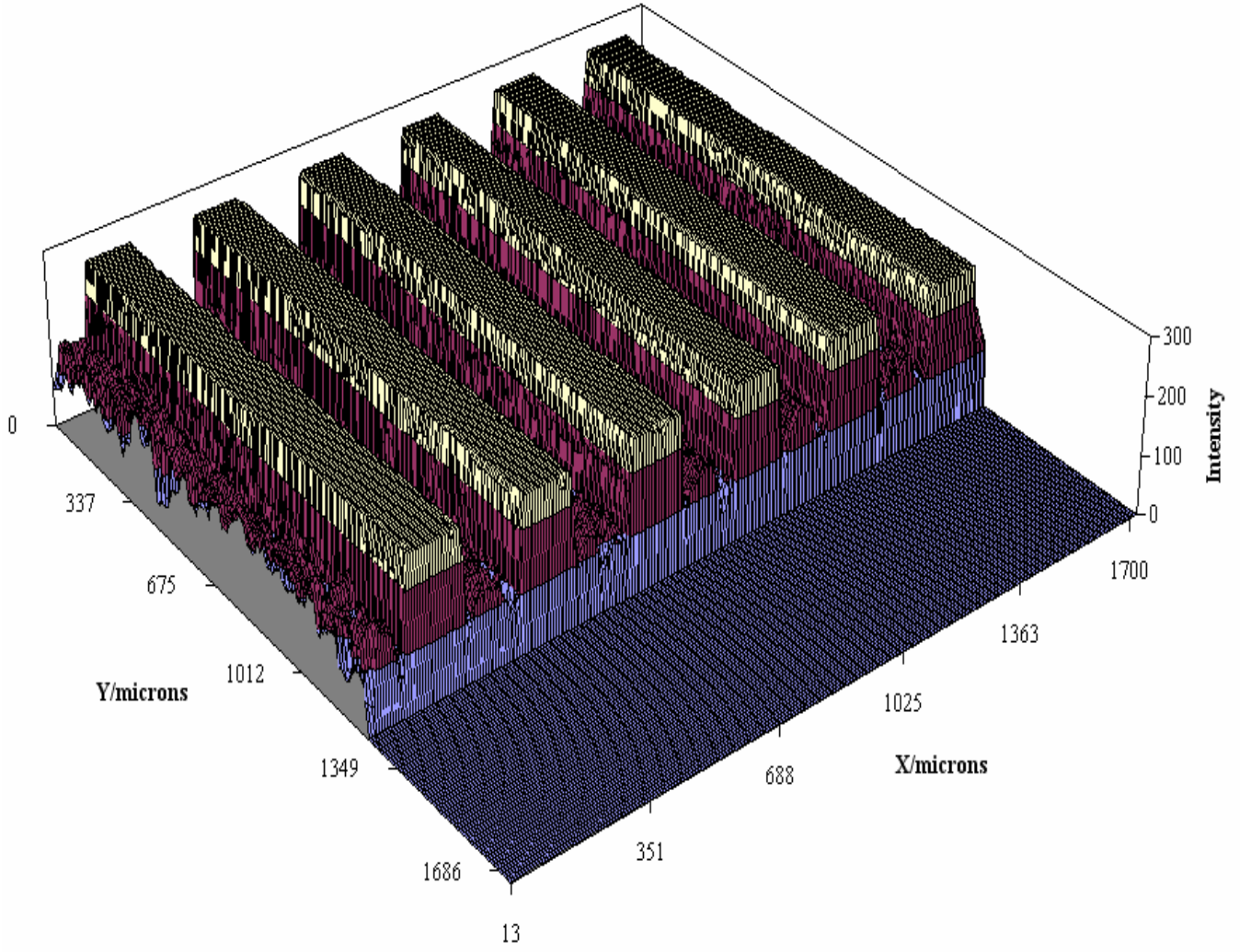
4.9.1 Floresans Mikroskobu Görüntüleri

Yapılan tüm aşamalarda Floresans mikroskobu kullanılarak yüzey modifikasyonu kontrol edilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi silan kaplanmış cam slaytları Rodamin-B ile muamele ettiğimizde APTES ile kaplı yüzeyin üzerinde güçlü bir floresans görülmektedir.

