

**SERAMİK UYGULAMALARINA YÖNELİK  
FOTOKROMİK MALZEMELERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

Burçak ATAY

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2012

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Burçak ATAY**'ın '**Seramik Uygulamalarına Yönelik Fotokromik Malzemelerin Geliştirilmesi**' başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 23.05.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı) :	<b>Prof. Dr. AYDIN DOĞAN</b>	.....
Üye :	<b>Prof. Dr. YÜKSEL ERGÜN</b>	.....
Üye :	<b>Yard. Doç. Dr. EMRAH DÖLEKÇEKİÇ</b>	.....
Üye :	<b>Yard. Doç. Dr. HANDE ÇELEBİ</b>	.....
Üye :	<b>Yard. Doç. Dr. GÜRAY KAYA</b>	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitüsü Müdürü**

## ÖZET

**Doktora Tezi**

### **SERAMİK UYGULAMALARINA YÖNELİK FOTOKROMİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Burçak ATAY**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN**

**2012, 180 sayfa**

Bu tez çalışmasının amacı dış tepkileri algılayarak yeterli uyarım sonucu yapıda renk değişimi sergileyen ve farklı birçok endüstride yaygın olarak kullanılan fotokromik malzemelerin seramik uygulamalarına yönelik geliştirilmesidir. Organik ve inorganik yapılar kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle organik fotoaktif başlangıç malzemeleri, yapısal modifikasyonlar sonucu optimum kaplama prosesleri ile seramik yüzeylere uygulanarak, seramik ürünlere fotokromik etkinin kazandırılmasına yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Sonraki aşamada TiO<sub>2</sub> yapıları katı hal reaksiyonları ve sol-jel yöntemleri ile saf ve katkılı olarak üretilerek fotokromik etkiye sahip nanoboyutlu tozların sentezleme çalışmaları yapılmıştır. Üretilen malzemelerin fotokromik etkileri ve son ürün özellikleri, mikroyapısal ve optik karakterizasyon çalışmalarıyla etkin olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokromik, Nanoboyut, Sol-Jel Sentezi, Karakterizasyon

## **ABSTRACT**

**PhD Dissertation**

### **DEVELOPMENT OF PHOTOCHROMIC MATERIALS FOR CERAMIC APPLICATIONS**

**Burçak ATAY**

**Anadolu University**

**Graduate School of Sciences**

**Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Aydın DOĞAN**

**2012, 180 pages**

The aim of this work was development of photochromic materials for ceramic applications that are used in many industries, understand external effects and at sufficient activation exhibit color change. Experimental studies were performed by using organic and inorganic structures. Firstly, by using organic photoactive starting materials after modifications of structures and with applying optimum coating processes on ceramic surfaces experimental studies were carried out for enhancement of photochromic effect to ceramic materials. Then, by solid state reactions and sol-gel techniques, nanosized powders of TiO<sub>2</sub> as pure and doped having photochromic effect were produced. Photochromic effect and the product properties of synthesized powders were determined by optical and microstructural characterization analyses, effectively.

**KeyWords:** Photochromic, Nanosized, Sol-Gel Synthesis, Characterization

## TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca engin bilgi birikimiyle her türlü yardımını, desteğini ve hoşgörüsünü asla esirgemeyen, çalışmalarına yol gösteren, kendisinden tüm hayatım boyunca faydalı olacak sayısız bilgi öğrendiğim, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Aydın DOĞAN'a,

Yardımları ve desteğiyle tez çalışmalarımın ilerlemesine katkıda bulunan, özellikle teorik uygulamalar ve hesaplamalar sürecinde yol gösteren, hoşgörüsünü esirgemeyen değerli jüri hocam Prof. Dr. Yüksel ERGÜN'e, izleme sürecindeki değerlendirmeleriyle çalışmalarına katkıda bulunan değerli hocam Yard. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ'e,

Doktora süresince her türlü katkı ve destekleriyle çalışmalarına yardımcı olan Ali KÜÇÜK ve tüm Kale Seramik çalışanlarına, yardımları ve desteğiyle yanımda olan Prof. Dr. A. Aydın GÖKTAŞ'a, ayrıca doktora çalışmalarımıdaki burs ve maddi desteklerinden ötürü Türk Seramik Federasyonu'na,

Deneysel süreçlerde özellikle PL analizlerindeki yardımları, destek ve ilgileri ile çalışmalarına katkıda bulunan Yard. Doç. Dr. Bülent ASLAN ve tüm Nanoboyut Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Tez aşamasında her zaman yanımda olan, laboratuvar arkadaşlarım, aynı zamanda çok değerli dostlarım Mevlüt GÜRBÜZ, Mert GÜL, Ali BIYIKLI, Göktuğ GÜNKAYA, Esra ERDOĞAN, Mustafa BAĞIRGAN, Ayşegül AKYÜREKLİ, Duygu YILMAZ ve tüm elektroseramik laboratuvarı çalışanlarına,

Her zaman desteğini hissettiğim, varlığıyla ve sevgisiyle daima yanımda olan, zor günlerimde beni yalnız bırakmayan Adem ÖZTÜRK'e,

Bugüne kadar her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, türlü fedakârlıklarla bugünlere gelmemi sağlayan, üzerimde sayısız emeği olan, sahip olduğum için her zaman kendimi çok şanslı hissettiğim canım annem, sevgili kız kardeşim ve tüm aileme en içten minnettarlığımı ve teşekkürlerimi sunarım.

**Burçak ATAY**

Haziran 2012

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. NANOTEKNOLOJİ</b>	<b>2</b>
2.1. Nanomalzemeler.....	4
2.2. Nanomalzemeler ve Yığın Malzemeler Arasındaki Farklılıklar.....	5
2.3. Nanomalzemelerin Elektronik ve Optik Özellikleri.....	7
<b>3. TOZ SENTEZİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ</b>	<b>10</b>
3.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi.....	11
3.2. Kimyasal Buhar Çöktürme.....	12
3.3. Fiziksel Buhar Çöktürme.....	13
3.4. Sol-jel Prosesi.....	14
3.4.1. Sol-jel Yöntemi Üretim Basamakları.....	15
3.4.2. Sol-jel Tarihçe.....	16
3.4.3. Sol, jel ve Jelleşme.....	17
3.4.4. Sol-jel Prosesiyle Üretim Yöntemi.....	18
3.4.5. Sol-jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları.....	19
3.4.6. Sol-jel Yönteminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	21
3.4.7. Metal Tuzlarının Kimyasal Reaksiyonları Hidroliz ve Yoğunlaşma.....	22

3.4.8. Metal Alkoksitlerin Kimyasal Reaksiyonları Hidroliz ve Yoğunlaşma.....	23
---	----

<b>4. FOTOKROMİZM</b>	<b>25</b>
4.1. Fotokromik Etki Davranışı.....	29
4.1.1. Aktivasyon Reaksiyonu.....	29
4.1.2. Termal Ters Reaksiyon.....	30
4.1.3. Foto-Ters Reaksiyon.....	32
4.1.4. İdeal Fotokromik Sistemler.....	32
4.2. Fotokromik Yapılar ve Etki Mekanizmaları.....	34
4.2.1. Organik Yapılarda Fotokromizm.....	35
4.2.2. İnorganik Yapılarda Fotokromizm.....	37
<b>5. TİTANYUM DİOKSİT YARIİLETKENİ</b>	<b>40</b>
5.1. Titanyum Dioksit Yapısı ve Genel Özellikleri.....	40
5.2. TiO <sub>2</sub> Yapısı Genel Uygulamaları.....	43
5.2.1. Fotokatalitik Etki ve Uygulamaları.....	45
5.2.2. Antibakteriyel Etki ve Uygulamaları.....	47
5.2.3. Hidrofilik Etki ve Uygulamaları.....	49
5.2.4. Fotovoltaik Etki ve Uygulamaları.....	50
5.3. Sol-Jel Yöntemiyle TiO <sub>2</sub> Sentezi.....	52
5.4. TiO <sub>2</sub> Foto-reaksiyon Mekanizması.....	53
5.4.1. Moleküler Elektronik Uyarılmalar.....	55
5.4.2. Bant Boşluğu Boyunca Uyarılmalar.....	57
5.4.3. TiO <sub>2</sub> Yapısının Reaksiyon Verimi Arttırmaya Yönelik Modifikasyonlar.....	59
5.4.4. TiO <sub>2</sub> Yapısının Katkılanması.....	60
<b>6. AMAÇ ve YÖNTEM</b>	<b>63</b>
<b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>64</b>
7.1. Organik Yapılar Kullanılarak Fotokromik Malzemelerin Geliştirilmesi.....	64

7.1.1. Organik fotokromik yapıların kullanılması.....	64
7.1.2. Solüsyon Hazırlama.....	67
7.1.3. Kaplama Çalışmaları.....	67
7.1.4. Kaplamaya Yönelik Isıl İşlemler.....	70
7.1.5. Fotokromik etkinin karakterizasyon çalışmaları.....	74
7.2. Katı Hal Reaksiyonları ile Saf ve Katkılı Toz Üretimi.....	87
7.2.1. Anataz fazındaki TiO <sub>2</sub> yapısına Fe katkısı.....	88
7.2.2. Anataz-rutil fazına TiO <sub>2</sub> yapısına Fe katkısı.....	96
7.2.3. Rutil fazındaki TiO <sub>2</sub> yapısına Fe katkısı.....	104
7.3. Sol-Jel Yöntemiyle Nanoboyutlu Fotokromik Toz Sentezi.....	114
7.4. Katkının kristal yapıdaki optik ve elektronik etkilerinin incelenmesi.....	142
7.4.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri ve deneysel bulgular.....	143
7.4.2. Floresans spektrometre analizleri ve deneysel bulgular.....	151
7.4.3. Spektrometre analizleri ve bant boşluğunun hesaplanması.....	158
7.4.4. Sentezlenen kristal yapı modeli.....	167
<b>8. SONUÇLAR</b>	<b>171</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>175</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Nanoölçekte farklı biyolojik ve mekanik sistemlerin boyutları .....	3
2.2. (a) mikro ve nanoboyutlu yapıların şematik gösterimi, (b) kütleye göre normalize edilmiş yüzey alanının tane boyutuyla değişimi ve partikül çapına bağlı olarak altının erime sıcaklığının değişimi .....	6
2.3. Yığın metal/yarıiletkenler ve atomik yapılardaki elektronik geçişler .....	8
2.4. Yük yoğunluğunun metal ve yarıiletken yığın ve nanokristal yapıdaki değişimleri .....	9
3.1. Sol-jel prosesi ile farklı malzemelerin üretimi .....	19
4.1. Fotokromik malzemelerin tersinir olarak renk değişimi .....	26
4.2. Spiropiran yapısının fotokromik etki ile renk değişimi, absorpsiyon spektrumu .....	27
4.3. Görünür ve UV bölgede gözlemlenen spektral değişimler, A:orjinal ve B aktive edilmiş form .....	29
4.4. Fotokromik tersinir reaksiyon sergileyen fotokromik moleküllerin potansiyeli .....	30
4.5. Ters dönüşüm reaksiyonları gösteren tepki eğrileri.....	32
4.6. İdeal bir sistemde optik yoğunluğun iki olduğu bir görüntü elde edebilmek için herhangi bir t anında gerekli olan aktive edici ışık şiddeti .....	33
4.7. Optik özelliklerde değişim sağlayan TC: termokromik, PC: fotokromik, EC: elektrokromik mekanizmalar .....	34
4.8. Triaril metanların uygun dalga boyundaki ışık ile heterolitik bağ kırılması .....	35
4.9. Azo bileşiğine ait trans-cis izomerizasyonuna dayanan fotokromizm .....	36
4.10. Proton tautomerizmine dayanan fotokromizm .....	36
4.11. Valans bağ tautomerizmi ile gerçekleşen fotokromizm .....	37
5.1. TiO <sub>2</sub> rutil fazına ait kristal yapısı .....	41
5.2. TiO <sub>2</sub> anataz fazına ait kristal yapısı .....	42

5.3. TiO <sub>2</sub> brokit fazına ait kristal yapısı .....	42
5.4. TiO <sub>2</sub> yapısında ışığın absorplanma mekanizması .....	43
5.5. TiO <sub>2</sub> fotokatalik mekanizmasının şematik gösterimi .....	46
5.6. TiO <sub>2</sub> fotokatalik etkisinin kaplama malzemelerinde uygulaması .....	47
5.7. TiO <sub>2</sub> fotokatalik etkisinin kaplama malzemelerinde uygulaması .....	48
5.8. TiO <sub>2</sub> fotokatalik etkisinin kaplama malzemelerinde uygulanması .....	48
5.9. TiO <sub>2</sub> kaplı yüzeyin UV ışımaya sonrası ıslatma açısının değişimi .....	49
5.10. TiO <sub>2</sub> kaplı hidrofilik etkiye sahip cam yüzeyin ve standart yüzeyin kıyaslanması .....	50
5.11. TiO <sub>2</sub> yapısının kullanılarak hazırlandığı fotovoltajik sistem .....	51
5.12. Elektron transferi veya enerji transferi süreci .....	54
5.13. Çift atomlu molekülde titreşimle ilgili geçişler .....	55
5.14. Uyarım sonucu molekül yapısında meydana gelebilen prosesler .....	56
5.15. Katı yapıda ışıkla uyarım sonucu oluşan reaksiyonlar .....	57
5.16. Deniz seviyesinde güneş tepe noktasında iken güneş ışığı spektrumu .....	59
5.17. Titanyum ve diğer elementlerin atom çapları .....	61
5.18. TiO <sub>2</sub> bant yapısı, hv <sub>1</sub> :saf TiO <sub>2</sub> , hv <sub>2</sub> :metal iyonu katkılanmış TiO <sub>2</sub> , hv <sub>3</sub> :metal olmayan iyon katkılanmış TiO <sub>2</sub> .....	62
7.1. Organik fotoaktif tozun 1000x büyütmedeki SEM analizi.....	65
7.2. Organik fotoaktif tozun 10000 büyütmedeki SEM analizi .....	65
7.3. Organik yapıların kullanımına ait proses akım şeması .....	66
7.4. Daldırma yöntemi ile elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü.....	68
7.5. Püskürtme yöntemi ile elde edilmiş kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü .....	69
7.6. Daldırma ve püskürtme yöntemi ile elde edilen kaplamaların incelenmesi...	70
7.7. Isıl işlem sonucu yüzeyde gelişen bütünleşmiş yapı ve boyun oluşumları ....	71
7.8. Seramik üzerindeki kaplamanın yan kesitinin stereo mikroskop görüntüsü..	72

<b>7.9.</b> Seramik üzerindeki kaplamanın yan kesitinin 500X büyütmede SEM görüntüsü.....	73
<b>7.10.</b> Seramik üzerindeki kaplamanın yan kesitinin 2000X büyütmede SEM görüntüsü .....	73
<b>7.11.</b> Fotokromik etkiye sahip yüzeyin farklı ışımaya sürelerindeki absorpsiyon spektrumu .....	75
<b>7.12.</b> Fotokromik etkiye sahip yüzeyin farklı ışımaya sürelerindeki kolorimetrik değerleri .....	76
<b>7.13.</b> Fotokromik etkiye sahip yüzeyin 560 nm renklenme verimliliği.....	77
<b>7.14.</b> Fotokromik etkiye sahip yüzeyin karanlık ortamda sergilediği solma mekanizmasının belirli zaman aralıkları ile elde edilen absorpsiyon spektrumları .....	78
<b>7.15.</b> Standart ve fotokromik etkiye sahip seramik karonun gün ışığı altında renk değişimi .....	80
<b>7.16.</b> Görünür bölgede fotokromik numunenin emisyon spektrumu.....	81
<b>7.17.</b> Fotokromik numunenin 648 nm dalga boyu emisyonu için eksitasyon spektrumu.....	81
<b>7.18.</b> Fotokromik numunenin gün ışığı altında uyarımı sonucu reflektans spektrumu .....	82
<b>7.19.</b> Fotokromik numunenin karanlık ortamda solma mekanizmasının reflektans spektrumu .....	84
<b>7.20.</b> Fotokromik etkiye sahip numunenin gün ışığı altında renk değişimi .....	85
<b>7.21.</b> Anataz fazındaki farklı oranlarda demir katkılı TiO <sub>2</sub> tozlarının XRD faz analizleri .....	89
<b>7.22.</b> AF 1 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi .....	90
<b>7.23.</b> AF 2 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi .....	91
<b>7.24.</b> AF 3 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi .....	91

7.25. AF 4 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	92
7.26. AF 1 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	92
7.27. AF 2 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	93
7.28. AF 3 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	93
7.29. AF 4 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	94
7.30. AF 1 kodlu tozun EDX analizi.....	94
7.31. AF 2 kodlu tozun EDX analizi.....	95
7.32. AF 3 kodlu tozun EDX analizi.....	95
7.33. AF 4 kodlu tozun EDX analizi.....	95
7.34. Anataz fazında farklı oranlarda Fe katkılı TiO <sub>2</sub> tozlarının tane boyut analizi.....	96
7.35. TiF kodlu anataz-rutil fazındaki demir katkılı tozların XRD faz analizi.....	97
7. 36. TiF 1 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	98
7. 37. TiF 2 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	98
7. 38. TiF 3 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	99
7. 39. TiF 4 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	99
7. 40. TiF 1 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	100
7. 41. TiF 2 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	100

<b>7.42.</b> TiF 3 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	101
<b>7.43.</b> TiF 4 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi.....	101
<b>7.44.</b> TiF 1 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi.....	102
<b>7.45.</b> TiF 2 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi.....	102
<b>7.46.</b> TiF 3 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi.....	103
<b>7.47.</b> TiF 4 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi.....	103
<b>7.48.</b> Anataz-rutil fazı içeren farklı oranlarda Fe katkılı TiO <sub>2</sub> tozların tane boyut analizi.....	104
<b>7.49.</b> Rutil fazındaki, farklı oranlarda Fe katkılı TiO <sub>2</sub> tozların XRD faz analizi.....	105
<b>7.50.</b> RuF 1 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	106
<b>7.51.</b> RuF 2 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	106
<b>7.52.</b> RuF 3 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	107
<b>7.53.</b> RuF 4 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	107
<b>7.54.</b> RuF 1 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	108
<b>7.55.</b> RuF 2 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	108
<b>7.56.</b> RuF 3 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	109
<b>7.57.</b> RuF 4 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz.....	109
<b>7.58.</b> RuF 1 kodlu tozun EDX analizi.....	110

7.59. RuF 2 kodlu tozun EDX analizi.....	110
7.60. RuF 3 kodlu tozun EDX analizi.....	111
7.61. RuF 4 kodlu tozun EDX analizi.....	111
7.62. RuF kodlu nano tozların tane boyut analizi.....	112
7.63. Anataz ve rutil fazı içeren katkılı tozların ışımaya öncesi ve sonrası görüntüleri.....	113
7.64. Sol-jel yöntemiyle katkılanmış nanoboyutlu TiO <sub>2</sub> sentezi.....	115
7.65. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katkılanmış TiO <sub>2</sub> yapısının XRD grafiği .....	117
7.66. Saf TiO <sub>2</sub> (BTN) ve farklı oranlarda (% 0.1-0.3-0.5-1) katkılanan BTN1- BNT2- BNT3-BNT4 kodlu TiO <sub>2</sub> tozlarının XRD analizleri.....	117
7.67. Saf ve katkılanmış halde sentezlenen TiO <sub>2</sub> yapısının FT-IR analizi.....	120
7.68. Sol-jel ile sentezlenmiş TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozitinin yapısal model yaklaşımı.....	121
7.69. Sentezlenen saf ve katkılı TiO <sub>2</sub> yapılarının TG analizleri.....	122
7.70. Sentezlenen saf ve katkılı TiO <sub>2</sub> yapılarının DTA analizleri.....	123
7.71. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO <sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi.....	124
7.72. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO <sub>2</sub> yapısının 30000 KX büyütmedeki SEM analizi.....	124
7.73. Sentezlenen BNT1 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi.....	125
7.74. Sentezlenen BNT2 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi.....	126
7.75. Sentezlenen BNT3 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi.....	126
7.76. Sentezlenen BNT4 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi.....	127
7.77. Sentezlenen BNT kodlu saf TiO <sub>2</sub> yapısının SEM analizi.....	128

<b>7.78.</b> Sentezlenen BNT3 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> yapısının SEM analizi.....	128
<b>7.79.</b> Sentezlenen BNT3 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> yapısının 5.000X ve 170.000 büyütmedeki SEM analizi.....	129
<b>7.80.</b> BNT 1 kodlu sentez TiO <sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri.....	130
<b>7.81.</b> BNT 2 kodlu sentez TiO <sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri.....	130
<b>7.82.</b> BNT 3 kodlu sentez TiO <sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri.....	131
<b>7.83.</b> BNT 4 kodlu sentez TiO <sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri.....	131
<b>7.84.</b> Sentezlenen saf TiO <sub>2</sub> yapılarının TEM görüntüleri.....	133
<b>7.85.</b> Sentezlenen katkılı TiO <sub>2</sub> yapılarının TEM görüntüleri.....	134
<b>7.86.</b> Sentezlenen saf ve katkılı TiO <sub>2</sub> yapılarının spektrofotometre analizleri....	135
<b>7.87.</b> PL analizleri için TiO <sub>2</sub> numunelerinin farklı süreçlerle hazırlanması.....	137
<b>7.88.</b> PL çalışmalarına yönelik yapılan analizler ve 400 ve 650 nm filtre ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen soğurma eğrileri.....	138
<b>7.89.</b> Sentezlenen toz yapılarının gün ışığı altında fotokromik olarak renk değişimi.....	139
<b>7.90.</b> Saf TiO <sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu.....	144
<b>7.91.</b> BNT 1 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu.....	144
<b>7.92.</b> BNT 2 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu.....	145
<b>7.93.</b> BNT 3 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu.....	145
<b>7.94.</b> BNT 4 kodlu katkılı TiO <sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu.....	146
<b>7.95.</b> O 1 s bandının incelenmesine yönelik yapılan literatür çalışmaları (66)...	148
<b>7.96.</b> Sentezlenen BNT 1 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları.....	149
<b>7.97.</b> Sentezlenen BNT 2 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları.....	150
<b>7.98.</b> Sentezlenen BNT 3 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları.....	150
<b>7.99.</b> Sentezlenen BNT 2 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları.....	150
<b>7.100.</b> Saf olarak üretilen BNT kompozisyonunun tüm alan emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	152

<b>7.101.</b> Saf olarak üretilen BNT kompozisyonunun tüm alan emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	152
<b>7.102.</b> BNT kompozisyonunun bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumları...	153
<b>7.103.</b> Katkılı olarak sentezlenen BNT 1 kompozisyonunun belirli dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	155
<b>7.104.</b> Katkılı olarak sentezlenen BNT 1 kompozisyonunun belirli dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	155
<b>7.105.</b> Katkılı olarak üretilen BNT 1 kompozisyonunun belirli dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	157
<b>7.106.</b> Yarı iletkenlerde indirekt ve direkt bant boşluğunda enerji-momentum değişimi.....	158
<b>7.107.</b> Saf $TiO_2$ olarak üretilen BNT kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu.....	160
<b>7.108.</b> Katkılı $TiO_2$ olarak üretilen BNT 1 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu.....	161
<b>7.109.</b> Katkılı $TiO_2$ olarak üretilen BNT 2 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu.....	161
<b>7.110.</b> Katkılı $TiO_2$ olarak üretilen BNT 3 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu.....	162
<b>7.111.</b> Katkılı $TiO_2$ olarak üretilen BNT 4 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu.....	162
<b>7.112.</b> Saf ve katkılı olarak üretilen kompozisyonların absorpsiyon spektrumları.....	163
<b>7.113.</b> Saf olarak üretilen BNT kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemiyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi.....	163
<b>7.114.</b> Katkılı olarak üretilen BNT 1 kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemiyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi.....	164
<b>7.115.</b> Katkılı olarak üretilen BNT 2 kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemiyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi.....	164

<b>7.116.</b> Katkılı olarak üretilen BNT 3 kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemiyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi.....	165
<b>7.117.</b> Katkılı olarak üretilen BNT 4 kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemiyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi.....	165
<b>7.118.</b> Anataz fazındaki TiO <sub>2</sub> yapısınının 96 atom içeren yapı modeli.....	167
<b>7.119.</b> DFT modelleme ile elde edilen anataz fazındaki TiO <sub>2</sub> yapısınının bant yapısı.....	168
<b>7.120.</b> TiO <sub>2</sub> yapısı için katkı oranına bağlı olarak bant boşluğu enerji değişim grafiği.....	169

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>3.1.</b> Toz üretim teknikleri.....	10
<b>4.1.</b> Fotokromik malzemelerde dönüşümler sonucu gözlemlenen yapı ve özellik değişimleri .....	28
<b>5.1.</b> TiO <sub>2</sub> yapısının farklı fazlarına ait kristal yapı bilgileri .....	40
<b>5.2.</b> TiO <sub>2</sub> yapısının genel uygulama alanları .....	44
<b>7.1.</b> Farklı kaplama sürelerinde hazırlanan numunlerin ışımaya sonrası kolorimetrik değerleri.....	79
<b>7.2.</b> 0-10 dk ışımaya süreleri sonrasında fotokromik malzemenin kolorimetrik renk değerleri.....	83
<b>7.3.</b> 0-10 dk ışımaya süreleri sonrasında fotokromik malzemenin kolorimetrik renk değerleri.....	85
<b>7.4.</b> XRD verileri ile hesaplanan saf ve katkılı tozun latis parametreleri.....	118
<b>7.5.</b> Rietvelt analizleri ile elde edilen saf ve katkılı tozun latis parametreleri.....	119
<b>7.6.</b> Sentezlenen tozların EDX analizleri, ağırlıkça % kimyasal kompozisyonları.....	132
<b>7.7.</b> XPS spektrumlarında elde edilen karakteristik piklerin bağlanma enerjileri.....	147
<b>7.8.</b> BNT kompozisyonunun emisyon ve eksitasyon dalga boyu aralıkları ve şiddetleri.....	154
<b>7.9.</b> BNT 1 kompozisyonunun emisyon ve eksitasyon dalga boyu aralıkları ve şiddetleri.....	156
<b>7.10.</b> Saf ve katkılı yapıların hesaplanan bant boşluğu değerleri.....	166

## 1.GİRİŞ

Günümüzde seramik sanayinin hızlı bir gelişim göstermekte olduğu ve geleneksel üretimin yanı sıra fonksiyonel özelliklere de sahip ileri teknoloji ürünlerinin üretildiği gözlenmektedir. Geçmişte yalnızca bir kaplama malzemesi olarak kabul edilen seramik karolar artık kaymazlık, antibakteriyellik, kendi kendini temizleyebilme gibi farklı birçok özelliğe sahiptir. Bu nedenle seramik malzemelerinin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesine yönelik farklı çalışmalar yapılmaktadır.

Fotokromik malzemeler, görünür ışın ya da UV ışını ile aktive edilmesiyle yapıda meydana gelen tersinir reaksiyonlar sonucu renk değişimi gösterebilmektedir. Hızla gelişen teknoloji ile fotokromik malzemeler otomotiv, polimer ve plastik sanayi, akıllı cam ve tekstillerin üretimi, optik depolama aygıtları gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı organik ve inorganik fotokromik malzemelerin üretimi ve geliştirilmesine yönelik çalışmaların yapılması, optik ve yapısal karakterizasyon teknikleriyle fotokromizmi sağlayan yapısal etkenlerin belirlenmesi, estetik ve fonksiyonel özellikleri bulunan fotokromik etkiye sahip seramik malzemelerin geliştirilmesi ve bu kapsamda ülkemizde sınırlı sayıda bulunan fotokromik malzemelere yönelik çalışmalara katkı sağlamaktır. Özellikle endüstriyel uygulamalarda etkin renk değişim mekanizmasından dolayı organik malzemelerin üretim ve uygulamalarına yönelik yaygın çalışmalar yapıldığı gözlemlenmiştir. Ancak yapının yüksek sıcaklıklara dayanamayarak bozunması, uygulamada karşılaşılan ve kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli dezavantajlardan biridir. İnorganik fotokromik yapılarla ilgili çalışmalar incelendiğinde ise sınırlı aralıkta ve düşük oranda renk değişimi sergileyebilen sistemlerin elde edildiği belirlenmiştir. Bu çalışmayla organik fotokromik yapılara kıyasla daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen, etkin renk oluşumu sergileyebilen inorganik fotokromik malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi, aynı zamanda organik malzemeler kullanılarak bu yapıların geniş renk aralığı avantajından faydalanılarak, yapının uygulamada bozunmadan kalabileceği sistemlerle, seramik fotokromik malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

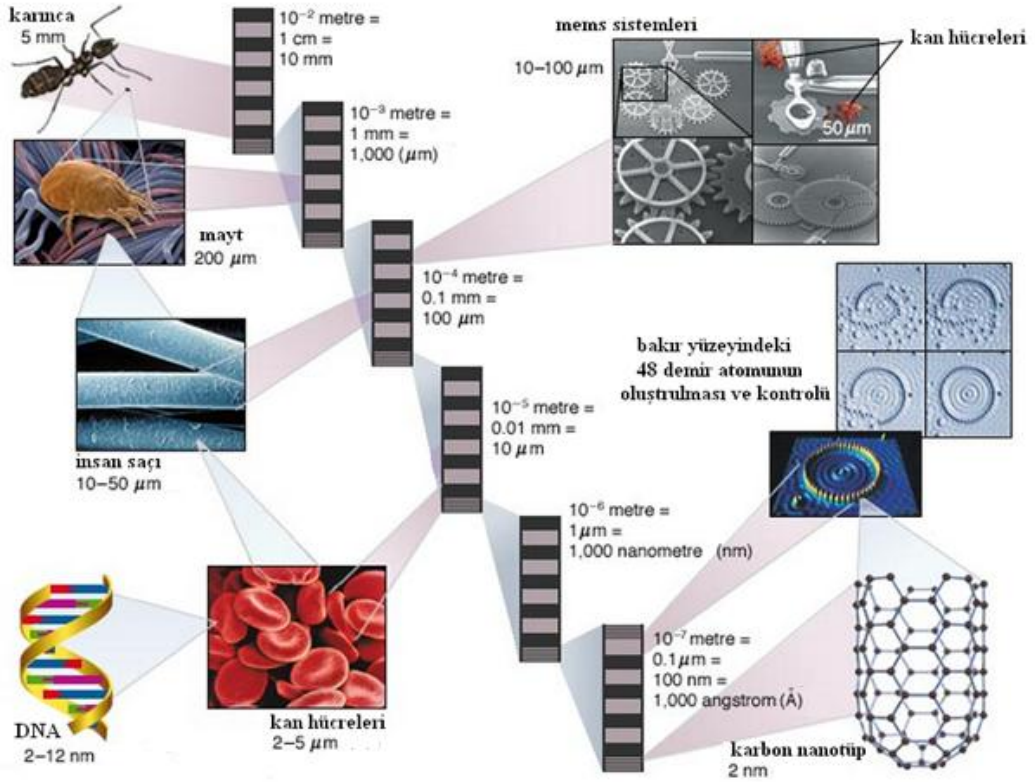
## 2. NANOTEKNOLOJİ

Nanobilim, atomik yapısal özelliklerin yığın yapıdaki özelliklerine kıyasla belirgin bir biçimde farklılık sergilediği moleküler ve makro moleküler ölçekte malzeme üretimi ve kontrolünü inceleyen bilim dalıdır. Yığın malzemeler yapı boyunca sürekli olarak benzer fiziksel özellik gösterirler, ancak partiküller nanoboyuta indiğinde bu durumda yapısal davranışlarını klasik fizik prensipleri ile açıklanamaz, bu boyutta kuantum mekaniği prensipleri geçerli olmaktadır. Aynı malzeme nano birimde iken, makro boyuttaki yığın haline kıyasla optik, mekanik, elektriksel gibi birçok yapısal özelliklerinde farklılıklar ve çoğu durumda da tam tersi özellikler sergilemektedir. Nanobilim sadece oldukça küçük tanelerle ilgilenen bir bilim değildir, bu bilim aynı zamanda kuantum etkisi olarak tanımlanan, boyuta bağımlı ve belirgin biçimde makro boyuttaki özelliklerinden farklılıklar gösteren, yeni fiziksel özellikler sergileyen nanoboyut ile ilgilidir. Nanobilim genel olarak küçük boyutuna bağlı olarak belirgin özellik ve fonksiyon farklılıkları gösteren malzemelerin araştırılmasını ifade etmektedir.

Nanoteknoloji ise şekil ve boyut kontrollü nano ölçekteki yapı ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamalarıdır. Nanobilim disiplinlerarası bir bilim dalıdır, fizik, kimya, biyoloji, moleküler biyoloji ve genetik, malzeme bilimi, mühendislik etkileşim içerisinde bulunduğu araştırma alanlarıdır. Nanobilimin pratikteki uygulamaları ise nanoteknoloji olarak adlandırılmaktadır. Nanoteknolojiler atom ve moleküllerin malzeme, yapı, bileşik, cihaz ve sistem olarak nanoboyutta birleşimi ve kontrolünü temel almaktadır, nanobilimin özellikle endüstriyel ve ticari olarak kullanımınıdır. Endüstriyel alanlar atom ve molekülleri temel alan malzeme ve cihazlara dayanmaktadır, bu nedenle prensipte tüm malzemeler nano malzemelerle geliştirilebilir ve böylelikle bütün endüstriyel alanlar nano teknolojilerden yarar sağlayabilir. Uygulamada kullanılan yeni teknoloji sonrası elde edilen ek fonksiyona bağlı olan maliyet ve sağlanan yarar ilişkileri irdelenerek nanoteknolojiden en fazla yarar sağlayacak endüstriyel alanlar belirlenebilmektedir. Genel olarak etkileşim oranları farklı olsa da nanoteknolojinin yaygın olarak kullanıldığı endüstriyel alanlar enerji, kimya, telekomünikasyon, ilaç, tarım, gıda, havacılık ve bilgisayar sektörleridir [1,2].

Nanoteknolojinin kullanıldığı genel alanlar; çevre uygulamalarında hava ve suyun arıtılması, medikal uygulamalarında ilaçların etkinliğinin artırılması, nanocerrahi uygulamalarının geliştirilmesi, elektronik uygulamalarda moleküler devre elemanlarının geliştirilmesi, bilgi depolama aygıtlarının özelliklerinin artırılması, moleküler bilgisayarların geliştirilmesi, malzeme uygulamalarında endüstriyel fiberlerin mukavemetinin artırılması, metal ve plastiklerin kalite ve özelliklerinin artırılması, akıllı ve fonksiyonel malzemelerin üretimi örnek verilebilir [3].

Nanometre ölçeği genel olarak 1-100 nm arasını tanımlamak amacıyla kullanılır. Bir nanometre metrenin milyarda biridir ( $10^{-9}$  m). Nanometre boyut ölçeği tek atom veya oldukça küçük atom gruplarından tasarlanmış nano objelerden kaçınmak amacıyla minimum 1 nm olarak belirlenmiştir. Bu nedenle nanobilim ve nanoteknoloji en azından 1 nm boyutuna sahip atom kümeleriyle ilgilidir. Doğada bulunan farklı biyolojik örnekler ve üretilen mekanik sistemlere ait yapıların nanoölçek skalasında boyutlandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Nanoölçekte farklı biyolojik ve mekanik sistemlerin boyutları [4]

Nanometre birimi özellikle nano birimi oldukça küçük anlamına gelmesinin dışında bu alanı önemli kılan ve farklı birçok alanda özellikle malzeme bilimi, mühendislik alanlarında gelecek vaat eden bir alan olmasının temelinde farklı nedenler bulunmaktadır. Öncelikle, nano malzemelerin oldukça küçük tane boyutuna sahip olmaları fiziksel olarak kuantum etkisiyle açıklanan birçok yapısal özelliğin değişimine neden olmaktadır. Örneğin; yığın gümüşün herhangi bir antibakteriyel etkisi yoktur, ancak nanoboyuta indirildiğinde gümüş nanopartikülleri etkileşim ile virüs ve bakterileri etkisiz hale getirmektedir ve antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır. Yapısal özelliklere bağlı olarak elektriksel iletkenlik, renk, mukavemet gibi özellikler nano seviyeye ulaşıldığında farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin; aynı metal yapısı nanoboyutta yarıiletken veya yalıtkan olarak davranabilmektedir. Nano seviyede meydana gelen diğer bir etken ise yüzey-hacim oranının yığın yapıya kıyasla artış göstermesidir. Nanoboyuttaki yapıların bu özelliği malzeme yüzeyinde meydana gelen ve katalizör gibi uygulamalarda oldukça önemli olan bir etkidir. [4,5].

## 2.1. Nanomalzemeler

Nanometre bir uzunluk birimidir ve metrenin milyarda birini belirtmektedir ( $10^{-9}$  m). Mikro kelimesi herhangi bir küçük anlamına gelirken, nano kelimesi atomik boyuttaki taneselliği ifade eder.

Nanoyapılı malzemeler yalnızca son yıllarda nanoteknolojiye artan taleple ortaya çıkan yapılar değildir, bu yapılardan birçoğu uzun yıllardır özellikle mikroelektronik üretim uygulamalarında ince film ve litografi uygulamalarıyla mikro ve nanoboyutta kullanılmaktadır. Aynı zamanda doğada bulunan birçok sistem mikro ve nano ölçekte oluşumlar sergilemektedir. Bu nedenle nanomalzemeler son yıllarda ortaya çıkan yeni oluşumlar değildir, yapılar uzun yıllardır bulunmalarına rağmen gelişen karakterizasyon cihazları ile belirlenebildiğinden günümüzde bu duruma paralel olarak nanoteknoloji hızlı bir gelişim sergilemiş ve farklı sentez, karakterizasyon olanakları ile birçok endüstriyel alanda kullanım olanağı bulmuşlardır.

Nanomalzemeler genel olarak en az bir yönde 1 mikrometreden küçük yapısal oluşumlardan meydana gelen malzemelerdir. Maddenin atomik ve moleküler yapı taşları (0,2 nm) nanomalzemeler olarak göz önüne alınırken (nanometre boyutundaki latis boşlukları yığın kristallerde olduğu gibi), tüm yapının makroskopik boyutlarda yani gözle görülebilir olması genellikle göz önüne alınmaz. Nanopartiküller ise en az bir yönde 1 mikrometreden daha küçük boyuta sahip atomik ve moleküler uzunluk olarak oldukça küçük ( $\approx 0,2$  nm) olan yapılardır. Nanopartiküller amorf veya kristal yapıda bulunabilirler ve yüzeyleri genellikle sıvı damlaları ve gazlar için taşıyıcı olarak davranır.

Nanoboyutlu malzemeler maddenin katı, sıvı, gaz, plazma hallerine ilave olarak farklı bir hali olarak göz önüne alınmalıdır, çünkü nanoboyutlu yapılar yığın hallerine kıyasla yüksek yüzey alanı ve kuantum etkisinden dolayı oldukça farklı özellikler sergilerler [6].

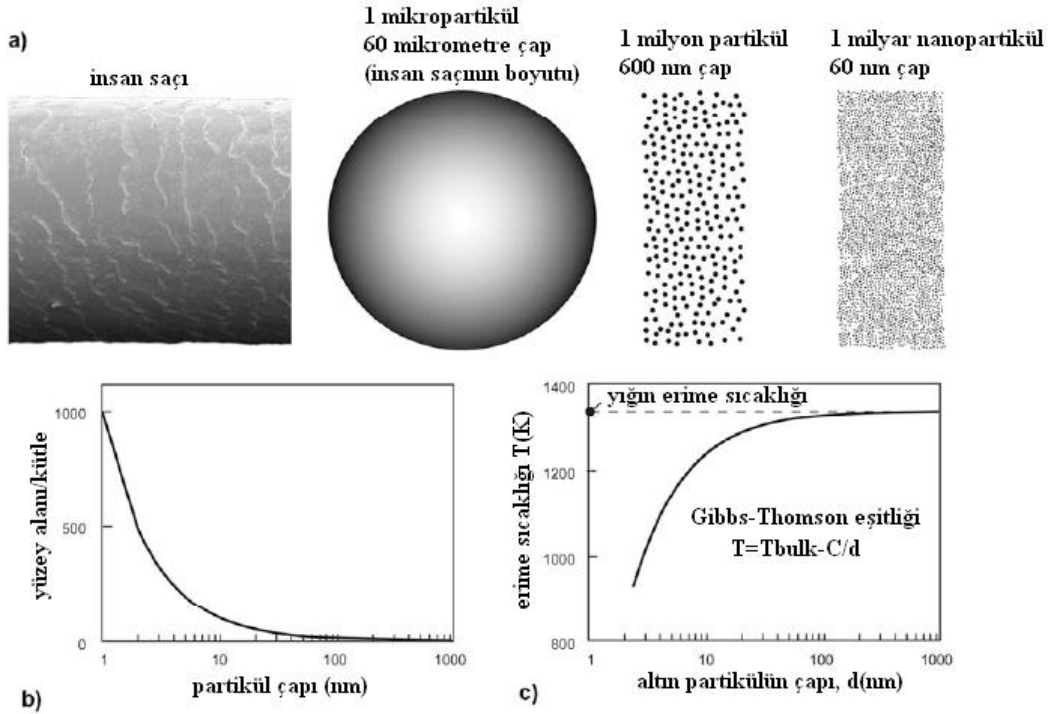
## 2.2. Nanomalzemeler ve Yığın Malzemeler Arasındaki Farklılıklar

Temelde iki nedene bağlı olarak nanoboyutlu malzemeler yığın malzemelere kıyasla farklılıklar gösterir; bunlar yüzey etkisi ve kuantum etkisidir. Bu faktörlere bağlı olarak nanomalzemelerin kimyasal reaktiviteleri ve mekanik, optik, elektrik, manyetik özellikleri yığın haldeki yapılarına göre belirgin farklılıklar sergilerler.

Nanopartiküllerde yüzeydeki atomların oranı, mikropartiküller veya yığın haline kıyasla daha fazladır. Mikropartiküllerle karşılaştırıldığında, nanopartiküller oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir ve birim kütlede partikül sayısı daha fazladır. Örneğin; 60 mikrometre çapında bir karbon mikropartikülü 0,3  $\mu\text{g}$  kütle ve 0,01  $\text{mm}^2$  yüzey alanına sahipken, aynı kütlede her biri 60 nm çapında karbon nanopartikül yapısının yüzey alanı 11,3  $\text{mm}^2$ 'dir ve 1 milyar nanopartikülden oluşmaktadır. 60 nm çapında partikülün yüzey alanının hacme (veya kütle) oranı, 60  $\mu\text{m}$  çapındaki partikülün oranına kıyasla 1000 kat daha büyüktür. Nanopartikül formundaki yapı kimyasal reaksiyonlarda yüksek yüzey alanı sağladığından yapının reaktivitesi yığın haline kıyasla 1000 kat daha fazladır. Bu duruma bağlı olarak; kimyasal reaktivite tane boyutu düştükçe

arttığından dolayı özellikle yüzey kaplamalarında ve yüksek reaktivitenin gerekli olduğu farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüzeyde bulunan atomlar yığındaki atomlara kıyasla daha az komşu atomla etkileşim halindedirler, bu nedenle tane boyutu azaldıkça her bir atom daha düşük bağlanma enerjilerine sahip olmaktadır. Bağlanma enerjilerindeki bu düşük partikül yarıçapına bağlı olarak yapının daha düşük erime noktası sergilemesine neden olur. Örneğin; 3nm tane boyutundaki altın partiküllerinin erime sıcaklığı yığın haldeki altının erime sıcaklığından 300 derece daha düşüktür (Şekil 2.2)



Şekil 2.2. (a) mikro ve nanoboyutlu yapıların şematik gösterimi, (b) kütleye göre normalize edilmiş yüzey alanının tane boyutuyla değişimi ve partikül çapına bağlı olarak altının erime sıcaklığının değişimi [6]

Nanoboyuttaki farklılıklara bir diğer etken olan kuantum etkisinin belirgin şekilde gözlemlendiği malzemeler kuantum noktacıklarıdır (quantum dots); bu yapılar oldukça küçük yaklaşık olarak birkaç nanometre tane boyutunda sentezlenen nanoyapıdır. Bu malzemelerin elektronik davranışları bireysel atom veya küçük moleküllerin davranışlarına benzer ve kuantum noktacıkları yapay atomlar

olarak göz önüne alınırlar, yapı içerisinde üç yönde elektronların sınırlandırılması enerji spektrumu olarak sonuçlanır. Bu durumun diğer bir etkisi; yığın haldeyken manyetik özellik göstermeyen yapıların (altın, paladyum, platin) nanoboyutta iken manyetik moment sergilemesidir.

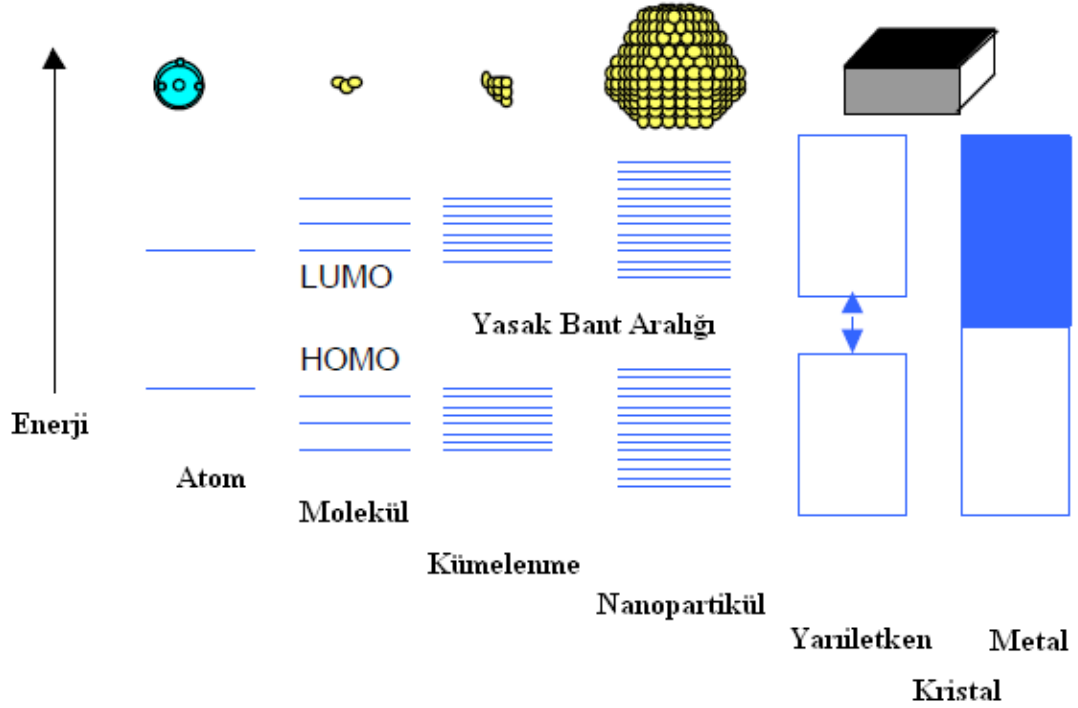
Nanomalzemelerin üretimi ve geliştirilmesi sürecinde nanoteknoloji genel olarak; sistemin tane boyut ve tane boyut dağılımının etkin biçimde kontrolü, istenilen farklı kompozisyonların geliştirilebilmesi ve bu kompozisyonu oluşturan yapıların sistemdeki konsantrasyonlarının, yapıdaki safsızlıkların da kontrol edilebilmesi, nanoboyutlu yapının üretimi esnasında yapısal birleşimin ve bunlar arasındaki etkileşimin, boyutsal kontrolün etkin biçimde sağlanabilmesi şeklinde farklı avantajlar sağlamaktadır [6].

### **2.3. Nanomalzemelerin Elektronik ve Optik Özellikleri**

Nanokristal yapıdaki partiküller malzemenin farklı özelliklere sahip olduğu, yığın hal ile tek molekül hal arasında davranış sergilediği yapılardır. Tane boyutu azaldıkça, yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirgin bir biçimde katı hal özelliklerinden moleküler yapı özelliklerine dönüştüğü gözlenmektedir. Yapıda meydana gelen bu değişimlerin nedeni iki aşamada açıklanır; öncelikle nanoboyutlu malzemelerde yığın hale kıyasla sahip olduğu oldukça küçük yapısal boyutlar yüzey-hacim oranının artmasına ve yüzey atom sayılarının artmasına neden olur. Nanokristal yüzey üzerinde herhangi bir molekül absorbe edilmediğinde, yüzeydeki atomlar doygun olmayan durumdadır ve partiküllerin davranışına elektronik katkıları iç kısımdaki atomlara kıyasla farklılıklar gösterir. Bu durum özellikle yüzey atomları bağlandığında daha da belirgin hale gelir ve böylelikle nanokristal yapıdaki partikül yapılarında farklı mekanik ve elektronik transfer özelliklerin oluşmasına neden olur, fotokatilik proses ve uygulamalarda nanopartiküllerin etkin olarak kullanımını yığın yapıda elde edilemeyen bu faktörler sağlamaktadır.