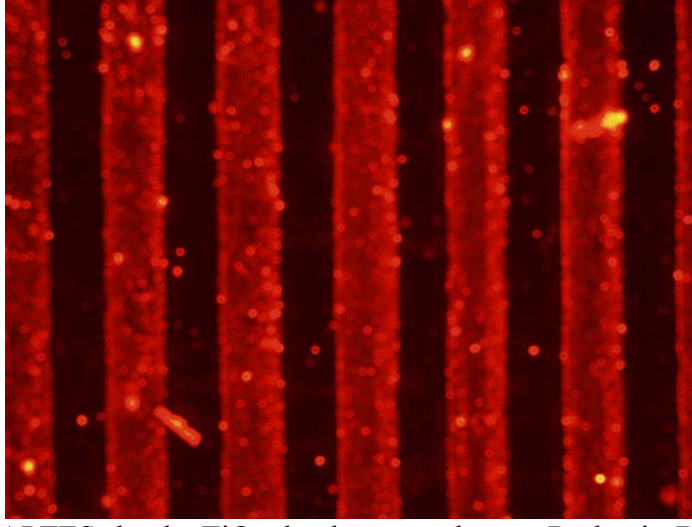


Şekil 4.4. APTES kaplı cam slaytın Rodamin-B ile verdiği Floresans mikroskopik görüntüsü.

Bu sonuçlar amin gruplarının yüzeye başarıyla kaplandığını göstermektedir. Şekil 4.5'te ise TiO_2 ile kaplanmış cam slayt üzerine APTES bağlandığında alınan görüntü vardır. Burada ise boyanmayan ara yüzeylerde TiO_2 yüzeyindeki hidroksil grupları rodamin-B ile bir miktar etkileşim yaparak boyanmıştır. Bunu 3 boyutlu görüntülerde daha iyi görebiliriz.(Şekil 4.5. ve Şekil 4.7.)

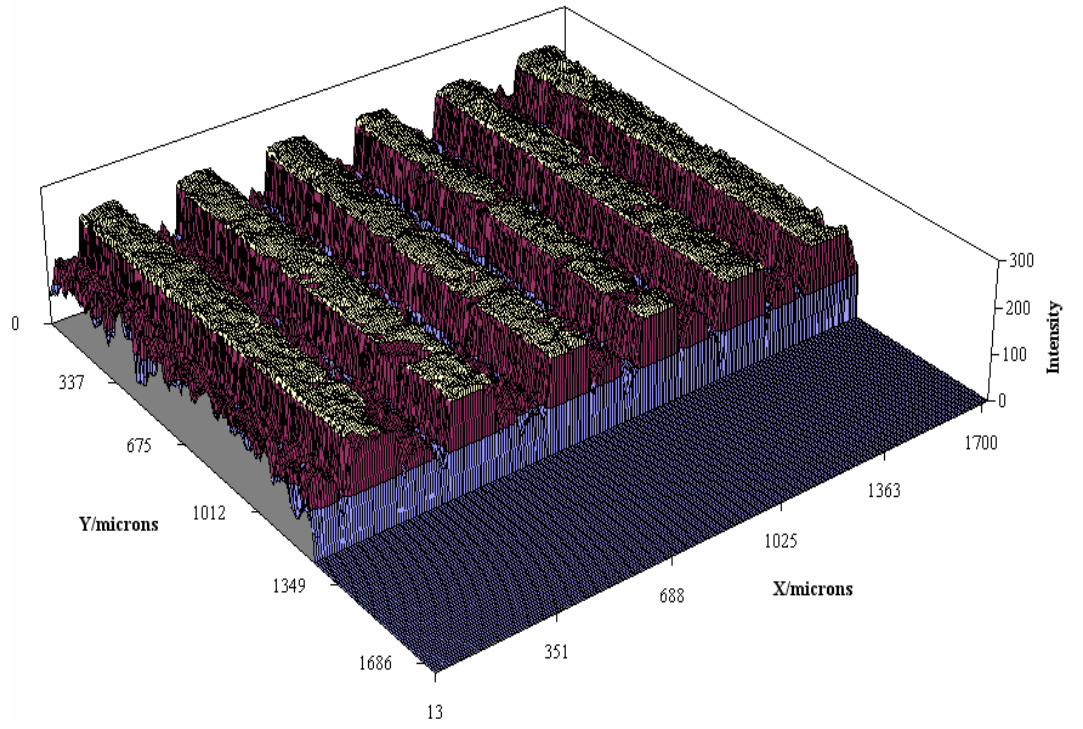


Şekil 4.5. Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 3-D profili (bu profil Şekil 4.4.'ün görüntüsünü temsil eder).

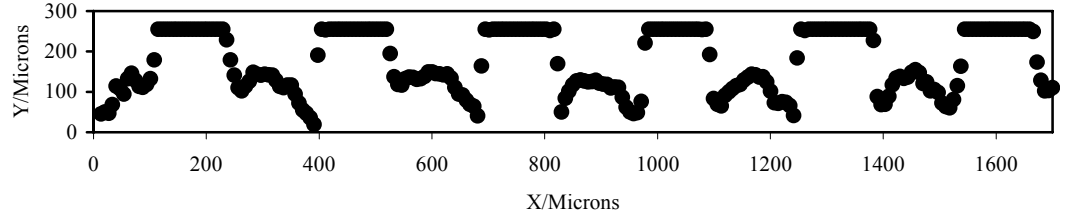


Şekil 4.6. APTES bağılı TiO₂ kaplı cam slaytın Rodamin-B ile verdiği Floresans mikroskobik görüntüsü.

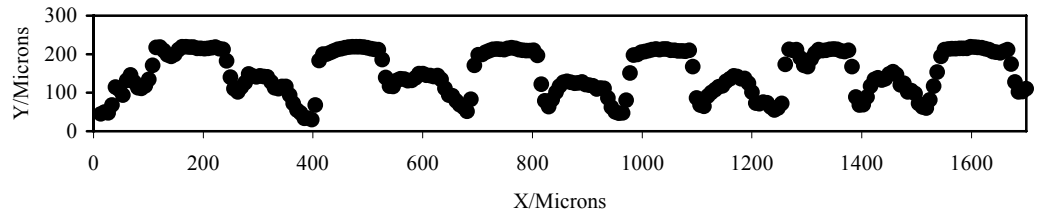
TIFF formatına alınan bu görüntüler sayısal datalara dönüştürülerek Microsoft Excell'e transfer edildi. Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da, fonksiyonelleştirilen yüzeylerin 2D profilleri gösterilmiştir. Yüzey modifikasyon prosesi olan bu şekillerden görüldüğü gibi cam substrat ve cam-TiO₂ substratı üzerine APTES'in kendiliğinden toplanan tekli tabakası, başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Cam substrat üzerine oluşturulan APTES tekli tabakasının tepe noktaları, cam-TiO₂ üzerine oluşturulan APTES tekli tabakasının tepe noktalarından daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.7. Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 3-D profili (bu profil Şekil 4.6.'nın görüntüsünü temsil eder).



Şekil 4.8. Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 2D profile (bu profil Şekil 4.4.'ün görüntüsünü temsil eder).



Şekil 4.9. Modifikasyon prosesi için reaksiyonun 2D profili (bu profil Şekil 4.6.'nın görüntüsünü temsil eder).

4.9.2 FTIR Metodu

Düşük konsantrasyonlardaki ara yüzeylerin karakterizasyonu özel analitik tekniklerin kullanımıyla açıklanabilir. Bu amaçla üç farklı örnekleme tekniğine sahip silan kaplama ajanları ve diğer ara yüzey değiştiriciler için analitik bir alet olarak FTIR kullanıldı.