Nanoboyutlu malzemelerde yığın yapılara kıyasla farklılıklara neden olan, metal ve yarıiletken yapılarda gözlemlenen diğer bir özellik elektronik etkidir. Artan tane boyutuyla bant boşluğu yapısı kademeli olarak değişir, örneğin

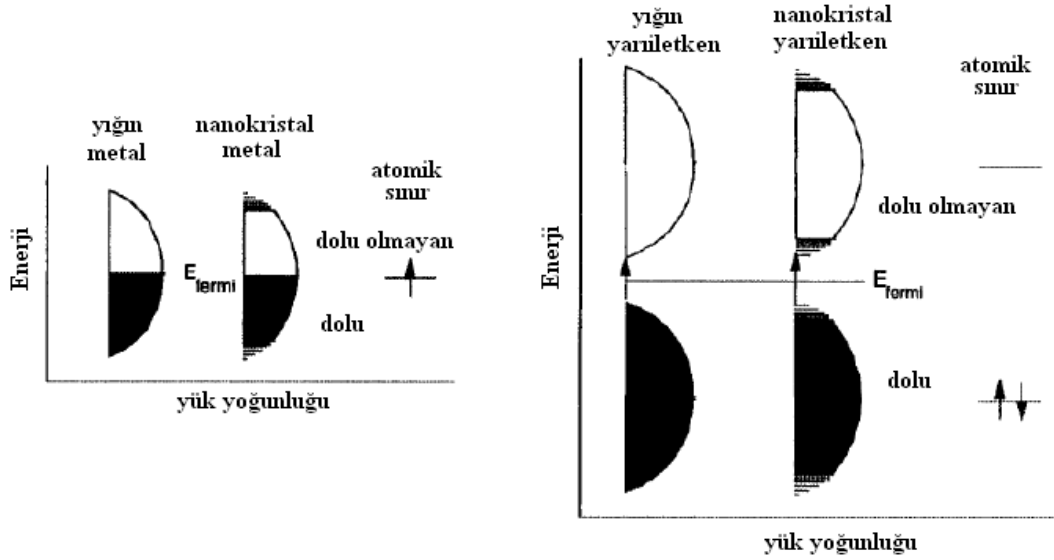
moleküler orbitaller ara bant yapılarına dönüşür. Şekil 2.3’ de yığın yapıdaki bir metal veya yarıiletken ile atomik kümeler arasındaki geçişlerde boyuta bağlı kuantum etkisini göstermektedir. Metal yapıda valans ve iletkenlik bandında sürekli gibi davranan yük yoğunluk durumları elektronik seviyeleri ayırır, bu seviyeler ve bant boşluğu arasındaki mesafe tane boyutu azaldıkça artış gösterir.



Şekil 2.3. Yığın metal/yarıiletkenler ve atomik yapılardaki elektronik geçişler [7]

Yarıiletkenlerde ise durum metallere kıyasla daha farklıdır, çünkü yığın yapıda hali hazırda bir bant boşluğu bulunmaktadır. Fakat yapıdaki bu bant boşluğu tane boyutu azaldıkça yine benzer olarak artış gösterir ve enerji bantları aşamalı olarak ayırık moleküler elektronik seviyelerine dönüşür. Yarıiletkenlerde kuantum etkisinin görüldüğü ve optik bandı arttıran bu durum genellikle 1-10 nm boyutuna sahip kümelermelerde gözlemlenir. Partikül boyutu 1-2 nm arasında olan ve 50-100 atomdan meydana gelen metal partikülleri metalik davranışlarını kaybetmeye başlar ve yarıiletken davranışı sergilemeye başlarlar, bu şekilde partikül boyutu nedeniyle meydana gelen ve kuantum etkisine bağlı olarak yapısal davranış değişikliği gösteren sistemlere Q-partikülleri veya kuantum noktacıkları

adı verilir. Yarıiletken nanokristaller, yüksek sayıdaki yüzey atomlarından bağımsız olarak yığın yarıiletken yapısıyla aynı bağlanma geometrilerine sahip olmasına rağmen optik ve elektronik özelliklerinde boyuta bağlı olarak baskın değişimler gösterirler. Bu farklılıklar içyapıdaki boyutsal dağılımın fonksiyonu olarak elektronik enerji seviyelerinin yoğunluklarındaki değişimlerde daha da belirgin hale gelir, bu durum kuantum boyut etkisi olarak tanımlanır. Nanokristaller, elektronik seviyelerin ayrık yoğunluklarının atomik ve moleküler sınırları ile kristal yapının sürekli bantlarının sınırları arasında bulunmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Yük yoğunluğunun metal ve yarıiletken yığın ve nanokristal yapıdaki değişimleri

Metal yapılarında Fermi seviyesi bandın merkezinde yer alır, böylelikle düşük sıcaklık ve düşük tane boyutlarında bant boşluğu kolaylıkla aşılabilir. Yarıiletkenlerde ise Fermi seviyesi iki bant arasında yer alır, bu nedenle büyük tane boyutlarında bile yüksek enerjiye sahip bant boşluğu aşılamaz, yarıiletken nanokristallerde bu boşluk boyut küçüldükçe artış gösterir [7].

### 3. TOZ SENTEZİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Son yıllarda özellikle nanoteknolojinin gelişimi ve farklı birçok alanda kullanımı, nanoboyutlu malzemeler ve bu malzemelerin üretimine yönelik çalışmaların artmasını sağlamıştır. Farklı malzemelerin sentezi ve ticari üretimine yönelik farklı prosesler ve sentez teknikleri geliştirilmiştir, bu teknikler genel olarak katı, sıvı ve buhar hallerini içeren süreçlerdir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Toz üretim teknikleri

Yöntem	Proses
Buhar	Fiziksel Buhar Çöktürme, Kimyasal Buhar Çöktürme
Sıvı	Sol-jel Prosesi
Katı	Mekanik Öğütme

Toz üretiminde yapının katı kaynaktan buhar fazına geçebilmesi için buharlaştırma aşamasında saçtırma, lazer gibi uygulamalar kullanılmaktadır. Soğutma sonrası elde edilen partiküller yüksek vakum altında sıkıştırılarak yığın şeklinde nanokristal katı yapının sentezi gerçekleşir. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi gaz halindeki başlangıç malzemelerinin ayrışması ile oluşan buhar fazındaki parçacıkların sıcak altlık üzerine kaplanarak ince filmlerin oluşturulması veya nanopartiküllerin üretim prosesidir. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi özellikle ince filmlerin üretiminde yüksek yoğunluk, homojenlik gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak kolay tutuşur, toksik gazların kullanımı özellikle laboratuvar ve uygulamada çalışanların sağlığı ve güvenliği açısından tehlikeli olmaktadır.

Sentez yöntemlerinden bir diğeri sıvı sistemlerin kullanıldığı tekniklerdir. Yüksek saflıkta, homojen yapıda, kontrol edilebilen morfoloji ve tane boyutuna sahip seramik malzemelerin üretiminde özellikle nanoboyutta toz sentezinde yaygın olarak kullanılan sol-jel yöntemi bu sınıfta yer almaktadır. Bu proses hidroliz ve yoğunlaşma gibi reaksiyonlar ile moleküler başlangıç malzemeleri

kullanılarak sentez aşamasında etkin kontrol sağlar. Tüm sentez yöntemleri arasında özellikle nanoboyutlu malzemelerin üretiminde sağladığı yüksek saflık, homojenlik gibi özellikleri ve diğer yöntemlere kıyasla basit bir proses olması, karmaşık cihaz veya donanıma gerek duymaması, diğer yöntemlerde üretilemeyen farklı kompozit ve organik-inorganik hibrit malzemelerin üretiminde günümüzde en yaygın olarak kullanılan sentez yöntemlerinden biri olmasını sağlamıştır.

Tüm bu sentez yöntemleri sıvı veya gaz fazındaki atom kümeleri ve bu yapıların yoğunlaşma gibi reaksiyonları sonucunda yüksek saflıkta nanoboyutlu partiküllerin üretimini kapsamaktadır. Bir diğer üretim yöntemi katı fazdaki yapının mekanik olarak karıştırma ve öğütme gibi süreçler ile toz üretim sürecidir. Katı hal reaksiyonları ile üretim genel olarak başlangıç malzemeleri ile elde edilen atom kümeleri yerine kaba taneli yapının kullanılarak çeşitli reaksiyonlar ve plastik deformasyonlar sonucu nanoboyutlu yapının elde edilmesidir. Bu durumda farklı kimyasal kompozisyona sahip, amorf, nanokristal gibi farklı yapılarda üretim gerçekleştirilebilir, ancak katı hal ile yapılan sentezde diğer yöntemlere kıyasla en büyük sorun mekanik öğütme, karıştırma gibi süreçler nedeniyle safsızlıkların kolaylıkla yapıya girebilmesi ve süreç esnasında tane büyümesinin gözlenmesidir [8].

### **3.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi**

Hidrotermal terimi kullanılan yöntemde uygulanan yüksek sıcaklık ve su basıncından gelmektedir. Hidrotermal sentez yöntemi genellikle teflonla kaplı çelikten yapılan basınç kaplarında kontrollü sıcaklık ve basınç altında solüsyon ortamındaki yapısal reaksiyonların gerçekleşmesi ile yürütülen sentez yöntemidir.

Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan başlangıç malzemesinin kesin kompozisyonunun belirlenmesi, yüksek saflık ve homojenlikte olması istenmektedir, kullanılan malzeme sentez sonucu üretilen yapının son ürün özelliklerini büyük ölçüde etkileyen bir faktördür. Uygulanan sıcaklık, suyun kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklara çıkarılarak doymuş buhar basıncına ulaşmasına sağlanır. Sistemdeki solüsyonun sıcaklığı oldukça yavaş şekilde 373-573 K sıcaklığına yükseltilir ve sonrasında yaşlandırma için birkaç

saat veya gün bekletilir. Isıl işlem sürecinde solüsyon ortamında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu monomerler oluşur, takiben çekirdeklenme ve kristal oluşumu gözlemlenir.

Kullanılan solüsyon miktarı ve sıcaklık sistemde oluşan basıncı belirleyen parametrelerdir. Sıcaklıkla birlikte reaksiyon dengesinde meydana gelen değişimler düşük sıcaklıklarda oluşan partiküller ısıl işlem sürecinde daha yüksek sıcaklıklarda veya sabit sıcaklıkta yaşlandırma sürecinde tekrar dağılarak yeniden kristalleşme eğilimi sergilerler. Bu nedenle hidrotermal yöntem ile reaksiyon dengesindeki kompozisyona sahip kristallerin oluşumu uzun süreler sonunda elde edilebilmektedir [9,10].

### 3.2. Kimyasal Buhar Çöktürme

Genel olarak buhar çöktürme yöntemi; buhar fazın katı faz halindeki malzeme üretimi için yoğunlaştırılma prosesidir. Bu yöntem yaygın olarak farklı yapıların mekanik, elektriksel, termal, optik veya korozyon direnci gibi çeşitli özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır, ayrıca kompozit malzemelerin üretimi, film ve fiber üretiminde de kullanılabilir. Son yıllarda nano malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Buhar çöktürme yöntemi genellikle bir vakum çemberi içerisinde gerçekleşir, eğer sistemde herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşmuyorsa sistem fiziksel buhar çöktürme, eğer kimyasal reaksiyon oluşuyor ve sentez gerçekleşiyorsa bu durumda kimyasal buhar çöktürme yöntemi adını alır.

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde sistemde yer alan termal enerji gazın ısınmasını ve çöktürme reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar. Bu sentez yönteminde başlangıç malzemeleri sıvı veya gaz formunda sisteme beslenir, gaz-sıvı oranı, sistemde kullanılan gaz özellikleri, sıcaklık ve ısıl işlem sürecine bağlı olarak farklı morfoloji ve tane boyutunda partiküllerin oluşumu sağlanır. Buhar fazındaki başlangıç malzemeleri sıcak reaktörde partiküllerin çekirdeklenmesine olanak sağlayan koşullar altında çöktürülerek malzemelerin sentezi yapılır. Kullanılan başlangıç malzemeleri katı, sıvı veya gaz fazında olabilir, ancak reaktöre buhar olarak beslenir. Sistemde özellikle metal oksitlerin üretiminde

oksidasyonu engellemek amacıyla inert gazlar kullanılır. Sentez süreci sonunda elde edilen malzemenin yapısal özellikleri sıcaklık, kullanılan gaz ortamı, buharlaşma oranı, başlangıç malzemesinin saflığı gibi özelliklere bağlı olarak değişir. Bu yöntem aynı zamanda çoklu başlangıç malzemelerinin kullanımı ile kompozit veya katkılı yapıların elde edilmesine olanak sağlar [11-13].

### 3.3. Fiziksel Buhar Çöktürme

Fiziksel buhar çöktürme yönteminde öncelikle kullanılan malzemeler buharlaştırılır ve sonrasında tekrar yoğunlaştırılarak katı fazdaki malzeme elde edilir. Kullanılan fiziksel çöktürme yöntemleri termal çöktürme, saçtırma gibi tekniklerdir.

Fiziksel buhar çöktürme çok amaçlı bir sentez tekniğidir, genellikle ince filmlerin hazırlanması, ayrıca nanoboyutta toz sentezinde kullanılır, proses şartlarının etkin biçimde kontrolü ile atomik ve nanometre seviyesinde yapısal kontrol sağlayan bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde buhar fazının oluşumu buharlaşma, saçtırma, iyon ışınları gibi tekniklerle sağlanır. Buharlaşmada; kaynaktan atomlar ısı ilemlerle ayrılır, saçtırmada; enerjik iyonların etkisiyle hedef yüzeyden atomlar ayrılır. Isıl işlem kullanılarak buhar fazın elde edilmesi özellikle çok bileşenli malzemelerin üretiminde sınırlandırmalar getirmektedir, bu durumun en belirgin nedeni farklı buhar basınçlarından dolayı özellikle metalik malzemelerde bir bileşenin diğerine kıyasla daha önce buharlaşabilmesidir. Saçtırma yönteminde ise özellikle buharlaşma yönteminin kullanılarak üretiminin oldukça zor olduğu, erime sıcaklıkları yüksek olan çeşitli refrakter ve seramikler üretilebilmektedir. Saçtırmada sistemdeki atomlar buharlaşma ile elde edilen atomlara kıyasla daha yüksek enerjiye sahip olduğundan üretilen ince filmler oldukça yüksek yoğunluklara ulaşabilmektedirler. Ancak kullanılan hedef malzemeler düşük saflıkta olduğundan buharlaşma ile elde edilen filmlere kıyasla kontaminasyona eğilimlidirler. Soygaz yoğunlaşması ile desteklenen ısı buharlaşma özellikle metalik ve metal oksit tozların dar bir tane boyut dağılımında ve nanoboyutta üretilmesinde kullanılmaktadır.

Fiziksel buhar çöktürme prosesinde metal soygaz ile dolu yüksek bir vakum çemberi içerisinde buharlaştırılır. Sıcak kaynaktan uzaklaşan buhar soğutucu gaza doğru yönelir. Buhar parçacıkları burada helyum molekülleri ile etkileşimi nedeniyle enerji kaybederler. Moleküller arasında çarpışmalar sonucu sistem doymunluğa ulaşır. Yüksek doymunluklarda buhar fazı hızlıca çekirdeklerin ve aglomerasyon şeklinde büyümeler sonucu taneciklerin bir arada bulunduğu kümelenmeler oluşur. Yoğunlaşan gaz içerisindeki bu yapılar sürekli akış ile sıvı azot ile dolu soğuk bölgeye transfer edilir. Soğuk bölgede partiküller ayrılır ve huniye benzer bir sistem ile toplanarak sıkıştırma sistemine gönderilir, burada sırasıyla düşük ve yüksek basınç altında yoğunlaştırılır. Sistemde üretilen partiküllerin tane boyut, morfolojisi ve sistemin verimi genel olarak yoğunlaşmanın gerçekleştiği sırada doymunluk bölgesine sağlanan atom oranına, sıcak atomlardan yoğunlaşan gaz medyumuna transfer edilen enerji miktarına bağlı olarak değişmektedir [14].

#### 3.4. Sol-jel Prosesi

Başlangıçta sol-jel prosesi ile ilgili çalışmalar silika ve silikat camları üzerine yoğunlaşmıştır, sonraki yıllarda artan çalışmalarla birlikte yöntem oksit malzemelerin, farklı seramik ve kompozit malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Sol-jel prosesi yığın malzemeler, fiberler, plakalar, ince film kaplamalar ve düşük sıcaklıkta toz üretimini etkin biçimde sağlayan bir yöntemdir, aynı zamanda yüksek saflık ve homojenlikte tane boyut dağılımı kontrol edilebilen nano boyutlu toz sentezine olanak sağlamaktadır. Sol-jel prosesinin diğer yöntemlere kıyasla en önemli avantajlarından biri organik-inorganik hibrit malzemelerin üretiminin bu yöntemle hazırlanabilmesidir. Farklı fonksiyonel özelliklere sahip, birçok parametrenin etkin biçimde kontrol edilebildiği bu yöntem özellikle nanoteknoloji ve nano malzemelerin üretimi ve gelişimi için oldukça önemlidir. Optik (fiberler, frekans yönlendiriciler, güneş enerjisinin toplandığı hücreler), elektronik (piezoelektrik transdüserler, katı elektrotlar), termal (düşük genleşmeye sahip seramikler, refrakterler, aerojel), kimyasal (katalizörler, membranlar, korozyona dayanıklı yüzeyler), biyomedikal

(enzim, canlı doku modifikasyonları, implantlar) gibi farklı malzeme alanında yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Sol-jel prosesi başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan solüsyonun hidroliz ve yoğunlaşma gibi çeşitli reaksiyonları sonucu katı fazın oluşumuyla gerçekleşir. Hazırlanan sol elde dilmek istenen ürüne göre farklı yapısal özelliklere sahip faz dönüşümleriyle çeşitli operasyonlardan geçirilir, bunlar genellikle; jelleştirme, kurutma, presleme, döküm gibi aşamalardır [15].

### **3.4.1. Sol-jel yöntemi üretim basamakları**

Sol-jel yönteminde başlangıç malzemeleri olarak seçilen metal tuzları veya metal alkoksit yapıları elde edilecek ürüne bağlı olarak farklı aşamalara sahiptir. Bu proseste genel olarak uygulanan aşamalar, karıştırma; koloidal bir solüsyonun hazırlanması amacıyla topaklanma ve çökeltilerin önlenmesi için belirlenen pH değerlerinde hazırlanan sollar seçilen başlangıç malzemelerinin su ve alkol ortamında mekanik olarak karıştırılması ile başlar. Hidroliz ve yoğunlaşma gibi kimyasal reaksiyonlarla anyonik veya alkol grubunun sistemle etkileşimi ile temel metal iyonunun kimyasal bağ oluşumu gerçekleşir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi sıcaklık, elektrolit (asit-baz) konsantrasyonu, çözücü cinsi, kullanılan prekürsor cinsi ve miktarına bağlıdır. Döküm; sol düşük viskoziteye sahip olduğundan kolaylıkla bir kalıba aktarılarak şekillendirilebilir. Jelleşme; Reaksiyonlar sonucu sistemde var olan koloidal partiküller ve yoğunlaşan gruplar üç boyutlu ana yapıyı oluşturur. Jel yapısının fiziksel özellikleri genel olarak partiküllerin tane boyutuna ve jelleşmeden önceki çapraz bağlanan sistemin büyüklüğüne bağlıdır. Jelleşme sürecinde viskozite belirgin biçimde artar ve kalıp içerisinde katı fazın oluşumu gerçekleşir. Zamana bağlı olarak solün viskozite değişimi kontrol edilerek fiberlerin çekilerek üretilmesi gerçekleştirilebilir. Yaşlandırma (Aging); Jelin yaşlandırılması şekillendirilmiş ürünün tamamen sıvı içerisinde uzun bir süre belirli saatler veya günler boyunca bekletilmesi ile gerçekleştirilir. Bu süreçte yoğunlaşma devam ederek jel yapısı içerisinde yeniden çökeltiler oluşur, böylelikle partiküller arası boyun oluşumlarının kalınlıkları artar ve porozite azalır. Yaşlanma ile bu etkenler sonucu jel yapısının

mukavemeti artış gösterir. Bu işlem ile yaşlandırılacak jelin etkin biçimde kontrol altında tutularak kurutma esnasında çatlama oluşumlarını engelleyecek şekilde üretilmesi gerekir. Kurutma; bu esnada yapı içerisinde özellikle porlar arasındaki kalan sıvı sistemden uzaklaşır. Sistemdeki por boyutuna bağlı olarak özellikle bu porların boyutu 20 nm'den küçükse büyük kapiler gerilimler oluşur, bu kapiler etki kurutma esnasında sıvının yüzey enerjisinin azaltılması ya da küçük porların sistemden uzaklaştırılması ile kontrol altında tutulmazsa jel yapısının çatlamaına neden olabilmektedir. Kimyasal stabilizasyon; bu aşamada sistemdeki por ağından yüzeydeki (Si-OH) gibi kimyasal bağların uzaklaştırılması ile kimyasal kararlılığın sağlanması gerçekleştirilir. Örneğin; bu aşama ile elde edilen gözenekli silika jel yapıları, içyapıdaki porlar nedeniyle şeffaf ancak yeterli oranda yüksek mukavemete sahiptir ve bu özgün özelliklerinden dolayı optik olarak uyarılabilen polimerlerde, boyalarda, pigmentlerde ve dalga boyu değiştirici gibi sistemlerde kullanılmaktadır. Yoğunlaşma; Sol-jel yöntemiyle sentezlenen jel yapısına uygulanan son iyileştirme süreci yoğunlaştırmadır. Jelleşme süreciyle elde edilen gözenekli jelin yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla yapıda belirgin şekilde yoğunlaşma gerçekleşir, porlar sistemden uzaklaşır ve yüksek yoğunluğa sahip yapı elde edilir. Yoğunlaşmanın yapılacağı sıcaklık sistemdeki por yapısına bağlı olarak, porlar arasındaki bağlantı ve yüzey alanına göre belirlenir [15,16].

### 3.4.2. Sol-jel tarihçe

Sol ve Jel kavramı genel olarak maddenin iki halidir ve çok uzun süre varlığını doğal olarak sürdürebilmektedir. Günümüzde sol ve jel yaygın kullanım alanlarından dolayı yoğun olarak araştırılan çalışma konuları içerisinde, ancak solların laboratuvar ortamında ilk uygulanması ve hazırlanması altın ile sentezlenerek Faraday tarafından 1853 yılında yapılmıştır ve hala günümüzde kararlı halde bulunmaktadır. 1861 yılında Graham kolloidal bilimin ilk çalışmalarını yapmıştır. Sonrasında artan çalışmalarla birlikte seramiklerin kolloidal solları geliştirilmeye başlanmış ve hangi şartlar altında sol elde edildiği ve ne gibi faktörlere bağlı olarak değiştiği anlaşılmaya başlanmıştır. İstenilen

özelliklere sahip partiküllerin sentezi için solların doğasını ve yapılarını etkileyen etkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Sol kimyası genel olarak elektrostatik teori ve DLVO teorisi ile açıklanmaktadır. Kararlı koloidal süspansiyonlardan çökeltilerin elde edilebileceği ilk olarak bu teoriler ile belirlenmiştir. Jel yapıları ve bu yapıların sentezi 19. yüzyıl başlarında başlamıştır. İlk jel sentezleri 1846 yılında silika jellerinin üretilmesi ve sonrasında 1870 yılında alümina jellerinin sentezi ile ortaya çıkmıştır. Bu gelişimlerden sonra birçok farklı teknikle inorganik jellerin farklı çeşitleri üretilmiştir, böylelikle silika, alümina, zirkon ve tungsten oksit gibi yapıların ilk arojelleri sentezlenmiştir.

Sol ve jel yapıları uzun süre yalnızca bilimsel araştırmalarda yaygın olarak araştırılmış, ancak sonrasında belirlenen bu yapıların oldukça yüksek yüzey alanları katalizör gibi farklı uygulamalara olanak sağlamıştır. 1960 yılının başlarında kil ve nükleer yakıt oksitlerde özellikle İngiltere’de birçok çalışma yapılmıştır ve koloidal taneciklerle kontrollü tane boyut ve şekillerde teknik uygulamalara yönelik yeni seramikler ilk olarak üretilmiştir. Artan çalışmalara bağlı olarak deneysel süreçlerle hazırlanan yapılar yalnızca bilimsel amaçlara yönelik olmaksızın zamanla ticari birer ürün haline gelmiştir. Günümüzde yüksek saflıkta mikron altı toz, nükleer yakıt, elektronik ve iyonik iletkenler, magnetik malzemeler gibi birçok malzeme sol-jel yöntemiyle çeşitli özellikleri kontrol edilerek üretilebilmektedir. Tüm bu avantajların yanı sıra sol-jel yöntemi özellikle seramik malzemelerde üretimi tekrarlanabilir homojen yapıların üretim aşaması için oldukça etkili ve önemli bir tekniktir [16,17].

### **3.4.3. Sol, jel ve jelleşme**

Sol en genel haliyle sıvı içerisindeki koloidal katı taneciklerin kararlı süspansiyonu olarak tanımlanmaktadır. Sol yapısının oluşması için katı partiküllerin çevreleyen sıvıdan daha yoğun olmaları ve homojen dağılımı sağlayan yerçekiminden daha büyük olması gereken kuvvetlerin etkileşimi nedeniyle yeterince küçük olmalıdır. Bu partiküllerin belirli sayıda birkaç atom içermeleri gerekmektedir, gerçekte eğer partiküller çok küçük olursa solüsyondaki moleküller olarak belirtilmesi daha uygun olmaktadır.

Kolloid genel olarak her bir partikül için  $10^3$  ile  $10^9$  arasında atom içeren genellikle 2nm ile 0.2  $\mu\text{m}$  arasında tane boyutuna sahip partiküllerin bulunduğu sol yapısıdır.

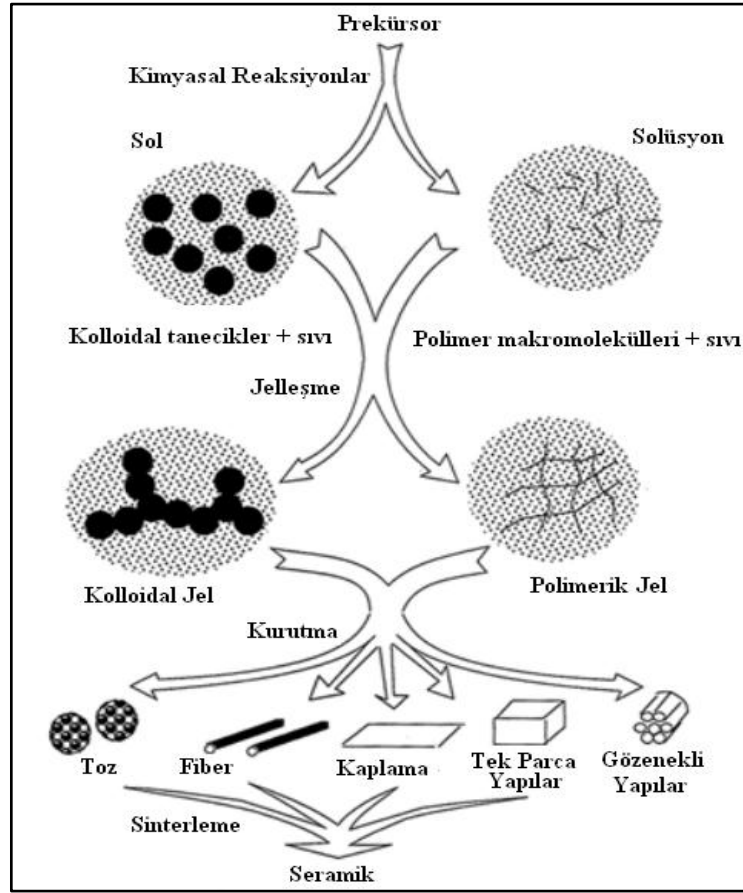
Jel üç boyutlu olarak birbiriyle birleşmiş gözenekli halde katı ağ yapısıdır ve kararlı haldeki sıvının genişlemesiyle oluşur, genellikle oluşan jelin boyutu içerisinde bulunduğu kabın ebatlarıyla sınırlandırılır. Eğer katı ağ yapısı kolloidal sol taneciklerinden oluşursa jel kolloidal olarak tanımlanır, fakat eğer yapı tam kolloidal olmayan kimyasal birimlerden meydana gelmişse bu durumda jel yapı polimerik olarak tanımlanır. Genel olarak jel yapısının özellikleri katı taneciklerin ve sıvı ortamın bir arada bulunmaları ve etkileşimlerine bağlı olarak değişir.

Jelleşme sol yapısının homojen çözelti şeklinde katılaşması olarak tanımlanır. Jelleşme prosesi malzeme içindeki homojen olmayan yapıların oluşumunu engeller. Sol, jelleşme noktası adı verilen süreçten geçirilerek kolloidal jel oluşumu sağlanır. Uygulamada bu kritik nokta sol yapısının viskoz sıvı halinden katı faza dönüştüğü aşamadır. Günümüzde sol-jel üzerine yapılan araştırmalar ile sol ve jellerin özellikleri, ayrıca jelleşme noktaları etkin biçimde karakterize edilebilmektedir [16,17].

#### **3.4.4. Sol-jel prosesiyle üretim yöntemi**

Sol-jel prosesi seramik malzemelerin sentezinde istenilen ürün özelliklerine yönelik çeşitlilik gösteren yalnızca üretime yönelik bir teknik değildir, aynı zamanda temel alınan prosesle farklı ürünler elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Sol-jel prosesinin temeli prekürsor adı verilen, istenilen malzemenin sentezine yönelik olarak seçilen ve kimyası gereği oluşan reaksiyonlarla kolloidal parçacıkların ya da polimerik jelin oluşumunu sağlayan malzemelerle başlar. Eğer sentezlenecek ürün; yalnızca tek bir malzeme değil birkaç malzemenin bileşimi veya ürün özelliklerinin artırılmasına yönelik olarak katkılı bir yapı ise bu durumda başlangıç aşamasında birden fazla prekürsor seçilebilir. Günümüzde sol-jel prosesi kullanılarak ilk olarak organik-inorganik hibrit malzemelerin üretimi yapılmıştır. Sol-jel ile elde edilen kolloidal parçacıklar sonrasında çöktürülerek ya da farklı tekniklerle (sıcak-soğuk presleme,

sinterleme) modifiye edilerek istenilen özelliklere sahip farklı seramik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (Şekil 3.1). Kolloidal parçacıklar jele dönüştürülmeden önce kararlı sol içerisinde dağıtılarak kaplamaların veya kontrollü kurutma, sinterleme ve proses parametreleri ile sol ve jeller kullanılarak fiberlerin, şekil ve boyutları kontrol edilebilen nanoboyutlu tozların, seramik malzemelerin üretimi yapılabilmektedir [18-20].



Şekil 3.1. Sol-jel prosesi ile farklı malzemelerin üretimi

### 3.4.5. Sol-jel prosenin avantaj ve dezavantajları

Sol-jel prosesi diğer tekniklere kıyasla birçok avantaja sahiptir. Öncelikle farklı oksit malzemelerin üretimine olanak sağlamasının yanı sıra aynı zamanda doğal olarak bulunmayan istenilen özelliklere göre modifiye edilen organik-inorganik hibrit malzemelerin üretimine de olanak sağlamaktadır. Sol-jel prosesi oldukça

yüksek saflıkta ürün elde edilmesini sağlamaktadır; başlangıç aşamasında kullanılan prekürsörler distilasyon, kristalizasyon gibi işlemlerden geçirilerek daha da saflaştırılabilmektedir, düşük sıcaklıkta prosesin yürütülmesi, katı haldeki koloidal taneciklerin sıvı ortamında dağıtılması temeline dayandığından ve malzeme ile içinde bulunduğu kap ile etkileşimi daha az olduğundan safsızlıkların sisteme girmesi daha zordur tüm bu etkenler sonucunda oldukça yüksek saflıkta diğer yöntemlerle elde edilemeyen malzemeler üretilebilmektedir. Bu nedenle safsızlığın önemli bir etken olduğu alanlarda özellikle nükleer yakıt için üretilen seramikler gibi malzemelerin yüksek orandaki endüstriyel uygulamaları sol-jel yöntemiyle sentezlenmektedir. Sol-jel yönteminin esas avantajlarından bir diğeri proses parametrelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Kimyasal reaksiyonlar düşük sıcaklıkta etkin olarak kontrol edilebilmektedir, böylelikle istenilen şekil, tane boyut ve tane boyut dağılımına sahip malzemeler üretilebilmektedir, genellikle tane boyutları mikron altı ve çoğunlukla da nano boyuttadır. Sol-jel prosesi farklı oksit yapılarında atomik seviyelerde bile yüksek kimyasal homojenlik sağlayan bir tekniktir. Örneğin PLZT olarak adlandırılan kurşun lantan zirkon titanat sistemlerinde genellikle katı tozların mekanik olarak karıştırılarak elde edildiği yöntemlere kıyasla çok daha yüksek kimyasal homojenlik ve buna bağlı olarak istenilen optik özelliklerin elde edilmesine olanak sağlar.

Sol-jel prosesine sınırlandırma getiren en büyük dezavantajlardan biri başlangıç malzemeleri olarak kullanılan prekürsörlerin özellikle de alkoksitlerin yüksek maliyetleridir. Bu tür kimyasal malzemelerin üretimi oldukça zordur ve yüksek saflıkta olmalarından dolayı da maliyetleri diğer başlangıç malzemelerine kıyasla oldukça yüksektir. Sol-jel yöntemiyle genellikle yüksek kapasitede seramik veya cam-seramik malzemelerin üretimi maliyetler nedeniyle yapılamamaktadır, ancak bu yöntem genellikle özellikleri istenilen yönde kontrol edilebilen ve farklı uygulamalara olanak sağlayan ileri teknoloji seramik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [18-20].

### 3.4.6. Sol-jel yönteminde kullanılan başlangıç malzemeleri

Sol-jel tekniğinde sentezlenen sol ve jeller sıvı ortam içinde dağıtılan başlangıç kimyasalları ile edilir. Sentez üründe bulunan M katyonunu içeren başlangıç kimyasalı prekürsor olarak adlandırılır. Bu yapıların karmaşık kimyasal dönüşümleri vardır ve moleküler seviyede yoğun katı fazın ve elde edilmesine öncelik sağlayan açık yapıların oluşumuna yönelik kimyasal reaksiyonlar içerir. Bu nedenle reaksiyonların bir kısmı yoğun kolloidal taneciklerin kontrollü dağılımını sağlarken bir kısmı ise jel oluşumuna yönelik bu taneciklerin aglomerasyonunu gerçekleştirir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan prekürsorlar genel olarak iki ana gruba ayrılır; metalik tuzlar ve alkoksit yapılarıdır. Metalik tuzlarda genel formülasyon  $M_mX_n$  şeklindedir; M metal, X anyonik grup, m ve n stokiyometrik katsayıları simgelemektedir, Alüminyum Klorür ( $AlCl_3$ ) bu kimyasallara bir örnektir. Alkoksit yapılarında genel yapı  $M(OR)_n$  olarak M katyonun n sayıda alkol grubuyla ROH birleşimi şeklindedir, Alüminyum Ethoksit ( $AlOC_2H_5$ )<sub>3</sub> bu tür malzemelerdendir. Metalik tuzlar ve alkoksit başlangıç malzemelerinin solüsyon kimyaları birbirinden farklı olduğundan dolayı, çözücünün su ya da organik sıvı olması kullanılan prekürsora bağlı olarak seçilir.

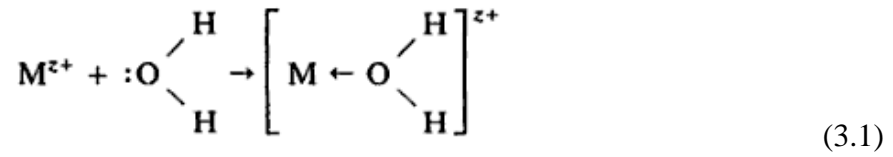
Sol-jel prosesinde metal tuzlar kullanıldığında genellikle bu yapılar sıvı ortamda dağıtılırlar. Metal tuzu MX, solüsyonda negatif yüklü  $X^{-z}$  ve onu dengeleyen pozitif yüklü  $M^{+z}$  iyonlarına ayrışır. Katyon ve anyon aynı yük z değerine sahiptirler. Bu iyonlar bazı sistemlerde safsızlık olarak davranır ve bu nedenle yüksek saflıkta oksitlerin sentezlenmesi esnasında sistemden uzaklaştırılması gerekir. Ancak bazı durumlarda kimyasal dönüşümler için bu iyonlar oldukça önemlidirler.

Alkoksitler  $M(OR)_z$  formülasyonuna sahip metal M ve alkol grubu ROH arasında meydana gelen etkileşimlerin sonucu olarak ortaya çıkan başlangıç malzemeleridir. Alkol gruplarının farklılıklarına bağlı olarak farklı birçok alkoksit bulunmaktadır. Alkoksitler çoğunlukla sıvı şekilde ya da genellikle içerdiği alkol grubuna benzer organik çözücüde çözünebilir şekilde bulunurlar.

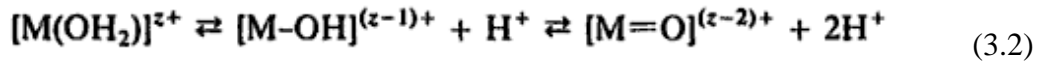
Başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkoksit ve metal tuzları karmaşık kimyaya sahip ancak benzer hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları gerçekleştirirler. Bu süreçte kullanılan başlangıç malzemelerine bağlı olarak reaksiyonların etkin biçimde kontrolü için çeşitli parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Genel olarak; kullanılan malzemenin içerdiği anyonik ya da alkil grubunun yapısı ve özellikleri, kullanılan çözücünün cinsi, her bir yapının çözücü içerisindeki konsantrasyonu, su-başlangıç malzemesinin molar oranı ve sıcaklık kontrol edilen parametrelerdir [20].

### 3.4.7. Metal tuzlarının kimyasal reaksiyonları hidroliz ve yoğunlaşma

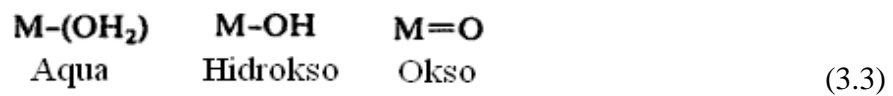
Metal tuzları olarak kullanılan başlangıç malzemeleri saf suda çözüldüklerinde metal katyonu  $M^{z+}$  ile su molekülleri arasında;



reaksiyonu gerçekleşir. Geçiş metal oksitlerinin katyonlarında yük transferi su molekülünün dolu  $3a_1$  orbitalinden metalin boş d orbitaline transferi şeklinde olur. Bu değişim hidrojende kısmi yük artışına ve böylelikle su molekülünün daha asidik olmasına neden olur. Yük transferinin büyüklüğüne ve suyun asitliğine bağlı olarak hidroliz adı verilen reaksiyon gerçekleşir;



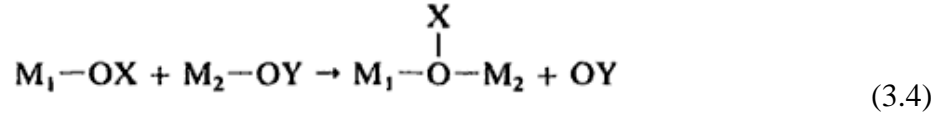
Yukarıdaki reaksiyona bağlı olarak sıvı ortam içerisinde 3 farklı ligand yapısı bulunmaktadır;



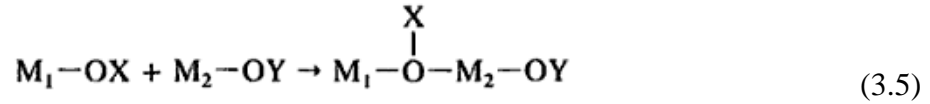
Herhangi bir inorganik prekürsörün genel formülü  $[MO_NH_{2N-h}]^{+(z-h)}$  şeklinde yazılabilir, burada N: metal katyonu M etrafındaki su moleküllerinin koordinasyon sayısı ve h: hidroliz reaksiyonunun molar oranını temsil etmektedir.  $h=0$  olduğunda, prekürsör aqua iyon,  $[MO_NH_{2N}]^{+z}$ ,  $h=2N$  olduğunda ise prekürsör okso iyon,  $[MO_N]^{-(2N-z)}$  olmaktadır. Eğer h değeri  $0 < h < 2N$  ise prekürsör oksohidrokso kompleks,  $[MO_x(OH)_{N-x}]^{-(N+x-z)}$  ( $h > N$ ); hidrokso-aqua kompleks  $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{+(z-x)}$  ( $h < N$ ) veya hidrokso kompleks  $[M(OH)_N]^{-(N-z)}$  ( $h = N$ ) yapısındadır [21].

Genellikle hidroliz metal üzerindeki yük yoğunluğu, hidrokso veya okso ligandlarla bağlanmış metal iyonlarının sayısı ve ligandın içerisinde yer alan hidrojen sayısı arttıkça hızlanır ve reaksiyonun gerçekleşmesi daha kolaydır, ancak metal katyonu M ile koordine olan hidrokso ligandlarının sayıları arttıkça hidroliz reaksiyonu engellenir.

Yoğunlaşma metal iyonunun koordinasyonuna bağlı olarak iki çeşit nükleofilik mekanizma ile gerçekleşir. Yeterli seviyede koordinasyona ulaşıldığında, yoğunlaşma nükleofilik yer değiştirme ( $S_N$ ) ile gerçekleşir;



Eğer koordinasyon yeterli seviyede sağlanamazsa yoğunlaşma nükleofilik katılım ile gerçekleşir [21];

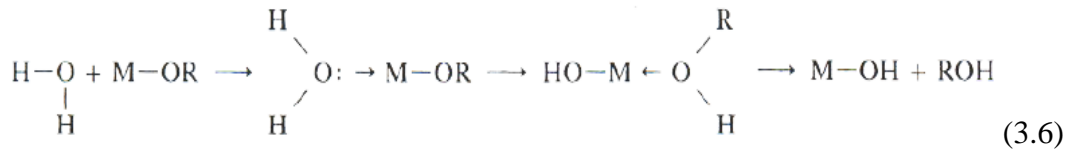


### 3.4.8. Metal alkoksitlerin kimyasal reaksiyonları hidroliz ve yoğunlaşma

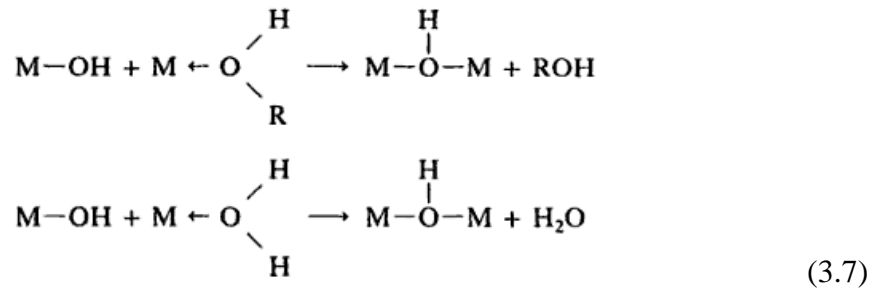
Geçiş metal alkoksitleri  $M(OR)_z$ , özellikle Ti, Zr gibi  $d^0$  geçiş metalleri seramik ve camlarda moleküler öncü prekürsör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Metal alkoksit yapıları reaktifliği oldukça yüksek ve M iyonunu en yüksek oksidasyon seviyesinde kararlı hale getiren yüksek elektronegatifliğe

sahip OR grubu içermektedir. Sol-jel prosesinde en çok kullanılan prekürsörlerden biri olan 4.grup elementlerden silikon alkoksit ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) ile geçiş metal alkoksitleri arasında çeşitli farklılıklar bulunmaktadır; geçiş metal alkoksitlerinin düşük elektronegatifliği bu yapıların daha elektrofilik olmasına ve böylelikle hidroliz, yoğunlaşma ve benzeri nükleofilik reaksiyonlarda daha az kararlı olmalarına neden olur. Geçiş metalleri genellikle kararlı halde farklı koordinasyonlar sergiler, koordinasyon bakımından doymamış olduğunda çeşitli nükleofilik reaksiyonlarla koordinasyonlarını arttırabilirler. Geçiş metal alkoksitlerinin yüksek reaktivitesi nedeniyle çökelti yerine homojen jellerin elde edilebilmesi için özellikle nemin ve hidroliz parametrelerinin etkin bir biçimde kontrol edilmesi gerekmektedir. Genel olarak nükleofilik reaksiyonların oldukça hızlı bir kinetiğe sahip olması geçiş metal alkoksitlerinin hidroliz ve yoğunlaşma gibi reaksiyonlarının  $\text{Si}(\text{OR})_4$  prekürsörüne kıyasla çok daha zor olmasına neden olmaktadır [21-22].

Koordinasyon açısından doymuş metallerde katalizör bulunmadığı durumda, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları nükleofilik eklenmeleri ( $A_N$ ) içeren nükleofilik yer değiştirme ( $S_N$ ) mekanizmaları ile gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonu;



Bu reaksiyonun termodinamiği sisteme giren nükleofilin dayanımına metalin elektrofiliğine, kısmi yüküne ve ayrılan grubun kararlılığa bağlıdır. Yoğunlaşma reaksiyonu;



Yoğunlaşma reaksiyonunun termodinamiği genel olarak sisteme giren nükleofilin dayanımına, metalin elektrofilikliğine bağlıdır. Genellikle yoğunlaşma reaksiyonu sistem olarak oldukça hızlıdır, bunun nedeni dönüşüm esnasında herhangi bir proton transferinin olmamasıdır [21-22].

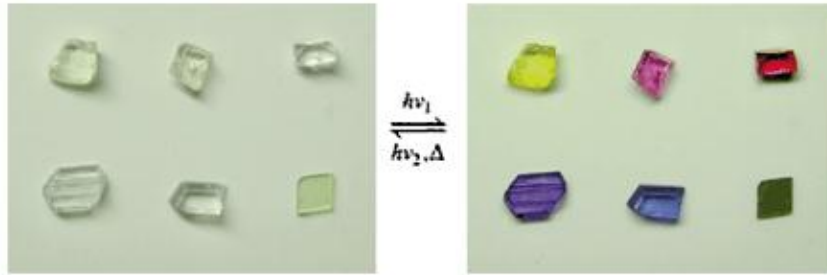
#### 4. FOTOKROMİZM

Nesnede meydana gelen herhangi bir renk değişimi; beyazdan siyaha, renksiz halden renkli hale veya herhangi bir renkten diğerine geçiş insan gözü veya kullanılan spektrofotometrik cihazlarla kolaylıkla belirlenebilir. Renkte meydana gelen bu tür değişimler gözlemciye bilgi veren önemli görsel sinyaller sağlamaktadır, bunlardan en önemli uygulamalarından biri trafik kontrol ışıklarıdır. Ayrıca, malzeme tarafından ışığın seçici absorpsiyonu veya geçirgenliği gözlemciyi ışığın enerjisinden korumaya yönelik uygulamalar sağlar; güneş gözlüklerinde olduğu gibi camın koyulaşarak renk değişimi gibi. Diğer bir durum da dışarıdan verilen fiziksel veya kimyasal bir etki ile yapıda meydana gelen renk değişimidir, eğer bu değişim tersinir ise ve yapı başlangıç haline geri dönebiliyorsa bu durumun uygulama alanları çok daha geniştir, geleneksel uygulamaların yanı sıra teknolojik birçok alanda da kullanım olanağı sağlar.

Renk değişimine neden olan dış etkenler göz önüne alınarak neden olan uyarıcıya göre tersinir renk değişim mekanizmaları adlandırılmaktadır. Renk değişimlerinden biri olan fotokromizm, genel olarak malzemenin UV ışığı veya görünür ışın altında renk değişimidir ve genellikle renksiz halden renkli hale tersinir dönüşümdür. Elektrokromizm elektrik voltajı veya elektrik akımı altında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu oluşan tersinir renk değişimidir. Termokromizm diğer bir renk değişim mekanizmasıdır, burada tersinir renk değişimine neden olan ısı iken solvatokromizm’de renk değişimini sağlayan çözücü ortam ve polaritesi, iyonokromizm de ise etken sistemde yer alan iyonlardır. Bu renk değişim mekanizmalarından fotokromizm yaygın olarak kullanılan uygulamalardan biridir. Etken ve renk değişim mekanizmaları incelendiğinde özellikle termokromizm ve elektrokromizmde dışarıdan sisteme verilen renk değişimine neden olan uyarıcı ısı veya elektriktir, ancak

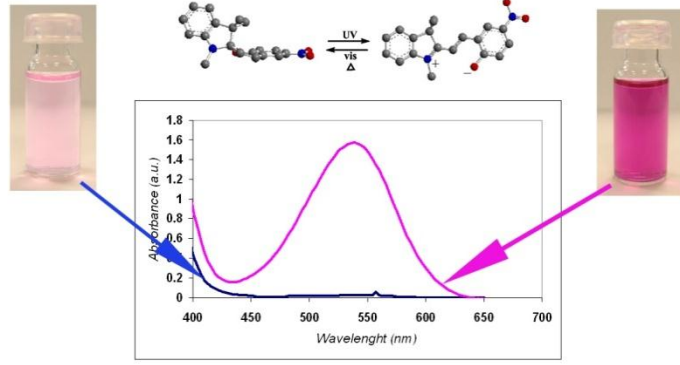
fotokromizm’de UV ışığı veya görünür ışın sistemi uyardığı için dışarıdan ayrı bir enerji uygulama veya ilave bir maliyet yerine gün ışığı çoğu sistem için yeterli olmaktadır. Bu nedenle özellikle uygulamada fotokromik etkiye sahip malzemeler ticarileşmiş ve birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılan yapılar haline gelmiştir.