Görülebilecek IR absorbands piklerinin değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Hidrosilasyondan sonra C=C çift bağlarına ait absorbands pikleri görülmez.

Cam slayt ve TiO₂ kaplanmış cam slaytların IR-spektrumlarında; 3500-3400 cm⁻¹ aralığında N-H gerilme titreşimlerine, 1100-1000 cm⁻¹ deki bandlar ise C-O gerilme titreşimleri ile kül oluşturan bazı inorganik maddelere ait (Si-O, Si-O-Si) titreşim bandları tespit edilmiştir.

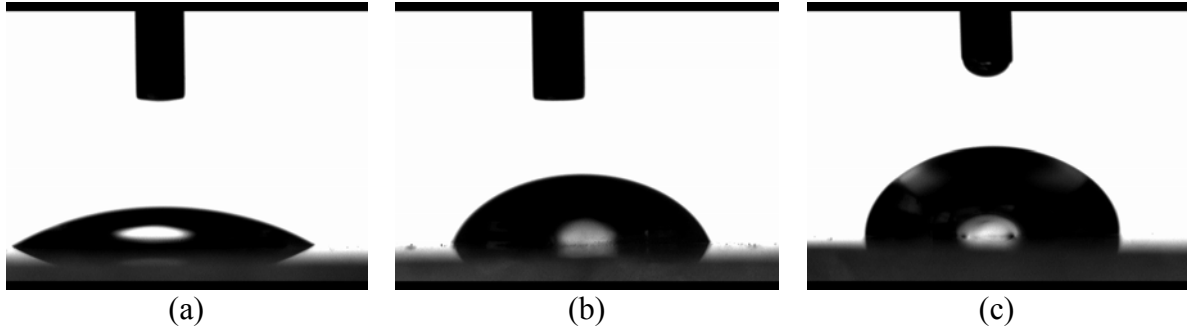
Tablo 4.1. Seçilen IR absorbands piklerinin ayrımı (Ying ve ark., 1993; Laumer, 1987).

	Dalga sayısı, cm ⁻¹	Fonksiyonel gruplar
Etoksisilan	800	Si-O-C simetrik gerilme
	940-970	Si-O gerilme
	1170	Si-O-C anti-simetrik gerilme
	1100-1075	Si-O-C anti-simetrik gerilme kuvveti çifti

4.9.3. Temas Açısı Ölçümü

İnorganik yüzeylerde silan tabakalarının yüzey özelliklerinin ıslanabilirliğini ve yüzeyin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin tayini su temas açısı metodu ile ölçülmüştür. Slaytların ultra saf su ile yapılan temas açısı ölçümleri Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de görüldüğü gibidir ve ölçüm değerleri Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'te verilmiştir. Şekillerden ve temas açısı değerlerinden

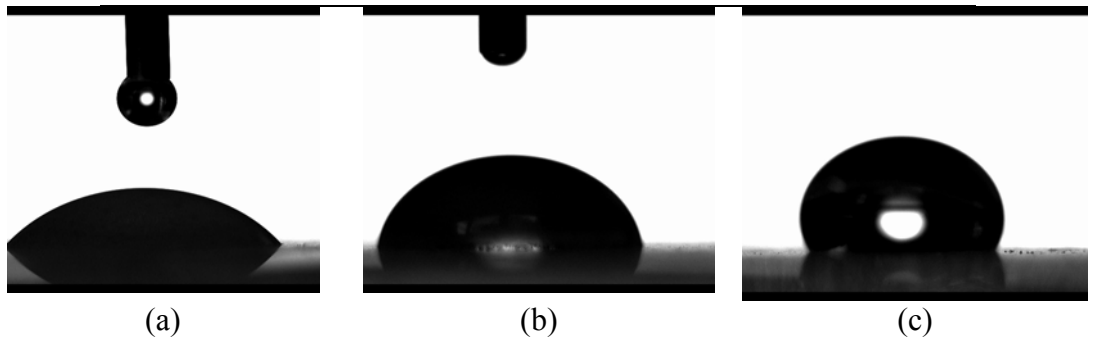
de anlaşılacağı gibi cam ve TiO_2 yüzeyleri üzerine APTES ve OTS bileşikleri bağlanmıştır. OTS hidrofobik bir yapı olduğundan dolayı ölçüm değerleri daha yüksek çıkmış, yani suyun yayılımına izin vermeyen bir hal oluşturmuştur. APTES bağlı cam ve TiO_2 ise daha hidrofilik yapıdadır.