Fotokromizm kelimesi anlamı ışık ve renk olan yunan kökenli photo ve chroma kelimelerinden türetilmiş, malzemenin elektromanyetik ışımaya (UV, görünür ışık) altında tersinir renk dönüşümü olarak ifade edilen olgudur. Aktivasyon radyasyonu genellikle UV (300–400 nm) bölgedir, ancak görünür (400–700 nm) bölgede de aktivasyon sonucu fotokromik etki ortaya çıkabilir. Malzemenin tersinir reaksiyon geçirerek başlangıç haline geri dönebilmesi fotokromizm için ana kriterdir. Tersinir proses farklı bir dalga boyundaki ışımaya maruz bırakma, ısıl işlem, elektrokimyasal polarizasyon ve kimyasal oksitlenme gibi süreçlerle gerçekleştirilmektedir. Bu tür etkileşim sonucu renk değişimi gösteren fotokromik etkiye sahip malzemelere fotokromik malzemeler ve bu olguya da fotokromizm adı verilir. Fotokromizm malzemenin farklı absorpsiyon spektralarına sahip örneğin; farklı renkler arasında tersinir değişim gerçekleştirdiği kimyasal prostestir. Renk değişiminin olduğu bir yöndeki dönüşüm genellikle elektromanyetik ışımının etkisiyle UV ışığı veya görünür bölge ışınları ile gerçekleşir, tersinir reaksiyona bağlı olarak ters yöndeki dönüşüm ışık kaynağının ortadan kaldırılması, farklı dalga boyunda uyarım veya termal olarak gerçekleşir. Renk değişiminin olduğu ileri yöndeki reaksiyon daha uzun dalga boylarında iken tersinir reaksiyon ile başlangıç haline geri dönüş fotokromizmin temel özelliğidir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Fotokromik malzemelerin tersinir olarak renk değişimi [23]

Fotokromik sistemlerin sahip olması gereken temel özellikler; renk oluşumu; yapı ışığa altında hızlı bir biçimde renk oluşumu sergilemeli, tersinir reaksiyonun kontrolü; renksiz hale geri dönüşün etkin olarak kontrol edilebilir olmalı, geniş renk aralığı; yapının sergilediği renk aralığı görünür spektrum boyunca olmalı, uzun ömür; uyarılma sonucu elde edilen etkinin renklenme döngülerinde sabit olarak kalması, renksiz hal; yapının başlangıç hali uyarılma yokken mümkün olduğunca az renkli tercihen renksiz olması gerekmektedir. Şekil 4.2’ de UV kaynağı ile uyarılan organik fotokromik yapının başlangıç hali ve fotokromik reaksiyonlar sonucu, açık renkli halin doygun renge dönüşümü verilmiştir [24,25].



Şekil 4.2. Spiropiran yapısının fotokromik etki ile renk değişimi, absorpsiyon spektrumu [26]

Fotokromik dönüşümler ve gözlemlenen spektral değişimler yapının geometrisi ve elektronik dağılımındaki modifikasyonlara bağlı olarak gerçekleşir. Farklı absorpsiyon spektrallarına sahip iki form arasında kimyasal parçacığın tersinir dönüşümü olan fotokromizmde, yapıda yalnızca absorpsiyon spektraları değil aynı zamanda kırınım indisi, dielektrik sabiti, yükseltgenme/indirgenme potansiyeli ve geometrik yapı gibi birçok fizikokimyasal özelliklerinde de değişim gözlemlenir. Yapıda meydana gelen bu değişimler fotokromik malzemelerin optik depolama aygıtları gibi çeşitli fotonik cihazlarda ve farklı birçok alanda uygulama alanları sağlar [27,28]. Fotokromik reaksiyonlar sonucu farklı yapılarda ortaya çıkan optik, kimyasal ve elektronik özellikler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Fotokromik malzemelerde dönüşümler sonucu gözlemlenen yapı ve özellik değişimleri [29]

Özellikler	TERSİNİR DEĞİŞİMLER	
	Moleküler Yapı	Çok Moleküllü Matris Yapısında
Optik	Absorpsiyon Spektrumu Emisyon Spektrumu Kırınım İndisi Dielektrik Sabiti	Absorpsiyon Spektrumu Emisyon Spektrumu Kırınım İndisi Dielektrik Sabiti Işık Saçılması Reflektivite
Kimyasal	Yapı Oluşumu İyon Dağılımı Entalpi	Yapı Oluşumu İyon Dağılımı Entalpi Enzim Aktivitesi Membran Geçirgenliği
Elektriksel		İletkenlik Kapazitans
Yığın(Bulk)	Faz Dönüşümü Çözünürlük	Faz Dönüşümü Çözünürlük Viskozite Yoğunluk Elastisite İslatma

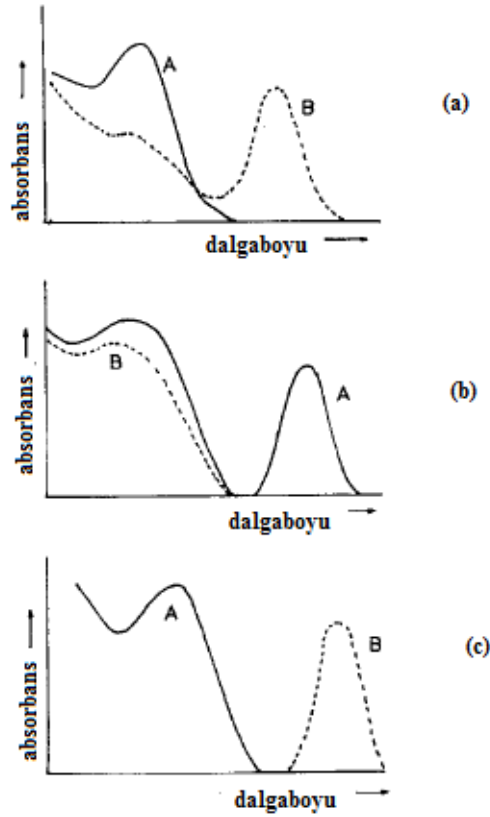
Fotokromik malzemeler özellikle uygulamada farklı avantajlar sağlayan geniş bir optik özellik aralığı sergilerler. Bu yapıların özellikle ışımaya karşı hassasiyeti birçok alanda kullanımlarına olanak sağlamaktadır; fotoğrafçılık, koruyucu malzemelerin üretimi, aktinometri gibi alanlar bunlardan bazılarıdır. Etkin olarak fotokromik tersinirlik sağlayan sistemler özellikle bilgi depolama aygıtlarında, optik sinyal üreten sistemlerde, optik lenslerin üretiminde, ışımaya yoğunluğunun kontrol edilebildiği akıllı camların üretimi gibi farklı endüstrilerde kullanım olanağı sağlamaktadır.

#### 4.1. Fotokromik Etki Davranışı

Sistemin fotokromik etkisi temel olarak absorplanan ışın miktarına, aktivasyon reaksiyonuna, ters reaksiyona ve değişimin gözlemlendiği dalga boyuna bağlıdır.

#### 4.1.1. Aktivasyon reaksiyonu

A ve B yapısının absorpsiyon spektralleri aktivasyon için en etkili dalga boylarını belirler. Orjinal başlangıç halinin ve aktive edilmiş yapının en sık gözlemlenen spektralleri Şekil 4.3’de verilmiştir.  $\lambda_A$  ve  $\lambda_B$ , A ve B yapısının uzun dalga bantlarına ait piklerin dalga boyları ise bu durumda  $\lambda_A$  ve  $\lambda_B$  arasındaki ayırım iki yapı arasında moleküler yapıda nasıl bir değişimin gerçekleştiğine bağlıdır. Örneğin; fotokromik yapılardan biri olan spiropiran malzemesinde renksiz halden renkli forma dönüşüm,  $\lambda_A$  (renksiz)  $\sim 3500 \text{ \AA}$ ’dan  $\lambda_B$  (mavi)  $\sim 5800 \text{ \AA}$ ’a değişim verir.  $\lambda_B > \lambda_A$  olduğunda,  $\lambda_A$  çoğunlukla  $3200\text{--}5500 \text{ \AA}$  ve  $\lambda_B$   $4200\text{--}6500 \text{ \AA}$  bölgelerinde yer alır.  $\lambda_A > \lambda_B$  olan bileşiklerde bulunmaktadır, metilen mavisi böyle bir yapıya örnektir, maviden renksiz hale dönüşüm verir [29,30].



Şekil 4.3. Görünür ve UV bölgede gözlemlenen spektral değişimler, A:orjinal ve B aktive edilmiş form [30]



aktarıldığında grafiğin negatif eğimi gerekli olan aktivasyon enerjisini verir. Böylelikle ters reaksiyonla başlangıç haline geri dönmenin (solma hızı) oldukça hızlı olduğu sıcaklık değerine ulaşılabilir. Alternatif olarak sıcaklık üzerindeki bu eksponansiyel değişim belirli zaman içerisinde ters reaksiyonun gerçekleşmesi için verilmesi gereken ısı miktarının belirlenmesinde de kullanılabilir. Sıcaklık arttırıldıkça renk değişimini sağlayan reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli optik yoğunluk artar ancak bu durumda dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Fotokromik malzemeler için kullanılan yüksek ışın yoğunluğuna sahip lambalar kullanıldığında açığa çıkan infrared ışınlarının özellikle aktivasyon esnasında olabildiğince hızlı elimine edilmesi gerekir. Normal sıcaklık değerlerinde geri dönüşüm reaksiyonlarında moleküler ortamın sistem üzerinde belirgin bir etkisi bulunmaktadır (genellikle artan baskı ile azalır, sıvıdan katı çözeltiliye, katı çözeltiden saf kristale doğru). Örneğin, oda sıcaklığında civa dithizone bileşiğinin benzendeki yarılanma ömrü ~2 dk iken plastiklerde birkaç dakika ve saf katılarda birkaç saat olarak değişmektedir [30,31].

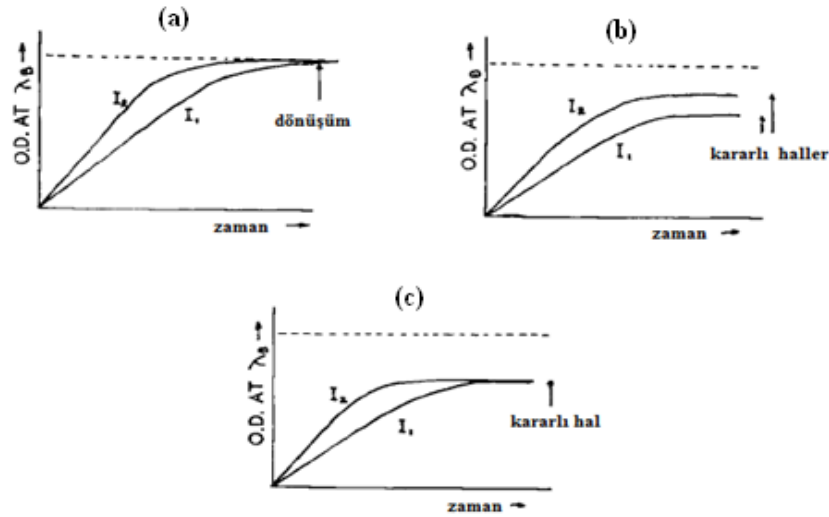
#### 4.1.3. Foto-ters reaksiyon

Bazı fotokromik bileşikler tersinir, ileri ve geri reaksiyonların her ikisini de fotokimyasal olarak gerçekleştirirler. Bu tür bileşiklerde uyarılmış renkli halin başlangıç haline dönmesi yine belli bir dalga boyunda yapının uyarılması ile ortaya çıkar, ters reaksiyonun hızı, aktive edilmiş formun uyarılan dalga boyundaki fononları absorbe etmesi ile arttırılabilir. En etkin dalgaboyu her zaman maksimum absorpsiyonun olduğu bölge olmayabilir, örneğin fotokromik etkinin en eski ve yaygın kullanımlarından biri olan Corning camlarında foto-ters reaksiyonlar piklerin olduğu dalga boylarından ziyade daha uzun dalga boylarında gerçekleşir. Foto-ters reaksiyonları geçiren fotokromik bileşikler termal yolla tersinir reaksiyon geçirmezler, bu nedenle özellikle bilgi saklama amaçlı optik depolama aygıtlarında yaygın olarak kullanılırlar. Plaka üzerine belirli aralıklarla UV ışını gönderilir, etkileşim sonucu belirli bölgeler renkli diğer kısımlar ise renksiz kalır ve oluşan pozitif, negatif bölgeler sayesinde yazma ve okuma işlemi

gerçekleştirilir bu tür uygulamalar fotokromik malzemelerin kullanımı bölümünde ayrıntılı olarak ele alınmıştır [30].

#### 4.1.4. İdeal fotokromik sistemler

Kullanılan fotokromik sistemden beklenen temel performanslar geçirgenlikte hızlı bir değişim, bu değişimin oda sıcaklığında devamlılığı ve kaynağın uzaklaştırılması ile hızlı bir biçimde başlangıç haline geri dönüşümdür. Tersinir reaksiyonlara ait ısıl süreçler ve fotoreaksiyonlar sonucu gözlemlenen dönüşümlerin farklı dalga boylarında sergiledikleri şiddet eğrileri Şekil 4.5’ de verilmiştir. Dalga boyları kullanılan ışık kaynağına bağlı olarak değişir, renkli hal (aktive edilmiş yapı) ve geri dönüşüm reaksiyonları da malzemenin moleküler sistemine bağlı olarak değişir. Belirli bir şiddet ve verimde malzemenin tepki hızı sınırlı bir değerdedir. Optimum hız kuantum verimi maksimum olduğunda, gelen ışığı absorbe ederek A yapısının (başlangıç hali) optik yoğunluğu yeterli oranda yüksek olma, B yapısı (uyarılmış, renkli hal) aktive edilen dalga boyunu absorplamama (bu durum aynı zamanda aktive eden ışık altında foto-ters reaksiyonun olmayacağını gösterir), gibi koşullar sağlandığında gerçekleşir.



Şekil 4.5. Ters dönüşüm reaksiyonları gösteren tepki eğrileri, (a) geri dönüşüm reaksiyonunun olmadığı, (b)  $\lambda_2$  dalga boyunda ısıl geri dönüşüm ya da foto-ters dönüşüm, (c)  $\lambda_1$  dalga boyunda foto-ters dönüşüm.  $I_1, I_2$  aktive edici dalga boyundaki şiddetler ( $I_2 > I_1$ ) [30]

Bu koşullar altında, örneğin fotokromik değişim tersinir reaksiyon sonucu foto ürününün oluşumuna yaklaştığında;

$$I_0 = \frac{D_B \cdot 6 \cdot 02 \times 10^{20}}{\phi \cdot \epsilon_B \cdot t} \text{ foton/cm}^2/\text{sn} \quad W = \frac{D_B \cdot 1 \cdot 2 \times 10^6}{\phi \cdot \epsilon_B \cdot t \cdot \lambda_1} \text{ Watt/cm}^2 \quad (4.1.)$$

Denklem(4.1)'de yer alan ifadeler;

$I_0$ = gelen ışık şiddeti foton/cm<sup>2</sup>/sn,

$D_B$ = gözlenen dalga boyunda renkli haldeki B yapısının optik yoğunluğu

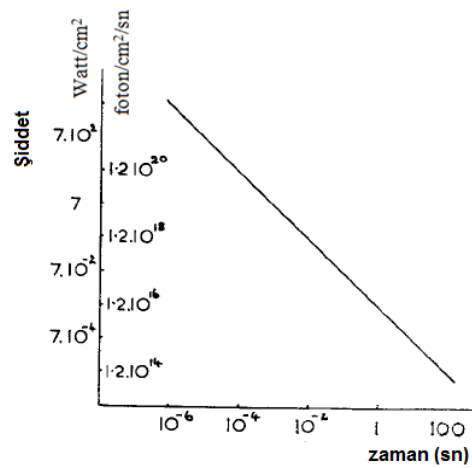
$\epsilon_B$ = aynı dalga boyunda B yapısının molar sönmülenme katsayısı

$\phi$ = aktivasyon reaksiyonunun quantum verimi

$\lambda_1$ = aktive edici dalga boyu (Å)

$t$ = ışığa tutma süresi olarak kullanılarak; ışıma için gerekli süre ya da aktivasyon için gereken dalga boyu gibi parametreler hesaplanabilir.

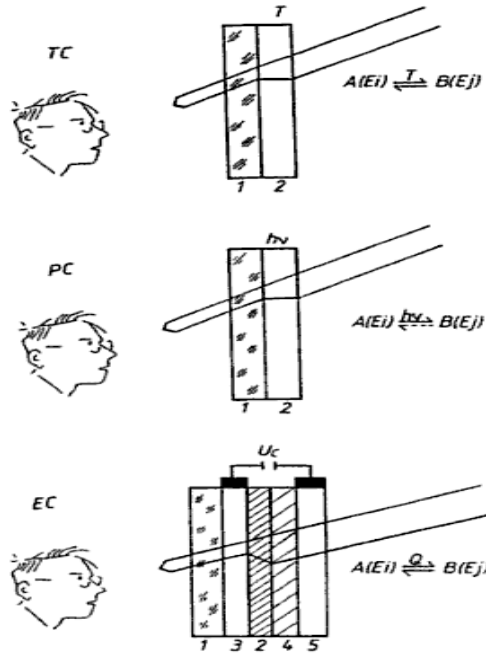
Şiddet( $I_0$ )-zamana( $t$ ) grafiğinde  $D_B=2$ ,  $\epsilon_B= 10^5$  ve  $\phi= 1$  varsayılırsa, bu değişimin gözlenebilmesi için gerekli ışıma  $0.007\text{j/cm}^2$  ( $\lambda_1= 3500\text{Å}$  için) olarak hesaplanır (Şekil 4.6), gerçek sistemlerde pratikte bu değerden daha fazla ışımaya ihtiyaç duyulur [30,31].



Şekil 4.6. İdeal bir sistemde optik yoğunluğun iki olduğu bir görüntü elde edebilmek için herhangi bir t anında gerekli olan aktive edici ışık şiddeti [30]

## 4.2. Fotokromik Yapılar ve Etki Mekanizmaları

Birçok malzeme belirli bir dalga boyu altında ışımaya bırakıldığında optik özelliklerinde değişim göstermesi ve kaynağın uzaklaştırılması ile malzemenin orijinal özelliklerine geri dönmesi olarak bilinen fotokromizm, diğer bir ifadeyle bir sistemin uygun bir ışımaya aktive edilmesi sonucu tersinir absorpsiyon değişimi olarak da ifade edilebilir. Fotokromizm elektromanyetik radyasyon sonucu renk değişiminin oluşumunu sağlarken, optik özelliklerde değişime neden olan benzer sistemler elektrokromik ve termokromik yapılardır, bu yapılardan elektrokromik sistemler elektrik enerjisiyle sistemin uyarılmasını gerektirirken, termokromik sistemlerde ise ısıya ihtiyaç duyulur. Bu sistemlere ait uyarıcı etki ve yapısal dönüşümler Şekil 4.7’ de verilmiştir.



Şekil 4.7. Optik özelliklerde değişim sağlayan TC: termokromik, PC: fotokromik, EC: elektrokromik mekanizmalar [30]

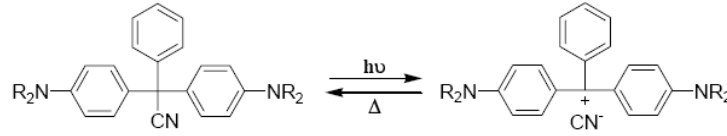
A ve B yapısının sırasıyla  $E_1$ ,  $E_2$  enerjilerine sahip enerji seviyeleridir ve  $h\nu$  elektromagnetik ışımının enerjisidir. İki enerji seviyesi birbirinden farklı absorpsiyon spektrallarına sahiptir, elektromagnetik ışımaya ile belli bir yönde

indirgenerek tersinir değişim gerçekleştirir. Bu fotokromik değişimler organik ve inorganik malzemelerde katı form ya da çözelti halinde gözlemlenebilir [30,31].

#### 4.2.1.Organik yapılarda fotokromizm

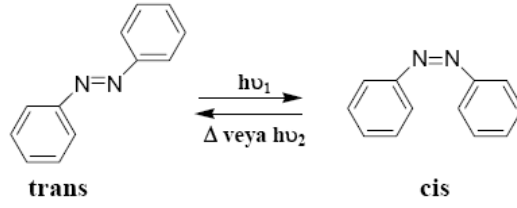
Organik malzemelerin birçoğu fotokromik özellik göstermesine rağmen organik malzemelerde fotokromik etki mekanizma süreçleri temel alınarak genel olarak dört sınıfta incelenir. Bunlar; heterolitik bağ kırılması, homolitik bağ kırılması, cis-trans izomerasyonu ve tautomerizm'dir.

Heterolitik bağ kırılmasında elektromagnetik ışığa molekülün tek heterolitik bağının kırılmasına neden olur, yüklenmiş bir bölüm oluşur ve izole edilmiş bir iyon ya da diğer bir kimyasal bağa bağlanma ortaya çıkar. Bu yüklü bölgeler kararlı haldedir ve termal olarak orijinal haline geri döndürülebilir (Şekil 4.8).



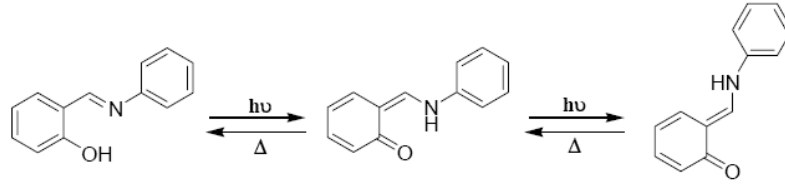
Şekil 4.8. Triaryl metanların uygun dalga boyundaki ışık ile heterolitik bağ kırılması [27]

Homolitik bağ kırılmasında serbest radikaller oluşur ve hızlı bir biçimde yan reaksiyonlar gerçekleştirir. Bu nedenle ticari olarak kullanıma uygun değildirler. Cis-trans izomerizasyonu ile oluşan fotokromik etki karbon-karbon çift bağlarında gerçekleşir, genellikle trans-izomeri termodinamik olarak daha karardır ve fotokimyasal olarak cis-izomer yapısına dönüşür. Cis-trans izomerizasyonlarına dayanan fotokromizm stilbenler, azo bileşenleri, azinler vb. bileşiklerde gözlenir. Örneğin Şekil 4.9'da bir azo bileşiğinin gösterdiği trans-cis izomerizmine dayanan fotokromizm görülmektedir.



**Şekil 4.9.** Azo bileşiğine ait trans-cis izomerizasyonuna dayanan fotokromizm [27]

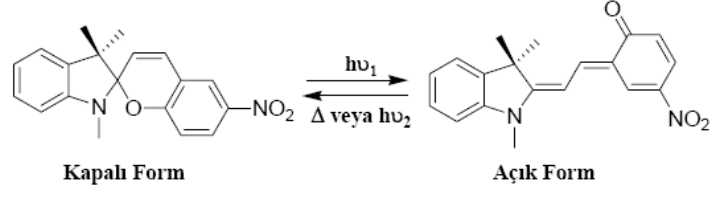
Tautomerizm’de izomerler arası dengede kayma meydana gelir, cis-trans izomerizmine benzerdir (Şekil 4.10). Molekül içi gerçekleşen hidrojen (proton) transferi ya da valans bağ tautomerizmi şeklinde gerçekleşir.



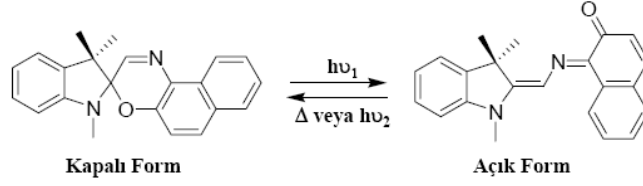
**Şekil 4.10.** Proton tautomerizmine dayanan fotokromizm [27]

Bu sınıfa giren fotokromik bileşikler 5 ana grupta toplanabilir. Bunlar spiropiranlar, spirooksazinler, kromenler, diariletlenler ve fulgidlerdir. Spiropiranlar, diariletlenler ve fulgidler en fazla çalışılmış fotokromik bileşiklerdir. Bu yapılarda fotokromik dönüşümler sonucu gerçekleşen reaksiyonlar ve yapısal dönüşümler Şekil 4.11’de verilmiştir. Her bir grupta yüzlerce türev mevcuttur. Diariletlenler ve fulgidlerde her iki yöndeki reaksiyonda uygun dalga boylarında ışık ile ilerlerken, spiropiranlar, spirooksazinler ve kromenlerde de halka açılma reaksiyonu ışık ile ( $h\nu$ ), tersi reaksiyon ise termal yolla gerçekleşir [27, 31, 32].

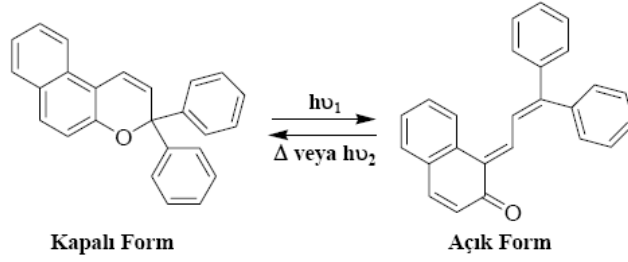
Tüm durumlarda  $h\nu_2 < h\nu_1$ ;



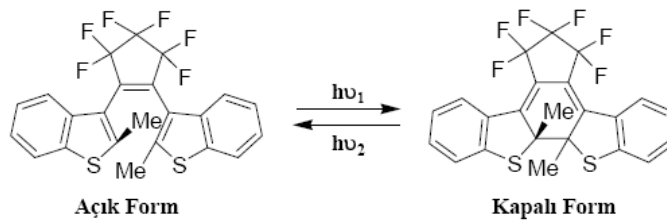
Spiropiranlara ait fotokromizm.



Spirooksazinlere ait fotokromizm.



Kromenlere ait fotokromizm.



Diariletlenler ve ilgili bileşenlere ait fotokromizm.

Şekil 4.11. Valans bağ tautORIZMI ile gerçekleşen fotokromizm [27]

#### 4.2.2. İnorganik yapılarda fotokromizm

Kararlı halde bulunan yapı, ışığı absorblaması sonucu kazandığı enerji ile uyarılmış hale geçen elektronlar içerir, bu nedenle, elektronik uyarılma yapının

absorpsiyon katsayısının dalga boyunun bir fonksiyonu olarak değişimine neden olur ve bu durum fotokromik etkinin oluşumunu sağlar. Fotokromik malzemelerin birçok uygulamasında elektronik uyarım sonucu oluşan absorpsiyon katsayısındaki değişim belirli bir süre devam etmelidir, bu süre birkaç saniye veya çok daha fazla bir süre olabilmektedir.

Uyarılmış elektronların ömürleri titreşim sürelerine kıyasla çok daha uzun olduğundan, eğer elektronik uyarılma atomlar üzerindeki kuvvetlerde belirgin bir değişime neden oluyorsa atomik yapıda yeniden düzenlenme oluşabilmektedir. Bu durum genellikle uyarılmış elektronun belirli bir bağ ile beraber bulunduğu küçük izole moleküllerde meydana gelmektedir. Bazen atomik dizilimdeki değişimler kuvvetli şekilde yapının başlangıç haline dönmesini yavaşlatır ve bu durum özellikle uygulamada absorpsiyon katsayısındaki değişimin ve yapıdaki elektronik haller uyarılmış halin daha uzun ömürlü olmasını sağlar.

İnorganik sistemlerde uyarılan elektronlar herhangi bir atom veya bağ ile birlikte bulunmazlar. Kristal içerisinde her yerde eşit olasılıkta bulunabilirler. Bu nedenle; özellikle kusursuz kristal yapılarında elektronik uyarılma kristal ışımaya maruz bırakıldığında absorpsiyon spektrumunda uzun süreli değişimleri sağlayan yeterli oranda büyük atomik değişimlere neden olmaz. Bu yapısal özelliğinden dolayı özellikle inorganik yapılarda fotokromizmin gözlenmesi için safsızlıklar veya hatalarla birlikte yer alan sınırlandırılmış elektronik durumların bulunması gerekmektedir.

İnorganik kristallerde yapıda geniş bant boşlukları vardır. Işıma sonucu yapıda elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır. İletkenlik bandındaki elektronlar ve valans banttaki boşluklar mükemmel kristallerdeki gibi sınırlandırılmış değildirler, bu nedenle elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi çok hızlıdır ve bu durum fotokromik etkinin oluşumunu engeller. Yeniden birleşimlerin belirli oranda yavaşlatılması ve böylelikle fotokromizmin gözlenebilmesi için kristalin yasak bant aralığında elektronları yakalayan ara bölgelerin ve boşlukları yakalayan bölgelerin oluşmasını sağlayan hataların bulunması gerekir. Geçiş metal iyonu safsızlıkları, nadir toprak iyonu safsızlıkları veya oksijen boşlukları sistemde yakalayıcı bölgelerin oluşmasını sağlamaktadır [33].

Fotokromik etkinin buna bağlı olarak renk oluşunun ortaya çıkışı yapıda bulunan hatalardan kaynaklanır. Sınırlandırılmış hatalar, safsızlıklar, dislokasyonlar uyarılma esnasında elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu, serbest yük taşıyıcı elektronların yakalanması ve renk merkezlerinin oluşumunu sağlar. Renk merkezlerinin solması yani renksiz hale geri dönüş renk merkezlerinin indirgenen absorpsiyon bandındaki enerji seviyesinde işimaya bırakılarak ya da ısıtılarak termal yolla gerçekleştirilebilir.

İnorganik yapılarda fotokromik etkinin oluşumu kristal latis içinde elektron transferi ile gerçekleşir. İki kararlı oksidasyon sitesi oluşturma yeteneğine sahip iyonlar (ana bileşen ya da safsızlık olarak bulunabilir) ve kristal latis hatalarında işıma ile açığa çıkan elektronların yakalanması oluşumu sağlayan iki temel kaynaktır. İnorganik fotokromik bileşiklerin en eski ve en çok uygulama alanına sahip yapıları fotokromik camlar ve alkali kristallerdir. rnek olarak Fe safsızlığı içeren TiO<sub>2</sub> yapısı ve alkali bileşiklerdeki renk merkezleri verilebilir.

İnorganik yapılarda fotokromizm zincir reaksiyonları içermez ve tüm fotokromik değişimlerde etki eden kuantum verimi sınırlaması aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\phi = \frac{\text{B yapısında oluşan molekül sayısı}}{\text{Aktive edilen dalga boyunda A yapısı tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (4.2)$$

Yukarı denklik bir birimlik verimi ifade eder, ancak uygulamada ara enerji seviyelerindeki reaksiyonlar veya uyarılmış A moleküllerini içeren yan reaksiyonlar nedeniyle kuantum verimi 1'den düşüktür. Kuantum veriminin 1'den büyük olduğu varsayımlar birden fazla elektronun açığa çıktığı ya da simetrik molekülün bölünmesiyle iki veya daha fazla benzer parçacığın oluştuğu durumlarda kabul edilir [31,32].

## 5. TİTANYUM DİOKSİT YARIİLETKENİ

### 5.1. Titanyum Dioksit Yapısı ve Genel Özellikleri

Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) nanomalzemeleri farklı birçok endüstride yaygın kullanım alanlarına sahiptir; fotokatalizör uygulamaları, sensör uygulamaları, pigment ve boya sanayi uygulamaları bu uygulamalardan bazılarıdır.  $\text{TiO}_2$  malzemesinin sağladığı farklı özellikler, malzemenin sahip olduğu kristal yapı, nanopartikül boyutu ve morfoloji gibi yapısal özelliklerinin fonksiyonudur.

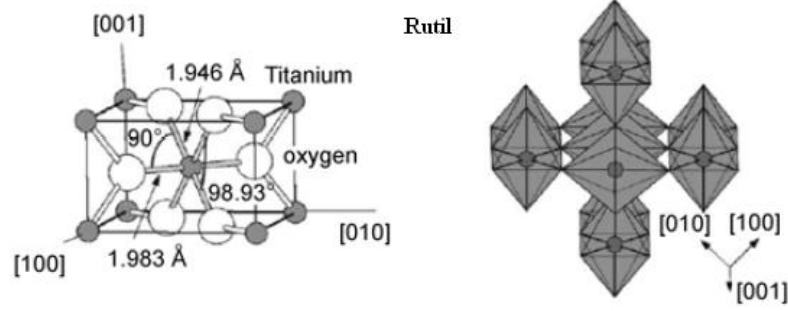
$\text{TiO}_2$  geçiş metal oksitlerindedir. Genel olarak yapının doğada üç ayrı polimorfik yapısı bulunmaktadır. Bunlar anataz, rutil ve brokit fazlarıdır. Çizelge 5.1’de  $\text{TiO}_2$  yapısına ait kristal yapılar ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.1.  $\text{TiO}_2$  yapısının farklı fazlarına ait kristal yapı bilgileri [35]

Özellik	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Latis Sabiti (Å)	$a = 4.5936$ $c = 2.9587$	$a = 3.784$ $c = 9.515$	$a = 9.184$ $b = 5.447$ $c = 5.154$
Uzay Grup	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Molekül (hücre)	2	2	4
Hacim/Molekül (Å <sup>3</sup> )	31.2160	34.061	32.172
Yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )	4.13	3.79	3.99
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.937(4) 1.965(2)	1.87–2.04
O-Ti-O bağ açısı	81.2° 90.0°	77.7° 92.6°	77.0°–105°

Rutil fazındaki  $\text{TiO}_2$  yapısı tetragonal kristal yapısına sahiptir ve birim hücre 6 adet atom içerir. Yapı her bir  $\text{Ti}^{+4}$  iyonunun 6 adet  $\text{O}^{2-}$  oktahedronu ile çevrelendiği  $\text{TiO}_6$  oktahedraları ile açıklanır. Rutil faza ait kristal yapısında  $\text{TiO}_6$  oktahedronu hafif ortorombik distorsiyon gösterir (Şekil 5.1). Titanyum ve oksijen atomları oldukça sıkı paketlenmiştir ve anataza kıyasla Ti-Ti mesafesi

daha kısayken Ti-O mesafesi daha uzundur. Rutil kristal yapısında her bir oktahedron komşu 10 adet oktahedron ile etkileşim halindedir, bunlardan ikisi kenar oksijen çiftlerini diğer sekizi ise köşe oksijen atomlarını paylaşmaktadır [34,35].

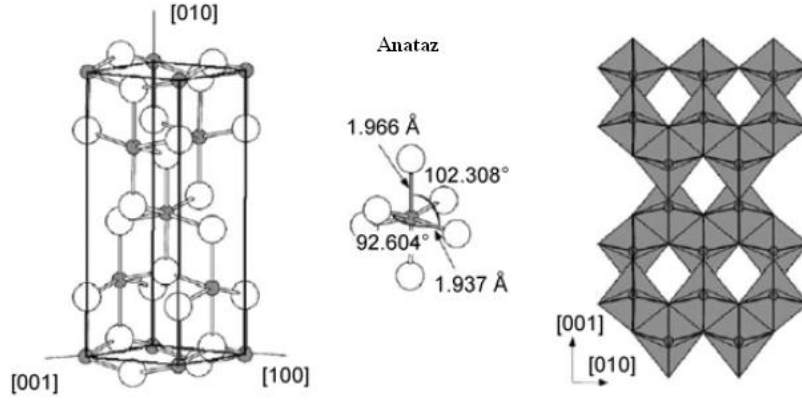


Şekil 5.1. TiO<sub>2</sub> rutil fazına ait kristal yapısı [35]

Rutil fazı birçok sıcaklıkta ve yaklaşık 60 kbar basınca kadar oldukça karardır. Zhang ve arkadaşları TiO<sub>2</sub> fazlarından anataz ve brokitin belirli bir tane boyutuna ulaştıktan sonra rutil fazına dönüştüklerini ve özellikle 14 nm'den büyük tane boyutunda rutil fazının anataz fazına kıyasla daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir. Sistemde rutil faz ortaya çıktığında, artık bu fazın gelişimi anataza kıyasla daha hızlıdır [35,36].

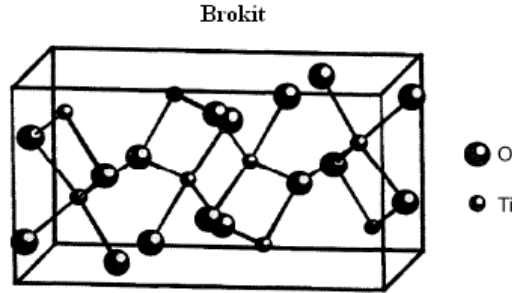
TiO<sub>2</sub> yapısının diğer fazlarına kıyasla en çok tercih edilen yapısı anatazdır. Özellikle fotovoltaik sistemlerde yüksek elektron hareketliliği, düşük dielektrik sabiti ve düşük yoğunluğundan dolayı tercih edilmektedir. Benzer olarak etkin fotokatalitik etkiye sahip sistemlerde de anataz fazı yüksek reaktivitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yapı da benzer olarak tetragonal kristal yapısındadır, birim hücrede yine her bir Ti<sup>+4</sup> iyonu komşu 6 adet O<sup>-2</sup> iyonuyla koordinasyon halindedir. Her bir oktahedron rutil yapısından farklı olarak 10 yerine 8 adet oktahedron ile etkileşim halindedir, bunlardan dördü kenar oksijen çiftlerini diğer dördü ise köşe oksijen atomlarını paylaşmaktadır. Anataz yapısındaki TiO<sub>6</sub> oktahedronun distorsiyonu daha fazladır, bu nedenle simetri ortorombik yapıdan daha düşüktür. Anataz kristal yapısında Ti-Ti mesafesi rutile

kıyasla daha fazlayken, Ti-O mesafesi daha kısadır. Anataz fazına ait kristal yapısı Şekil 5.2’de verilmiştir [35,36].



Şekil 5.2. TiO<sub>2</sub> anataz fazına ait kristal yapısı [35]

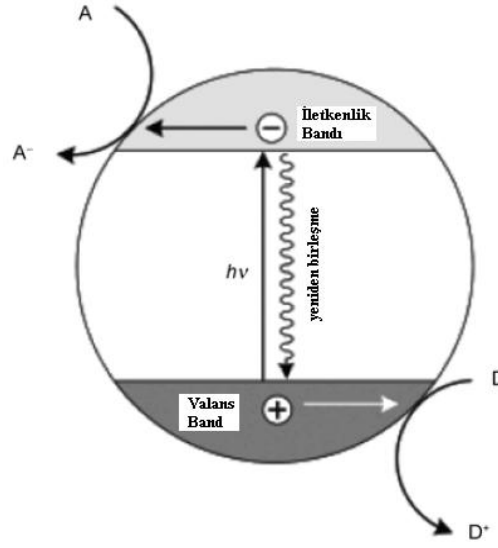
Brokit diğer TiO<sub>2</sub> polimorfik yapılarından farklı olarak ortorombik kristal yapısına sahiptir (Şekil 5.3). TiO<sub>6</sub> oktahedraları yapıyı oluşturur. Anataz ve rutille kıyasla daha karmaşık bir yapıya sahiptir, birim hücre hacmi daha fazladır bu durum diğer TiO<sub>2</sub> yapılarına kıyasla düşük yoğunluğa sahip olmasına neden olur.



Şekil 5.3. TiO<sub>2</sub> brokit fazına ait kristal yapısı [35]

TiO<sub>2</sub> yapısı sırasıyla anataz, rutil ve brokit için 3.2, 3.02, 2.96 eV değerlerinde geniş bant boşluğuna sahip bir yarıiletken malzemedir. TiO<sub>2</sub>'nin valans bandı oksijenin 2p orbitallerinin titanyumun 3d orbitalleri ile hibritleşmesinden oluşurken, iletkenlik bandı yalnızca titanyumun 3d orbitallerinden oluşur. TiO<sub>2</sub>, UV ışığına maruz bırakıldığında valans banttaki

elektronlar iletkenlik bandına doğru uyarılırlar ve arkalarında boşluk ( $h^+$ ) oluştururlar. İletkenlik bandındaki uyarılmış elektronlar artık yalnızca 3d halindedir ve farklı değişim oranları nedeniyle  $e^-$  ların valans banda geçiş olasılığı azalır, bu durum  $e^-/h^+$  çiftlerinin yeniden birleşimleri azaltır. Işınla uyarım sonucu  $TiO_2$  yapısına iletkenlik ve valans bantlarda oluşun elektron-boşluk çiftleri ve elektron geçişleri Şekil 5.4’de verilmiştir [35,36].



Şekil 5.4.  $TiO_2$  yapısında ışığın absorplanma mekanizması [35]

## 5.2. $TiO_2$ Yapısı Genel Uygulamaları

Yarıiletken malzemeler arasında  $TiO_2$  yapısı toksit olmaması, düşük maliyeti, değişken şartlar altında yüksek kimyasal kararlılığı gibi önemli özelliklerinden dolayı farklı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle boya endüstrisi, kozmetik sanayi, pigment üretimi, otomotiv sektörü gibi farklı kullanım alanlarına sahiptir. Honda-Fujishima etkisi olarak adlandırılan ışıkla uyarılan  $TiO_2$  yapısının yüksek oksitleme gücü sayesinde fotokatalitik özelliklerinin keşfedilmesinden sonra kullanım alanları hızla artmıştır. Günümüzde dış cephe kaplamalarında, cam, cam-seramik endüstrisinde, polimer sanayide, gaz sensörlerinde, güneş pillerinde kullanılmaktadır.

1972 yılında Fujishima ve Honda yaptıkları çalışmada UV ışığı altında TiO<sub>2</sub> yapısının fotokatalitik etkisini keşfetmişlerdir, özellikle bu aşamadan sonra fotokatalitik etki, fotovoltaiik sistemler, foto ve elektrokromik sensörler üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar genel olarak enerji ve çevre olmak üzere iki farklı aşamadır. Çevresel uygulamalarda TiO<sub>2</sub> yapısının özellikle etkin temizleme özelliği ile kolay veya kendi kendini temizleyen yüzeylerin elde edilmesiyle karo, cam uygulamalarında geniş yer bulmuştur. Ayrıca yapının yüksek oksidasyon aktivitesi ve süperhidrofilik özelliği ile antibakteriyel ajan olarak da kullanılmaktadır. Enerjiye yönelik uygulamalarda özellikle fosil yakıtların azalması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ve bu fosil yakıtların CO<sub>2</sub> emisyonunun azaltılmasına yönelik olarak güneş pilleri, fotovoltaiik sistemler kullanılmaktadır. TiO<sub>2</sub> yapısının sergilediği fonksiyonel etkinlikler ve uygulama alanları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** TiO<sub>2</sub> yapısının genel uygulama alanları[37]

Özellik	Kategori	Uygulama
Kendi kendini temizleme	Konut ve ofis malzemeleri	Dış cephe kaplamaları, karolar, mutfak ve banyo ekipmanları, jaleziler plastik yüzeyler, alüminyum kaplamalar, inşaat malzemeleri, pencereler
	İç ve dış aydınlatma sistemleri ve ekipmanları	Şeffaf lamba kaplamaları, floresan lamba kaplamaları karayolu tünel lambaları cam kaplamaları
	Yol ve Cadde Uygulamaları	Karayolu tünel duvarları, trafik işaretleri
	Diğer	Hastane giysileri, örtü ve önlükleri, otomotivlerde sprey kaplamalar
Hava Temizleme	İç mekânlarda hava temizleme	Oda tipi hava temizleyiciler, fotokatalist donanımlı iklimlendirme cihazları fabrika iç üretim sahalarında hava temizleyiciler
	Dış mekânlarda hava temizleme	Anayol, cadde ve yürüyüş yollarında beton ve kaplamalarda bina duvarları, tünel duvarları
Su saflaştırma	İçme suyu	Nehir suları, kaynak suları, su depolama tankları
	Diğer	Balık çiftlikleri, endüstriyel atık sular
Antitümör aktiviteleri	Kanser tedavileri	Endoskopik araçlar
Steril ortam uygulamaları	Hastaneler	Yer ve duvar karoları, kaplamaları, medikal tüp ve kaplar
	Diğer	Toplu dinlenme salonları, genel kullanıma açık sağlık gereçleri

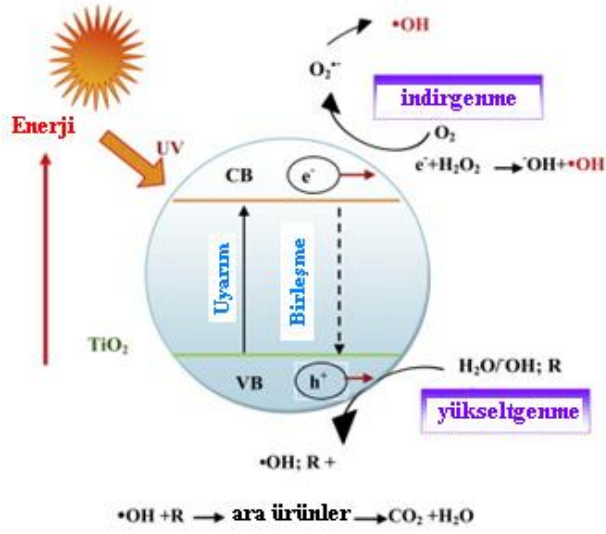
TiO<sub>2</sub> malzemesinin fonksiyonel etkinliği malzemenin çevresiyle etkileşimi ve yapısal modifikasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Malzemelerin tane boyutu nanoboyuta indiğinde fiziksel ve kimyasal özelliklerinde birtakım farklılıklar ortaya çıkar. Tane boyutu küçüldüğünde özellikle kuantum etkisinden dolayı foton ve fonon ilişkileri tane boyut ve şekline bağlı olarak değişir. Ayrıca

nanoboyutta tane boyutu düştükçe yüzey alanı ve yüzey-hacim oranı belirgin biçimde artış gösterir, bu durum özellikle fotokatalitik reaksiyonlarda oldukça önem taşır.  $TiO_2$  yapısı anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç ayrı faza sahiptir, anataz fazı diğer fazlara kıyasla kristal yapı ve bant boşluğu gibi yapısal özelliklerin dolaylı yüksek reaktivite ve fotokatalitik etkiye sahiptir. Özetle, malzemenin tane boyutu, şekli, kristal yapısı gibi yapısal özellikleri aynı zamanda sahip olduğu termal, elektronik ve optik özellikleri etkin faktörler olarak yapının sergilediği fonksiyonel özellikleri belirlemektedir [37-39].

### 5.2.1. Fotokatalitik etki ve uygulamaları

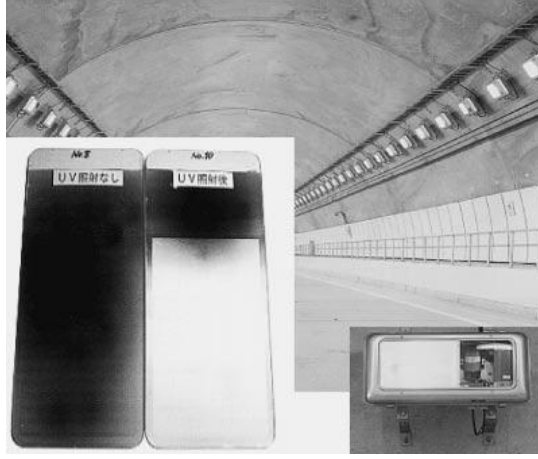
$TiO_2$  yapısı yarıiletken malzemeler arasında en yüksek fotoaktiviteye sahip malzemelerden biridir, bu nedenle fotokatalizör olarak en yaygın kullanılan malzemedir. Çevresel uygulamalara yönelik olarak atık suların iyileştirilmesi, hava ve su arıtılması, zararlı atıkların kontrolü gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır.  $TiO_2$  yapısının fotokatalitik mekanizması Şekil 5.5’de gösterilmiştir.

Fotokatalitik etki mekanizması bant boşluğundan yüksek enerjiye sahip fotonların absorplanması ile uyarılan elektronlar valans banttan iletkenlik bandına yönelir elektron-boşluk çiftleriyle oluşur. Bu yük taşıyıcılar yüzeye taşınır ve ortamdaki kirleticilerle reaksiyona girerek parçalanmalarını sağlar. Bu bozunma süreci esnasında fotokatalitik reaksiyon mekanizmalarında oldukça önemli olan  $OH$ ,  $O^{-2}$ ,  $H_2O_2$  ve  $O_2$  gibi bir veya birden fazla radikal ya da ara ürün oluşur [40].



Şekil 5.5. TiO<sub>2</sub> fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi [41]

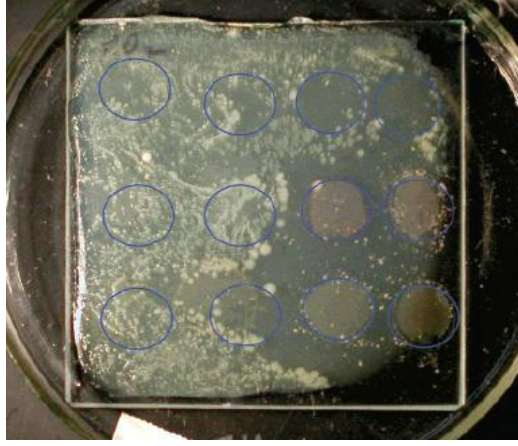
Yarıiletken malzemelerin fotokatalitik aktivitesi genel olarak absorpsiyon spektrumu veya katsayısı gibi ışığı absorplama özelliklerine, elektron-boşluk çiftleri ile yüzeyde oluşan indirgenme ve yükseltgenme oranlarına bağlı olarak değişir. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip yapılar daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesi beklenir. Diğer taraftan yüksek yüzey alanı sistem için elektron-boşluk çiftlerin yeniden birleşimleri hızlandırarak negatif bir etken de olabilir. Benzer olarak yüksek kristallik yüksek fotokatalitik etki olarak düşünülebilir, ancak kristal yapıların elde edilmesinde uygulanan yüksek sıcaklık nanopartiküllerin topaklanmasına ve yüzey alanının düşmesine neden olabilmektedir. Özetle fotokatalitik etkinlik ile fiziksel ve yapısal özellikler arasında karmaşık bir etkileşim vardır ve istenilen özelliklere sahip yüksek fotokatalitik etkiye sahip yapıların üretilmesinde bu süreçlerin etkin olarak incelenmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir [40,41]. Şekil 5.6'da yüzey kaplamalarında kullanılan TiO<sub>2</sub> kaplı yüzeylerin kontroller sonucu standart yüzeylere göre yüzey temizliğini etkin bir biçimde koruduğu gösteren standart ve TiO<sub>2</sub> kaplı yüzeylerin uygulandığı karayolu tünellerinden alınan numuneler gösterilmektedir.



Şekil 5.6. TiO<sub>2</sub> fotokatalitik etkisinin kaplama malzemelerinde uygulaması [42]

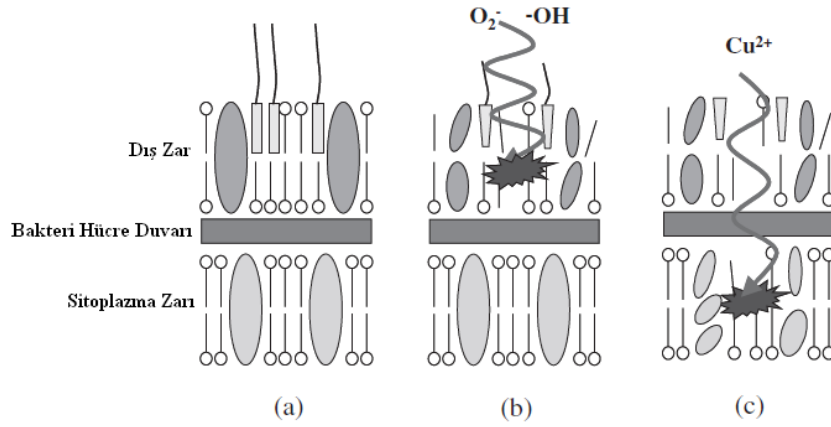
### 5.2.2. Antibakteriyel etki ve uygulamaları

TiO<sub>2</sub> yapısının fotokatalitik reaksiyonlarının sağladığı diğer bir etki antibakteriyel etkidir. UV ışınları ile uyarım sonucu oluşan boşluklar adsorbe edilen su veya OH<sup>-</sup> ile reaksiyona girerken elektronlar oksijen boşluklarıyla reaksiyona girerek süperoksit iyonlarını oluşturur, bu iyonlar oldukça yüksek aktivite sahiptir ve yüzeydeki organik yapıları/hücreleri oksitleyerek parçalanmalarına ve yok olmalarına neden olur. Böylelikle yüzeyde yer alan bakteri, fungi, virüs gibi birçok organizmaların parçalanmasını sağlayarak etkin antibakteriyel özellik sergiler. Şekil 5.7’ de TiO<sub>2</sub> kaplanmış ve kaplanmamış yüzey uygulamalarında, kaplanmamış yüzeylerde bakteri üremesi gözlenirken, kaplı yüzeyde TiO<sub>2</sub> yapısına bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar sonucu antibakteriyel etkinin sağlandığı görülmektedir.



Şekil 5.7. TiO<sub>2</sub> fotokatalitik etkisinin kaplama malzemelerinde uygulaması [43]

TiO<sub>2</sub> yapısı fotokatalitik reaksiyonları ve bu etkinliğe bağlı olarak antibakteriyel etkisi nedeniyle günümüzde hastane, hotel ve kamuya açık alanlarda yaygın olarak kullanılabilen bir ticari ürün haline gelmiştir [42,43]. Şekil 5.8’de etkinliği artırılmış bakır katkılı TiO<sub>2</sub> yapısının fotokatalitik etki sonucu bakteri hücresinin yapısını bozarak bakterilerin çoğalması engelleyen etkileşim mekanizması ve reaksiyonları gösterilmiştir.



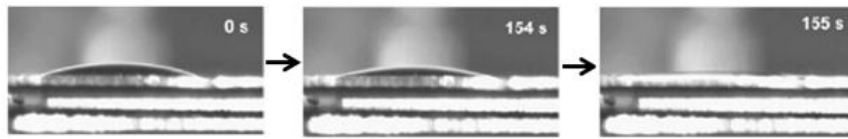
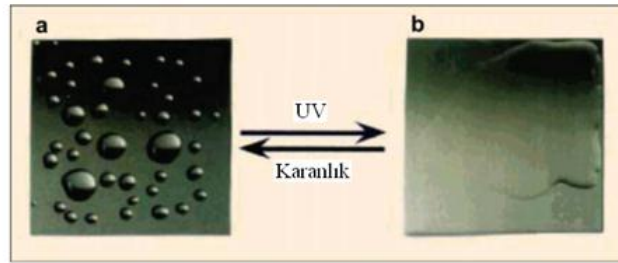
Şekil 5.8. TiO<sub>2</sub> fotokatalitik etkisinin kaplama malzemelerinde uygulanması [42]

### 5.2.3. Hidrofilik etki ve uygulamaları

TiO<sub>2</sub> yapısının UV ışığıyla uyarımı sonucu aktif hale gelerek temizleme özelliği olan fotokatalitik etkisine bağlı incelemeler esnasında yapılan çalışmalar sonucu TiO<sub>2</sub> filmlerinin yüzey ıslanabilirliğinin UV ışığıyla uyarım sonucu belirgin biçimde değiştiği belirlenmiştir.

Bir yüzeyin ıslanabilirliği genel olarak suyun temas açısı ile ifade edilir. İslatma açısı ( $\Theta$ ) katı-sıvı-gaz fazlarının ara yüzeyindeki katı faz ile sıvı fazın tanjant düzlemi arasındaki açı olarak ifade edilir.

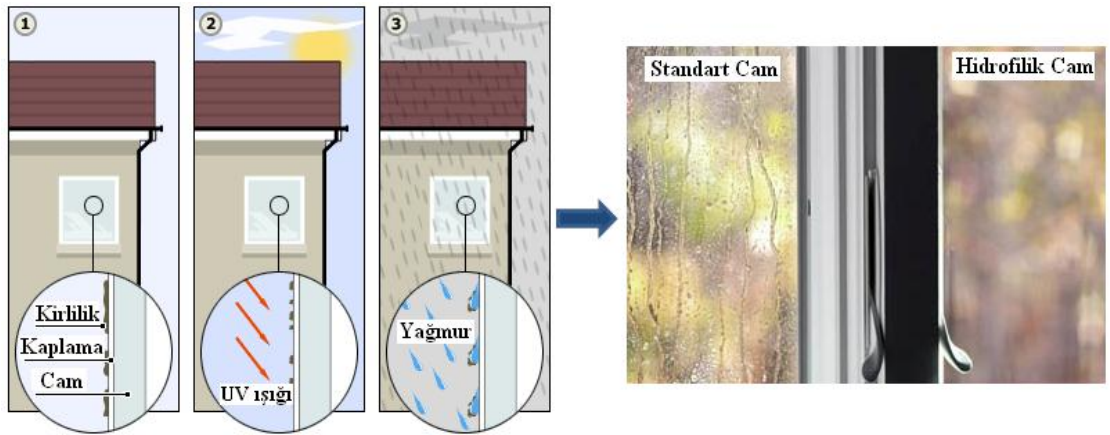
TiO<sub>2</sub> ince filmleri başlangıçta yüzey şartlarına genellikle yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak 20-30 derecelerde ıslatma açısı sergilerken UV ışımaya maruz bırakıldığında ıslatma açısının düştüğü ve belli bir süreden sonra suyun yüzey üzerinde başlangıçta damlacıklar oluştururken artık tamamen yüzey üzerinde yayılmaktadır. Sonuçta UV ışımından sonra yüzeydeki ıslatma açısı Şekil 5.9' da gösterildiği gibi 0° dereceye ulaşmaktadır, bu aşamada yüzey hidrofilik olarak ifade edilir.



Şekil 5.9. TiO<sub>2</sub> kaplı yüzeyin UV ışımaya sonrası ıslatma açısının değişimi [44]

TiO<sub>2</sub> yapısının UV ışığı altında oluşan hidrofilik etkisi kolay temizlenebilir yüzeyler sağladığından son yıllarda ticari olarak kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. TiO<sub>2</sub> kaplı yüzey üzerinde oluşan kirlilik yüzeye verilen su ile kolaylıkla temizlenebilmektedir, bunun nedeni hidrofilik etkisi nedeniyle suyun

TiO<sub>2</sub> kaplama ve kir arasında kolaylıkla ıslatma yapabilmesi ve yüzeyi temizlemesidir. Böylelikle özellikle dış cephe kaplamalarında yağmurla temizlenebilen kendi kendini temizleyen malzemeler olarak adlandırılan sistemlerin ortaya çıkışını sağlamıştır, son yıllarda özellikle açık alan ve dış cephelerde kullanılan cam, karo, alüminyum ve PVC kaplamalarda yüzeyde oluşturulan TiO<sub>2</sub> ince film veya kaplamalarla bu etki yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 5.10'da bu etkiye sahip olarak kullanılan camın ticari örneği bulunmaktadır; yüzeyin sol tarafında standart cam uygulanmış, sağ tarafta ise hidrofilik etkiye sahip TiO<sub>2</sub> kaplanmış cam uygulanmış. Belli bir süre sonra sol tarafta yüzeyde kirlilik oluşumu ortaya çıkarken, sağ tarafta yüzeyin kendi kendini temizlemesiyle herhangi bir kirlilik oluşumunun olmadığı gözlenmektedir [42,44].



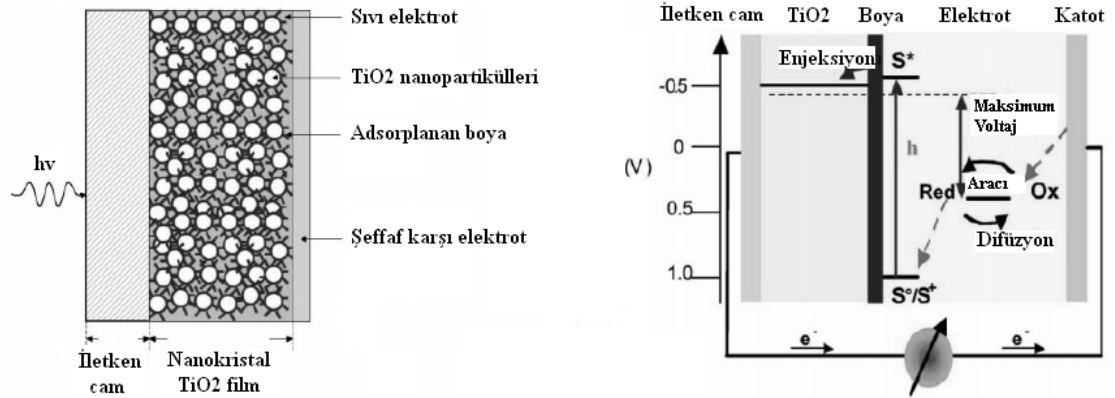
Şekil 5.10. TiO<sub>2</sub> kaplı hidrofilik etkiye sahip cam yüzeyin ve standart yüzeyin kıyaslanması [45]

#### 5.2.4. Fotovoltaik etki ve uygulamaları

Günümüzde fosil yakıt kaynaklarının azalması, bu yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıkan hava kirliliği gibi etkenler nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi hızla artmaktadır. Gelecek vaat eden kaynaklardan biri güneş enerjisi ve enerji dönüşümüne olanak sağlayan fotovoltaik sistemlerle güneş enerjisinden faydalanmaya yöntemleridir.

Fotovoltaik etki; güneş ışığının belirli dalga boylarının absorplanması sonucu metal ya da yarıiletken yapıdaki elektronların uyarılması ve uyarılan elektronların iletken bir tel içerisinde akışı ile elektrik akımı oluşturması olarak güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılır.

TiO<sub>2</sub> nanokristal elektrotlarını içeren fotovoltaik sistem yapısı ve çalışma sistemi Şekil 5.11’de verilmiştir. Sistemin merkezinde nanokristal yapıdaki TiO<sub>2</sub> film ve hassasiyeti arttırmaya yönelik olarak yüzeyinde tek katmanlı yük transfer boyası bulunmaktadır. Bu boyalar genellikle TiO<sub>2</sub> malzemesinin optik özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu organik boyalar genellikle düşük uyarılma hali sergileyen geçiş metali kompleksleridir. Boya yapısındaki ligantlar aromatik zincir sistemlerini içerirken, metal iyonu içeren merkezler genellikle Ru(II), Zn(II), Fe(II), Mg(II) ve Al(III) içerir. Organik boyalar genellikle TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin yüzeyine fonksiyonel gruplarla, iyon değişimi, Van der Waals bağları gibi çeşitli etkileşimlerle bağlıdır.



Şekil 5.11. TiO<sub>2</sub> yapısının kullanılarak hazırlanmış fotovoltaik sistem [40]

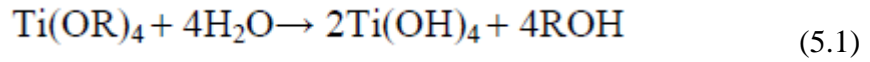
Yük transferini sağlayan boya ile birlikte yer alan TiO<sub>2</sub> filmi redoks elektrotu ile temas halinde olacak şekilde sistem yerleştirilir. Işık ile uyarılan boya TiO<sub>2</sub> yapısının iletkenlik bandına bir elektron verir, elektron dış devreye yükü sürmek ve elektrik enerjisi üretmek için iletilir. Sonrasında boyanın başlangıçtaki kararlı hali elektrottan verilen elektron ile sağlanır, genellikle redoks sistemini içeren iyodür benzeri organik çözücüler kullanılır. İyodür ile sağlanan yük dengesi sayesinde iletkenlik bandına gönderilen elektronun yükseltgenen boya ile

tekrar tutulması engellenmiş olur. Işık ile uyarım sonucu elde edilen voltaj  $TiO_2$ 'in fermi seviyesi ile elektrotun redoks potansiyeli arasındaki farka eşittir. Tüm bu süreç sonunda fotovoltajik sistem ile güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretilmiş olur [40].

### 5.3. Sol-jel yöntemiyle $TiO_2$ sentezi

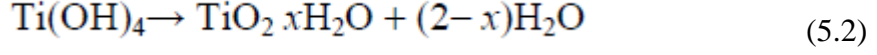
Sol-jel prosesi düşük sıcaklık prosesidir, genellikle özellikleri geliştirilmiş veya modifiye edilmiş yapıların sentezinde farklı özelliklere sahip seramiklerin üretiminde kullanılır. Başlangıç malzemesi (prekürsor) metal alkoksit yapısı olarak seçildiğinde, özellikle jel yapılarının elde edilmesinde alkoksit yapısının suya karşı yüksek reaktivitesinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Farklı tekniklerle bu kontrol yapılabilir; kullanılan alkoksit yapısı modifiye edilebilir veya asit medyumu kullanılarak protonların yoğunlaşma reaksiyonlarını sınırlandırması ve jel oluşumuna izin vermesi sağlanır.

Sol-jel prosesinde  $TiO_2$  sentezinde genellikle titanyum alkoksit  $Ti(OR)_4$  yapıları kullanılır ve hidroliz, yoğunlaşma gibi çeşitli reaksiyonlar sonucu yapı elde edilir, R grubu etil, izopropil, butil gruplarından olabilmektedir. Su ortamında alkoksit yapısı hidrolize uğrar, sonraki aşamada yoğunlaşma reaksiyonları sonucu üç boyutlu oksit ağ yapısı oluşur. Başlangıç malzemesi olarak seçilen metal alkoksitin gerçekleştirdiği hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları;



Bu reaksiyonun gerçekleşmesinde öncelikle suyun oksijeninin alkoksit yapısındaki Ti iyonuna nükleofilik etkileşimi, sonrasında suyun protonunun alkoksit yapının OR grubuna transferi ve ROH molekülünün oluşması şeklindedir. Hidroliz reaksiyonu su ortamında oldukça hızlı gerçekleşir ve kısa sürede tamamlanır, yüksek reaktiviteyi kontrol edebilmek amacıyla genellikle alkoksitler alkol ortamında seyreltilerek sisteme dâhil edilir. Sonraki aşamada titanyumun koordinasyon sayısı kısmen hidrolize olmuş oligomerler arasındaki reaksiyonlarla

artar, titanyum iyonuyla oksijen bağları oluşur. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;



Sol-jel yöntemiyle  $\text{TiO}_2$  malzemesinin sentezinde bahsedilen reaksiyonların gerçekleşmesinde kullanılan başlangıç malzemesi, alkoksit yapısı ve çözücünün cinsi ve konsantrasyonu, pH seviyesi, sıcaklık, karıştırma gibi parametreler oldukça etkilidir [46,47].

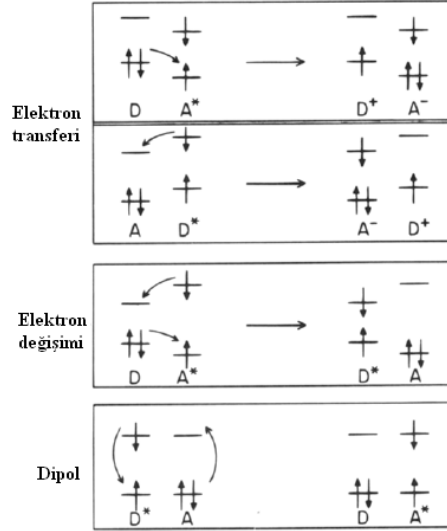
#### 5.4. $\text{TiO}_2$ Foto-reaksiyon Mekanizması

$\text{TiO}_2$  yapısının elektrotta suyu fotokatalitik olarak ayrıştırabilme etkisinin keşfedilmesinden sonra heterojen fotokataliz alanında yeni bir devir başlamıştır. Bu aşamadan sonra  $\text{TiO}_2$  yapısının ve göstermiş olduğu fotokatalitik etkinin irdelenmesine yönelik özellikle kimya ve fizik alanında birçok çalışma yapılmıştır, günümüzde de bu süreç artan bir hızla devam etmektedir. Özellikle son yıllarda çevresel kirliliği gibi sorunlara alternatif çözüm olarak organik kirleticilerin, atık suların ve kirli havanın temizlenmesine yönelik  $\text{TiO}_2$  yapısının fotokatalitik etkisi üzerine yoğunlaşmaktadır.

Heterojen fotokatalitik sistemde ışıkla uyarım sonucu oluşan moleküler dönüşümler veya reaksiyonlar fotokataliz yüzeyinde gerçekleşir. Başlangıç uyarımın nerede gerçekleştiğine bağlı olarak fotokataliz prosesi iki şekilde gerçekleşebilir. Eğer başlangıçta ışıkla uyarılma yüzeye tutunan bir molekülde gerçekleşir ve bu molekül sonrasında düşük seviyedeki kataliz substratı ile etkileşime girerse bu proses kataliz edilen foto-reaksiyon olarak adlandırılır. Eğer başlangıçta ışıkla uyarılma kataliz substratında gerçekleşir ve sonrasında uyarılan kataliz daha alt seviyedeki moleküle bir elektron veya enerji transfer ederse bu durumda proses hassaslaştırılmış foto-reaksiyon adını alır.

Yapının uyarılması sonrasında heterojen fotokatalitik sistemde kimyasal reaksiyonların oluşmasına öncelik eden elektron veya enerji transferi gerçekleşir. Şekil 5.12'de moleküler orbitallerdeki elektronların değişimine bağlı olarak

uyarılmış haldeki reaktif merkez ve kararlı haldeki diğer bir reaktif merkez arasındaki farklı etkileşimler gösterilmiştir [48].



Şekil 5.12. Elektron transferi veya enerji transferi süreci [48]

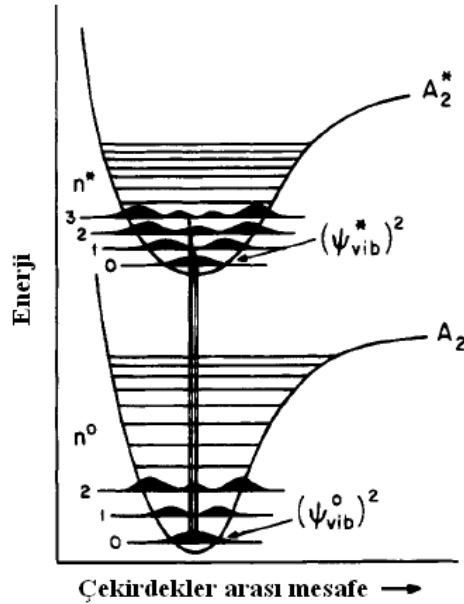
Elektron transfer prosesi bir elektron reaksiyonudur; uyarılma sonucu bir elektronun verici (donor) reaktantın dolu orbitalinden alıcının (acceptor) boş orbitaline transferi ile gerçekleşir. Başlangıç uyarımı verici (donor) molekülde (D-D\*) veya alıcı (acceptor) molekülde (A-A\*) gerçekleşebilir. Elektron transfer prosesi dolu verici orbitali ile tamamen boş veya kısmen dolu alıcı orbitali arasında oluşur, reaksiyon sonucunda verici katyonu (D<sup>+</sup>) ve alıcı anyonu (A<sup>-</sup>) olmak üzere bir iyon çifti ortaya çıkar.

Enerji transfer prosesi elektron değişimi veya dipol-dipol çiftlerinin oluşumu ile gerçekleşir. Bu iki proses temel olarak ana iki farklı mekanizma ile yürütülür; elektron değişimi iki birbirinden bağımsız bir elektron transfer prosesi ile oluşur, her bir yönde bir reaksiyon gerçekleşir. Hem yukarıda anlatılan elektron transfer prosesi hem de elektron değişim prosesi etkileşen merkezler arasında elektron atlamasına gerek duyar. İki proses de termodinamik olarak mümkün olduğunda, elektron transferi daha baskındır, çünkü elektron değişim prosesi iki orbital çiftinin atlamasına gerek duyarken, elektron transfer prosesi için yalnızca bir elektronun atlaması yeterli olmaktadır. Dipol-dipol çiftlerinin oluşumu

uyarılmış haldeki molekülün dipolünün daha alt seviyedeki molekülün dipolü ile eşleşmesi sonucu gerçekleşir. Bu süreç elektron transferi veya elektron değişiminde olduğu gibi etkileşen merkezler arasında atlamaya gerek duymaz, bu nedenle 10 Å'den daha düşük ya da 100 Å gibi büyük mesafelerde oluşabilir [48].

#### 5.4.1. Moleküler elektronik uyarılmalar

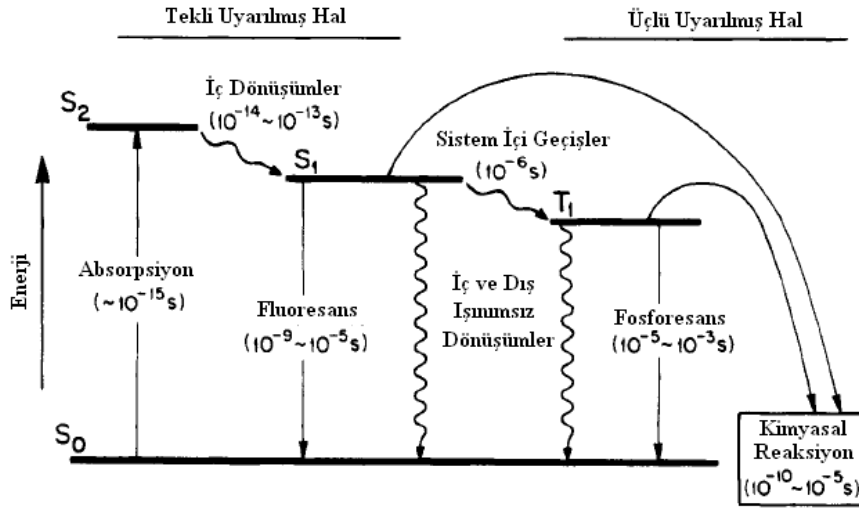
Fotokataliz prosesi; sistemin başlangıçta bir molekül ya da substrat tarafından fotonların absorplaması ve yüksek reaktiviteye sahip elektronik olarak uyarılmış yapının oluşumunu içerir. Yapının fotonlarla uyarılması ve indirgenmesi gibi reaksiyonların etkinliği sistemin ışığı absorplama karakteristiklerine bağlıdır. Genellikle yapıda fotonlarla uyarım sonucu oluşan elektron geçişleri çekirdeğe bağlı hareketlerden çok daha hızlı gerçekleşir. Daha alt seviyelerdeki molekülün denge halinde geçiş esnasında çekirdek değişmeden kalır, bu durum Frank- Condon prensibi ile ifade edilir şematik olarak Şekil 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5.13. Çift atomlu molekülde titreşimle ilgili geçişler [48]

Çekirdeğin ilk ve son dalga fonksiyonlarının şekil ve boyutsal dağılımlarına bağlı olarak uyarılmış hal farklı titreşim ve dönел seviyelerinde oluşabilir.

Bir molekülde uyarılma sonucu gerçekleşmesi mümkün olan prosesler enerji seviye diyagramında Şekil 5.14’de verilmiştir. Burada düşük enerji seviyesindeki tek atomlu molekül  $S_0$  ile gösterilmiştir ve enerjisi molekülün oda sıcaklığında solüsyon içerisindeki enerjisini simgelemektedir. Molekül yapısında üçlü uyarılmış halin alt seviyedeki titreşim halleri verilmiştir; burada  $S_2$  ve  $S_1$  tekli uyarılmış hal için  $T_1$  ise üçlü uyarılmış hal için kullanılmaktadır [48].



Şekil 5.14. Uyarım sonucu molekül yapısında meydana gelebilen prosesler [48]

Molekülün tekli uyarılmış hali, üçlü uyarım haline göre daha enerjiktir. Bu enerji seviyeleri özellikle yarıiletkenlerin güneş pilleri gibi uygulamalarında ışığa karşı duyarlılık etkinliğinde oldukça önemlidir.

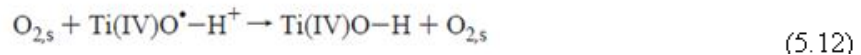
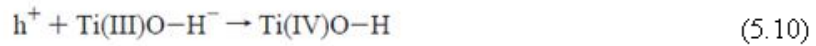
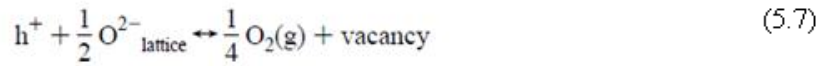
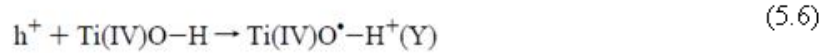
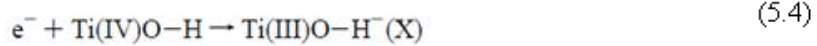
Molekülde ışığın absorplanması alt enerji seviyelerindeki elektronların tekli uyarılmış hallere geçişine neden olur. Daha üst enerji seviyelerine geçişi sağlayan ışığa sonucu fotonun absorplanması oldukça hızlıdır ( $10^{-15}$  s), daha alt seviyelere geri dönüş ise bu prosese kıyasla oldukça yavaştır. Bu geri dönüş prosesleri uyarılmış halin ömrünü kısaltır, genellikle flüoresans, fosforesans gibi ışın yayınımlı veya ışısız yapı içerisindeki dönüşümler ile gerçekleşir [48].



indirgemek için verebilir (C yolu), buna karşılık oluşan boşluk yüzeye geçebilir ve burada yüzeydeki vericinin oksijeni ile birleşebilir (D yolu). Yük transferi ve mümkün olan bu etkileşim yollarının oluşum oranı iletkenlik bandı ve valans bandın kenar bant pozisyonlarına ve adsorbe edilen parçacıkların redoks potansiyellerine bağlı olarak değişir.

Adsorblanan parçacıklara enerji transferine karşıt olarak yapıda oluşan boşluklarla elektronların yeniden birleşme reaksiyonları da gerçekleşir. Ayrılan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi yarıiletken parçacıklarda yığılda gerçekleşebildiği (B yolu) gibi, yüzeyde (A yolu) bir miktar ısının açığa çıkmasına neden olarak gerçekleşebilir.

TiO<sub>2</sub> partikülleri bant boşluğu enerjisine eşit veya bu enerji seviyesinden daha fazla enerjiye sahip fotonları absorpladığında, elektronlar valans banttan iletkenlik bandına uyarılır, bu durum uyarılmış elektronların iletkenlik bandında pozitif yüklü boşlukların valans bandda oluşumuna neden olur. Sistemdeki bu yük taşıyıcılar tekrar birleşebilir, ışımalı-ışımaz dönüşümler veya yüzeyde adsorbe edilen elektron alıcı ve vericiler ile reaksiyona girebilir. Bu prosesler arasında hangi reaksiyonlar oluştuğu ve oluşum oranı fotokatalitik prosesin etkinliğini belirler. Uyarılma sonucu oluşabilecek bu reaksiyonlar [48, 49];

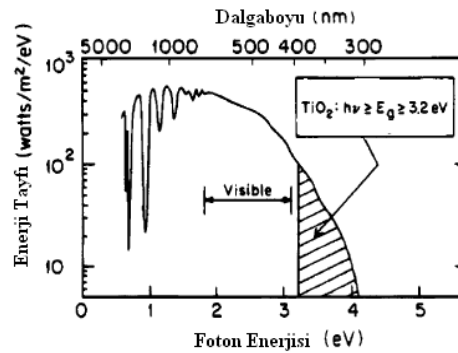


Denklem (5.3) fotonların absorplanması, reaksiyon (5.4)-(5.9) fotokatalitik redoks yolları, reaksiyon (5.10)-(5.12) yeniden birleşimler, reaksiyon (5.6), (5.7) boşlukların sırasıyla OH radikalleri ve oksijen boşlukları ile bağlanmaları süreçlerini göstermektedir.

Fotokatalitik proste bu reaksiyonlar sonucu elde edilen verim her bir fotonun absorplanması ile oluşan etkinliklerin sayısı olarak tanımlanır. Genel olarak yarıiletkenlerin fotokatalitik verimliliğini elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme reaksiyonları azaltır. Bu nedenle; yarıiletken yüzeyine metal ilavesi, katkı veya diğer yarıiletkenlerle kombinasyonlar gibi çeşitli modifikasyonlar yapılarak elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmeleri azaltılır ve bu durum fotokatalitik prosesin veriminde belirgin bir artış sağlar [48,49].

#### 5.4.3. TiO<sub>2</sub> yapısının reaksiyon verimi arttırmaya yönelik modifikasyonlar

TiO<sub>2</sub> yapısı ile ilgili birçok çalışma malzemenin optik özelliklerinin fotokatalitik uygulamalarındaki etkinliğinin artırılmasına yöneliktir. Ancak uygulamada TiO<sub>2</sub> malzemesinin etkinliği geniş olan bant boşluğu nedeniyle sınırlandırılmaktadır. TiO<sub>2</sub> yapısının bant boşluğu anataz ve rutil fazları için sırasıyla yaklaşık 3.2 ve 3 eV değerindedir. Bu bant boşluğu enerji değeri uyarılma esnasında spektrumun UV bölgesine düşer ve bu alan gün ışığının küçük bir kısmı olarak yaklaşık %10'luk kısmıdır (Şekil 5.16). Genel yapıya uygulanan modifikasyonlarla bu bant boşluğu aralığı azaltılarak görünür bölgede yapının uyarılması ve fotokatalitik etkinliğin artırılması amaçlanmaktadır.



Şekil 5.16. Deniz seviyesinde güneş tepe noktasında iken güneş ışığı spektrumu [48]

TiO<sub>2</sub> yapısının modifikasyonlarında genellikle TiO<sub>2</sub> yapısının metal ve metal olmayan iyonlarla katkılanarak optik özelliklerinin iyileştirilmesi, organik veya inorganik yapıların renkli bileşikleri kullanılarak TiO<sub>2</sub> yapısının duyarlılığını arttırarak uyarım aralığının görünür bölgeye kaydırılması ve bir diğeri de farklı metal ve geçiş metal oksit yapılarının TiO<sub>2</sub> yapısıyla birlikte kompozitler oluşturularak performansın arttırılmasıdır.

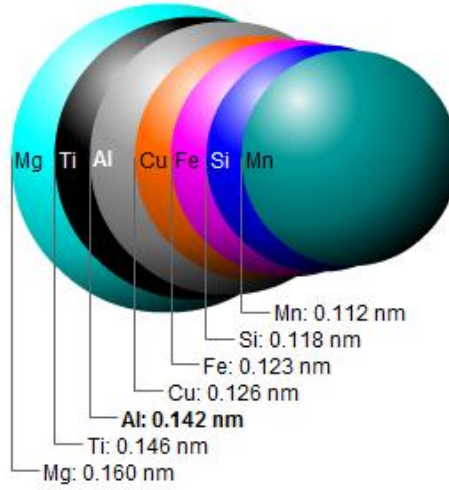
Bu modifikasyonlardan en yaygın olarak kullanılan ve etkin yöntemlerden biri yapının katkılanmasıdır. Herhangi bir malzemenin optik özellikleri ve aktivasyonunun temelinde elektronik yapısı yatmaktadır, elektronik yapıda genel olarak kimyasal kompozisyona (atom ve iyonlar arasındaki oluşan bağların kimyasına), atom dizilimlerine bağlıdır. TiO<sub>2</sub> yapısının katkılama yöntemleriyle kimyasal kompozisyonu farklılaştırılabilmektedir [48, 50].

#### 5.4.4. TiO<sub>2</sub> yapısının katkılanması

TiO<sub>2</sub> yapısı, yaklaşık 3.2 eV'luk bant boşluğunu (anataz fazında) aşan ultraviyole ışığı ( $\lambda < 387$  nm) altında yüksek reaktivite ve kimyasal kararlılık göstermektedir. Görünür ışın bölgesi ise yaklaşık 400-700 nm aralığına sahiptir, yüksek olan dalga boyuna karşılık enerji seviyesi (2-3 eV) düşük olduğundan, yüksek enerjiye sahip bu bant boşluklarının uyarımı için yeterli olamamaktadır. Görünür ışın altında herhangi bir kaynak kullanmadan gün ışığı ile de benzer reaktivitenin sağlanması ve yapının uyarımı için birçok araştırma yapılmaktadır. Bunlar genel olarak; geçiş metal oksitleri kullanılarak Cu, Co, Ni, Cr, Fe, Ag gibi metal iyon katkısı, N, S, C, B, P gibi metal olmayan iyon katkısı, daha düşük bant boşluğuna sahip yarıiletken kullanarak TiO<sub>2</sub> kompozitleri oluşturma gibi yöntemlerdir [51].

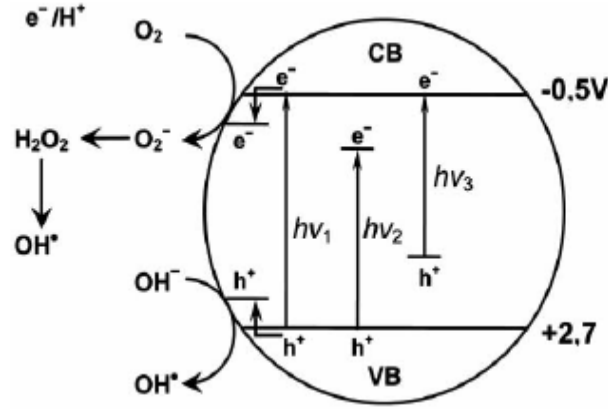
Metal safsızlıklarının TiO<sub>2</sub> yapısına katkılanmasında iyonik çap yapının oluşumunda oldukça etkilidir (Şekil 5.17). Örneğin; Pt<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ve V<sup>3+</sup> iyonları yapıya katkılандığında Ti<sup>4+</sup> iyonu ile yer değiştirirler, katkılanan metallerin iyonik çapı (Pt<sup>4+</sup>: 0.765 Å, Cr<sup>3+</sup>: 0.755 Å, ve V<sup>3+</sup> : 0.78 Å) Ti<sup>4+</sup> nin iyonik çapına (0.745 Å) benzer olduğundan bu değişim gerçekleşir. Farklı metallerle yapı katkılандığında örneğin; Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Pt<sup>2+</sup> bu iyonlar Ti iyonuna kıyasla büyük

boyuta sahip olduğundan ( $\text{Co}^{2+}$ : 0.89 Å,  $\text{Cu}^{2+}$ : 0.87 Å ve  $\text{Pt}^{2+}$ : 0.94 Å) direk olarak Ti iyonlarıyla yer değiştiremez ve genellikle kristal latis ara boşluklarında bulunurlar. Ancak  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Y}^{3+}$  ve  $\text{La}^{3+}$  gibi metaller safsızlık olarak yapıya katıldığında,  $\text{TiO}_2$  latisine kıyasla oldukça büyük olduğundan yapıya giremez, ya da yapının iyonları ile yer değiştiremez ve bu durumda kristal matrisde ya da  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde dağılmış metal oksitleri olarak yapıda bulunurlar [52,53].



Şekil 5.17 Titanyum ve diğer elementlerin atom çapları

$\text{TiO}_2$  yapısının aktivitesinin görünür bölgeye kaydırılmasına yönelik yapılan çalışmalardan metal iyonu katkılama ile elde edilen  $\text{TiO}_2$  yapısında, bant boşluğunda yeni enerji seviyelerinin oluşumunu sağlar. Şekil 5.18’de görüldüğü üzere elektron enerjisi  $h\nu_2$  eşit olan foton ile iletkenlik bandına uyarılır, sisteme geçiş metal iyonu katkılamanın diğer bir avantajı ise yakalanan elektron sayısını yükseltmesi ile aktiviteyi arttırmasıdır. Böylelikle ışıma esnasında kararlı hale gelme isteği nedeniyle oluşabilecek elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini engeller [54].



**Şekil 5.18** TiO<sub>2</sub> bant yapısı,  $h\nu_1$ : saf TiO<sub>2</sub>,  $h\nu_2$ : metal iyonu katkılanmış TiO<sub>2</sub>,  $h\nu_3$ : metal olmayan iyon katkılanmış TiO<sub>2</sub> [54]

Diğer bir yöntem olan metal olmayan iyon ile katkılamada izlenen 3 yöntem vardır. Bunlar; bant boşluğunun daraltılması: benzer olarak Asahi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada azotla TiO<sub>2</sub> yapısının katkılanması sonucu, enerji seviyeleri birbirine oldukça yakın olan azotun 2p ile oksijenin 2p yapısının hibritleştiği sonuç olarak N-TiO<sub>2</sub> yapısının daha düşük bir bant boşluğuna sahip olduğu ve görünür ışını absorpladığı belirtilmiştir. Safsızlık enerji seviyesi: Irie ve arkadaşları yaptığı çalışmada TiO<sub>2</sub> yapısında oksijen ile yer değiştiren azot atomlarının valans bant altında yeni enerji seviyeleri oluşturduğu UV ışınması sonucu hem valans banttaki hem de yeni oluşan enerji seviyelerindeki elektronları uyardığı, ancak görünür ışın ile uyarımda yalnızca safsızlık nedeniyle oluşan enerji seviyelerindeki elektronların uyarıldığı belirtilmiştir. Oksijen boşlukları: Ihara ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tane sınırlarında oluşan eksik oksijen bölgelerinin görünür bölge aktivitesi için önemli olduğunu ve yeniden oksitlenmeyi engelleyici olarak davrandıkları belirtilmiştir [54-56].

## 6. AMAÇ ve YÖNTEM

Bu doktora çalışmasının amacı seramik uygulamalarına yönelik fotokromik malzemelerin üretimi ve geliştirilmesidir. Bu amaç kapsamında geliştirilecek fotokromik yapılar incelendiğinde organik ve inorganik olmak üzere farklı yapısal özellikler ve fotokromik etki sergileyen sistemler olduğu belirlenmiştir. Fotokromizm organik ve inorganik malzeme yapılarında farklı etkinlik seviyelerinde gözlemlenmektedir.

Günümüzde uygulanmakta olan malzemelerin çoğu organik malzemelerdir, bu yapılar yüksek renk yoğunluğu, daha hızlı uyarılma gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir, aynı zamanda oldukça hızlı renk değişimi sergileyebilen ve geniş bir renk skalasına olanak sağlayan sistemlerdir. Ancak tüm bu avantajlarının yanı sıra en önemli dezavantajlarından biri düşük sıcaklıklarda dekompoze olmalarıdır. İnorganik fotokromik yapılar incelendiğinde ise bu yapıların yüksek termal kararlılık, dayanım, kimyasal direnç, kolay şekillendirilebilme gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Ancak özellikle üretim aşamasında avantaj sağlayan bu özelliklerinin yanısıra dezavantajlarından biri inorganik yapılarda fotokromik etkinin oldukça zor elde edilebilmesidir, sistemi uyarıp aktif hale getirerek renk değişiminin organik yapılara kıyasla oldukça güçtür.

Fotokromik sistemlerin iki farklı yapı grubu olan organik ve inorganik malzemelerin avantaj ve dezavantajları dikkate alınarak öncelikle organik fotokromikler ile çalışmalar yapılmıştır, fotoaktif başlangıç malzemelerinin hazırlanan solüsyonlarla modifiye edilerek polimer ortamda farklı tekniklerle seramik malzemelere kaplama çalışmaları, fotokromik etkiye yönelik proseslerin geliştirilmesi ve elde edilen sistemlerin karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. İkinci aşamada inorganik malzemeler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır, bu aşamada öncelikle ticari yapıların katkılanması ve katı hal reaksiyonları ile üretilmesi sonraki aşamada sol-jel yöntemiyle istenilen fazda farklı iyon katkılarıyla fotokromik etkiye sahip inorganik yapıların sentez çalışmaları yürütülmüş, mikroyapısal özellikleri ve fotokromik etkilerinin belirlenmesine yönelik optik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

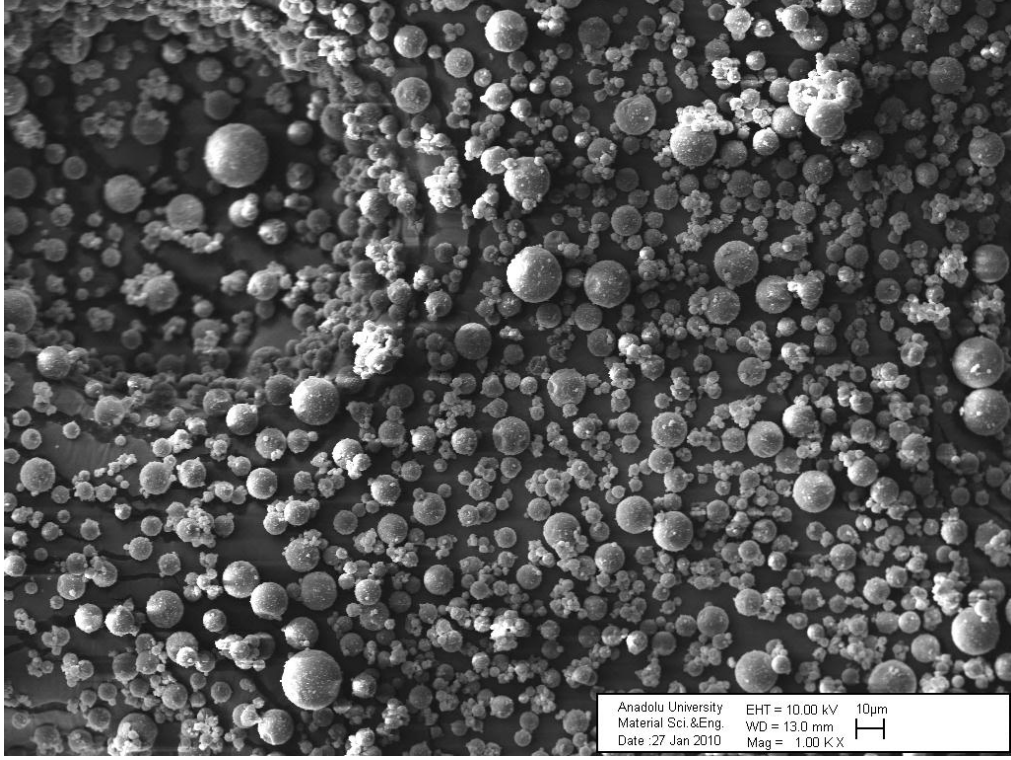
## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1. Organik Yapılar Kullanılarak Fotokromik Malzemelerin Geliştirilmesi

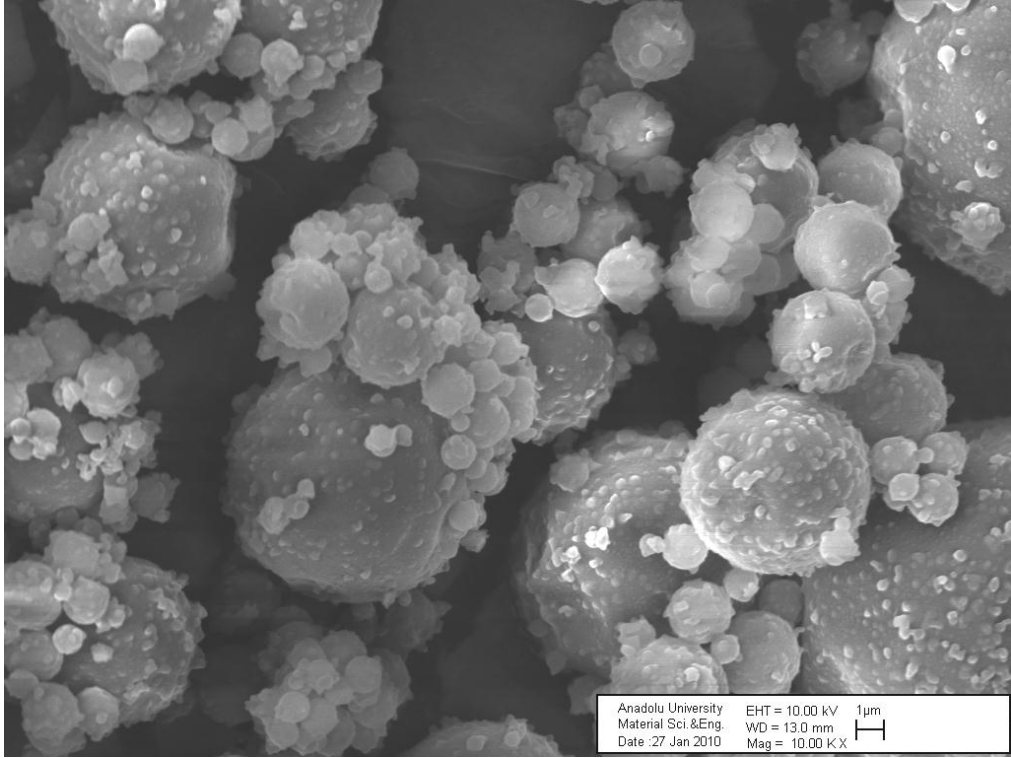
Deneysel süreçlerde başlangıç olarak fotokromik özellikler ve geniş renk yelpazesi sergileyen organik fotokromik yapılar kullanılarak fotokromik etkiye sahip malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Fotokromik etki veren organik malzemeler genel olarak; spiropiran, spirooksazin, kromen olarak adlandırılan spiro hidrokarbon yapılarıdır. Organik fotokromik yapılar, belirgin şekilde yüksek  $\Delta E$  değeriyle renk değişimi gösterirler. Işık kaynağı altında gerçekleşen ışınım sonucu oldukça kısa sürede (yaklaşık 1-5 sn) renk dönüşümü gözlemlenir. Ancak bu tür avantajlarının yanı sıra uygulamaya yönelik bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu yapıların, uygulama sıcaklıkları oldukça düşüktür (max 250-300°C), organik yapı yüksek sıcaklıklarda bozulmaktadır. Bu nedenle organik fotokromik yapıların yüksek sıcaklığa çıkarılmadan bozulması uygulamaya yönelik en önemli sorunlardan biri olarak ortaya çıkmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmada organik fotokromik yapılar seramik malzemeler üzerine kaplanarak uygulanmış ve modifiye edici malzemeler kullanılarak yüksek sıcaklığa gerek kalmadan seramik üzerinde etkin kaplama ve dayanıklı homojen yüzey oluşumunun sağlanmasına yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

#### 7.1.1. Organik fotokromik yapıların kullanılması

Fotokromik etkiye sahip malzemenin geliştirilmesinde ana yapıyı oluşturacak ve fotoaktif özellikler sergileyecek ticari spiro bileşikleri (>% 99) içeren başlangıç malzemeleri; proses modifikasyonları ve solüsyon hazırlama aşamalarından önce yüzey morfolojisi, mikroyapısal özellikleri ve tane boyut dağılımının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) Zeiss Supra 50 VP cihazı kullanılarak incelenmiştir. Fotoaktif malzeme olarak kullanılan başlangıç tozunun Şekil 7.1 ve 7.2’de farklı büyütme ölçeklerindeki mikroyapıları verilmiştir. SEM analizinde görüldüğü gibi toz genel olarak 1- 10  $\mu\text{m}$  arasında tane boyut dağılımına sahip küresel morfolojideki partiküllerden oluşmaktadır.