Şekil 4.10. Mikroskopik lameller üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Active slayt, (b) cam+APTES slayt, (c) cam+OTS slayt.

Tablo 4.2. Cam slayt üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri

Slayt örneği	Q_L	Q_R	Q_M
Aktive cam	47.5	47.1	47.3
Cam + APTES	88.0	90.6	89.0
Cam + OTS	99.5	102.7	101.1



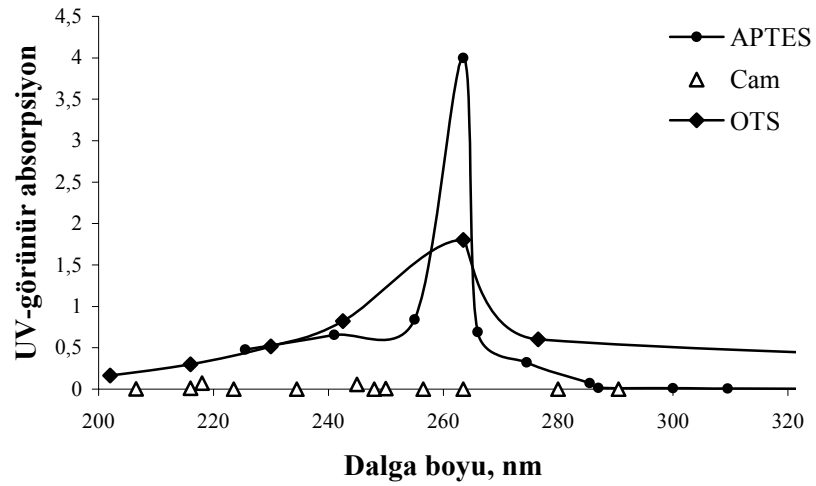
Şekil 4.11. Mikroskopik lameller üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) TiO_2 lameli, (b) TiO_2 + APTES lameli, (c) TiO_2 +OTS lameli.

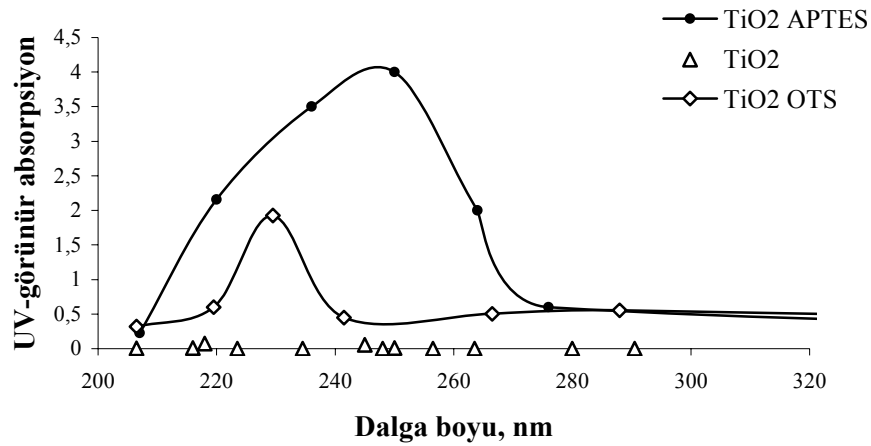
Tablo 4.3 TiO₂ üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri

Slayt örneği	Q _L	Q _R	Q _M
TiO ₂	50.3	49.6	49.9
TiO ₂ + APTES	96.3	97.7	97.0
TiO ₂ + OTS	144.0	142.7	143.3

4.9.4 Absorpsiyon spektrumu

İnorganik yüzeylerde silan tabakalarının yüzey özelliklerini UV-görünür absorpsiyon spektrofotometre ile belirlemek mümkündür. Slaytların UV-visible absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılan absorpsiyon bandları Şekil 4.12. ve 4.13.'te verilmiştir.

**Şekil 4.12.** Cam slaytların UV-görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumu



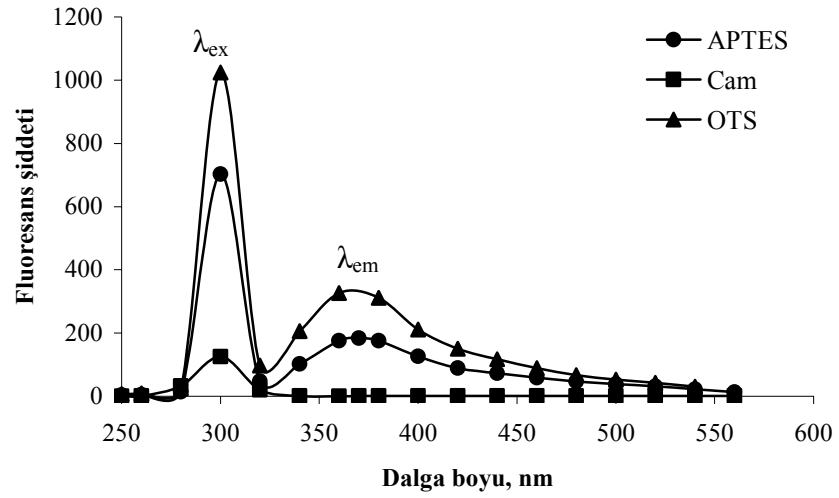
Şekil 4.13. TiO₂ slaytların UV-görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumu

UV spektrumundan görüldüğü gibi OTS ve APTES bağlı camlar 263 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon verdiler. Aynı dalga boyunda camın absorpsiyonu yoktur. Ancak APTES bağlı camın absorpsiyonu OTS bağlı camdan daha yüksektir.

Yine TiO₂ bağlı cama APTES ve OTS bağlanıp UV spektrumları alındığında her ikisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları ve absorpsiyonları birbirinden farklı bulundu. Cam-TiO₂-APTES 249 nm'de absorpsiyon yaparken cam-TiO₂-OTS, 229 nm dalga boyunda absorpsiyon yapmıştır. Destek maddesi olan cam-TiO₂'nin ise 200-300 nm dalga boyu aralığında herhangi bir absorpsiyonu yoktur.

4.9.5 Emisyon Spektrumu

Silan tabakalarının yüzey özellikleri Spektrofluorometreyle de incelenmiş ve emisyon değerleri Şekil 4.14.'de verilmiştir.