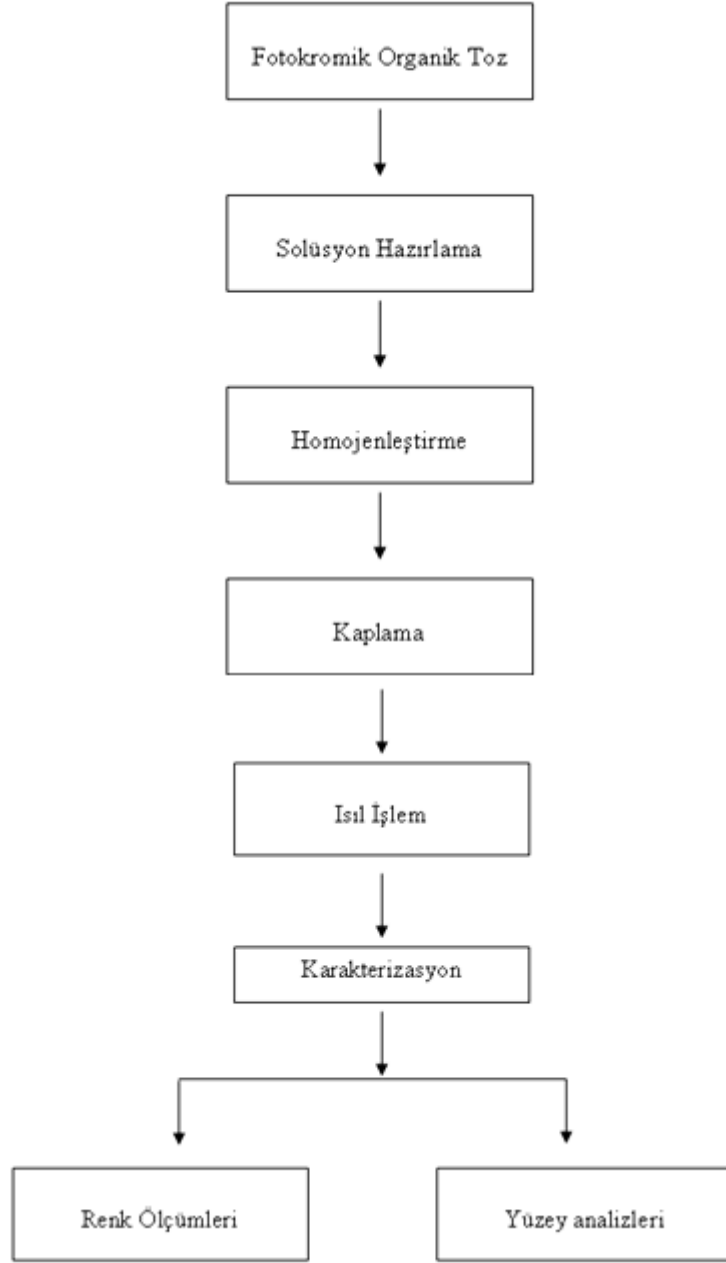


Şekil 7.1. Organik fotoaktif tozun 1000 KX büyütmedeki SEM analizi



Şekil 7.2. Organik fotoaktif tozun 10000 KX büyütmedeki SEM analizi

Yapılan çalışmada fotokromik etkiye sahip seramik malzemenin geliştirilmesi için uygulanacak deneysel süreçler belirlenerek yürütülen proses akım şeması Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3. Organik yapıların kullanımına ait proses akım şeması

### 7.1.2. Solüsyon hazırlama

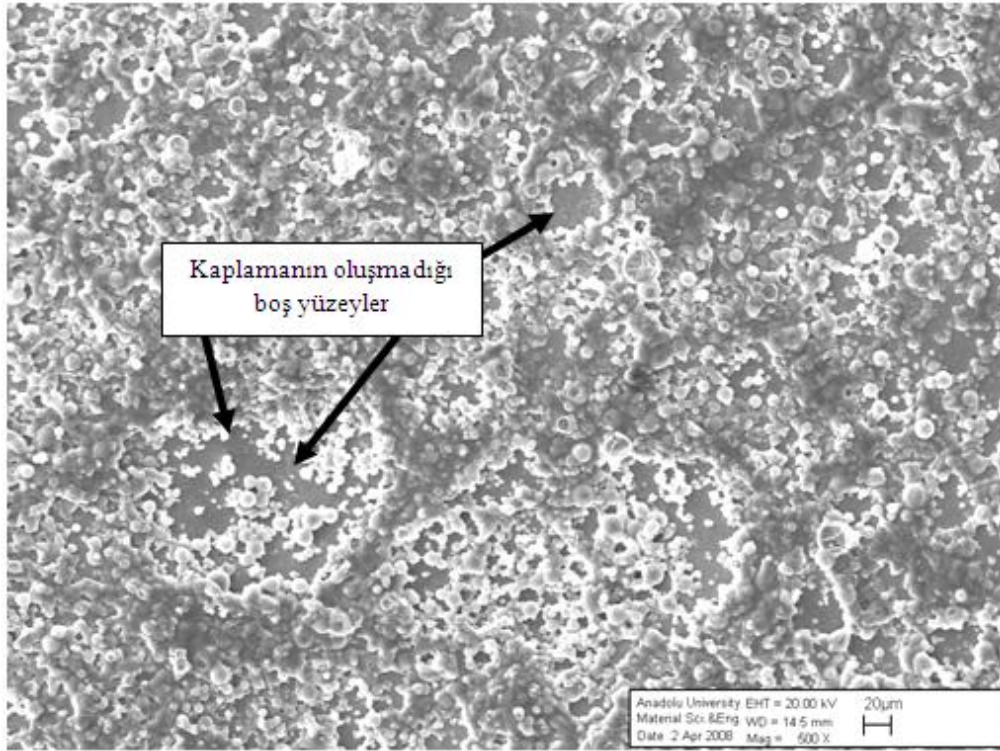
Tane boyutu ve genel yüzey özellikleri belirlenen tozun kaplama işlemlerine uygun olacak şekilde homojen dağılımdaki solüsyonlarının hazırlanması için öncelikli olarak çalışmalar yapılmıştır. Organik yapı, saf su ortamında silan katkıları ile ağırlıkça % 0,1-4 arasında farklı derişimlerde hazırlanarak kullanılmıştır. Ağırlıkça ortama % 0,2 oranında ilave edilmesine rağmen fotokromik etki ile solüsyonda renk değişiminin oluştuğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan solüsyonlara tetraetilortosilikat, tetrametilortosilikat (>%99) adı verilen silan yapıları gibi ilaveler yapılarak yüzey özelliklerinin artırılması ve ağ yapıcı gibi özellikleri nedeniyle fotoaktif tozun modifikasyonu amacıyla kullanılmıştır. Bu malzemeler dört reaktif kısım içerir ve her bir kısım komşu siloksanlarla dört bağ oluşturur. Kaplama yapılacak seramik malzeme ile kaplama yapılan yapı arasında daha homojen ve daha kaliteli kaplama oluşumuna yardımcı malzemelerdir.

Hazırlanan fotoaktif solüsyon sonraki aşamada polimerik jel yapıları içerisinde dağıtılarak kaplama sıvıları hazırlanmıştır. Ağırlıkça % 1-2 arasında hazırlanan poliakrilamid esaslı polimer sisteme fotoaktif solüsyon ilave edilerek kaplama sıvıları hazırlanmıştır. Bu yapılar yaklaşık olarak 2 saatlik magnetik karıştırma sonrasında kaplama işleminde uygun hale getirilmiştir. 2 saatlik karıştırma süresi sistem için yeterli olmaktadır, ancak daha düşük sürelerde tozun sol içinde dağılmadığı ve sistem içerisinde topaklanmaların oluştuğu gözlenmiştir.

### 7.1.3. Kaplama çalışmaları

Kaplama aşamasında öncelikli olarak sol-jel yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan daldırma yöntemi (dip coating) kullanılmıştır. Bu proses ile kaplamada dikkat edilmesi gereken temel süreç numunenin belirli bir hızla solüsyon içerisine daldırılıp yine belirli bir hızla ortamdan çekilmesi ve titreşim gibi istenmeyen unsurların ortamda bulunmamasıdır. Yapılan çalışmalarda daha homojen yüzey oluşumu için 1, 2 ve 3 kez ard arda daldırma ile kaplama çalışmaları yapılmıştır. Her daldırma işleminden sonra numune 100 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş

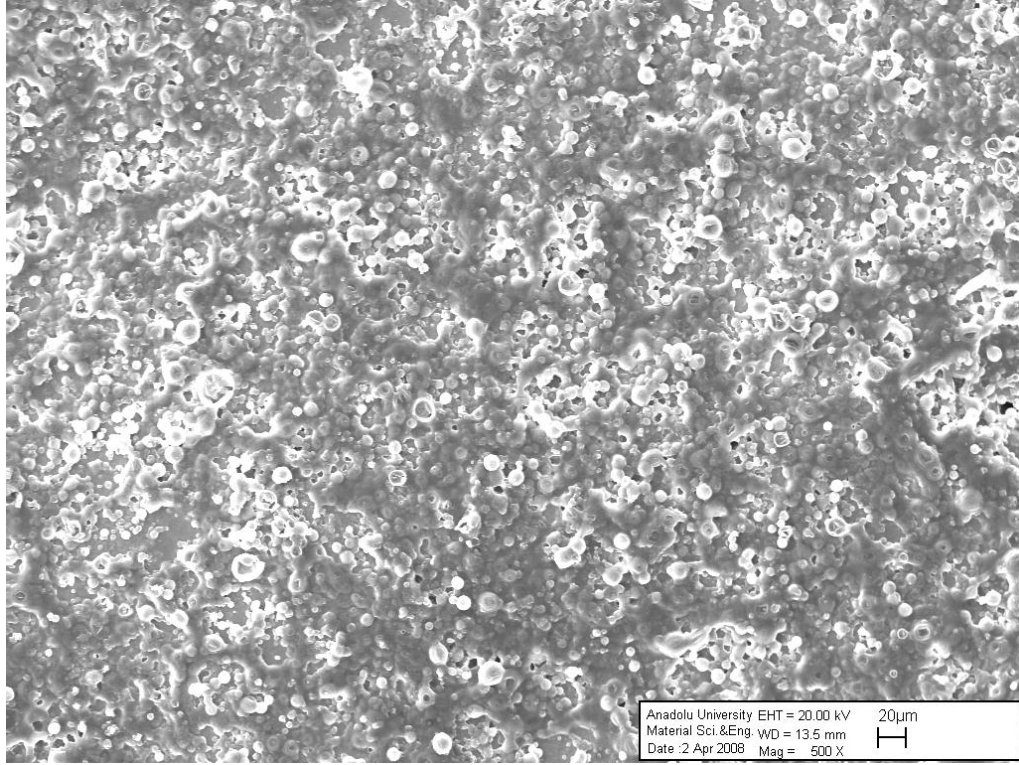
ardından oda sıcaklığında soğutma yapılmış ve kaplama işlemi yinelenmiştir. Ancak daldırma tekniği ile kaplamada sistemde homojen bir kaplamanın oluşmadığı, sürecin tekrarlanmasına rağmen kaplanmayan yüzeylerin oluşabildiği gözlemlenmiştir. Şekil 7.4’ de daldırma tekniği kullanılarak kaplanmış numunenin yüzey morfolojisi incelendiğinde, SEM analizinden görüldüğü gibi yüzeyde kaplamanın oluşmadığı ara yüzeyler bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.4. Daldırma yöntemi ile elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü

Yapılan çalışmalar sonucu daha homojen yüzey oluşumuna olanak veren ve uygulaması oldukça kolay, kullanım maliyeti düşük olan hava basınçlı püskürtme yöntemiyle kaplama işlemleri yapılmıştır. Bu kaplama yöntemi istenilen akış hızında sisteme besleme yapılabilmesi, sıvının miktarının daha fazla olması, daha hızlı kaplama yapılabilmesi, farklı püskürtme türlerinin kullanılabilmesi, gibi önemli kolaylıklar sağlamaktadır. Hava basınçlı püskürtme sistemi belirli bir nozzle aralığa sahip sprej tabancası kullanılarak kolaylıkla uygulanabilen bir sistemdir. Laboratuvarında kullanılan sprej tabancası 0,3 mm aralığa sahip bir nozzle ve buna bağlı olan kap ile hazırlanan solüsyonun tabanca

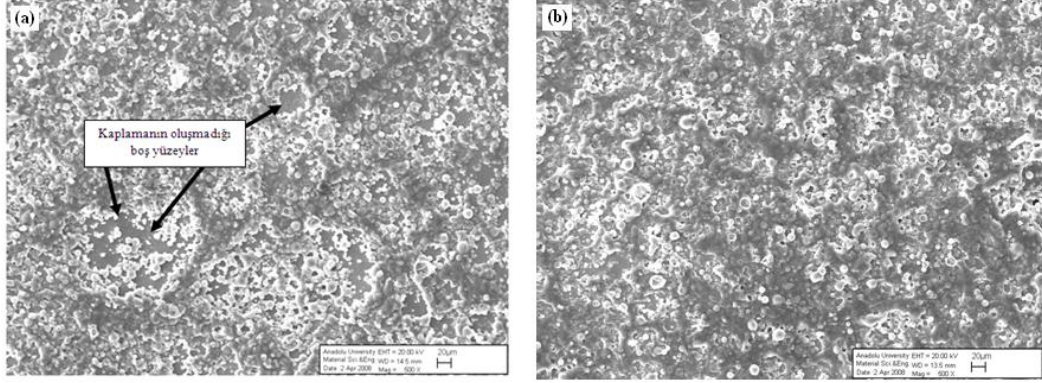
ucundan basınç ile yüzeye püskürtülmesi sonucu kaplamanın oluşturulduğu bir sistemdir. Bu sisteminin fabrika şartları ve büyük ölçeklerde üretim için oldukça uygundur. Yapılan araştırmalar sonucu piyasada ticari olarak satılan püskürtme sistemlerinin var olduğu saptanmıştır. Bütün olarak temin edilen bu sistemler manuel ya da otomatik olarak kolaylıkla uygulanabilmektedir. Püskürtme tekniği ile kaplanan yüzeylerde oluşan fotoaktif kaplamanın elde edilen yüzey morfolojisi Şekil 7.5’de verilmiştir.



**Şekil 7.5.** Püskürtme yöntemi ile elde edilmiş kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü

Bu yöntem ile tek seferde yapılan kaplama diğer kaplama sistemlerine kıyasla daha üniform ve kaliteli kaplamanın yüzeyde oluşumunu sağlamaktadır. Püskürtme sistemi ile oldukça homojen ve tüm yüzeyde görülen kaplama oluşumu dikkat çekmektedir. Püskürtme sistemi diğer kaplama amaçlı kullanılan sistemlere göre daha etkin bir kaplama oluşumu sağlamaktadır. Şekil 7.6’da gösterilen kaplamalardaki yüzey morfolojileri incelendiğinde daldırma yöntemiyle 3 kez yapılan kaplamaya göre tek seferde püskürtme ile yapılan kaplama sonucu daha

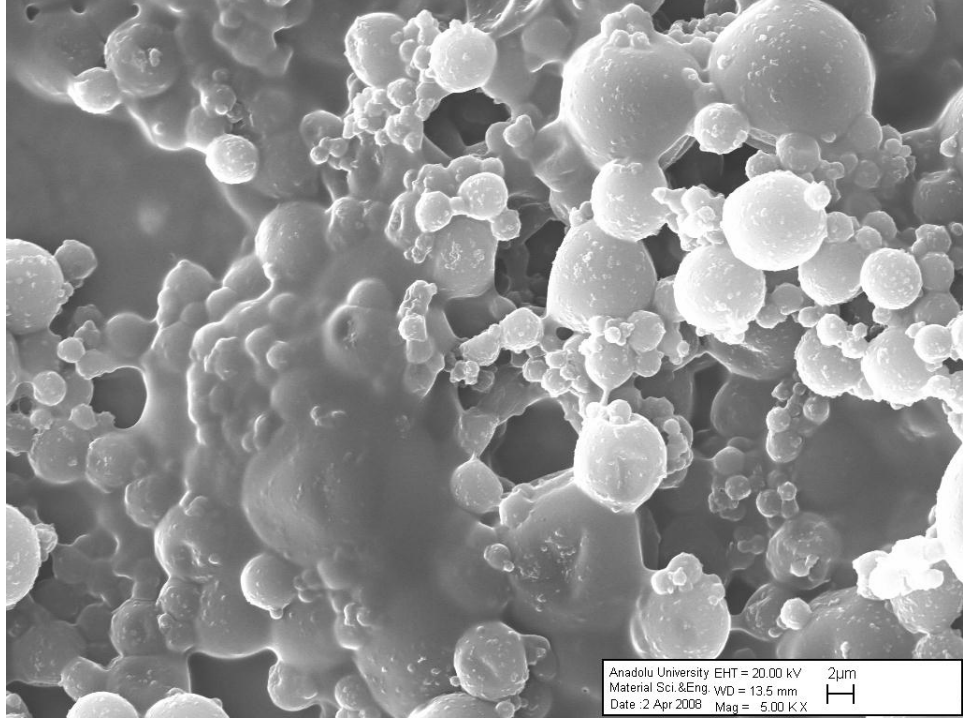
düzgün ve kaplanmamış boş ara yüzeylerin bulunmadığı homojen kaplama oluşumları gözlemlenmiştir.



Şekil 7.6. Daldırma ve püskürtme yöntemi ile elde edilen kaplamaların incelenmesi

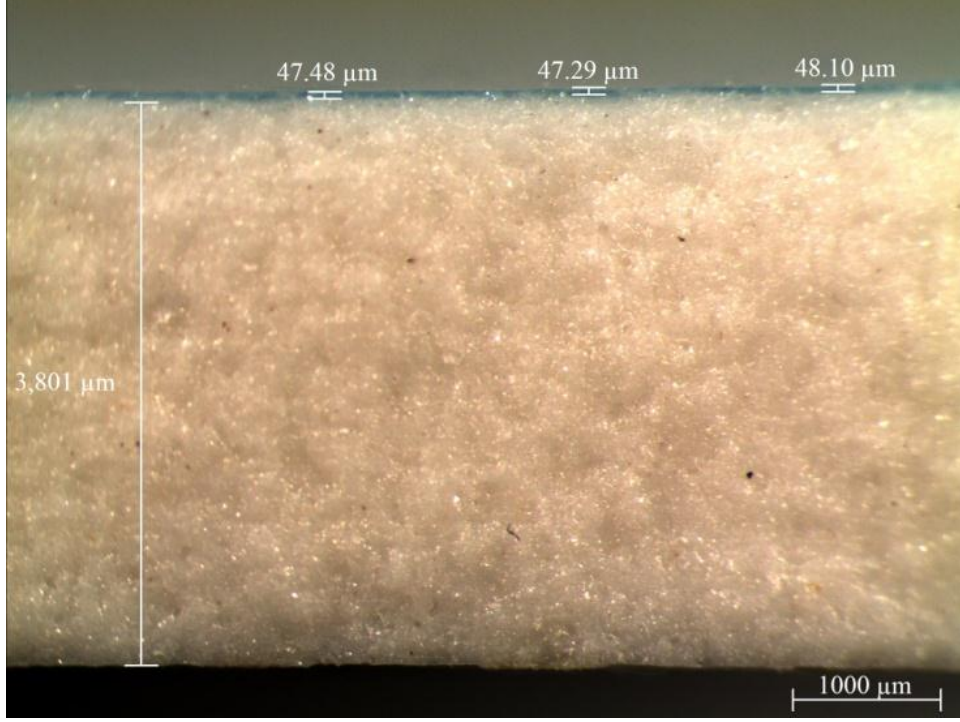
#### 7.1.4. Kaplamaya yönelik ısıl işlemler

Seramik yüzey üzerinde oluşturulan kaplamanın, yüzeye yapışma ve dayanıklılık özelliklerinin artırılması amacıyla 190-240 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Bu aralıktan alt sıcaklıklarda hiçbir şekilde yapışma gözlemlenmezken verilen aralıktaki daha üst sıcaklıklarda uygun kaplama oluşumları elde edilmiştir. 220 °C ve bu değerden yüksek sıcaklıklarda ise organik yapı bozunmaktadır. Fotokromik özelliğe sahip malzemeden istenen temel özellik öncesinde renksiz olan malzemenin UV ya da görünür ışın altında renk değişimi göstermesidir. Uygulanan ısıl işlemlerde üst sıcaklıklarda kısmen fotokromik etki gözlemlenmesine rağmen ışın öncesi kaplama yüzeyinde yanmadan dolayı sarı tonlarında renk oluşumu gözlemlenmektedir. Bu nedenlerle maksimum sıcaklık 220 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 7.7’de bu sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası kaplamada etkin fotoaktif malzemeyi homojen biçimde sararak bütünleşmiş yapıyı oluşturan polimer esaslı yüzey gözlenmektedir. Bu sıcaklık hem yüzeyde yapışma sağlayarak kaplamanın aşınmasını engelleyebilmek için aynı zamanda yüzeydeki yanma oluşumunun engellenebilmesi için optimum seviyeyi sağlamaktadır.



Şekil 7.7 Isıl işlem sonucu yüzeyde gelişen bütünleşmiş yapı

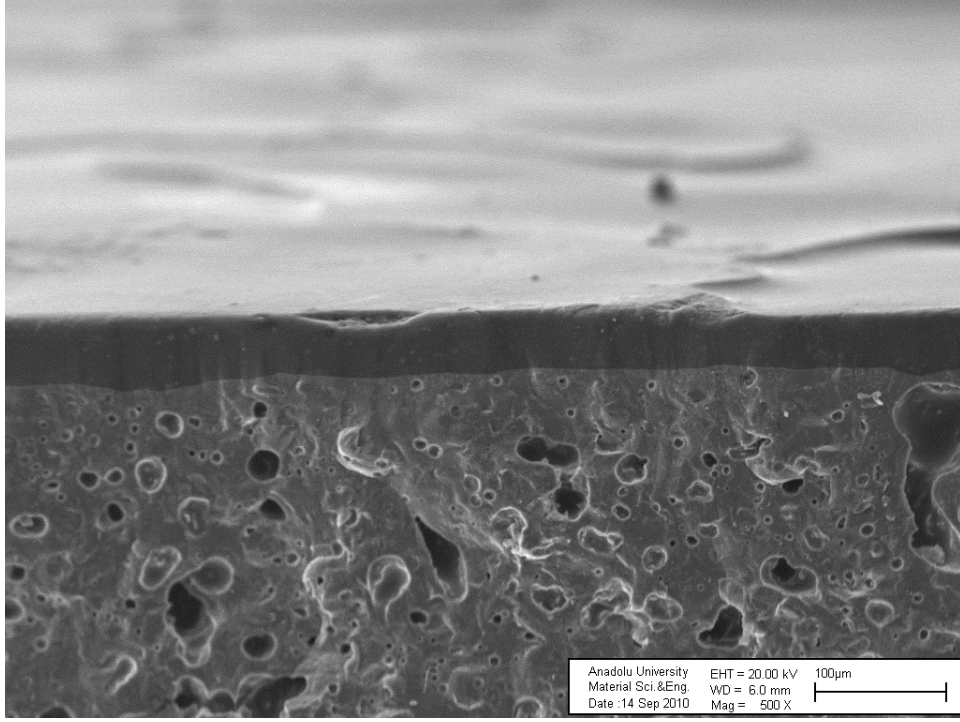
Elde edilen kaplamaların dayanımlarını arttırmaya yönelik olarak hazırlanan kaplama solüsyonlarına sertleştirici polimerler ilave edilerek dayanımın artması ve yapıdaki kaplamada yer alan porozitelerin önlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan ilavelerle ısıl işlemler sonrası kaplamaların yüzeyde etkin biçimde tutunması sağlanmıştır. Şekil 7.8’de kaplama sonrası elde edilen seramiklerin yan kesit görüntüleri alınarak kaplamanın homojenliği ve kalınlığı stereo mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Farklı büyütmelerde alınan stereo mikroskop görüntülerinde kaplamanın yaklaşık 50  $\mu\text{m}$  olduğu belirlenmiştir. Mikroskop görüntüsü incelendiğinde gözlemlendiği üzere kaplama kalınlığı farklı noktalardan ölçüldüğünde 47,48, 47,29 ve 48,10  $\mu\text{m}$  değerleri elde edilmiştir, farklı noktalardan alınan birbirine oldukça yakın bu kalınlık değerleri kaplama kalınlığının yüzeyde üniform bir biçimde dağılım gösterdiği belirtmektedir. Kullanılan kaplama tekniğiyle homojen kaplama kalınlıkları sergileyen, belirli bölgelerde topaklanma, birikim veya kaplanmamış yüzey oluşumlarının bulunmadığı etkin kaplama yüzeyinin oluşumu sağlanmıştır.



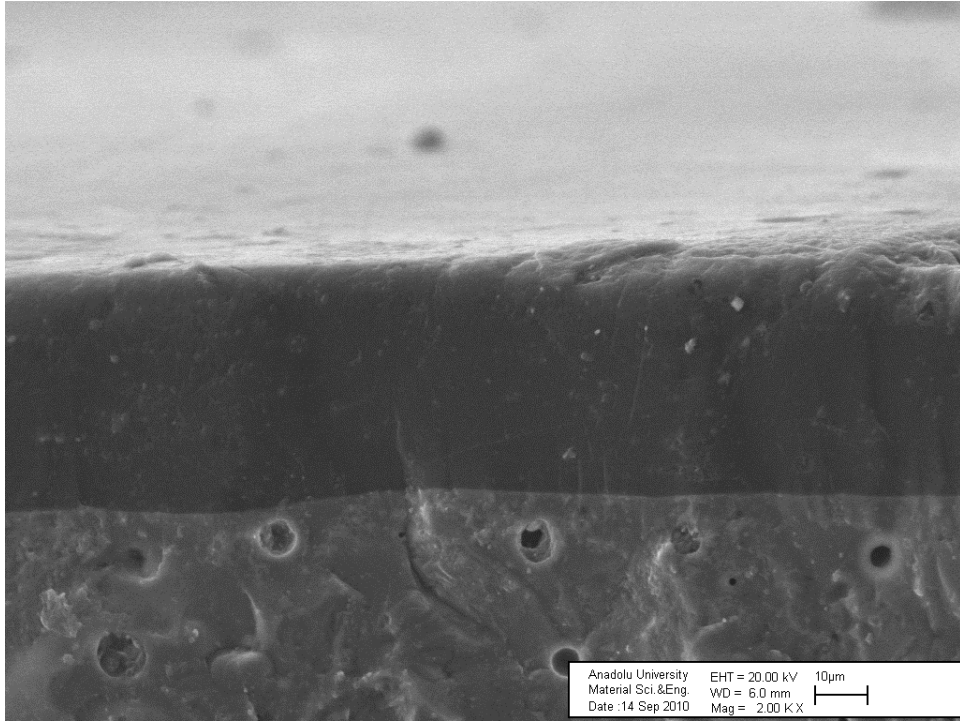
Şekil 7.8. Seramik üzerindeki kaplamanın yan kesitinin stereo mikroskop görüntüsü

Stereo mikroskop ile ön aşamada elde edilen görüntüler doğrulama ve hassas mikroyapı analizi için SEM cihazı ile incelenmiştir. Şekil 7.9 ve 7.10’da farklı büyütmelerde elde edilen yan kesit görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yapılan ilavelerle seramik numune üzerine kaplamanın etkin bir biçimde yapıştığı, yüzeyde herhangi bir porozite olmadığı ve kaplama kalınlığının oldukça homojen bir şekilde dağılarak yaklaşık 50  $\mu\text{m}$  civarında olduğu belirlenmiştir.

Kaplama kalınlığı; sprej sisteminde farklı akış hızları, kaplama süreleri ve kaplama mesafeleri gibi parametreler değiştirilerek daha ince veya daha kalın şekilde uygulanabilmektedir. Bu sistemde kaplamanın seramik yüzeyler üzerine uygulanan sıra kalınlığına benzer olması amacıyla sırsız seramik yüzey üzerine yaklaşık 50  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip kaplama oluşumu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.9. Seramik üzerindeki kaplamanın yan kesitinin 500X büyütmede SEM görüntüsü

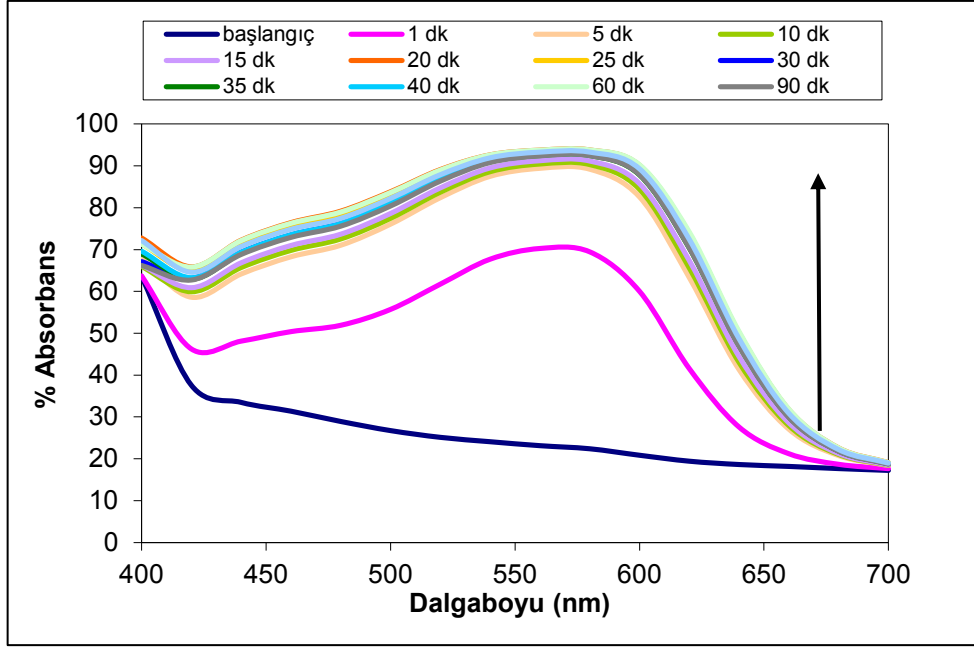


Şekil 7.10. Seramik üzerindeki kaplamanın yan kesitinin 2000X büyütmede SEM görüntüsü

### 7.1.5. Fotokromik etkinin karakterizasyon çalışmaları

Kaplama çalışmaları ve sonrasında uygulanan ısıtma işlemleri ile seramik yüzey üzerinde oluşturulan kaplamanın fotokromik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla spektrofotometre cihazı kullanılarak aktif olduğu dalga boyu aralıkları, absorpsiyon, reflektans eğrileri belirlenmiş ve kolorimetrik renk ölçümleri yapılmıştır. Geliştirilen seramik yüzeyin güneş ışığına maruz kalmadan önceki renksiz hali ile gün ışığı altında oluşan renkli hali karşılaştırılmış ve optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Fotokromik etki kazandırılan seramik yüzeyin yaklaşık 1-2 dk gibi kısa bir sürede renk değişimi gösterdiği ve renksiz halden renkli hale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Malzeme gün ışığı altında mor renk oluşumu göstermektedir. Malzemenin renk oluşum mekanizması incelendiğinde artan gün ışığı şiddetine bağlı olarak mor renk tonunda yoğun bir artış gözlemlenmektedir. Renk oluşumu ışık kaynağına maruz kalma süresi ve ışık kaynağının şiddetine bağlı olarak doğru orantılı şekilde artış göstermektedir. Şekil 7.11’de ışımaya sonrası absorpsiyondaki değişimlerin incelenmesi amacıyla; numunelerin başlangıç hali ve farklı ışımaya süreleri (t=1-90 dk) sonucunda oluşan absorpsiyon spektrumları Minolta 3600-d spektrofotometresi ile D65 lamba ve 10° gözlemci datasıyla incelenmiştir. Absorpsiyon eğrilerinden gözlemlendiği üzere başlangıç aşamasında görünür bölgede absorpsiyon bandı yokken, numunenin gün ışığı altında ışımaya maruz bırakılması sonucu 560 nm dalgaboyunda maksimum şiddette absorpsiyon piki veren ve absorpsiyon şiddeti ışımaya süresi ile artan bir davranış sergileyen yapı gözlemlenmektedir. Fotokromik etkiye sahip seramik numune başlangıçta renksiz halde iken, ışımaya sonucu absorpsiyonun artışına bağlı olarak yaklaşık 1 dk ışımaya sonucu renk oluşumunu sergilemektedir. Yapı başlangıçta renksiz halde iken ışımaya maruz bırakılması sonucu, kaplama içerisinde yer alan fotoaktif malzemelerin kimyasal dönüşümler sonucu renkli hale geçmektedir. Artan ışımaya süresi ile absorpsiyon piki artış gösterirken belirli bir süreden sonra absorpsiyon pikleri benzer şiddet değerleri sergileyerek kararlı hale gelmektedir, yapıdaki dönüşümler tamamlandığından ışımaya devam ettirilmesi rağmen oluşan rengin doygunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir.



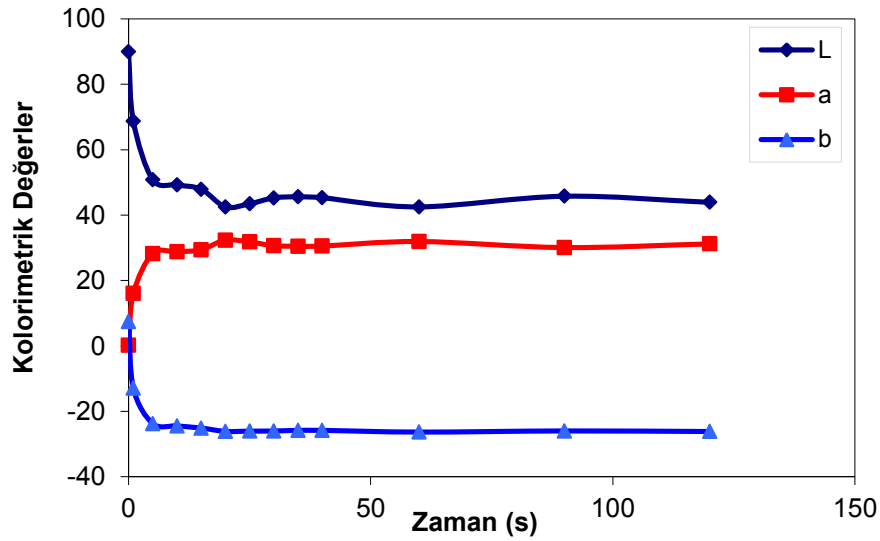
Şekil 7.11. Fotokromik etkiye sahip yüzeyin farklı ışırma sürelerindeki absorpsiyon spektrumu

Malzemenin fotokromik etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir ölçüm tekniği kolorimetrik değerlerinin belirlenmesidir, bu değerler L, a, b, C, H değerleri şeklindedir ve genel olarak bir rengin tam olarak ifade edilmesi için kullanılırlar.

Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmektedir ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır. Üçlü koordinattan ilkinde renk, renk tonu (Hue) olmaksızın siyah, açık ya da koyu olarak ifade edilir ve açıklık “lightness” olarak adlandırılır. İkinci eksen de ise renk kırmızı, turuncu, sarı, yeşil ve mavi olmak üzere ayrılır. Kaynaktan yayılan ve baskın olan ışığın dalga boyu ile belirlenir. Örneğin malzemedeki yayılan ışığın dalga boyu 540 nm ise bu kaynağın rengi yeşildir. Bir rengi, renk tonu ve açıklığı aynı olsa bile renk uzayında ifade edebilmek yeterli değildir. Örneğin, tuğla kırmızısı ile parlak domates kırmızısı arasında fark vardır. İkiside aynı açıklığa sahiptir, ikiside kırmızıdır, dolayısıyla rengi ayırt edebilecek üçüncü bir boyut olmalıdır. Bu farklılık üçüncü boyut ile ifade edilmektedir ve renk doygunluğu veya berraklık (Kroma, C) olarak adlandırılır. Renk doygunluğu rengin gri ya da gerçekteki berrak renge olan yakınlığını ifade eder. Böylece renk, renk tonu, açıklık ve renk doygunluğu ile

doğru olarak tanımlanmaktadır. L açıklık eksenini olarak adlandırılır, L=0 siyah, L=100 beyazdır. Yatay ekseninde a yeşil-kırmızı, +a kırmızı, -a yeşil, b mavi-sarı, +b sarı, -b mavi renk değerlerini verir [57].

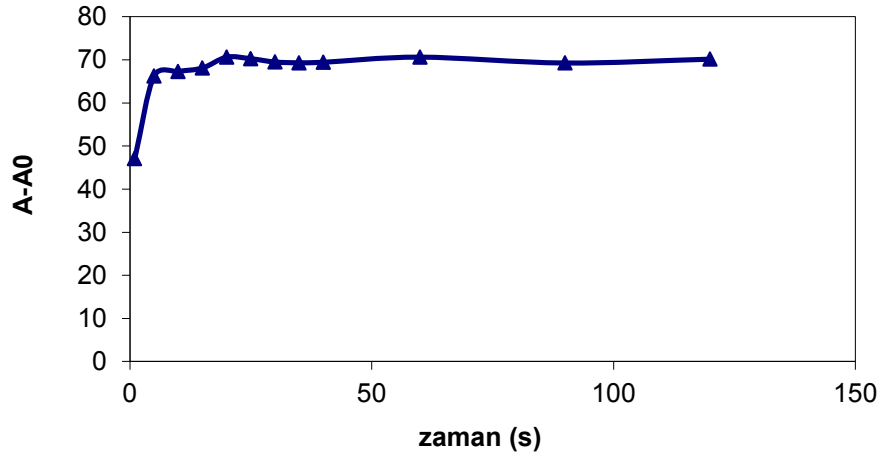
Şekil 7.12’de farklı ışınma süreleri sonucu elde edilen renk oluşumunun L, a, b değerleri verilmiştir. Kolorimetrik değerler incelendiğinde başlangıç halinde ışınma yok ve yapı renksiz halde iken, malzemenin L parlaklık değerleri ve b değerleri yüksek, a değerleri düşüktür, ışınma sonrası sistemdeki absorpsiyon ve foto-dönüşümler sonucu fotokromik etki ile renk oluşumunun ortaya çıkışı ile a değerinde artış meydana gelirken L ve b değerleri düşmektedir. Sonuç olarak yapı başlangıçta renksiz iken gün ışığı altında bekletilme sonucu mor renk oluşumu gözlemlenmektedir. Bu değerler belirli bir seviye kadar değişim sergilerken yaklaşık olarak 30 saniyeden sonra sabitlenmektedir, bu durumun nedeni ışınma ile oluşan foto-dönüşüm reaksiyonlarının tamamlanması ve rengin doygunluğuna ulaşmasıdır.



Şekil 7.12. Fotokromik etkiye sahip yüzeyin farklı ışınma sürelerindeki kolorimetrik değerleri

Fotokromik etkiye bağlı olarak elde edilen renklenme mekanizmasının incelenmesinde renklenme verimi de incelenmiştir. Renklenme verimi genel olarak fotokromik yapının ışınma süresince sergilediği maksimum absorbans değerinin, ışık kaynağı ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra numunenin solma

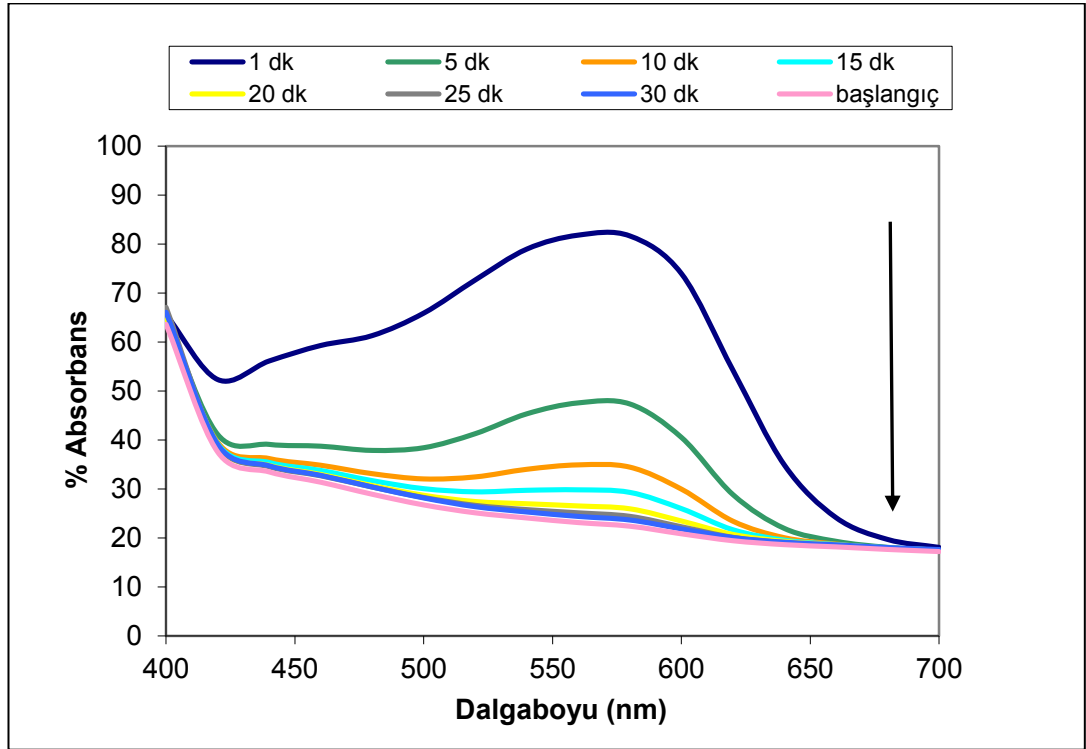
reaksiyonları ile başlangıç haline dönmesi aşamasındaki minimum absorban değerleri arasındaki farktır ( $A-A_0$ ). Şekil 7.13’de numunenin renklenme verim grafiği incelendiğinde ışığa altına ilk aşamalarda renklenme mekanizmasının yüksek oranda olduğu, hızlı bir biçimde maksimum değerine ulaştığı ve absorpsiyon ile dönüşüm reaksiyonlarının zamanla tamamlanması sonucu doygunluğa ulaşma nedeniyle kolorimetrik değerlerin değişimine paralel olarak yaklaşık 30-40 saniye sonra sabitlendiği gözlemlenmektedir.



Şekil 7.13. Fotokromik etkiye sahip yüzeyin 560 nm renklenme verimliliği

Fotokromizm’in temel özelliklerinden biri ışık kaynağı altında foto reaksiyonlarla renk değişimi sergilemesinin yanısıra kaynağın ortamdaki uzaklaştırılmasıyla bu reaksiyonların tersinir olması ve yapının başlangıçtaki renksiz haline geri dönmesidir. Deneysel süreçler sonucu elde edilen fotokromik etkiye sahip seramik numunelerin solma mekanizmalarını belirlemek amacıyla ışığa sonlandırıldıktan sonra belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları alınmıştır, numune gün ışığı altında 2 saat süreyle ışığa maruz bırakılmıştır, ardından numune karanlık ortama alınarak belirli zaman aralıkları ile absorpsiyondaki değişimler incelenmiştir. Şekil 7.14’de numunenin solma mekanizmasını veren karanlık ortamda bekletme sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde numunenin oda sıcaklığında bile solma reaksiyonları gerçekleştirerek, uyarılmış halde iken maksimum absorpsiyon bandı veren yapının kaynaktan uzaklaştırılmasıyla

zamanla absorpsiyon değerinin azaldığı ve yaklaşık 30 dk sonra görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon bandı sergilemediği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda absorpsiyon değeri uyarılmış halde iken yaklaşık % 80 değerindeyken, solma reaksiyonları sonucu bu değerin ışımaya maruz bırakılmadan önce, başlangıçtaki renksiz yapının sahip olduğu absorpsiyon yüzdesine oldukça yakın olan % 16 değerine düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 7.14. Fotokromik etkiye sahip yüzeyin karanlık ortamda sergilediği solma mekanizmasının belirli zaman aralıkları ile elde edilen absorpsiyon spektrumları

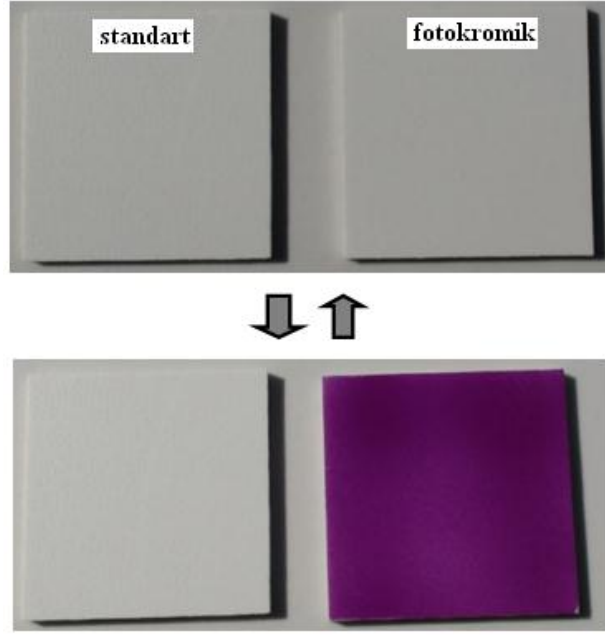
Fotokromik etkiye sahip seramiklerin ışımaya altında foto reaksiyonlar sonucu renk değişim kinetikleri ve kaynağın uzaklaştırılması ile başlangıç haline geri dönüşteki solma mekanizmaları incelendikten sonra kaplama süresi ile gözlemlenen fotokromik etkinin incelenmesi amacıyla farklı sürelerde kaplanmış numunelerin gün ışığı altında 1 dk bekletilmesi sonucu elde edilen kolorimetrik değerler incelenmiştir (Tablo 1). Elde edilen kolorimetrik değerler incelendiğinde kaplama süresi ile kolorimetrik değerler arasında belirgin bir etkileşim olduğu, fotokromik numunelerin artan kaplama süresi ile sergiledikleri fotokromik renk

değişimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni artan kaplama süresi ile yüzeyde biriken fotokromik partiküllerin sayısının artması ve buna bağlı olarak daha yüksek kolorimetrik değerlerde renk oluşumunun elde edilmesidir. Çizelge 7.1'den de gözlemlendiği üzere artan kaplama süresi ile birikime bağlı olarak L parlaklık değerinin düştüğü, aynı zamanda a değerlerinin arttığı ve sonuç olarak hafif renk oluşumunun daha doygun renk değerlerine ulaştığı belirlenmiştir.