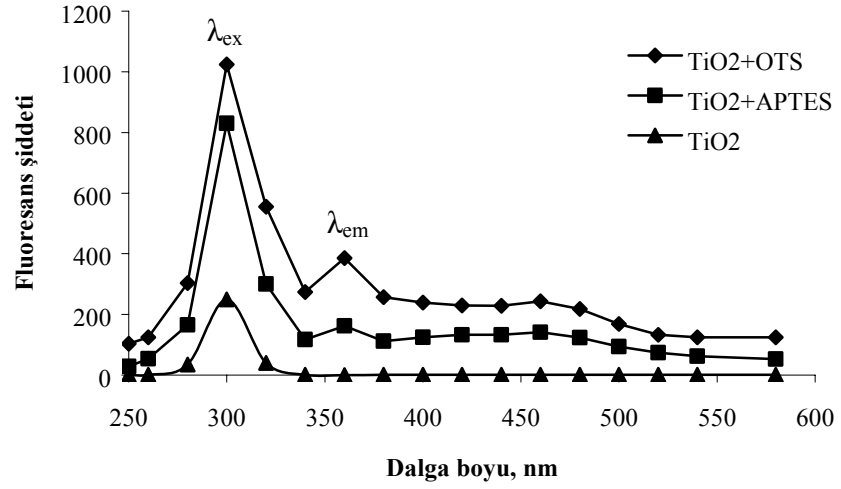


Şekil 4.14. Cam slaytların Spektrofluorometre ile alınan emisyon spektrumu

Cama OTS ve APTES'in bağlanıp bağlanmadığını anlamak amacıyla ayrıca camın ve OTS-cam ve cam-APTES'in emisyon spektrumları alınarak karşılaştırma yapıldı. Bu amaçla öncelikle camın tek başına emisyon verip vermediğini öğrenmek amacıyla 250-500 nm dalga boyu aralığında emisyon dalga boyları ve şiddetleri ölçüldü. Ve bu uyarma dalga boyları aralığında herhangi bir emisyon vermediği gözlemlendi. Aynı uyarma dalga boyu aralığında cam-OTS ve cam-APTES'in maksimum floresans şiddeti verdiği uyarma ve emisyon dalga boyları belirlendi. Emisyon spektrasına göre cam-OTS 300 nm uyarma, 370 nm emisyon dalga boyunda ve cam-APTES, cam-OTS'e benzer şekilde 300 nm uyarma, 370 nm emisyon dalga boyunda maksimum floresans şiddeti verdi. Buna karşın camın 300 nm dalga boyunda emisyonu yoktu. Bu durumda cama APTES ve OTS'in bağlandığı ancak APTES bağlı camın OTS bağlı cam ile aynı emisyon dalga boyuna sahip olmasına rağmen ikisi birbirinden farklı maddeler olduğu için, floresans şiddetlerinin birbirinden farklı olduğu görüldü.

Cama TiO_2 kaplanarak bunun üzerine APTES ve OTS'in bağlanıp bağlanmadığı anlamak amacıyla Şekil 4.15.'de cam- TiO_2 , cam- TiO_2 -APTES, cam- TiO_2 -OTS'in emisyon spektrası görülmektedir. Buna göre 300 nm uyarma

ve 360 nm emisyon dalga boylarında floresans şiddetlerindeki farklılığa bakılarak cam-TiO₂'ye APTES ve OTS'in bağlandığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. TiO₂ kaplı cam slaytların Spektrofluorometre ile alınan emisyon spektrumu

5. SONUÇ ve TARTIŞMALAR

Bu çalışmada cama TiO_2 ince filmleri kaplanmış ve film yüzeyine silan bileşiklerinin bağlanması incelenmiştir.

Çalışmadaki sonuçlar şöyle özetlenebilir;

1. Filmlerin üzerlerine kaplandığı substratın temizliği, kaplamanın oluşumunu etkilemektedir.
2. Titanyum dioksit solü cam substrata film oluşturmak için uygulanırken ne çok hızlı ne de çok yavaş çekilmelidir.
3. APTES molekülünün amin grubuna geniş karakterizasyon işlemleri uygulanmış ve bu molekülün yüzey reaksiyonlarına uğradığına inanılmıştır.
4. Floresans mikroskobu, kendiliğinden toplanan tekli tabakalar içindeki fluorofik gruplar arasındaki etkileşimlerin kolay belirlenmesi için değerli bir tekniktir. Özellikle 3-D profillerinin nicel boyutları ardışık reaksiyonların immobilizasyonunu aydınlatmaktadır.
5. Cam substrat üzerindeki TiO_2 filmine bağlı silan, çeşitli fonksiyonel grupların yüzey reaksiyonları yoluyla, immobilizasyon için kullanılabilir. Modifiye edilmiş bu yapıların biyomoleküllerin immobilizasyonu, toksik metallerin seçimli olarak tutunması, konuk bileşiklerin adsorpsiyonu, katalizör olarak kullanılması, ayırma teknolojisinde kullanılması gibi uygulama alanları mevcuttur. Fonksiyonelleştirilen maddelerin yapılarına göre, metal ve guest adsorpsiyon, sensör, kromotoğrafik ve katalizör olarak kullanılabilirliği de söz konusudur.

6. KAYNAKLAR

Arabatzis, I.M., Antonaraki, S., Stergiopoulos, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Bernard, M.C., Falaras, P., 2002, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 149, 237-245.

Atashbar, M.Z., Sun, H.T., Gong, B., Wlodarski, W., Lamb, R., 1998, XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 326, 238-244.

Chrysicopoulou, P., Davazoglou, D., Trapalis, Chr., Kordas, G., 1998, Optical properties of very thin (<100 nm) sol-gel TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 323, 188-193.

Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., 1999, Optical and electrochromic properties of sol-gel made CeO₂-TiO₂ thin films. *Electrochimica Acta*, 44, 3127-3136.

Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., 2001, Study of time effect on the optical properties of spin-coated CeO₂-TiO₂ thin films. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 68, 355-364.

Hamid, M.A., Rahman, I.A., 2003, Preparation of Titanium (TiO₂) thin films by sol gel dip coating method. *Malaysian Journal of Chemistry*, 5, 86-91.

Harizanov, O., Harizanova, A., 2000, Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 63, 185-195.

Huang, D., Xiao, Z.D., Gu, J.H., Huang, N.P., Yuan, C.W., 1997, TiO₂ thin films formation on industrial glass through self-assembly processing. *Thin Solid Films*, 305, 110-115.

Jamting, A.K., Bell, J.M., Swain, M.V., Wielunski, L.S., Clissold, R., 1998, Measurement of the micro mechanical properties of sol-gel TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 332, 189-194.

Kaya, Ö., 2002, Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Tez*.

Kwon, C.H., Kim, J.H., Jung, I.S., Shin, H., Yoon, K.H., 2003, Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films. *Ceramics International*, 29, 851-856.

Langlade, C., Vannes, B., Sarnet, T., Autric, M., 2002, Characterization of titanium oxide films with Magneli structure elaborated by a sol-gel route. *Applied Surface Science*, 186, 145-149.

Legrand-Buscema, C., Malibert, C., Bach, S., 2002, Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol gel process. *Thin Solid Films*, 418, 79-84.

Lokhande, C.D., Lee, E.H., Jung, K.D., Joo, O.S., 2004, Room temperature chemical deposition of amorphous TiO₂ thin films from Ti(III) chloride solution. *Journal of Materials Science*, 39, 2915-2918.

Masuda, Y., Seo, W.S., Koumoto, K., 2004, Deposition mechanism of anatase TiO₂ from an aqueous solution and its site-selective deposition. *Solid State Ionics*, 172, 283-288.

Miki, T., Nishizawa, K., Suzuki, K., Kato, K., 2004, Preparation of nanoporous TiO₂ film with large surface area using aqueous sol with trehalose. *Materials Letters*, 58, 2751-2753.

Negishi, N., Takeuchi, K., Ibusuki, T., 1997, The surface structure of titanium dioxide thin film photocatalyst. *Applied Surface Science*, 121/122, 417-420.

Pahtan, H.M., Kim, W.Y., Jung, K.D., Joo, O.S., 2005, A chemical route to room-temperature synthesis of nanocrystalline TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 246, 72-76.

Phani, A.R., Santucci, S., 2001, Structural characterization of nickel titanium oxide synthesized by sol-gel spin coating technique. *Thin Solid Films*, 396, 1-4.

Türhan, İ., 2000, TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Tez.

Xiao, Z., Su, L., Gu, N., Lu, Z. Wei, Y., 1998, The growth of TiO₂ thin films on mixed self-assembly monolayers from solution. *Thin Solid Films*, 333, 25-28.

Yu, J., Zhao, X., Zhao, Q., 2001, Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 69, 25-29.

Zoppi, R.A., Trasferetti, B.C., Davanzo, C.U., 2003, Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544, 47-57.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Konya'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Konya'da tamamladım. 1999 yılında, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanarak başladığım yüksek öğrenimimi, 2003 yılında tamamladım. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım. 2005 yılından beri Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Mustafa ÖZMEN