**Çizelge 7.1.** Farklı kaplama sürelerinde hazırlanan numunelerin ışığa sonrası kolorimetrik değerleri

<b>Kaplama süresi (s)</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
30	89,53	0,37	6,58
60	89,13	0,49	6,44
90	88,84	0,68	6,33
120	87,62	1,19	5,03
150	85,75	2,57	2,83

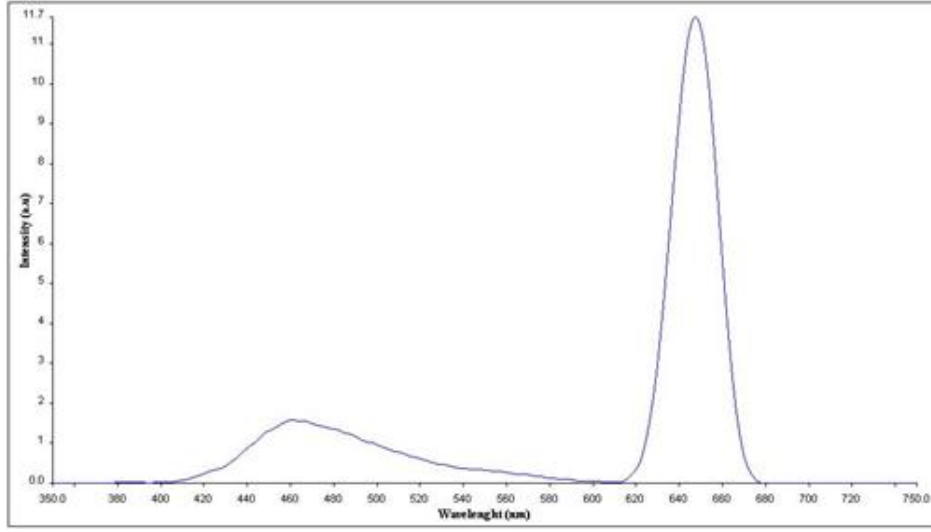
Fotokromik etki kazandırılan seramik malzeme güneş ışığı altında çok hızlı bir biçimde yer değişimi göstermektedir, 2 sn gibi kısa bir süreç içerisinde renk değişimi gerçekleştirerek mor renk halini almaktadır, ancak fotokromik etkide diğer önemli bir kavram malzemenin ışık kaynağından uzaklaştırılmasıyla orijinal haline geri dönmesidir. Geliştirilen malzemede güneş ışığı ile renk değişimi göstermekte ve kaynaktan uzaklaştırılmasıyla orijinal rengine geri dönmektedir. Şekil 7.15'de hazırlanan fotoaktif solüsyonlar ve belirlenen sprej kaplama tekniği ile elde edilen fotokromik etkiye sahip, güneş ışığı altında tersinir olarak renk değişimi sergileyebilen fotokromik seramik malzeme ile kaplanmamış standart seramik karonun ışık altında karşılaştırıldığı görüntü verilmiştir, gözlemlendiği üzere standart numunede herhangi bir değişim yok iken fotokromik malzeme ışığa altında belirgin şekilde renk değişimi sergilemektedir.



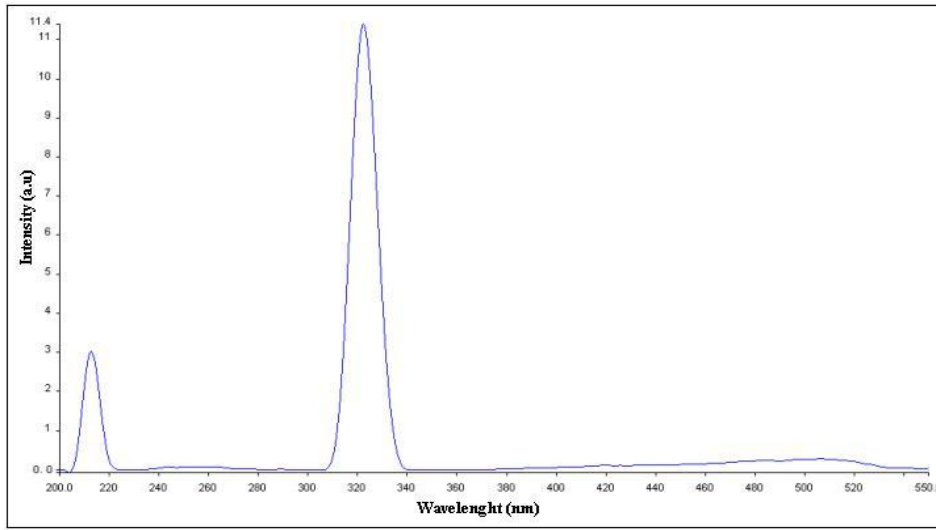
Şekil 7.15. Standart ve fotokromik etkiye sahip seramik karonun gün ışığı altında renk değişimi

Deneysel süreçler sonunda ışık altında fotokromik etki ile renk değişimi gerçekleştirerek renksiz halden renkli hale geçebilen ve kaynaktan uzaklaştırılması ile orijinal haline geri dönebilen, fotokromik etki ile mor renk oluşumu sergileyen seramik malzemeler geliştirilmiştir. Benzer çalışma prosedürü gerçekleştirilerek farklı renk oluşumu sergileyebilen fotoaktif malzemeler kullanılarak fotokromik etki ile dönüşümler sonucu renk değişimi sağlayacak çalışmalar da yürütülmüştür, başlangıç fotoaktif malzemesi değiştirilerek önceki deneysel süreçlerde anlatılan solüsyon ve kaplama sıvıları hazırlanarak çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen yüzeylerin aktif olarak uyarılma dalga boylarının belirleyebilmek amacıyla flüoresans spektrometresi Perkin Elmer LS 55 kullanılarak emisyon ve eksitasyon aralıkları belirlenmiştir. Şekil 7.16 ve 7.17’de elde edilen emisyon ve eksitasyon grafikleri verilmiştir. Yapı tüm dalgaboylarında uyarıldığında emisyon grafiğinden gözlemlendiği üzere fotoaktif malzeme içeren yüzey 620-680 nm dalga boylarında geniş bir bant ve 420-600 nm dalga boylarında küçük bir emisyon bandı sergilemektedir. Belirlenen bu emisyon aralıklarında maksimum uyarılma için gerekli uyarım dalga boyları için eksitasyon grafiği incelendiğinde bu aralığın 310-340 nm aralığı geniş emisyon bandının uyarımı için gerekirken, küçük emisyon bandındaki uyarım için 200-220

nm gerektiği saptanmıştır. Öncelikle malzemenin geniş emisyon sergilediği aralığın uyarımı için gerekli olan 310-340 nm aralığı UVA bölgesine denk gelmektedir, küçük emisyon aralığı için gerekli 200-220 nm aralığı ise UVC bölgesine denk gelmektedir, bu aralıkta uyarım için kullanılabilir, ancak bu bölge zararlı ışınların bulunduğu aralık olduğundan baskın emisyonu veren UVA bölgesi ve gün ışığı renklenme süreçlerinde uyarıcı olarak kullanılmıştır.

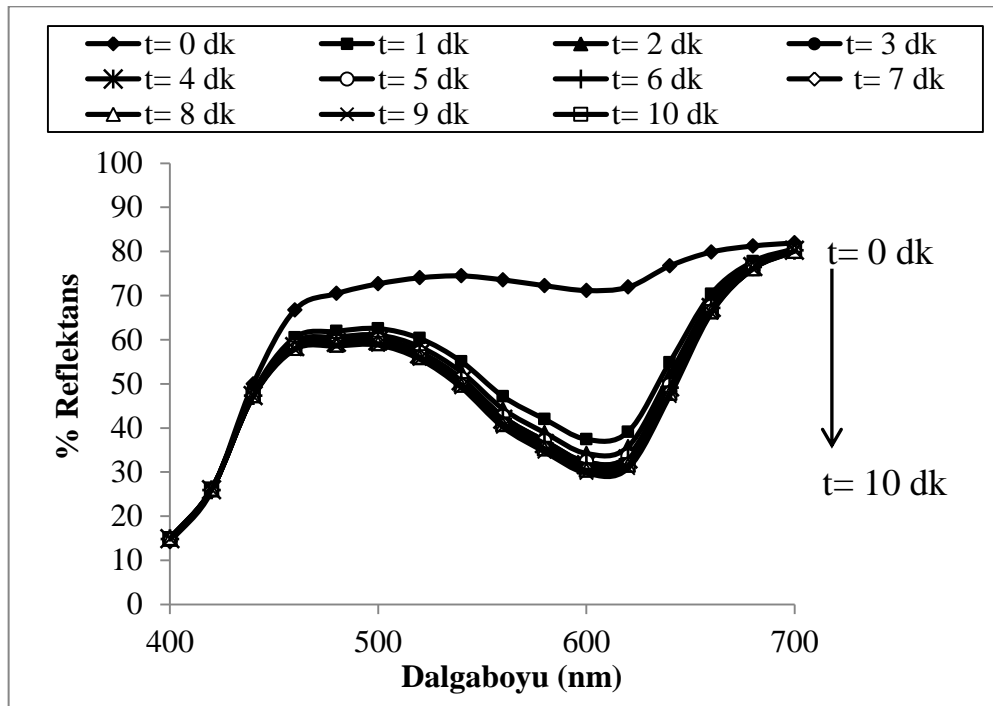


Şekil 7.16. Görünür bölgede fotokromik numunenin emisyon spektrumu



Şekil 7.17. Fotokromik numunenin 648 nm dalga boyu emisyonu için eksitasyon spektrumu

Fotokromik etkinin incelenmesinde, optik özelliklerin araştırılmasında reflektans eğrileri de oldukça önemlidir. Malzeme ne kadar çok ışığı yansıtıyorsa rengi o kadar açık ve bu durumda ışıma altında renk değişimi o kadar azdır. Bu nedenle uyarım ile reflektans değerlerinin azalması, uyarım ile renk değişiminin artışı göstermektedir. Şekil 7.18’de gün ışığı altında uyarılan fotokromik malzemenin belirli uyarım aralıklarından sonra spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilen reflektans spektrumları verilmiştir. Grafikler incelendiğinde; yaklaşık 1dk’lık ışıma süresinden sonra absorpsiyon ve renk değişimine bağlı olarak reflektans değerinin hızlı bir biçimde düştüğü ve yaklaşık % 71,15 değerinden % 30,78 değerine indiği gözlemlenmiştir. Işıma süresinin arttırılmasıyla elde edilen spektrum değerleri incelendiğinde yaklaşık 7 dk’lık ışıma süresinden sonra yapının doygunluğa ulaştığı ve maksimum renk değişimine ulaştığı belirlenmiştir. Bu süreden sonra ışıma süresi arttırılsa da foto dönüşüm reaksiyonları tamamlandığından benzer reflektans değerleri 8, 9, 10 dk’ da sırasıyla % 30,42, % 29,77 ve % 30,44 değerlerini göstermektedir.



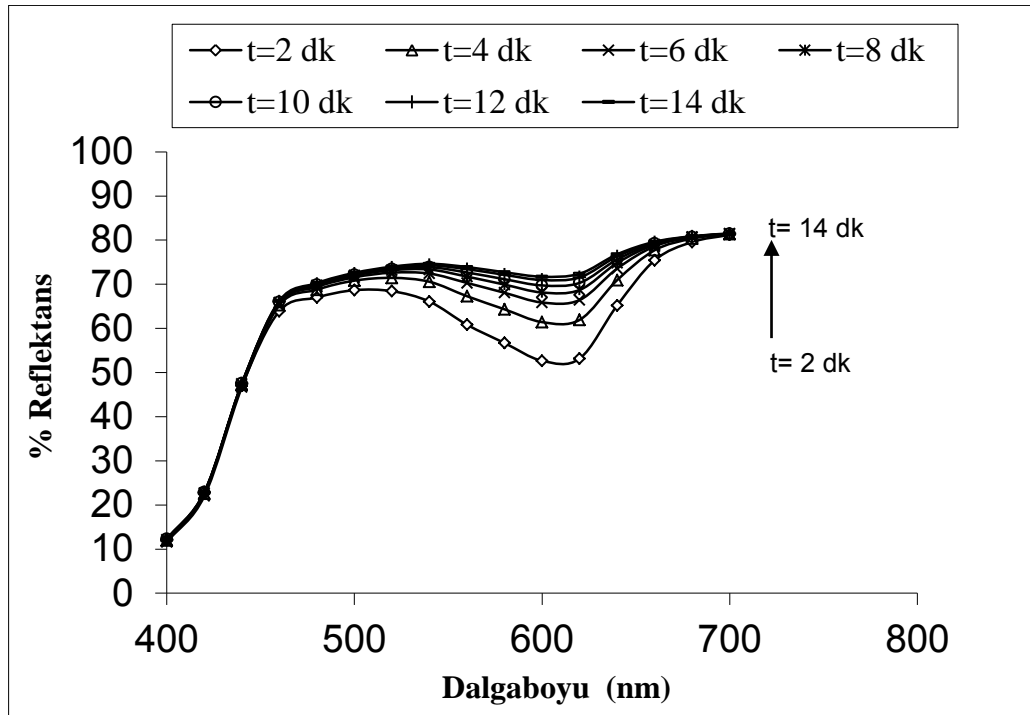
Şekil 7.18. Fotokromik numunenin gün ışığı altında uyarımı sonucu reflektans spektrumu

Başlangıç aşamasında hazırlanan mor renk dönüşümüne sahip fotokromik malzemelerde olduğu gibi farklı başlangıç malzemesi kullanılarak hazırlanan fotokromik malzemenin renk dönüşümlerini incelemek amacıyla benzer olarak kolorimetrik değerleri belirlenmiştir (Çizelge 7.2). 0-10 dk farklı zaman sürelerinde ışımaya maruz bırakılan numune, başlangıç aşamasında herhangi bir uyarım yokken, L değeri yüksek, a değeri yeşil bölgede ve b değeri sarı bölgededir, ancak ışımanın başlamasıyla yapının uyarımı sonucu renk değişiminin başlamasıyla, L değerleri belirgin biçimde azalırken, a ve b değerlerinin negatif bölgeye kayarak sırasıyla daha doymuş yeşil ve mavi renk değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Özellikle b değerleri incelendiğinde başlangıçta 15,09 olan değer -4,52 değerine ulaştığı yani yapının açık sarı renkten mavi renge dönüştüğü belirlenmiştir. Renk değişimini nicel olarak ifade etmek amacıyla renk uzayında 3 ana ifadenin L, a, b değerlerinin geometrik uzaklığının hesaplanmasıyla  $\Delta E$  değerleri bulunmuştur. Renk değişimleri incelendiğinde  $\Delta E$  değeri başlangıçta t=0 dk iken 0,29, t=1 dk anında 20,75 değerine ulaşmaktadır, bu durum fotokromik etkinin oldukça hızlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7. 2. 0-10 dk ışıma süreleri sonrasında fotokromik malzemenin kolorimetrik renk değerleri

Işıma Süresi (dk)	L	a	b	$\Delta E$
0	88.24	-7.07	15.09	0.29
1	76.65	-13.74	-0.41	20.75
2	75.16	-14.37	-2.27	23.21
3	74.20	-14.76	-3.51	24.82
4	73.81	-14.92	-3.77	25.29
5	74.15	-14.84	-3.29	24.71
6	73.86	-15,04	-3.72	25.27
7	73.41	-15.18	-4.33	26.02
8	73.19	-15.20	-4.62	26.38
9	72.87	-15.40	-4.97	26.89
10	73.23	-15.29	-4.52	26.31

Mavi renk oluşumu sergileyen fotokromik numunenin tersinir reaksiyonla başlangıç haline geri dönüşümünün incelenmesi amacıyla ışımadan sonra karanlık ortama alınan numunenin reflektans değerleri incelenmiştir. Şekil 7.19'dan gözlemlendiği üzere yaklaşık 14 dk sonra numune uyarılmış mavi renginden başlangıç haldeki renksiz haline dönüşmektedir ve reflektans değeri uyarımdan önce yapının sergilediği % 71 değerine ulaşmaktadır.



Şekil 7.19. Fotokromik numunenin karanlık ortamda solma mekanizmasının reflektans spektrumu

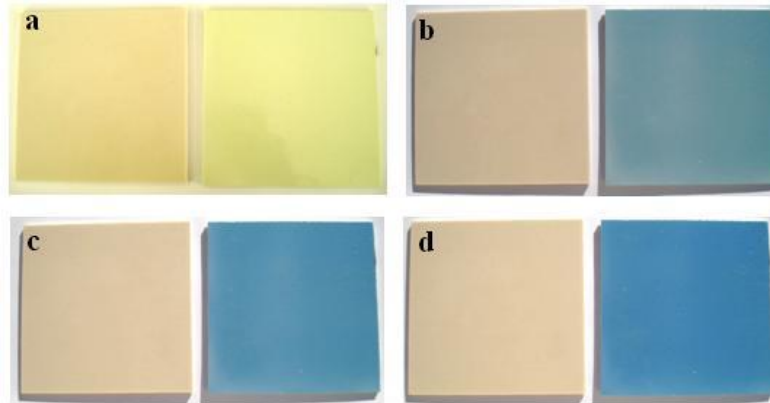
Solma reaksiyonları esnasında belirli süre aralıkları ile kolorimetrik değerleri incelenmiştir. Çizelge 7.3'de karanlık ortamda ışımaya sonrası bekletilen numunenin 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 dk sonrasında kolorimetrik değerleri verilmiştir. Işımanın durdurulması ve uyarılan numunenin zamanla reflektans değerlerinin artarak başlangıç değerlerine ulaşması numunenin renksiz hale geçmesine neden olurken tablodan gözlemlendiği üzere L değeri artarken a ve b değerleri mavi rengin olduğu negatif bölgeden uzaklaşarak pozitif bölgeye kayarak malzemenin başlangıçtaki renksiz halini almasını ifade etmektedir, renk

değişim değeri  $\Delta E$  de benzer olarak 34,79 değerinden yaklaşık 14 dk sonra 0,50 olarak başlangıç haline dönmektedir.

Çizelge 7.3. Karanlık ortamdaki fotokromik malzemenin solma esnasındaki kolorimetrik değerleri

Karanlık Ortam (dk)	L	a	b	$\Delta E$
2	82.90	-12.23	8.88	11.07
4	85.63	-10.14	12.76	5.90
6	86.84	-9.10	14.85	3.30
8	87.43	-8.38	15.35	2.28
10	87.81	-7.90	15.86	1.52
12	88.11	-7.60	16.36	0.86
14	88.32	-7.43	16.62	0.50

Şekil 7.20’de fotoaktif başlangıç malzemelerinin modifiye edilerek kaplama süreçleri sonunda seramik yüzeylere uygulanması ile fotokromik etkiye sahip seramik karo numunelerinin gün ışığı altında uyarım sonucu renk değişimi gözlenmektedir. Hazırlanan fotokromik seramik numuneleri gün ışığı altına etkileşim sonucu renk değişimi sergilemektedir, şekilden de gözlemlendiği üzere başlangıçta renksiz olan numune ışığa ile uyarım sonucu fotoaktif malzemelerin dönüşüm reaksiyonları ile mavi renk oluşumu göstermektedir.



Şekil 7.20. Fotokromik etkiye sahip numunenin gün ışığı altında renk değişimi (a) başlangıç, (b) 30 s, (c) 60 s, (d) 90 s ışığa sonrasındaki görüntüleri

Bu çalışmada öncelikli olarak ayrıntılı bir şekilde yapılan literatür araştırmaları sonucu fotokromik etki gösteren organik tozlar incelenmiştir. İncelenen çalışmalarda düşük sıcaklıkta bozunması gibi önemli dezavantajlarından dolayı yapılar çeşitli modifiye edici malzemeler kullanılarak hazırlanmıştır. Başlangıç aşamasında fotoaktif malzemenin SEM cihazı ile genel olarak mikroyapısı ve tane boyutu hakkında bilgi edinilmiştir, devam eden süreçte prosesler için uygun solüsyon hazırlama çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan toz belirli ilavelerle ve su ortamlarında farklı derişimlerde dağıtılarak hazırlanmıştır. Organik yapıdaki fotokromik tozun alkol ortamında homojen dağılırken, su ortamında çöktüğü gözlemlenmiştir. Ancak kullanılan silan türevi modifiye edici malzemeler ve polimerik malzemelerle sistem su için de uygulanabilir hale getirilmiştir.

Solüsyon hazırlama sürecinden sonra uygun kaplama prosesinin belirlenmesi amacıyla farklı kaplama teknikleri ile çalışmalar yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda alternatif kaplama yöntemleri incelenmiştir, yaygın olarak kullanılan daldırma yöntemleri çalışılmıştır. Ancak bu yöntemlerde de yüzeye yapışma olmamış ve homojen kaplama yerine yer yer kaplama oluşumu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu hava basınçlı püskürtme sistemi en uygun kaplama prosesi olarak belirlenmiştir. Bu sistem istenilen akış hızında çalışılabilen, iri tane boyutundaki malzemelerin dahi etkin olarak kaplama yapılmasına imkân sağlayan ve uygulaması oldukça kolay bir sistemdir. Uygulanan bu püskürtme sistemi ile kaplamalar yapılmıştır. Farklı sürelerde farklı kalınlıklarda kaplama denemeleri yapılmıştır. Artan akış hızı ve kaplama süresi ile kaplama kalınlığı artmaktadır. Elde edilen kaplama homojen dağılım göstererek tüm yüzeyi örtmüştür. Kaplama prosesinden sonra ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir. Seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda üretildiklerinden ve kullanılacak organik toz bu sıcaklıklara dayanım gösteremediğinden, daha düşük sıcaklıklarda yüzeyde tutunma gerçekleştirecek ve yapı fotokromik etkisini kaybetmeyecek, aşınmalara karşı dayanım gösterebilecek kalitede bir kaplama uygulamasının amacıyla polimer esaslı sistemler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Seramik yüzey üzerinde oluşturulan kaplama yüzeye yapışmasını ve dayanıklılığını arttırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. 220 °C sıcaklık kaplamaların yüzeye yapışmasını sağlayacak kadar yüksek ve organik yapının

bozunmasına sebep olamayacak kadar düşük bir sıcaklık olması nedeniyle optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Uygun ısı işlem süreçlerinin belirlenmesinin ardından karakterizasyon çalışmaları ve gün ışığında fotokromik etkinin belirlenmesi amacıyla analizler yapılmıştır. Spektrofotometre ve flüoresans spektrometre cihazlar kullanılarak yapının fotokromik etki ile renklenme ve solma mekanizmaları absorpsiyon, reflektans spektrumları ve kolorimetrik değerleriyle incelenmiştir. Çalışma sonunda ışık kaynağı altında çok kısa sürede fotokromik etki göstererek aktif renk değişimi sergileyen seramik malzemeler elde edilmiştir.

## 7.2. Katı Hal Reaksiyonları ile Saf ve Katkılı Toz Üretimi

Fotokromik özelliğe sahip inorganik malzemelerin üretiminde başlangıç olarak yaygın şekilde kullanılmakta olan fotokatalitik özellik gibi fotoreaksiyonlar sonucu yapısal değişimler sergileyebilen titanyum dioksit ve katkı yapılarının elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde temel yapının aynı olmasına rağmen farklı fazlarda ve bunlara katkılanan farklı metal yapılarıyla değişik renk oluşumları sergileyebilen fotokromik yapıların elde edildiği gözlemlenmiştir. Örneğin; Fe ile katkılanmış rutil yapısı toz formunda açık sarı renkte iken ışığa altında kahve-pembe renk oluşumu göstermektedir. Aynı zamanda benzer yapının mavi renk oluşumu da sergileyebildiği farklı birçok elementin sisteme katkısıyla (Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Si, V, W, Zn) bant boşluğunun daraltılması sonucu yeni enerji seviyelerinin oluşumuyla fotokromik etki sergilediği yapılan çalışmalarda gözlenmiştir [58-60].

İnorganik fotokromik malzemelere yönelik çalışmalar özellikle günümüzde nano teknoloji alanındaki gelişmeler doğrultusunda artış göstermektedir. Fotokromik etkiye sahip malzemelerin geliştirilmesinde yarı iletken oksit yapılarını kullanılmaktadır. Bu yapıların tercih edilmesindeki temel neden aslında renk oluşumunun doğasından kaynaklanmaktadır. Renk genel olarak optik spektrumda çok dar bir dalga boyu aralığına sahip görünür bölge dalga boylarında malzemenin seçici absorpsiyonudur. Absorpsiyon, yansıma ve geçirgenlik karakteristikleri en iyi şekilde absorpsiyon katsayısındaki veya dalga

boyu ile geçirgenlik arasındaki değişimler ile açıklanır. Görünür bölgede absorpsiyonun oluşumu için atomların elektronik yapısında geçişlerin olması gerekir. Yarıiletken malzemelerde yapısal özelliklerden dolayı bu geçişlere imkân veren yarı dolu orbitallerin bulunması renk oluşumuna olanak sağladığından fotokromik malzemelerin sentezinde genel olarak yarıiletken malzemeler tercih edilmiştir.

TiO<sub>2</sub> elektronik ve optik özellikleri gibi yüksek fonksiyonel özelliklerinden dolayı fotokatalitik, fotovoltaik sistemler, bilgi depolama aygıtları gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır, aynı zamanda düşük maliyeti ve toksit olmama gibi avantajları endüstriyel alanda ve bilimsel çalışmalardaki talebi arttırmaktadır. Tüm bu etkenler dikkate alınarak yapılan çalışmalar incelendiğinde ana yapının aynı olmasına rağmen faz değişikliğinde yapının anataz, rutil olması durumunda ve katkı malzemelerinin farklı olması durumunda elde edilen tozun fotokromik etkilerinin ve renk sonuçlarının farklı olduğu vurgulanmıştır. Başlangıç çalışmaları olarak bu tür sistemleri incelemek amacıyla TiO<sub>2</sub> yapısının farklı fazlarına katkılama çalışmaları yapılarak yapısal değişimler ve fotokromik etkileri incelenmiştir. Katı hal sentezi ile yapılan çalışmalar genel olarak anataz, rutil ve anataz-rutil her iki fazında birlikte bulunduğu TiO<sub>2</sub> yapısına demir (Fe) katkılama çalışmaları şeklinde yürütülmüştür. Bu yöntemle yapılan çalışmaları genel olarak;

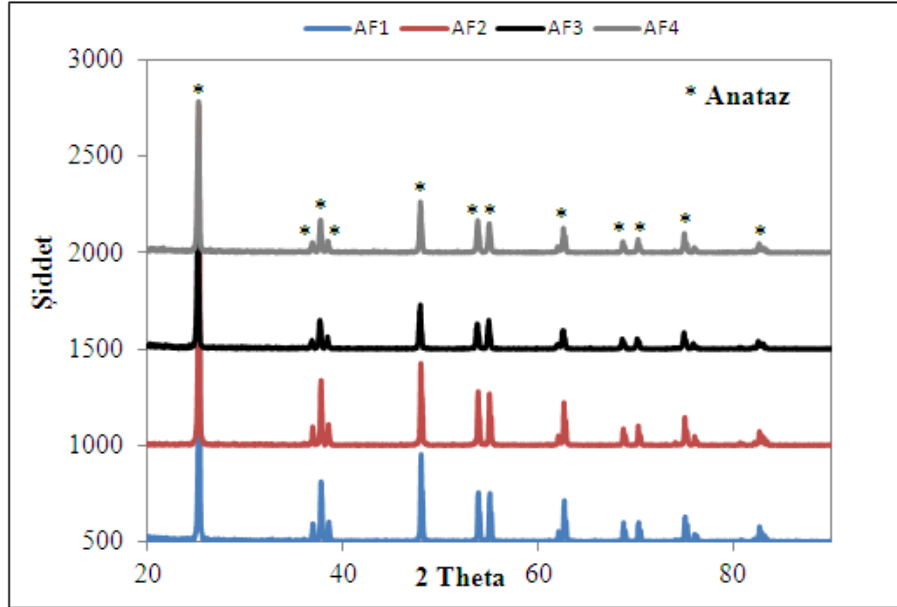
- 1-Anataz fazındaki TiO<sub>2</sub> yapısına farklı oranlarda Fe katkısı
- 2- %80 Anataz+ % 20 Rutil fazındaki TiO<sub>2</sub> yapısına farklı oranlarda Fe Katkısı
- 3- Rutil fazındaki TiO<sub>2</sub> yapısına farklı oranlarda Fe katkısı

şeklinde sınıflandırılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

### **7.2.1. Anataz fazındaki TiO<sub>2</sub> yapısına Fe katkısı**

Öncelikli olarak yüksek reaktivitesi ve fotokatalitik özellikleri nedeniyle anataz fazındaki TiO<sub>2</sub> sistemine metal (demir, Fe) katkılama işlemi yapılmıştır. Bu işlem için katı haldeki anataz fazındaki ticari TiO<sub>2</sub> (>99,9) yapısına ağırlıkça

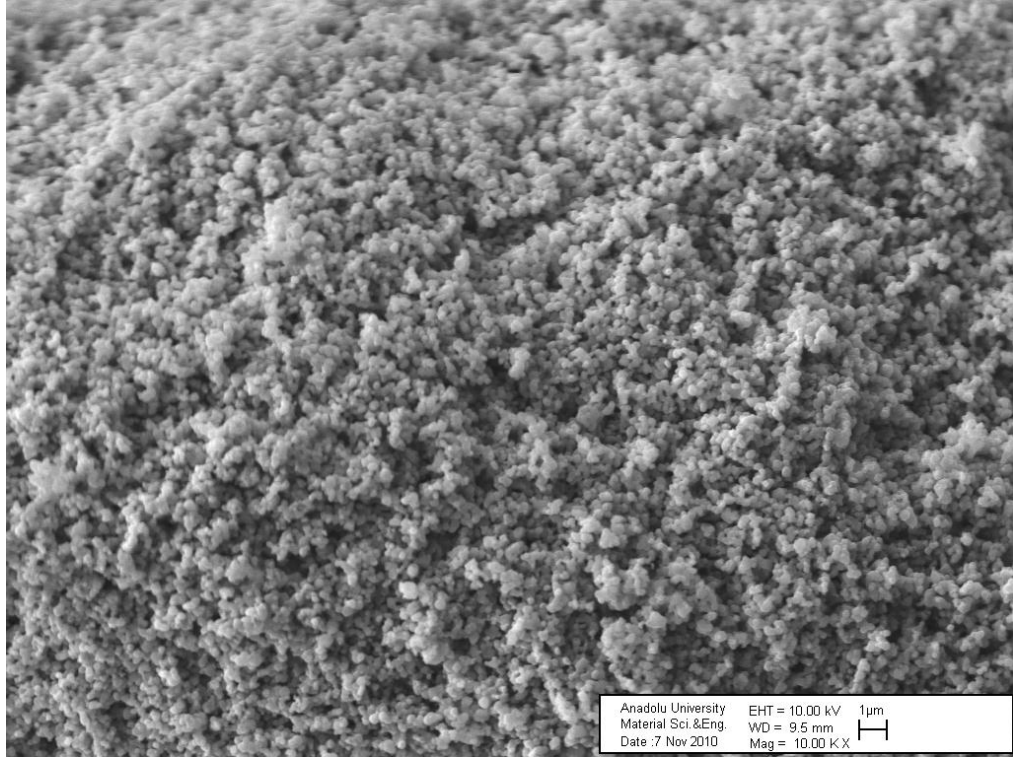
farklı oranlarda (% 0,1-0,4) metal katkısı  $Fe_2O_3$  formülasyonunda toz ile yapılarak alkol ortamında 2 saat öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme sonrası etüvde yapı alkolden uzaklaştırılarak, fırında  $600^\circ C$ 'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur, elde edilen toz yapısı tane boyutunun düşürülmesi ve ısıl işlem sonrası oluşan topakların kırılması amacıyla agat havanda öğütme işlemi uygulanmış ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Farklı oranlarda % 0,1, % 0,2, % 0,3, % 0,4 demir katkılanan tozlar, katkı oranlarına bağlı olarak AF1, AF2, AF3, AF4 olarak kodlanmıştır. Rigaku Rint 2200 model XRD cihazı kullanılarak elde edilen tozların faz analizleri yapılmıştır. Şekil 7.21'de tozun kalsinasyon sonrası XRD analizi verilmiştir, grafikten de gözlemlendiği üzere sistem anataz yapısındadır, ısıl işleme rağmen herhangi bir faz dönüşümü saptanmamıştır, ancak yapıya katkılanan düşük orandaki metal ilavesi XRD analizlerinde gözlemlenemediği için katkı oranlarının ısıl işlem sonrası yapıdaki oranlarını ve tozun yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.



Şekil 7.21. Anataz fazındaki farklı oranlarda demir katkılı  $TiO_2$  tozlarının XRD faz analizleri

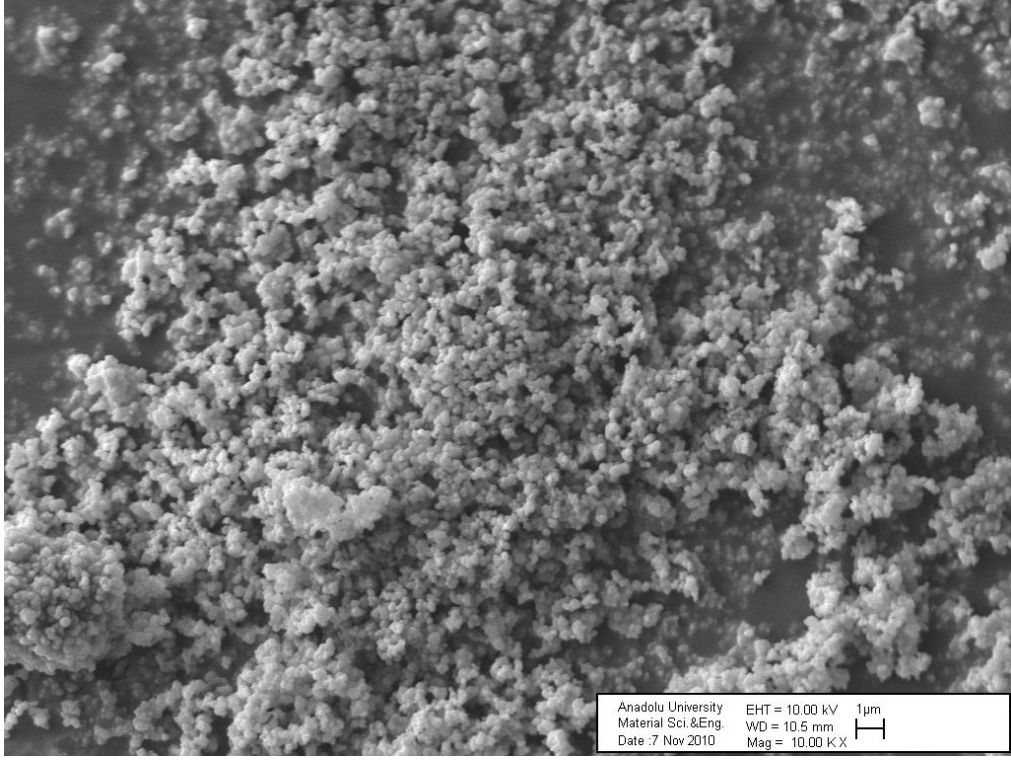
Şekil 7.22-7.29'de demir katkılı anataz fazındaki AF1, AF2, AF3, AF4 kodlu  $TiO_2$  tozlarının farklı büyütmelelerdeki SEM analizleri verilmiştir. SEM analizinde gözlemlendiği gibi yaklaşık 400 nm civarında tanelerden oluşan toz

yapısı gözlemlenmektedir, yapı homojen bir dağılım sergilemektedir, nanoboyut nedeniyle oluşan agglomerasyon eğilimi öğütme işlemi ile belli oranda düşürülmüştür. Farklı oranlarda katkı yapılan anataz fazındaki  $TiO_2$  toz yapısı homojen biçimde morfoloji sergilerken artan katkı oranına rağmen morfolojinin belirgin bir biçimde değişmediği gözlemlenmiştir. Tüm kompozisyonların SEM görüntüleri incelendiğinde düşük tane boyutu ve buna bağlı olarak yüksek yüzey enerjileri nedeniyle tanelerin bir araya geldiği gözlenmektedir, ancak yüksek büyütmelelere çıkıldığında toprak gibi gözlemlenen tanelerin nanoboyutlu partiküller olduğu açıkça görülmektedir.

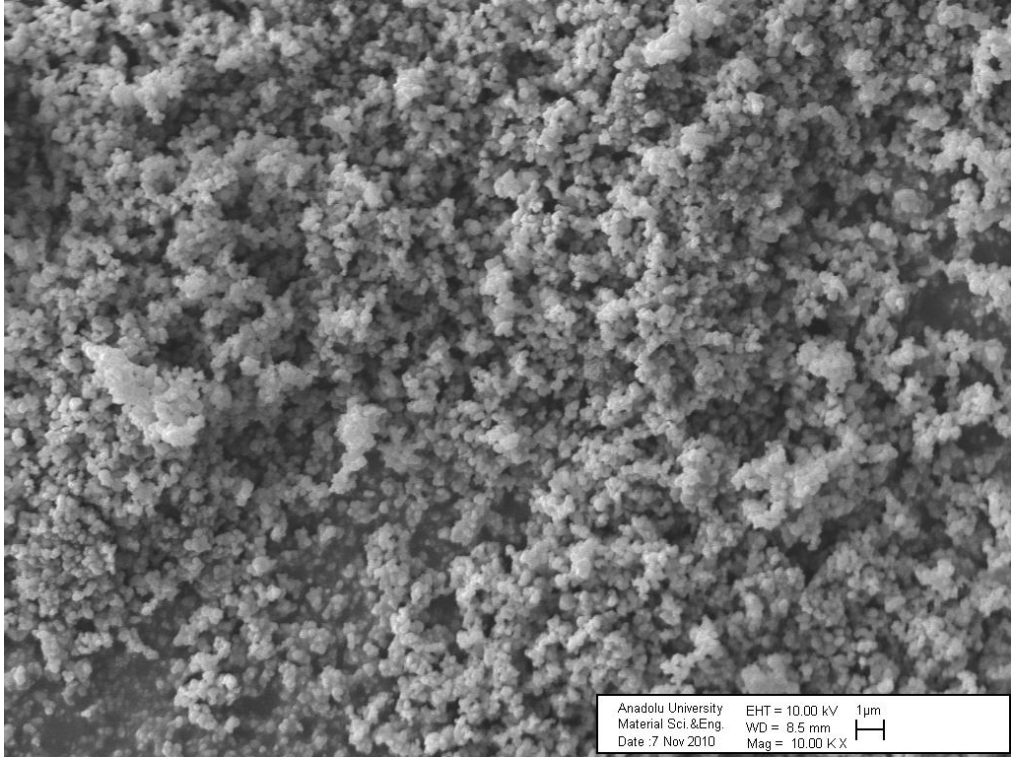


**Şekil 7.22.** AF 1 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

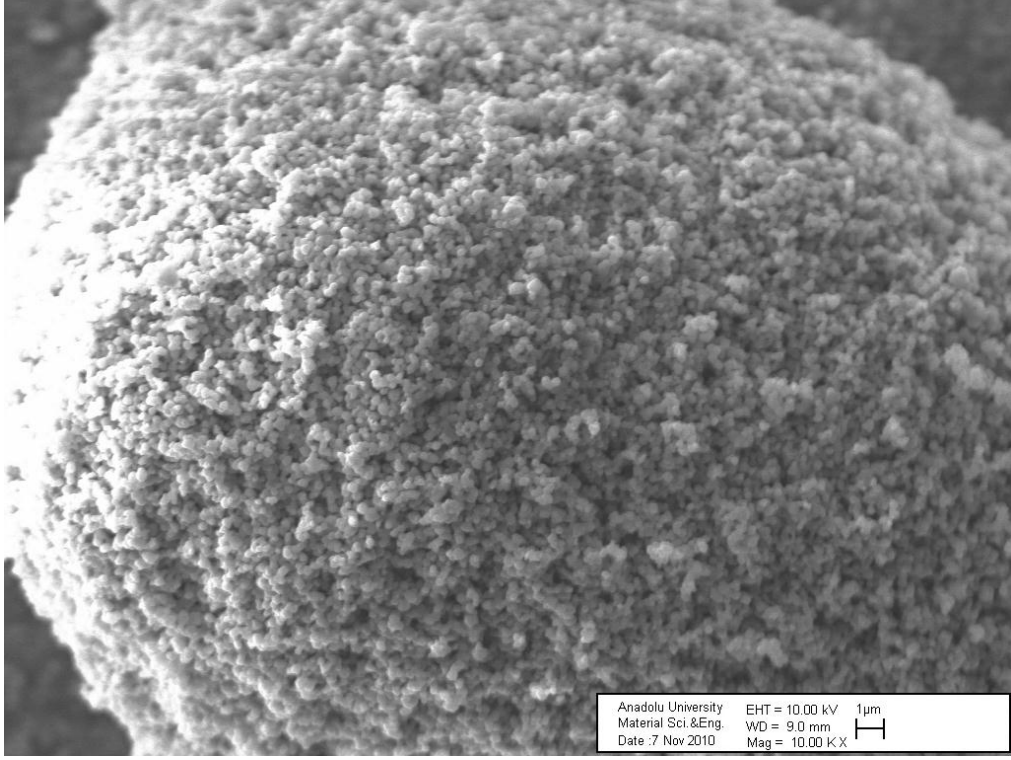
Anataz  $TiO_2$  fazındaki farklı Fe katkısı içeren AF1, AF2, AF3 ve AF4 kompozisyonlarının genel mikroyapıları incelendiğinde tüm yapı boyunca uniform dağılım sergileyen, ısıl işlemler nedeniyle agglomerasyon içeren ancak yüksek SEM büyütmelerinden de gözlemlendiği üzere yaklaşık 400 nm tane boyutuna sahip partiküllerden oluştuğu belirlenmiştir.



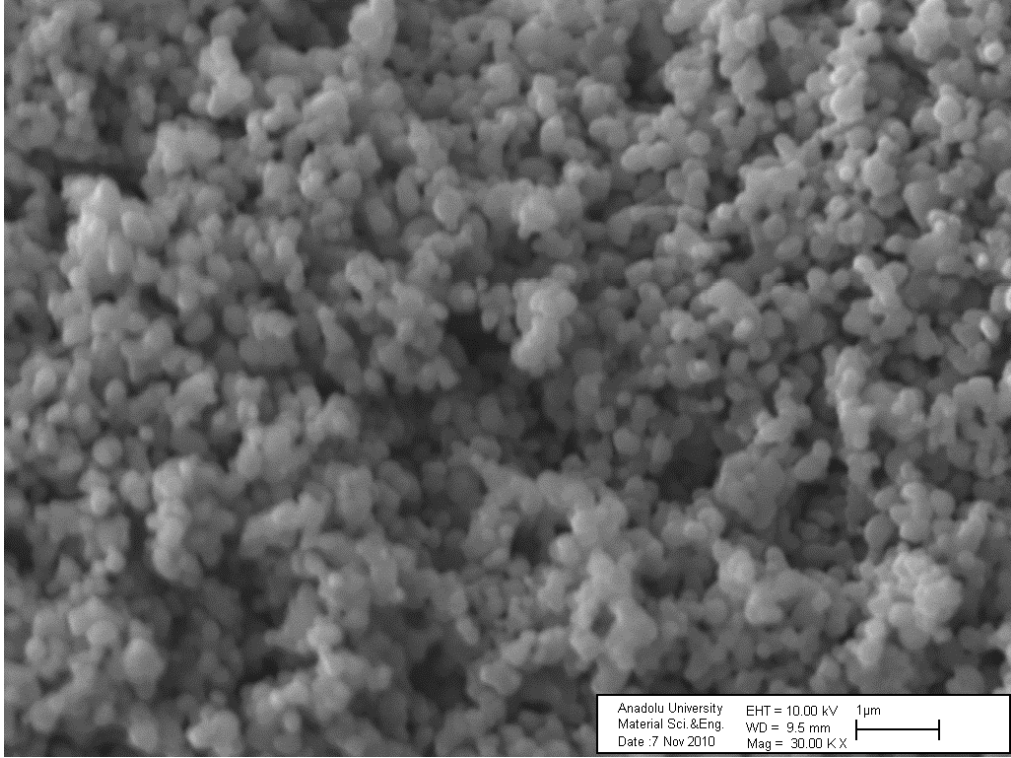
Şekil 7.23. AF 2 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



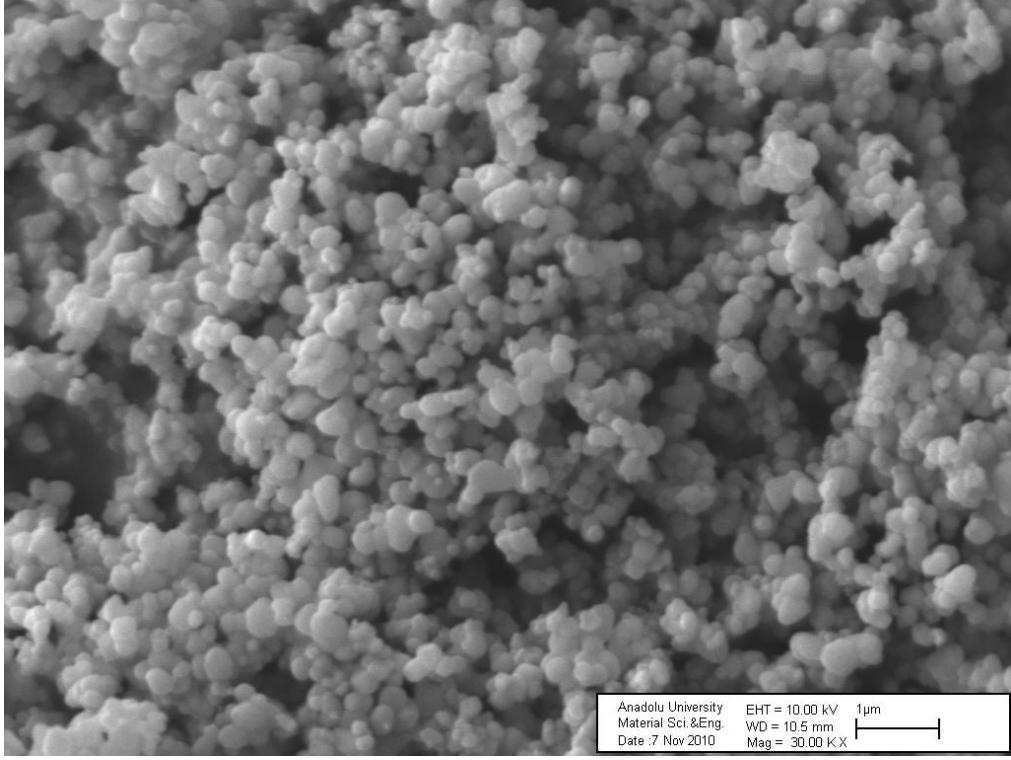
Şekil 7.24. AF 3 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



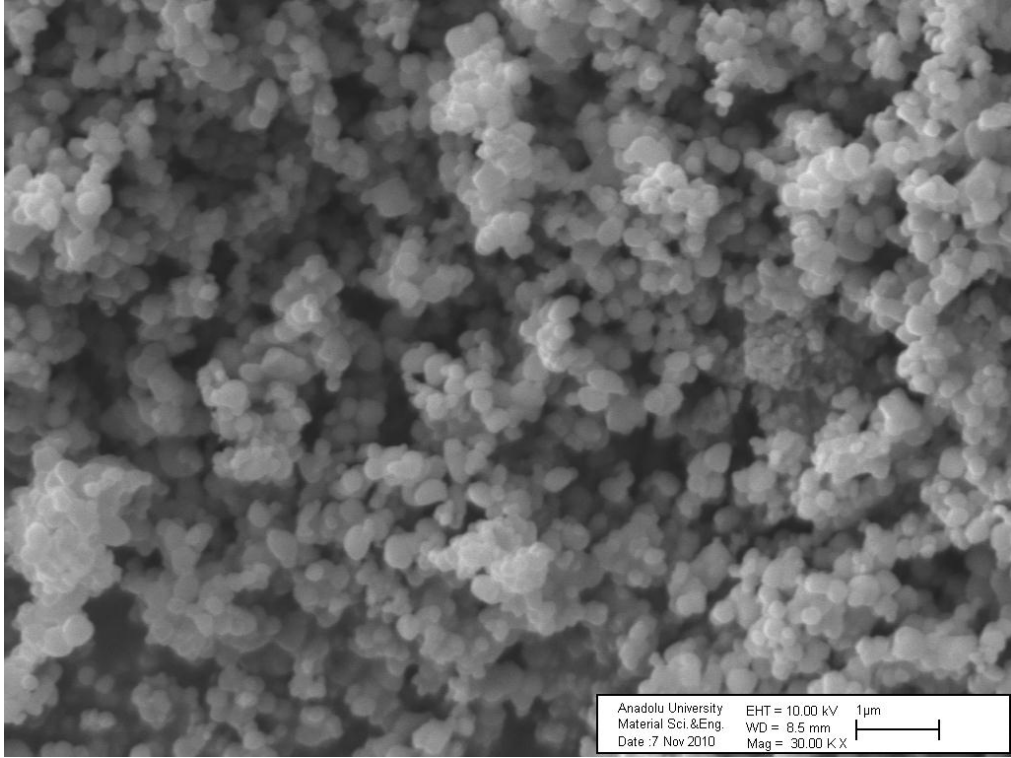
Şekil 7.25. AF 4 kodlu tozların 10000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



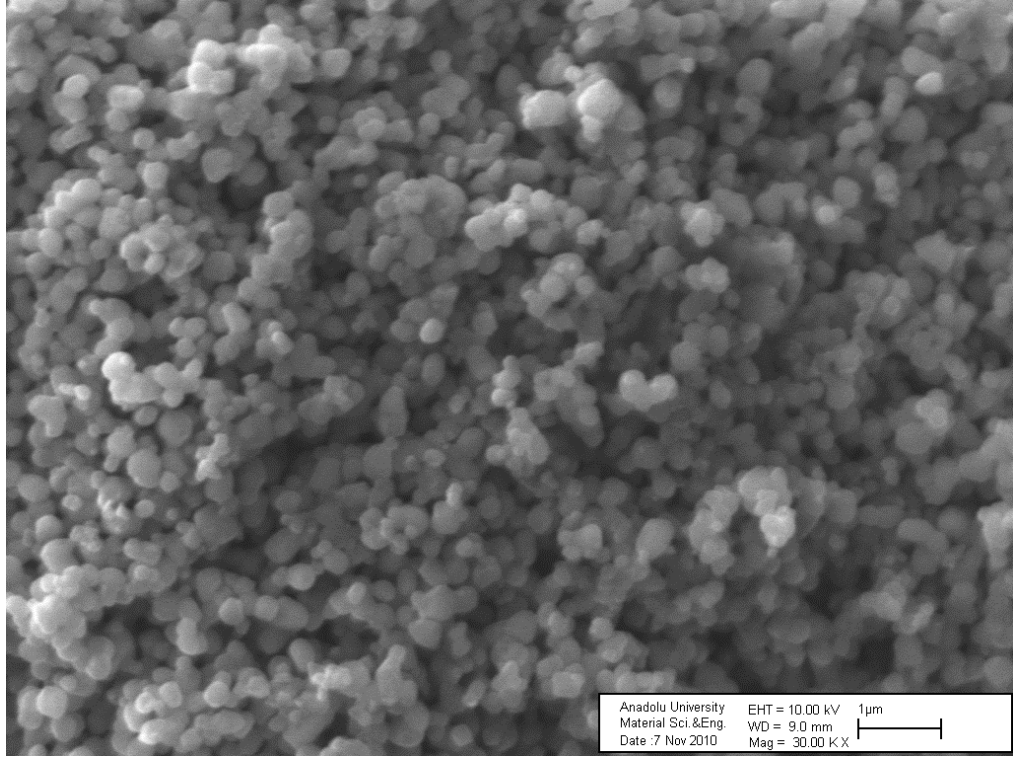
Şekil 7.26. AF 1 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



Şekil 7.27. AF 2 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

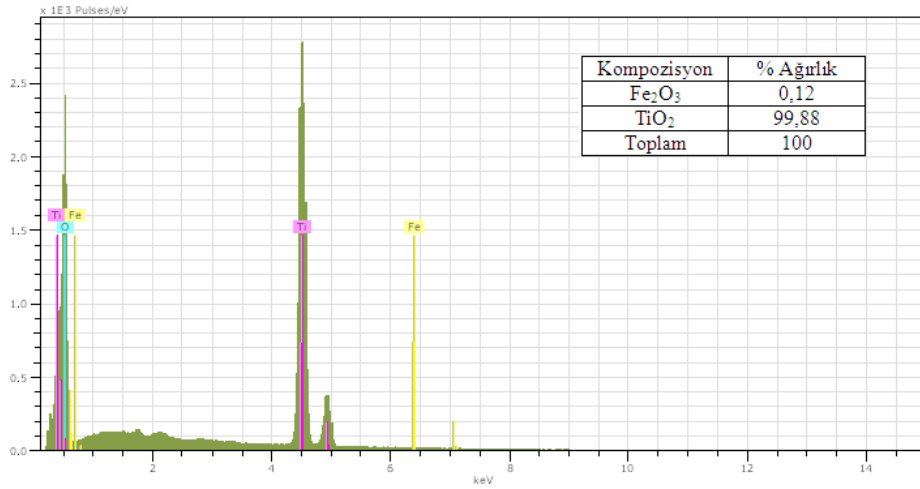


Şekil 7.28. AF 3 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

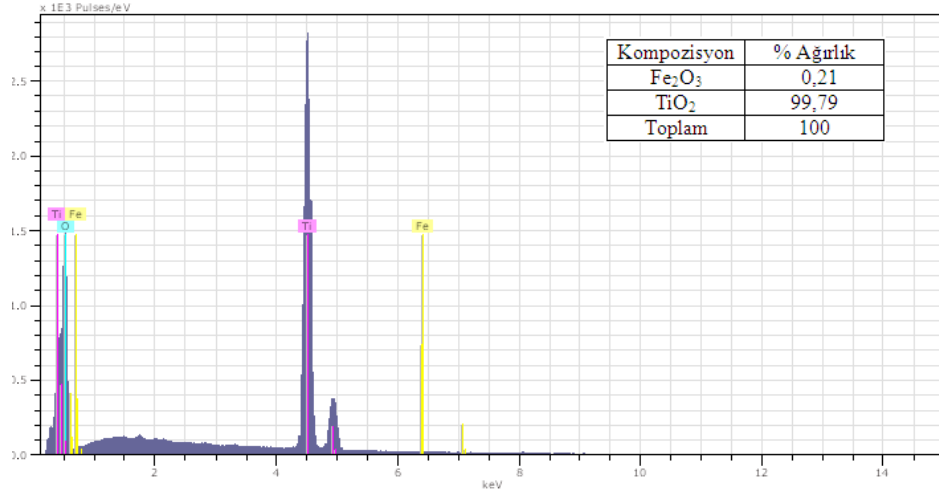


Şekil 7.29. AF 4 kodlu tozların 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

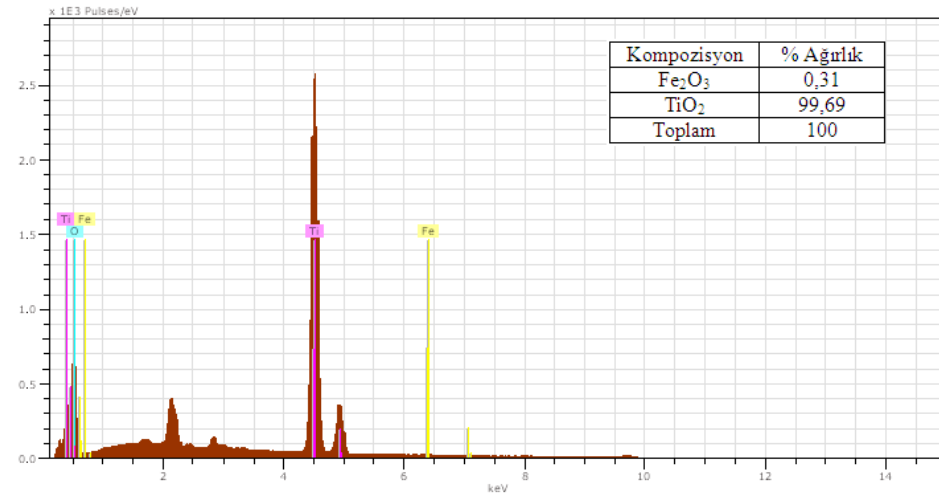
Şekil 7.30-7.33’de yapılan EDX analizleri verilmiştir. Katkılanan tozun EDX analizlerinde düşük katkı oranının XRD cihazının belirleme aralığının altında olması nedeniyle yapıda gözlemlenemeyen Fe katkısı  $\text{TiO}_2$  yapısı içerisinde yapılan EDX analizlerle belirlenmiştir.



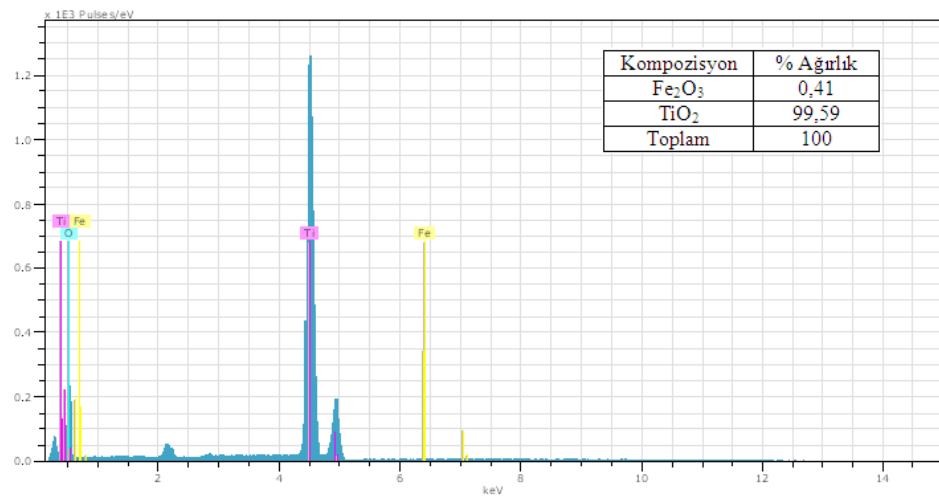
Şekil 7.30. AF 1 kodlu tozun EDX analizi



Şekil 7.31. AF 2 kodlu tozun EDX analizi

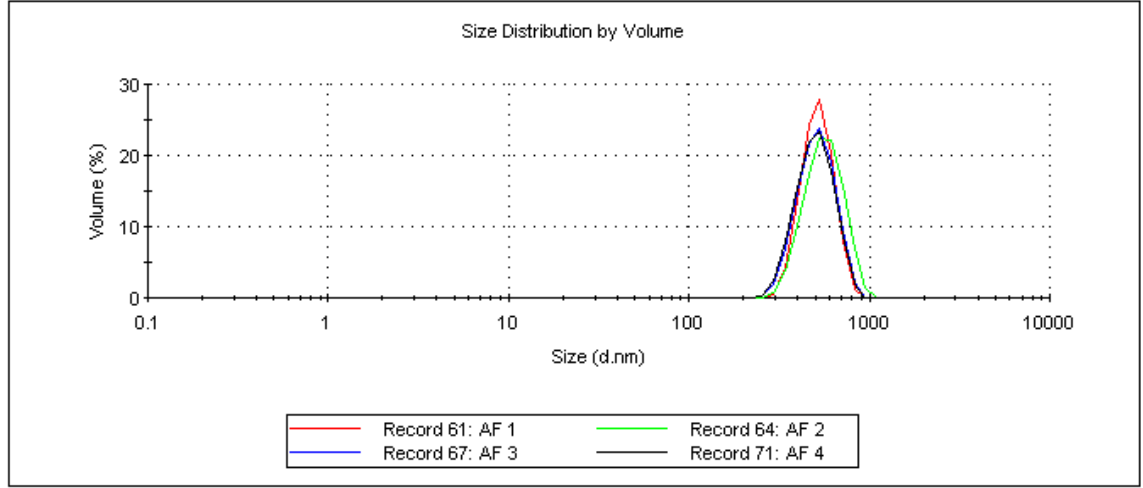


Şekil 7.32. AF 3 kodlu tozun EDX analizi



Şekil 7.33. AF 4 kodlu tozun EDX analizi

Şekil 7.34'de Malvern Nano ZS cihazı kullanılarak kalsinasyon işlemine tabi tutulan tozun öğütme işlemi sonrası elde edilen tane boyut analizi görülmektedir. Grafikte tane boyut dağılımının yaklaşık 400-450 nm civarında olduğu ve sistemin kaba tanelerinden öğütme işlemi sonucunda uzaklaştırıldığı gözlenmektedir.

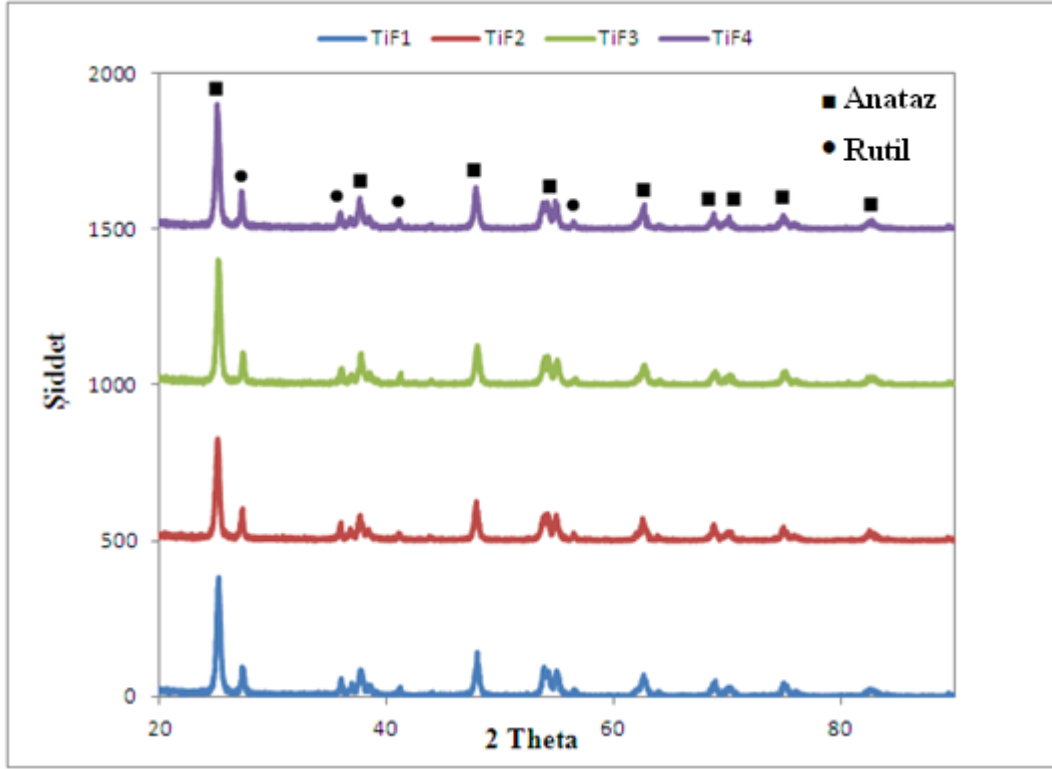


Şekil 7.34. Anataz fazında farklı oranlarda Fe katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut analizi

### 7.2.2. Anataz-rutil fazına TiO<sub>2</sub> yapısına Fe katkısı

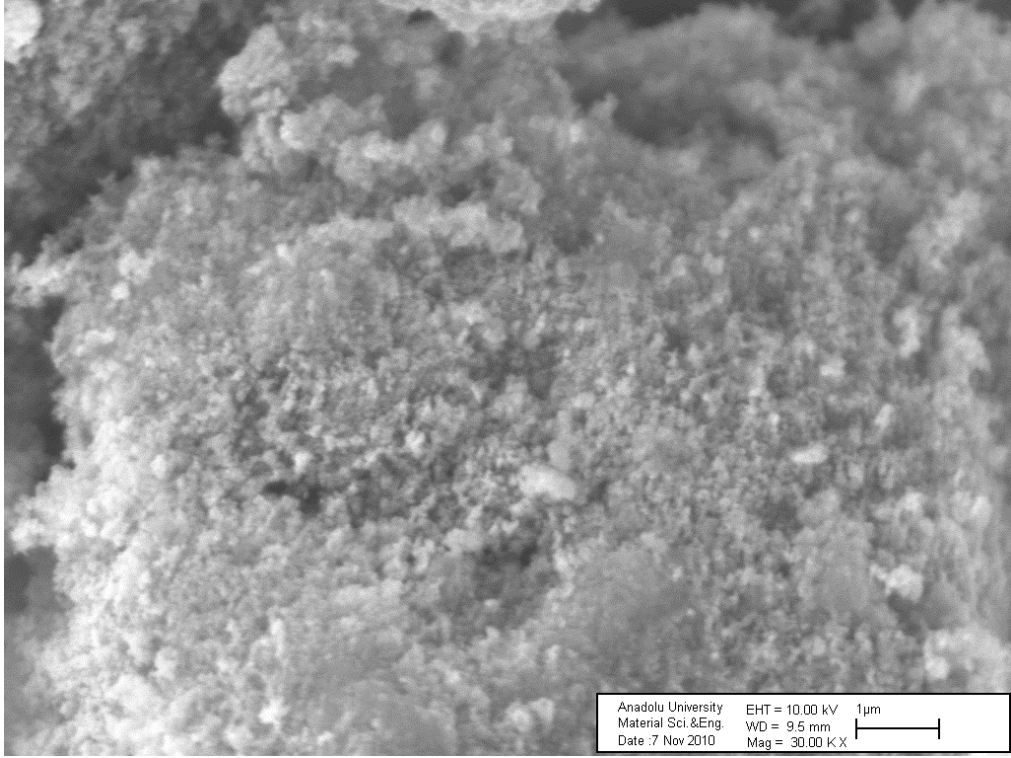
Literatür araştırmaları incelendiğinde TiO<sub>2</sub> yapısının farklı fazlarında farklı fotokromik etki gözlemlendiği belirtilmiştir, bunu incelemek amacıyla yalnızca anataz fazı içeren yapıya metal katkılama işlemlerinin yanı sıra ayrıca her iki fazında sistemde bulunduğu toz yapısına ağırlıkça farklı yüzdelerde katkı yapılarak etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmada % 80 ve % 20 sırasıyla anataz ve rutil fazı içeren ticari toza Fe katkısı yapılmıştır. Yine anataz fazındaki deneysel süreçlere benzer olarak öğütme ve kalsinasyon süreçleri sonucunda katı hal reaksiyonları ile elde edilen toz yapısının yapısal özellikleri incelenmiştir. XRD grafiğinde Şekil 7.35'da gösterildiği gibi sistemde hem anataz hem rutil fazları bulunmaktadır, anataz fazındaki sisteme benzer olarak Fe katkısı düşük oranda olduğundan XRD ile saptanamamış, yapıda katkının bulunduğunu gözlemlemek amacıyla EDX analizleri yapılmıştır. XRD analizi yapının anataz ve

rutil fazı içerdiği ısıl işleme rağmen sistemde brokit gibi farklı bir TiO<sub>2</sub> fazının veya ana yapıya yapılan katkılama çalışmaları ile anataz ve rutil dışında farklı bir faz oluşumunun gerçekleşmediği belirlenmiştir.

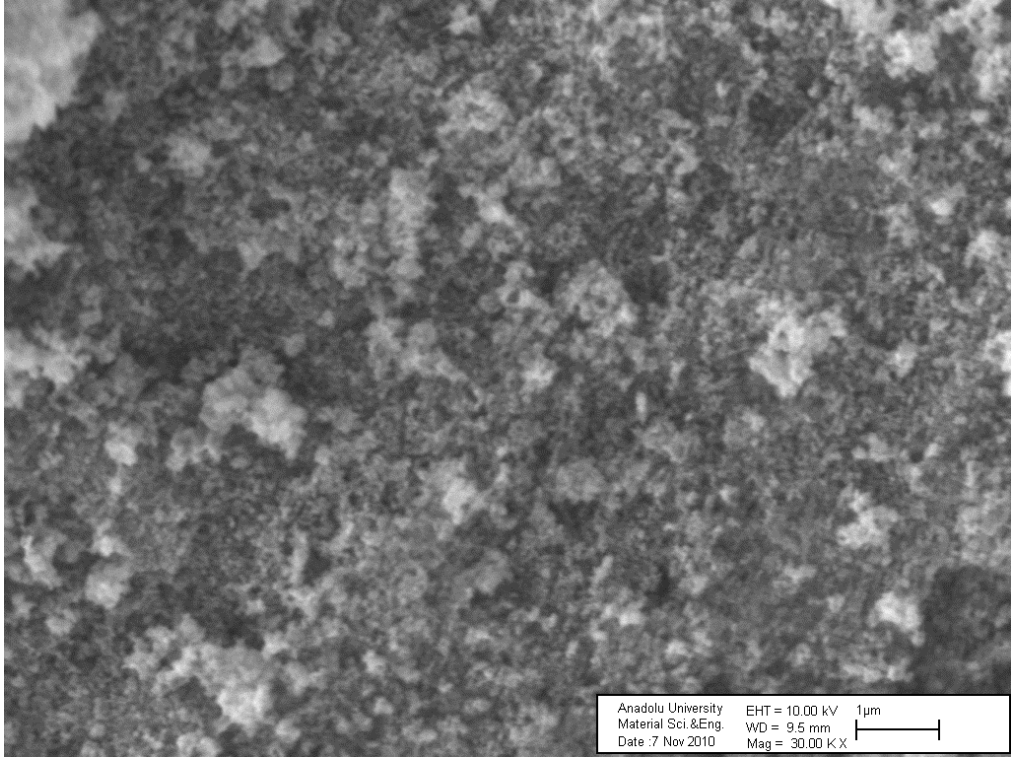


Şekil 7.35. TiF kodlu anataz-rutil fazındaki demir katkılı tozların XRD faz analizi

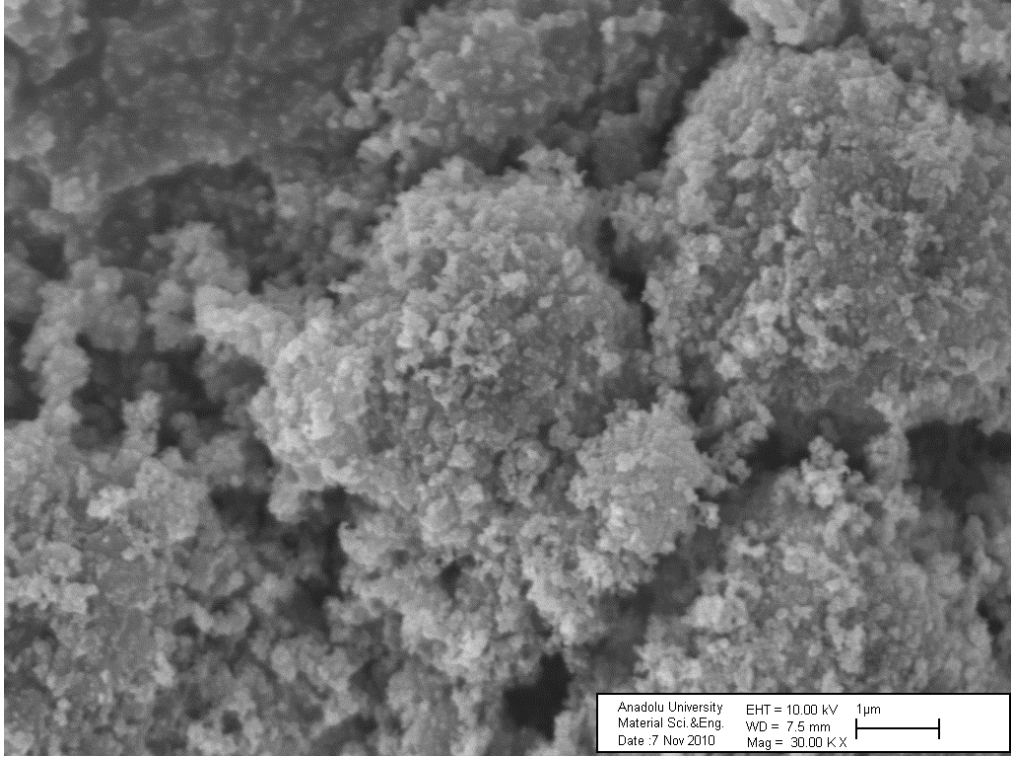
Şekil 7.36-7.43'de farklı oranlarda Fe katkısı içeren ve katkı oranına bağlı olarak TiF1, TiF2, TiF3, TiF4 olarak kodlanmış anataz ve rutil fazı içeren sistemin farklı büyütme analizleri verilmiştir. Mikroyapılardan gözlemlendiği üzere sistem oldukça düşük tane boyut değerlerine sahiptir, yaklaşık olarak tane boyut dağılımı 60 nm civarındadır, bu durum SEM analizlerinden de gözlemlendiği üzere belirgin bir topaklanma eğilimi sergilemektedir. Anataz ve rutil fazı içeren TiO<sub>2</sub> tozunun farklı oranlardaki katkılama çalışmalarına rağmen tüm kompozisyonlar için benzer yapısal morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir.



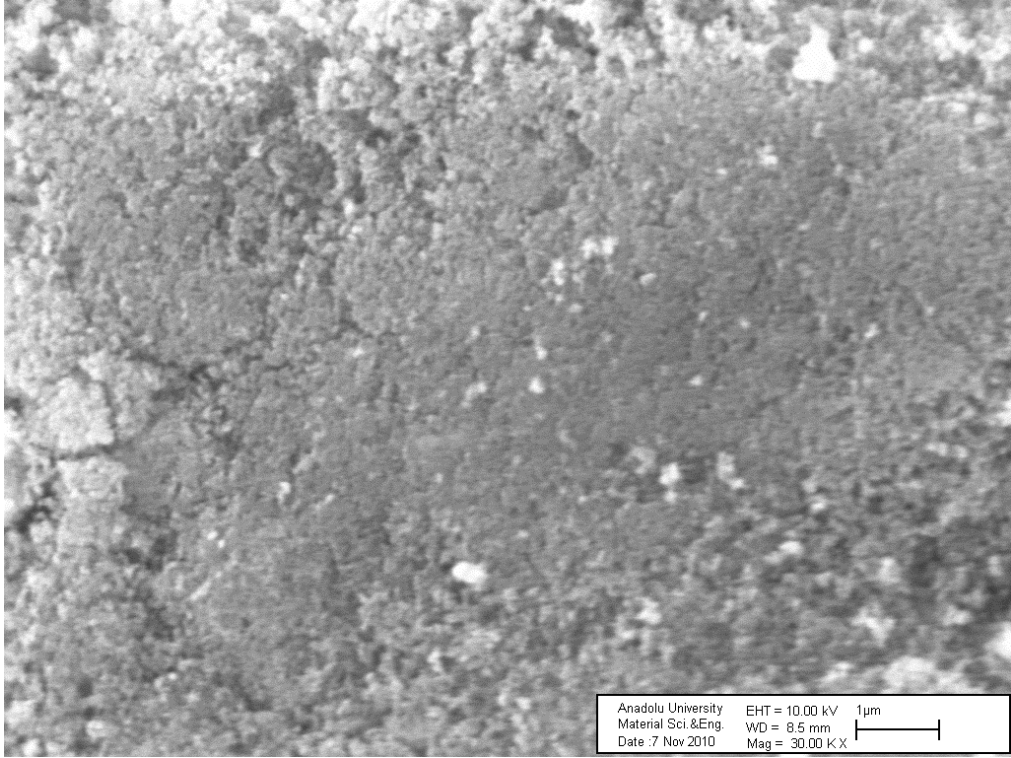
Şekil 7. 36. TiF 1 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



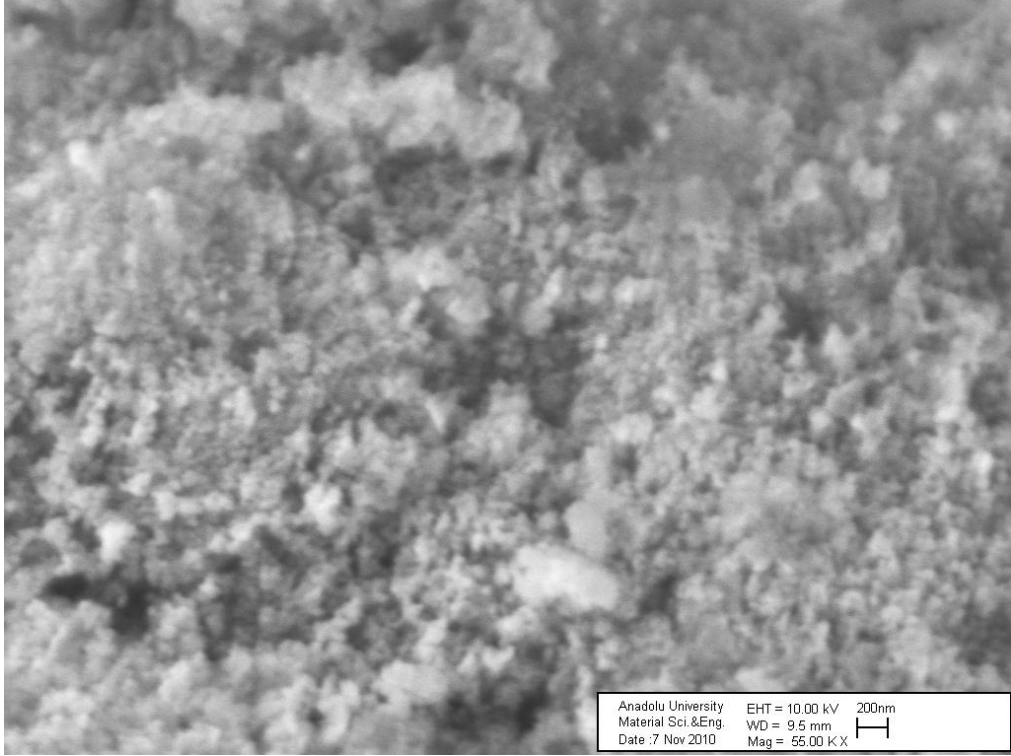
Şekil 7. 37. TiF 2 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



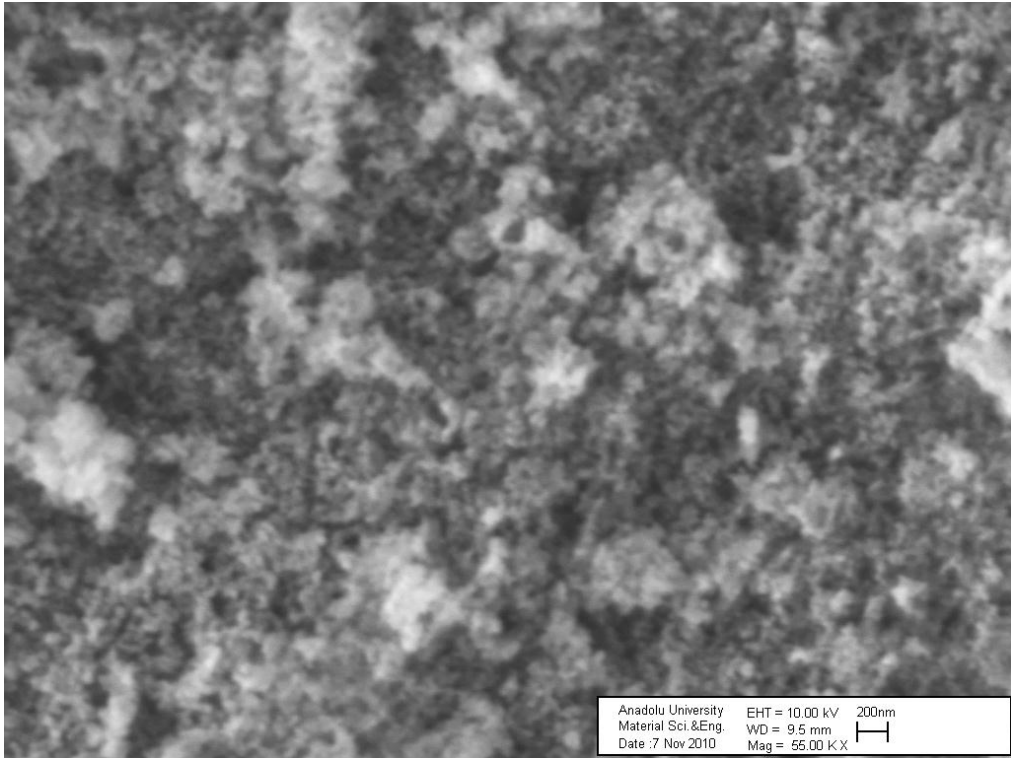
Şekil 7. 38. TiF 3 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



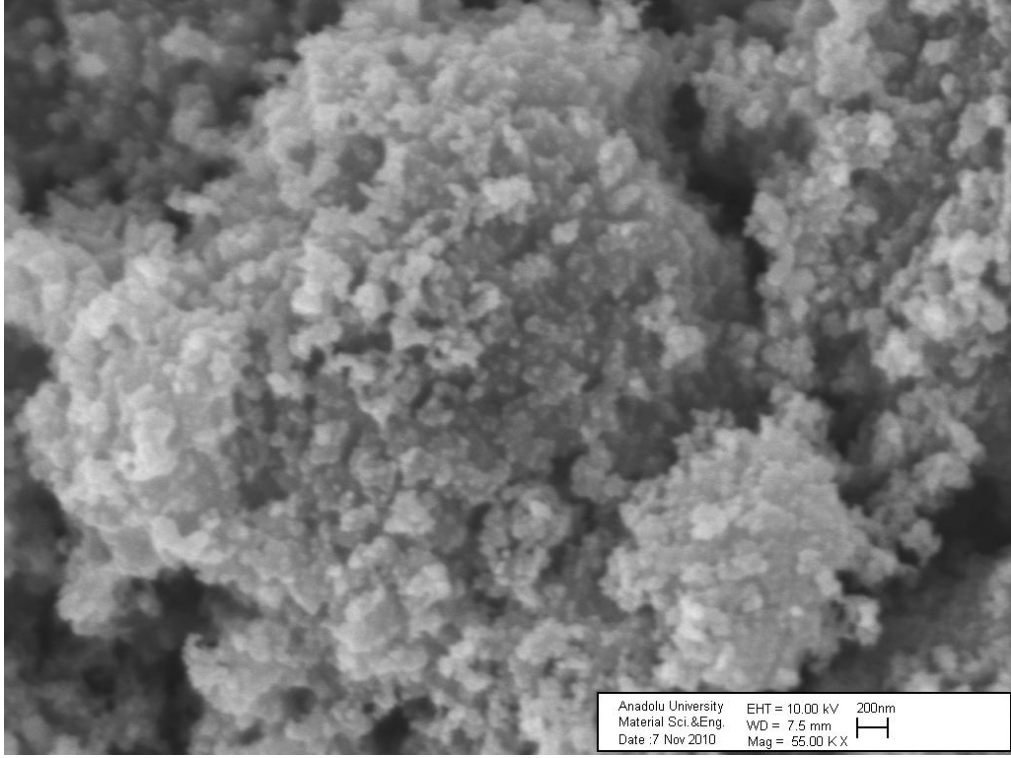
Şekil 7. 39. TiF 4 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



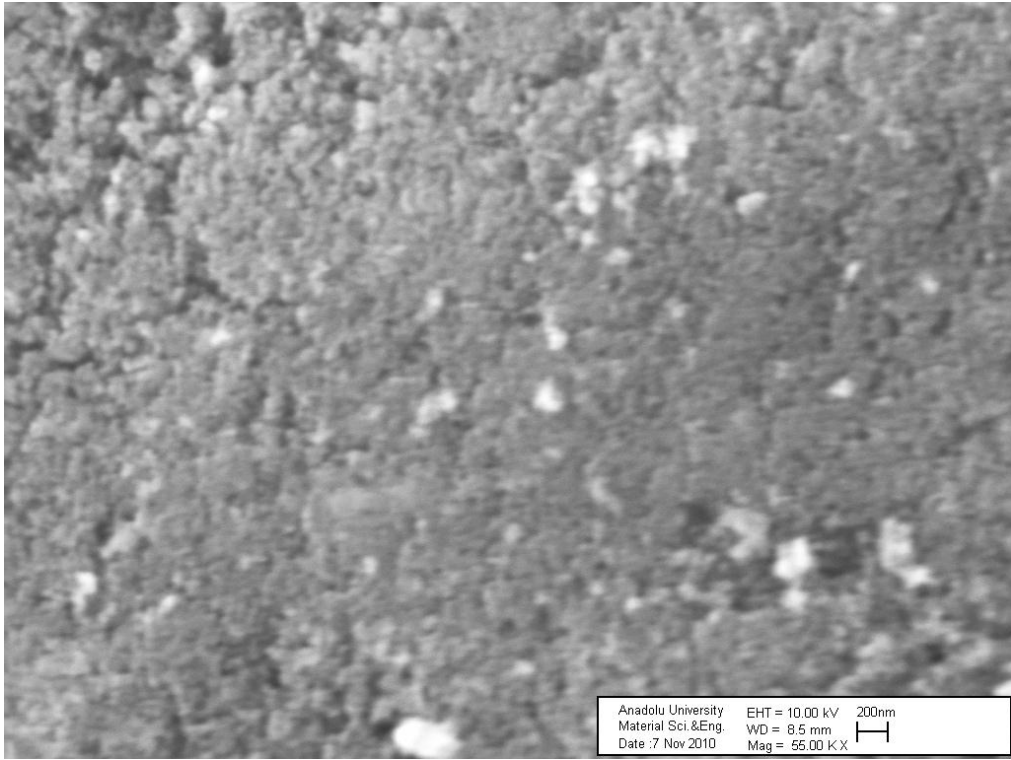
Şekil 7. 40. TiF 1 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi



Şekil 7. 41. TiF 2 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

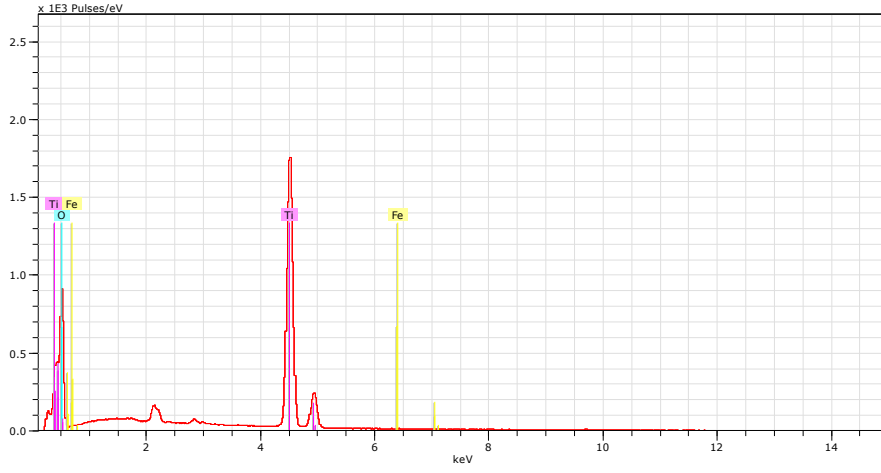


Şekil 7. 42. TiF 3 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

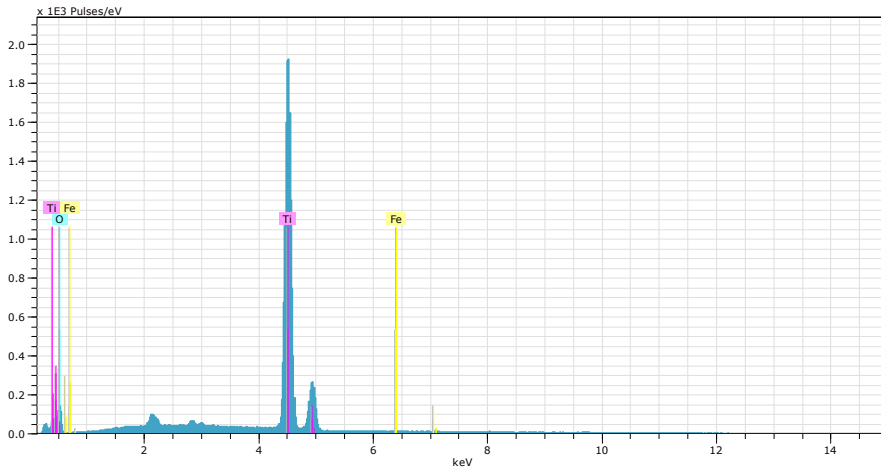


Şekil 7. 43. TiF 4 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analizi

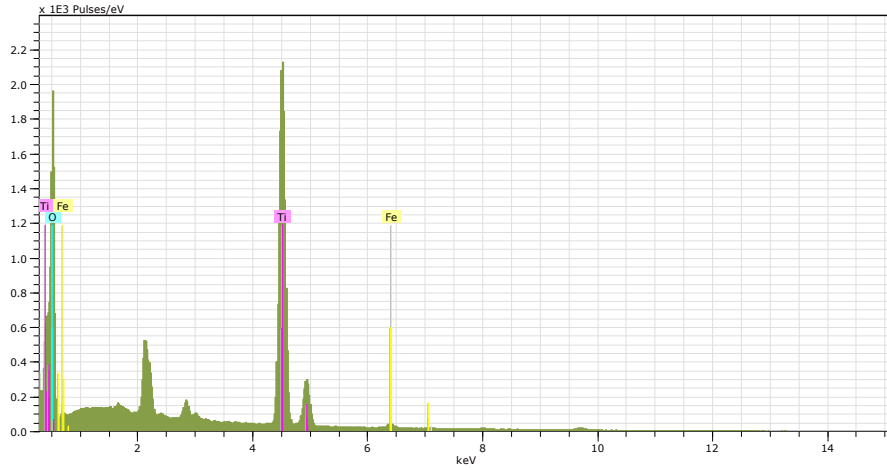
Şekil 7.44-7.47’da farklı oranlarda Fe katkılanan anataz ve rutil fazı içeren TiO<sub>2</sub> tozlarının EDX analizleri verilmiştir. XRD ile gözlemlenemeyen Fe katkısı düşük oranda olması rağmen EDX analizlerin ile yapıda var olduğu belirlenmiştir.



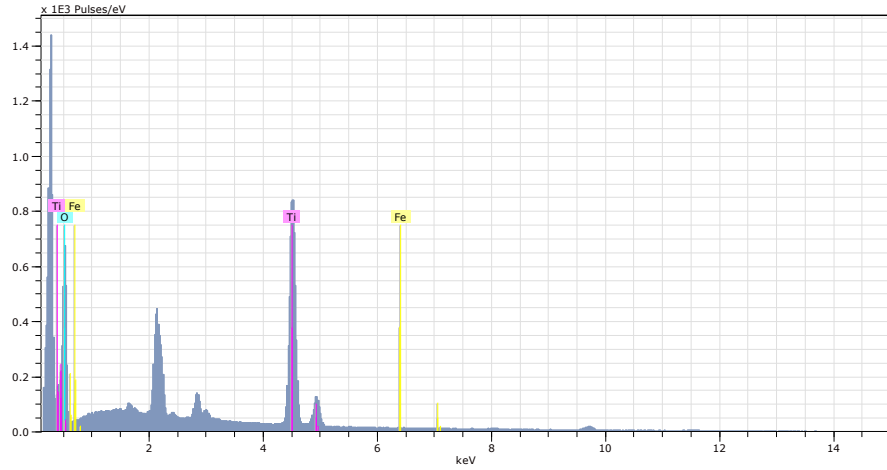
Şekil 7.44. TiF 1 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi



Şekil 7.45. TiF 2 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi



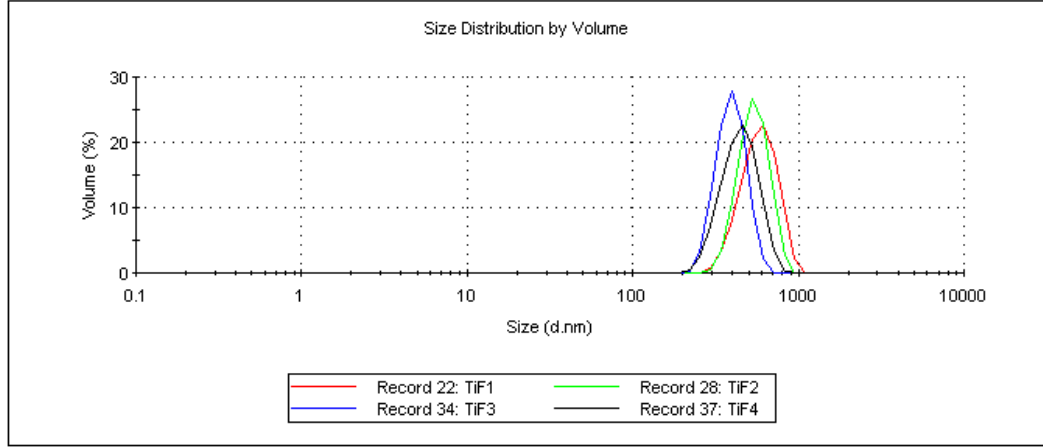
Şekil 7.46. TiF 3 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi



Şekil 7.47. TiF 4 kodlu tozun EDX analizleri, spektrum ve elementel analizi

Şekil 7.48’de oldukça küçük tane boyut değerine sahip  $TiO_2$  toz yapısının tane boyut değerleri etkin şekilde belirlemek amacıyla tane boyut ölçümleri yapılmıştır, analizlerden gözlemlendiği üzere sistem yüksek yüzey enerjisine sahip yaklaşık 50-60 nm civarında tanelerden oluşmaktadır. Bu nedenle kararlı bir solüsyon elde etmek oldukça güçtür, grafikten de gözlemlendiği üzere tane boyutu 100 nm altında olmasına rağmen yüksek yüzey enerjisinden dolayı agglomerasyon oluşturma eğilimindedir. Oluşan küçük boyutlu topaklanmalar nedeniyle tane boyut dağılımları SEM analizleri ile yüzey morfolojilerinin elde

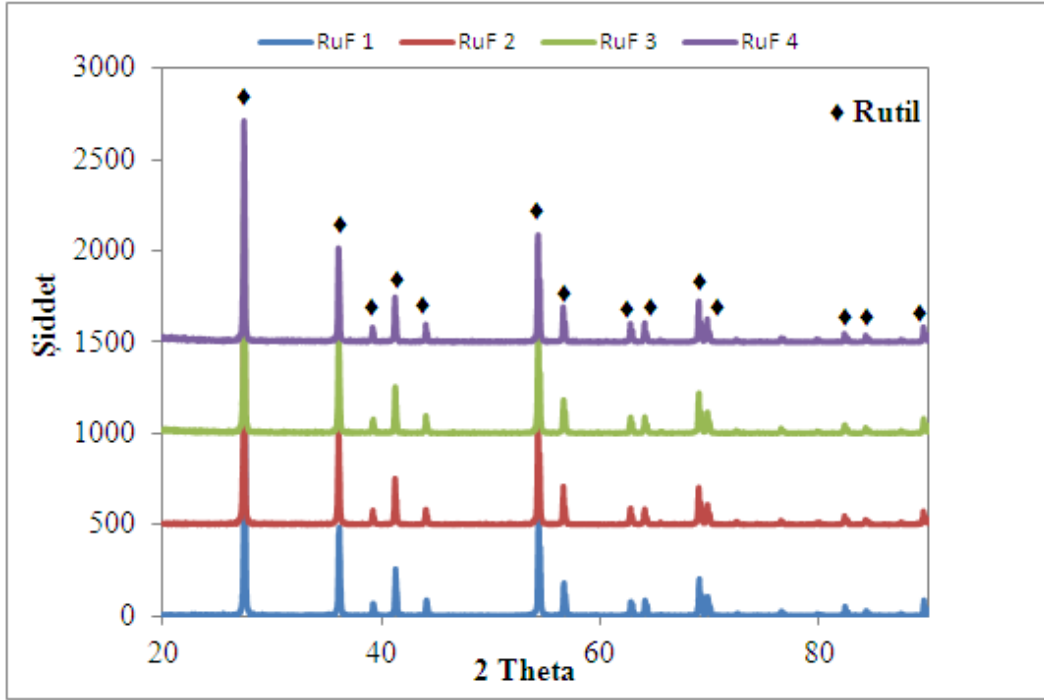
edildiği yapısal gerçek değerlerine kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Ancak yalnızca anataz fazındaki  $TiO_2$  yapısına kıyasla başlangıç tane boyutu anataz-rutil fazı içeren  $TiO_2$  tozunun daha küçük olduğu için katkılama sonrasında da farklı oranlarda Fe katkılı anataz-rutil fazlarına sahip  $TiO_2$  tozunun daha küçük tane boyut dağılımı sergilediği gözlemlenmiştir.



Şekil 7.48. Anataz-rutil fazı içeren farklı oranlarda Fe katkılı  $TiO_2$  tozların tane boyut analizi

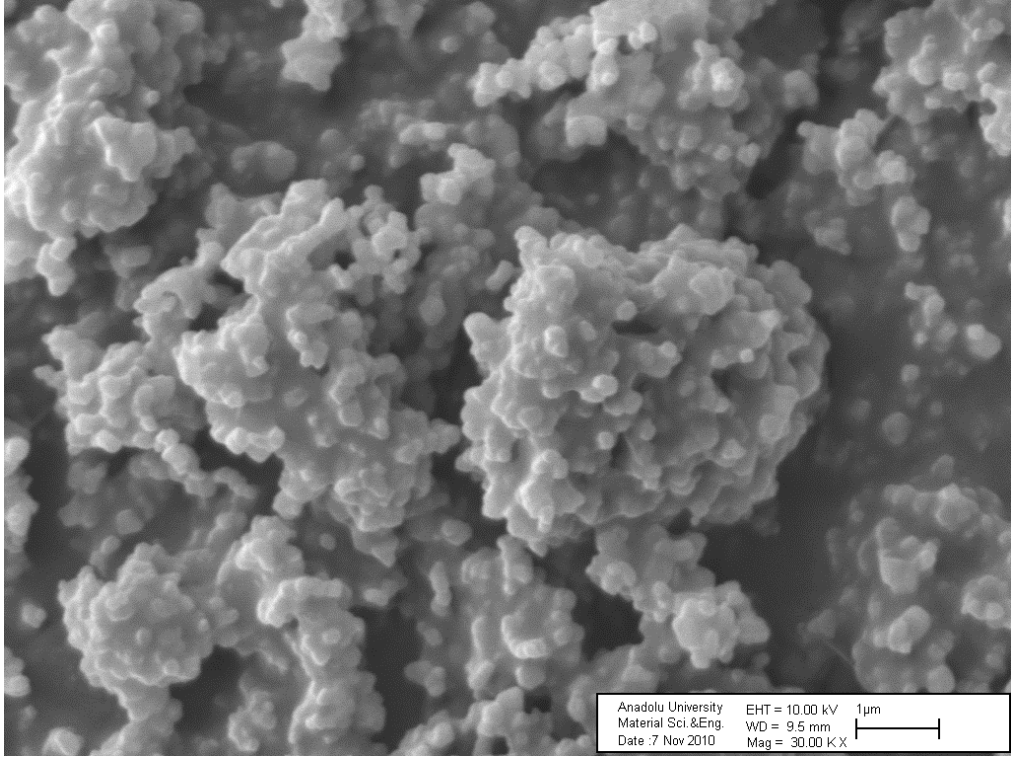
### 7.2.3. Rutil fazındaki $TiO_2$ yapısına Fe katkısı

Yalnızca rutil fazında bulunan ana yapıya diğer faz sistemlerindeki çalışmalara benzer şekilde metal katkısı yapılarak deneysel süreç yürütülmüş ve elde edilen tozların yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 7.49'de XRD analizinde görüldüğü üzere sistem % 100 rutil fazındadır, bu fazın elde edilmesinde anataz faz yapısındaki tozun yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucunda ulaşılmıştır, öncelikle yaklaşık  $1000^{\circ}C$  civarında ısıl işleme tabi tutulan toz yapısı ile rutil faz elde edilmiş ardından metal katkılama işlemleri yürütülmüştür. Isıl işlem sonucunda anataz faz yapısı tamamen rutil fazına dönüşmüştür ve sistem % 100 rutil faz yapısındadır.

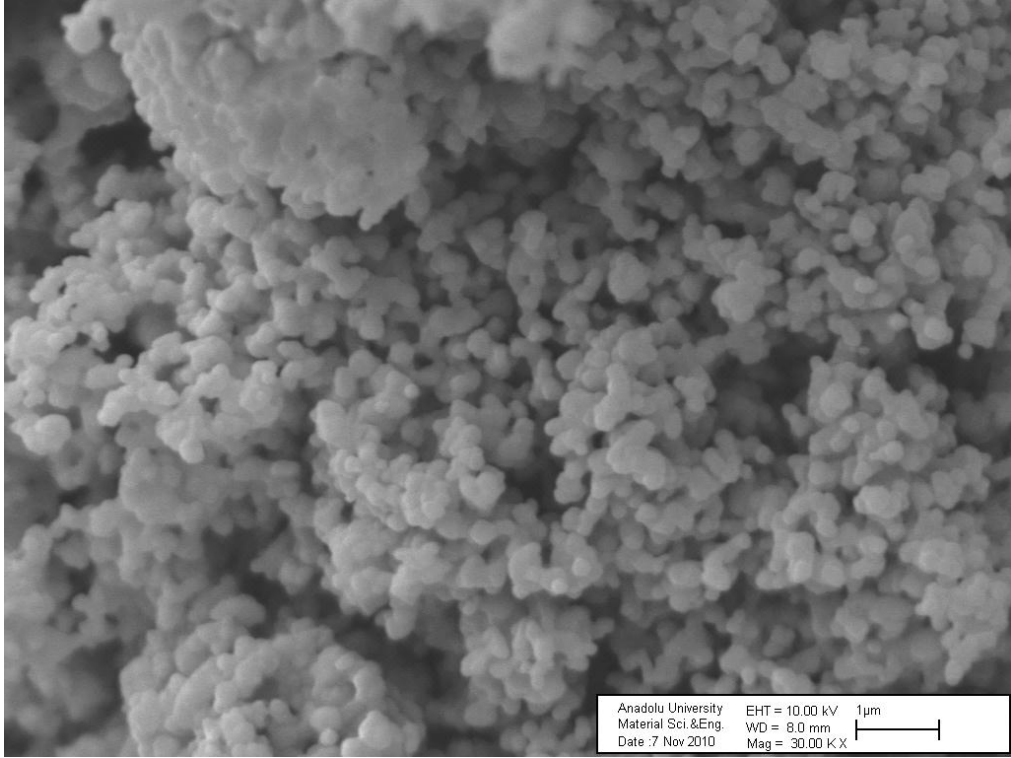


Şekil 7.49. Rutil fazındaki, farklı oranlarda Fe katkı TiO<sub>2</sub> tozların XRD faz analizi

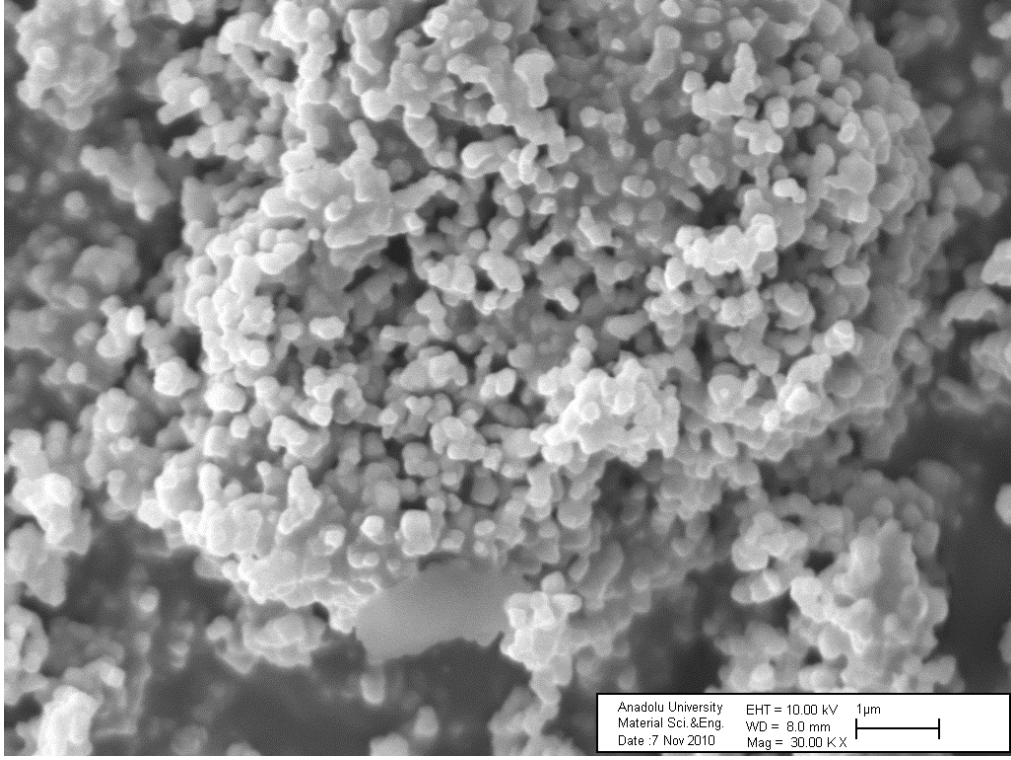
Şekil 7.50-7.57’de Fe katkıli rutil fazındaki TiO<sub>2</sub> tozların mikroyapıları belirlemek amacıyla yapılan SEM analizleri verilmiştir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde öncelikle anataz fazının dönüşümü gerçekleştirilerek rutil fazın elde edilmesi için yapılan yüksek sıcaklık sürecinin sonucu olarak sistemdeki küçük tane boyut dağılımına sahip tozların bir araya gelerek boyun oluşumuna benzer oluşum sergilediği gözlenmiştir. Bu durum katkılama ile oluşabilecek reaksiyonlardan ziyade rutil fazına sistemin dönüşümü için yapılan yüksek sıcaklık sonucu oluşmuştur ve süreç sonucu yapının anataz ve anataz-rutil fazlarındaki katkılanmış toz yapılarına kıyasla daha büyük tane boyut dağılımı sergilediği belirlenmiştir. SEM analizleri ile elde edilen morfolojiler incelendiğinde genel yapının farklı oranlarda katkılanmış (RuF1, RuF2, RuF3, RuF4) tüm kompozisyonlarında benzer morfoloji sergilediği gözlenmiştir.



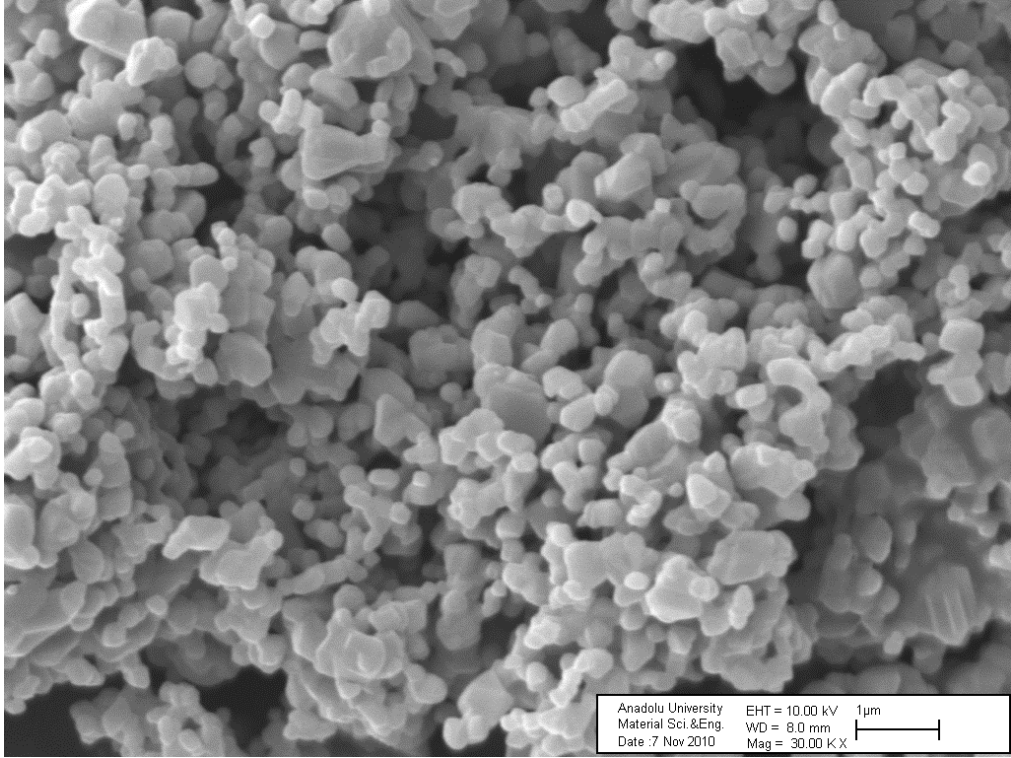
Şekil 7.50. RuF 1 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz



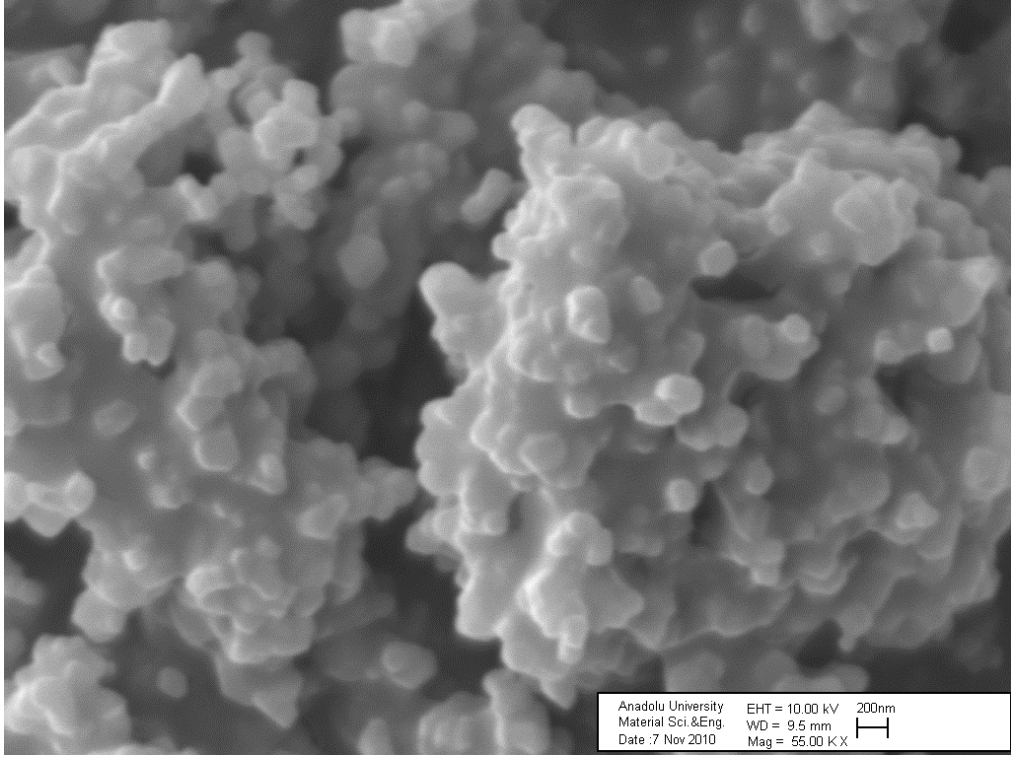
Şekil 7.51. RuF 2 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz



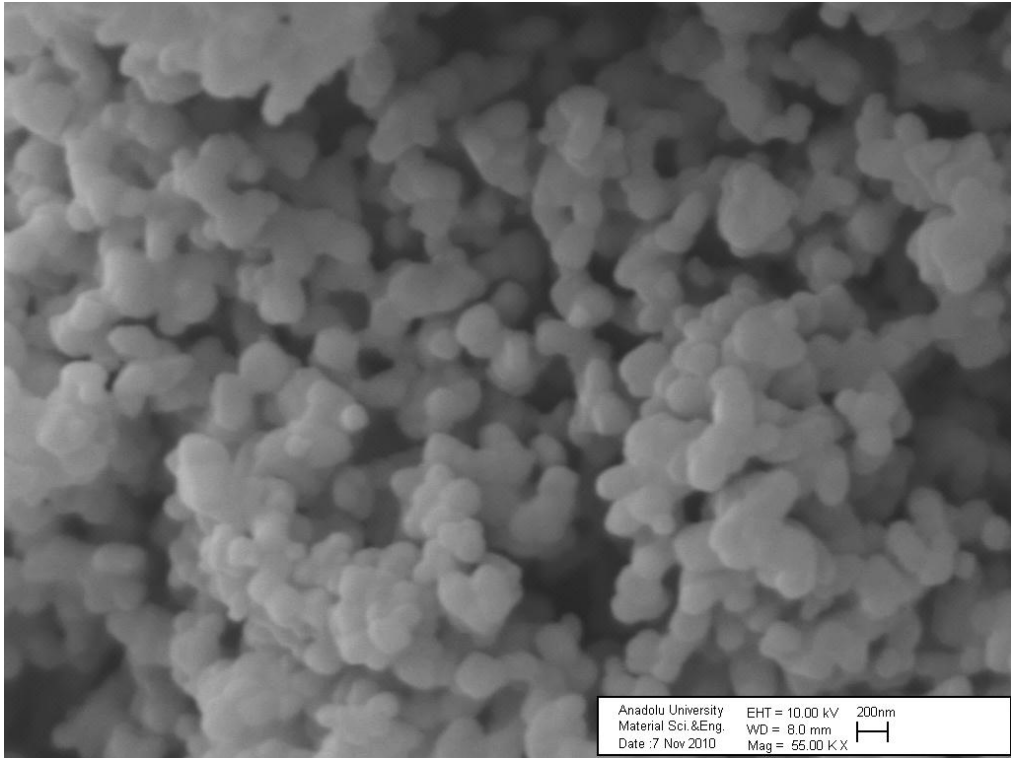
Şekil 7.52. RuF 3 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz



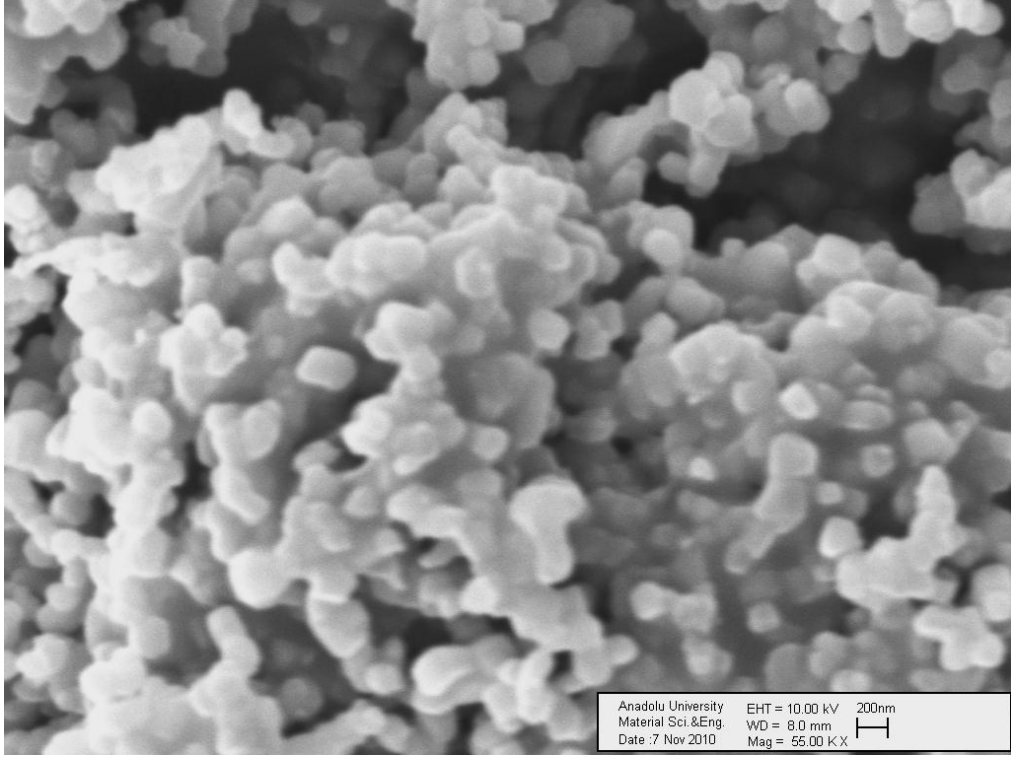
Şekil 7.53. RuF 4 kodlu tozun 30000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz



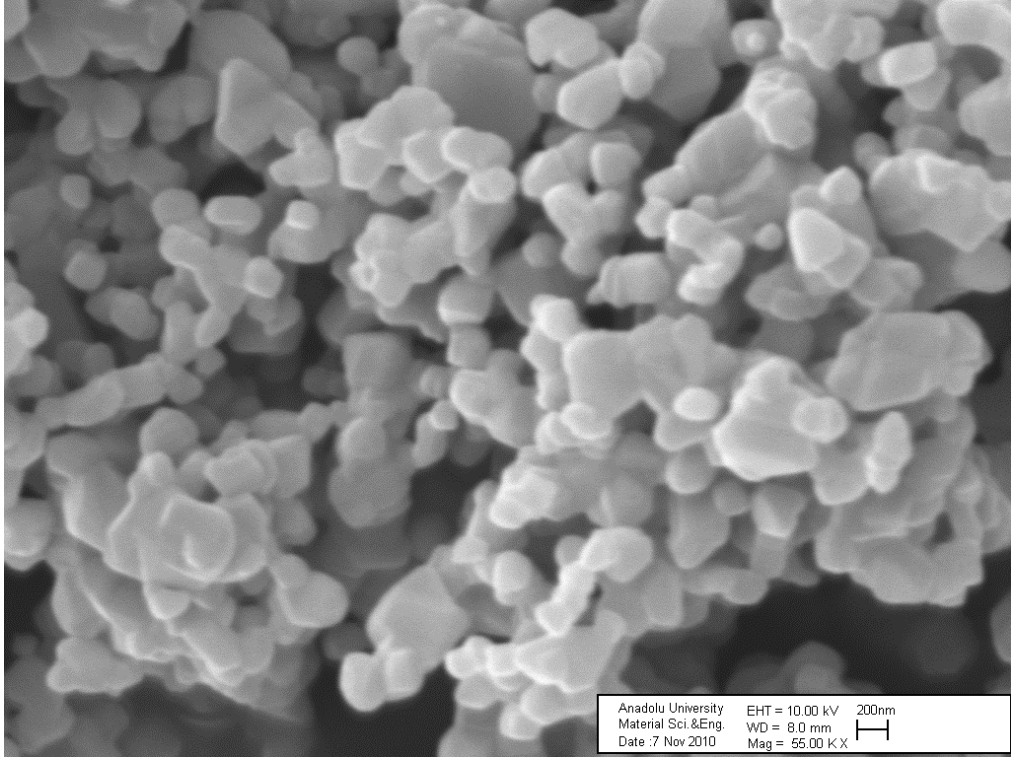
Şekil 7.54. RuF 1 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz



Şekil 7.55. RuF 2 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz

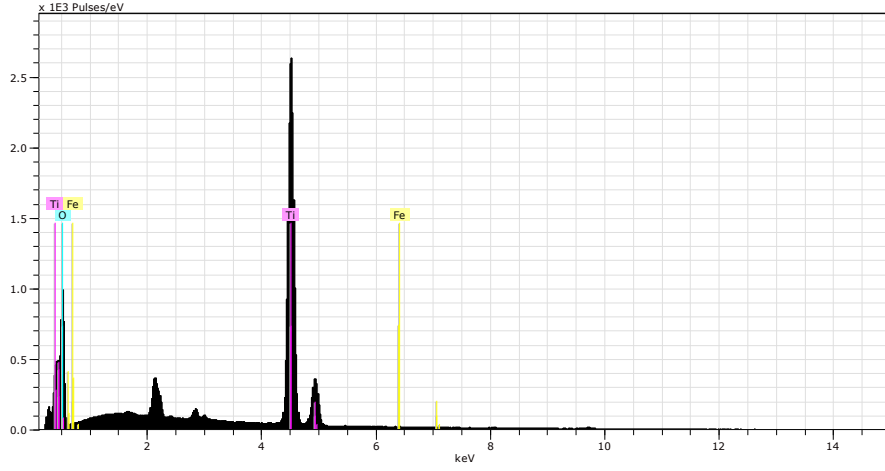


Şekil 7.56. RuF 3 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz

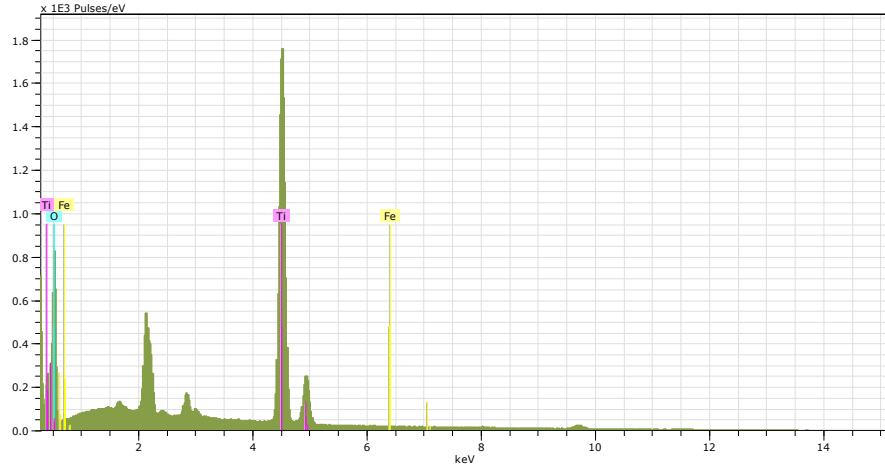


Şekil 7.57. RuF 4 kodlu tozun 55000 KX büyütmedeki SEM görüntüsü ile mikro yapı analiz

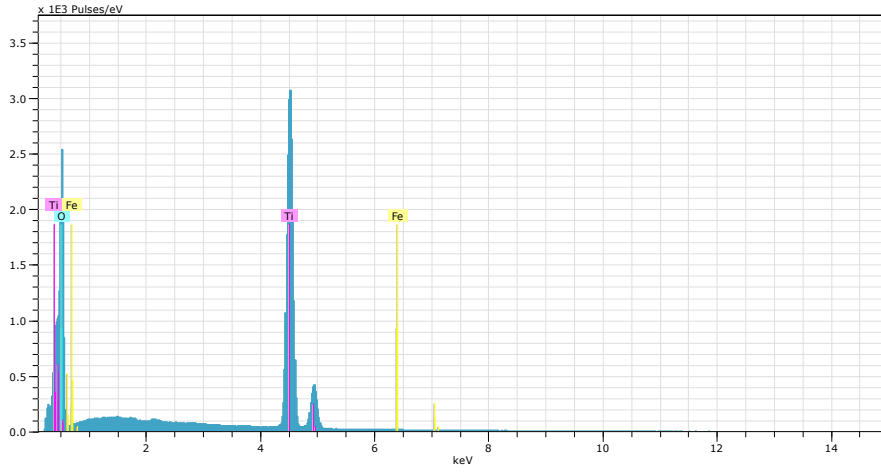
Rutil fazındaki TiO<sub>2</sub> tozlarına yapılan düşük yüzdelerdeki metal katkıları XRD analizlerinde cihazın belirleme aralığından düşük olduğu için sistemde görülmemektedir, ancak Şekil 7.58-7.61’da verilen EDX analizleri ile katkılanan metalin sistemde bulunduğu belirlenmiştir.



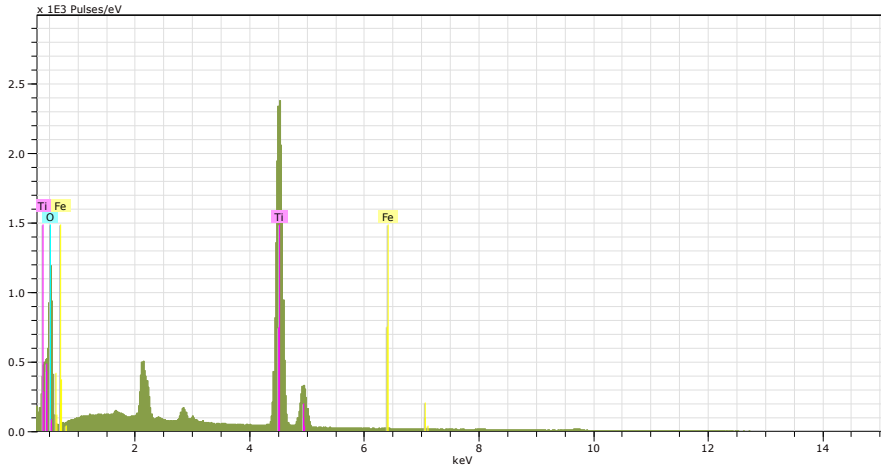
Şekil 7.58. RuF 1 kodlu tozun EDX analizi



Şekil 7.59. RuF 2 kodlu tozun EDX analizi

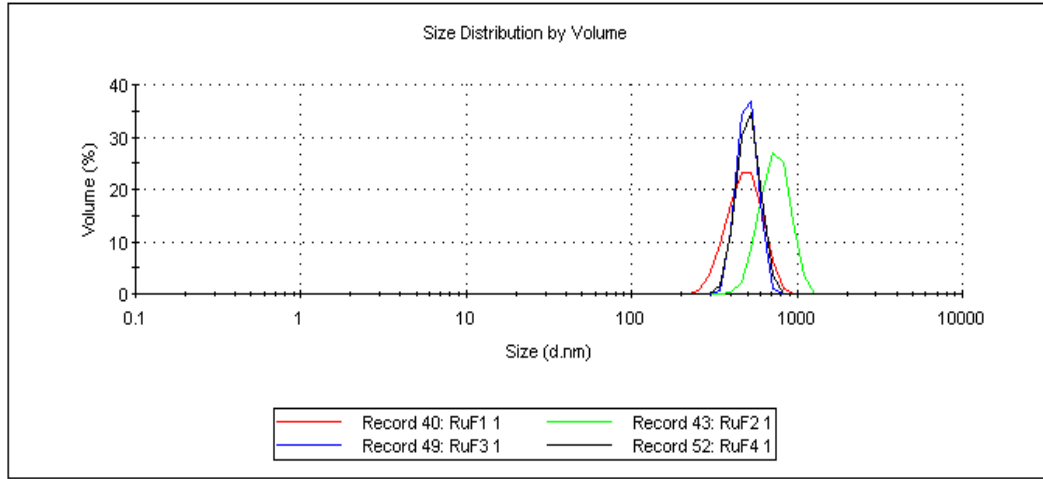


Şekil 7.60. RuF 3 kodlu tozun EDX analizi



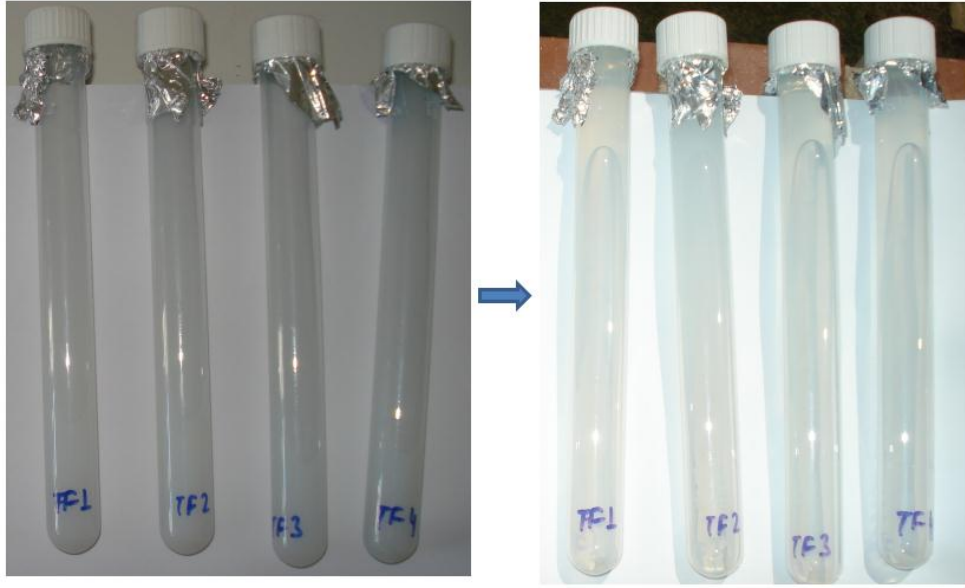
Şekil 7.61. RuF 4 kodlu tozun EDX analizi

Metal katkıli rutil fazındaki RuF1, RuF2, RuF3 ve RuF4 kodlu numunelerin tane boyut analizleri Şekil 7.62’da verilmiştir. Tane boyut dağılımı grafikleri incelendiğinde toz yapılarının yaklaşık olarak 500-600 nm civarında tane boyut dağılımı sergilediği ve katkılanan diğer faz sistemlerine kıyasla anataz-rutil faz dönüşümü için gerçekleştirilen yüksek sıcaklık prosesi nedeniyle tane boyut dağılımının belirgin şekilde daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 7.62.** RuF kodlu nano tozların tane boyut analizi

Belirtilen süreçler sonucunda öncelikli olarak  $TiO_2$  yarıiletken yapısı ve bu yapıya katkılama işlemleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sınıflandırıldığında öncelikli olarak katı hal reaksiyonları ile anataz, rutil ve anataz-rutil faz yapılarına metal katkıları ve bu yapıların SEM, XRD ve tane boyut analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Özellikle XRD çalışmaları ile belirlenen faz analizlerinde, kullanılan farklı faz sistemlerine yapılan katkıya rağmen sistemde ana yapıyı oluşturan faz haricinde katkı ile oluşabilecek farklı bir fazın bulunmadığı tüm kompozisyonlarda gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu üretilen toz yapılarının fotokromik özelliklerini nitel olarak belirlemek amacıyla gün ışığı altında ışımaya maruz bırakılmıştır. Farklı fazlardaki (anataz, rutil ve her iki fazıda içeren anataz-rutil)  $TiO_2$  yapısına ve bu üç faz sistemi için aynı oranlarda (% 0,1, 0,2, 0,3, 0,4) yapılan Fe katkıları ile elde edilen nanoboyutlu toz yapıların fotokromik etkisinin belirlenmesi amacıyla gün ışığı altında farklı sürelerde ışımaya maruz bırakılmıştır. Genel olarak elde edilen toz sistemleri incelendiğinde katı hal reaksiyonları ile üretilen Fe katkılı anataz ve rutil sistemlerinde renk değişimi gözlenmezken, yalnızca TiF kodlu Fe katkılı anataz-rutil sisteminde oldukça hafif bir renk değişimi gözlenmiştir (Şekil 7.63).



Şekil 7.63. Anataz ve rutil fazı içeren katkılı tozların ışırma öncesi ve sonrası görüntüleri

Deneysel çalışmalar sonucu katı hal reaksiyonları ile üretilen yapılar incelendiğinde ışımalar sonucu, nitel olarak gözlemlenen yapılarda belirgin bir fotokromik etki gözlenmemiştir. Yapılan çalışmada temel olarak  $TiO_2$  yapısının yasak bant aralığı nedeniyle gün ışığında etkin olmayan genellikle UV bölgede uyarılan yapının katkılarla uyarılması hedeflenmiştir. Ancak katı hal reaksiyonları ile katkının yapı içerisine etkin olarak girememesi nedeniyle istenilen etkin fotokromik etki elde edilemediğinden, yalnızca çok hafif bir renk değişimi  $TiF$  kompozisyon gözlemlenmiştir. Bu etkinin belirgin bir biçimde, benzer olarak nitel gözlemlerle dahi çıplak gözle ayırt edilebilecek düzeyde belirgin olması amacıyla başlangıç aşamasından itibaren ana yapının sentezi ve sonrasında katkılama çalışmaları ile fotokromik etkiye sahip inorganik yapıların üretimi amacıyla sol-jel yöntemi kullanılarak saf ve katkılı sentez tozlarının elde edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bu süreçte  $TiO_2$  yapısının saf ve sentez aşamasında yapılan ilavelerle katkılanarak üretilmesiyle, katkı yapılan iyonun etkin biçimde ana yapıya girmesi sonucu sağlayacağı bant boşluğu daralması ile gün ışığı altında fotokromik etki reaksiyonlarıyla renk değişimi sergilemesi hedeflenmiştir.

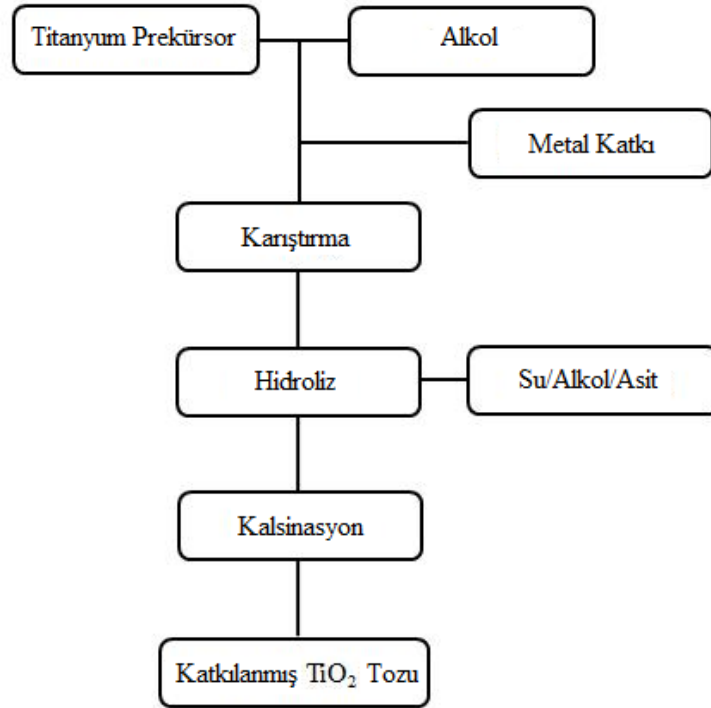
### 7.3. Sol-jel yöntemiyle nanoboyutlu fotokromik toz sentezi

Literatür araştırmaları incelendiğinde sol-jel ile yapılan çalışmalarda diğer üretim proseslerine kıyasla daha etkin fotokromik özellik gösteren yapıların üretiminin sağlandığı gözlenmiştir [61,62]. Standart bir ticari TiO<sub>2</sub> tozuna metal katkılamak amacıyla yapılan sülfat, nitrat veya oksit bileşikleri ile başarılan fotokromizmin oldukça zayıf seviyelerde kaldığı ve çıplak gözle ayırt edilmesinin oldukça zor olduğu belirtilmiştir [63,64]. Önceki deneysel süreçlerde benzer olarak farklı oranlarda ve farklı faz yapılarına katkılama çalışmalarına rağmen çok düşük oranda renk değişimi elde edilebilmiştir. Sol-jel prosesi diğer kimyasal prosesler ile karşılaştırıldığında sentezlenen oksit yapıların yığın ve yüzey özelliklerinin etkin biçimde kontrolüne olanak sağlaması, moleküler seviyede homojenizasyon sağlanması, yüksek saflıkta ürün elde edilmesi gibi birçok önemli avantajlarından dolayı bu aşamada sol-jel sentezi ile üretim çalışmaları yapılmıştır.

Bu süreçte titanyum içeren prekürsor adı verilen başlangıç yapısı ana bileşik olarak titanyum alkoksit kullanılarak sisteme Si katkı iyonunu içeren solüsyon (> % 99,9) farklı oranlarda eklenerek 2 saat süreyle magnetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Hidroliz ve yoğunlaşma için gerekli asit, alkol ve su ilavelerinden sonra oda sıcaklığında homojen bir solüsyon elde etmek amacıyla yaklaşık 1-2 saat karıştırma işlemine devam edilmiştir. Geniş cam kaplara alınan solüsyonlar etüvde alkolünden uzaklaştırılmış, sonrasında yaklaşık 550-700° C arasında kalsinasyon yapılmıştır. Isıl işlem sonrası yapılan analizlerde tamamen anataz fazında katkılı nanoboyutlu TiO<sub>2</sub> tozları üretilmiştir.

Sol-jel yöntemiyle sentez sürecinin sistematik bir biçimde incelenmesi amacıyla ağırlıkça farklı % 0,1-0,3-0,5-1 oranlarda katkılanmış ve katkısız saf TiO<sub>2</sub> toz sentezi yapılmıştır. Sentezlenen tozların farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu ile yapıda meydana gelen değişimlerin belirlenmesi ve oluşan fazların tayini için XRD analizleri yapılmıştır. Düşük oranda yapılan ve XRD dataları ile cihaz özellikleri nedeniyle saptanamayan kalsinasyon sonrası yapıda bulunan katkı oranlarının tayini ve yapı morfolojisinin tayini için SEM, EDX analizleri, katkıların kristal yapıda latis değişimlerine olan etkisi ve kristal yapı içerisindeki

durumlarının belirlenmesi için Rietvelt analizleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri, elde edilen saf ve katkılanmış tozun termal özelliklerinin ve yapıdaki kütleli değişimlerin ve termal reaksiyonların incelenmesi amacıyla termal gravimetrik (TG/DTA) analizleri, geçirgenliğin belirlenmesi ve sistemde oluşması beklenen Ti-O, Ti-O-Ti, Ti-Si-O bant oluşumlarının ve etkileşimlerinin tayini için Fourier Transform Infrared (FT-IR) analizleri ve ışına sonucu absorpsiyonun değişiminin belirlenmesi amacıyla Spektrofotometre analizleri yapılmıştır. Sol-jel yöntemiyle yapılan sentez süreci Şekil 7.64'de verilmiştir. Katkısız (BNT) ve ağırlıkça % 0,1-0,3-0,5-1 (BNT1- BNT2- BNT3- BNT4) katkılanmış tozlar sentezlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde çok düşük (% 0,01) ya da daha yüksek oranda (% 5) ana faza katkılama çalışmaları yapıldığı belirlenmiştir. Aynı zamanda hazırlama sürecinin, katkı miktarının, son ürün özelliklerine etkisinin ve yapısal karakterizasyonun belirlenmesi amacıyla sınırlı sayıda çalışmanın bulunduğu saptanmıştır. Bu nedenle yapılan çalışmayla katkı oranları düşük oranda % 0,1-0,3-0,5 ve daha yüksek oranda % 1 kullanılarak, kristal yapıdaki etkilerin, elde edilen sentez tozun yapısal ve optik özelliklerinin karakterizasyonu çalışmaları yürütülmüştür.



Şekil 7.64. Sol-jel yöntemiyle katkılanmış nanoboyutlu TiO<sub>2</sub> sentezi

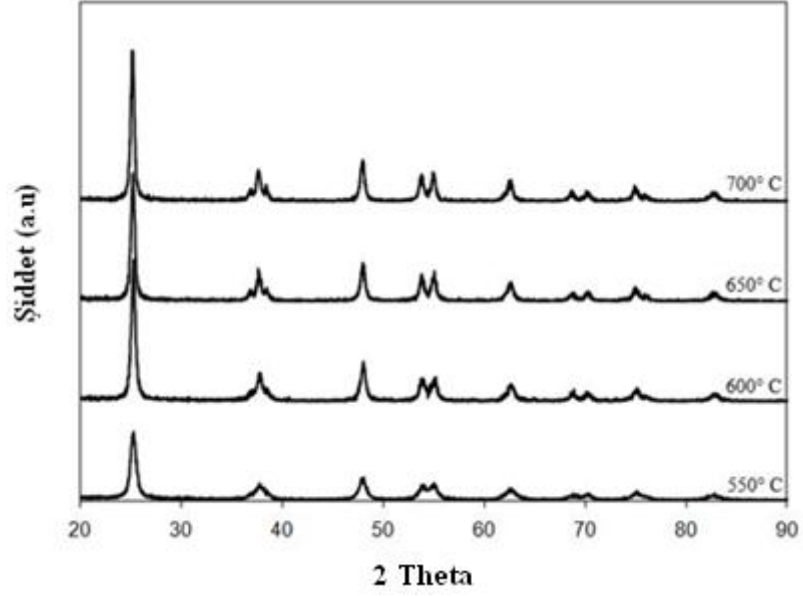
Toz sentezinde özellikle  $TiO_2$  eldesi amacıyla birçok farklı deneysel süreç bulunmaktadır. Bunlardan sol-jel sentezi günümüzde yaygın bir biçimde kullanılan ve diğer sentez metotlarına göre yüksek saflıkta son ürün, kontrol edilen süreç parametreleri ile kontrol edilebilir ürün özellikleri elde edebilme gibi birçok önemli avantaj sağlayan bir deneysel süreçtir. Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroliz-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metal oksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir.

Yapılan çalışmada sentez sürecinde genel olarak; başlangıç malzemesi olarak kullanılan titanyum prekürsoru ve alkol ortamında başlangıç yapısına eklenen katkı homojen biçimde dağıtılarak gerekli su ve asit ilaveleri ile takip eden hidroliz-kondensasyon reaksiyonları ile yapının alkolünün uzaklaştırılması ve kalsinasyon işlemleri ile katkılanmış toz yapısının eldesi şeklinde olmaktadır.

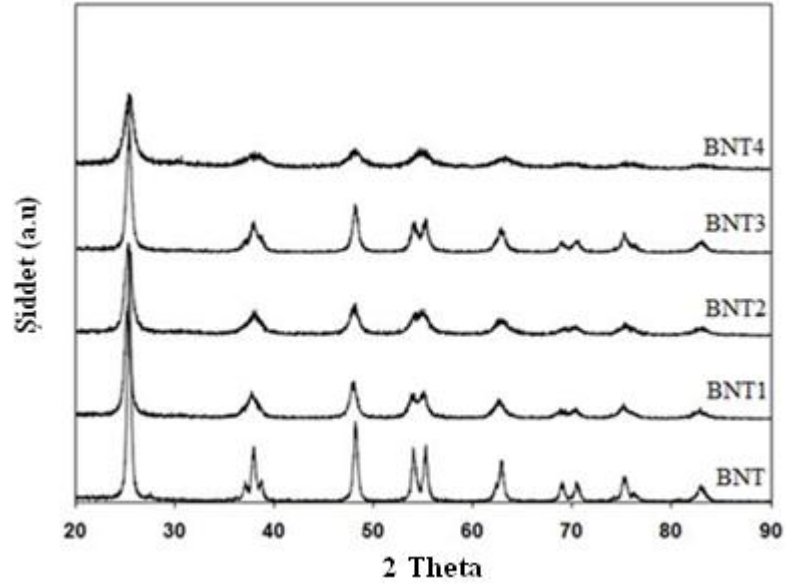
Yukarıdaki deneysel süreçler sonrası elde edilen katı çökeltinin kalsinasyonu ile saf ve katkılanmış  $TiO_2$  tozu elde edilmiştir. Şekil 7.65’de farklı sıcaklıklarda 550-700 °C arasında kalsinasyon sonrası tozun XRD analizi verilmiştir. Gözlemlendiği üzere BNT1 kodlu tozun farklı sıcaklıklarda artan sıcaklığa rağmen %100 anataz fazında kristal yapıdadır. Artan sıcaklıkla birlikte kristal fazın piklerinin daha keskinleştiği görülürken düşük sıcaklıklarda da sistemde aynı fazın olduğu, kristal yapının anataz fazın olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda sentezlenen saf BNT ve farklı oranlarda katkılanan BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 olarak kodlanan tozların XRD analizleri yapılmıştır. Tüm numuneler aynı sıcaklıkta kalsine edilmiş ve ağırlıkça farklı katkı oranlarına sahiptir. Şekil 7.66’de yapılan XRD analizleri incelendiğinde tüm numunelerinin saf anataz fazında olduğu ve kristal yapıda bulunduğu açıkça gözlenmektedir. Saf  $TiO_2$  ve katkılı numuneler incelendiğinde tüm numunelerde tek bir faz anataz fazın gözlemlendiği, yapılan katkının BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 numunelerinde ayrı bir oksit olarak bileşiği kristal faz şeklinde yapıda bulunmadığı gözlenmektedir, bu durum katkı oranının % 0,1-0,3 gibi XRD tanımlama sınırının altında olması ya da oluşan oldukça küçük kristallerin  $TiO_2$  yapısında homojen biçimde dağıtılması şeklinde yorumlanır, BNT4 numunesi incelendiğinde yapının

anataz fazında olduğu gözlenmektedir, ancak artan katkı oranı % 1 diğer oranlara kıyasla oldukça yüksek olduğundan, bu numunenin kristallik bakımından Si iyon katkısından dolayı kristal sınırlarının keskinliğinin belirli bir oranda düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 7.65. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katkılanmış TiO<sub>2</sub> yapısının XRD grafiği



Şekil 7.66. Saf TiO<sub>2</sub> (BTN) ve farklı oranlarda (% 0.1-0.3-0.5-1) katkılanan BNT1- BNT2- BNT3- BNT4 kodlu TiO<sub>2</sub> tozlarının XRD analizleri

XRD dataları ile elde edilen verilerle tetragonal yapıya sahip anataz kristal yapısının latis parametreleri hesaplanmıştır. Yapılan latis hesaplamalarıyla katkının kristal birime girişi ve kristal yapıdaki durumunun incelenmesi hedeflenmiştir. Kristal yapının latis parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, tetragonal kristal yapı için kullanılan aşağıdaki formül ve XRD dataları ile elde edilen veriler sonucunda hesaplanmıştır. Hesaplanan latis parametreleri Çizelge 7.4'de verilmiştir.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (7.1.)$$

XRD sonuçları ile elde edilen (101) ve (200) hkl indisleri kullanılarak a ve c latis parametreleri hesaplanmıştır. Saf ve farklı oranlarda katkılanan TiO<sub>2</sub> kristal yapısının latis parametreleri incelendiğinde katkı oranı arttıkça a latisinin küçüldüğü gözlenmektedir. İyonik yarıçapları karşılaştırıldığında Si<sup>+4</sup>= 0,041 nm iken Ti<sup>+4</sup>= 0,068 nm boyutundadır, Si<sup>+4</sup> iyonu Ti<sup>+4</sup> iyonuna kıyasla oldukça küçük olduğundan Si<sup>+4</sup> iyonunun latis yapısına girdiği ve a latis parametresinde azalmaya neden olduğu öngörülebilir, bu duruma dair Si<sup>+4</sup> ve TiO<sub>2</sub> kristal yapısındaki değişimler benzer olarak Rietveld ve sonraki aşamalarda FT-IR, TEM analizleri ile ayrıntılı biçimde irdelenmiştir.

Çizelge 7.4. XRD verileri ile hesaplanan saf ve katkılı tozun latis parametreleri

Latis Sbt.	BNT	BNT1	BNT2	BNT3	BNT4
a (Å)	3.786	3.784	3.782	3.783	3.771
c (Å)	9.610	9.580	9.630	9.443	9.114

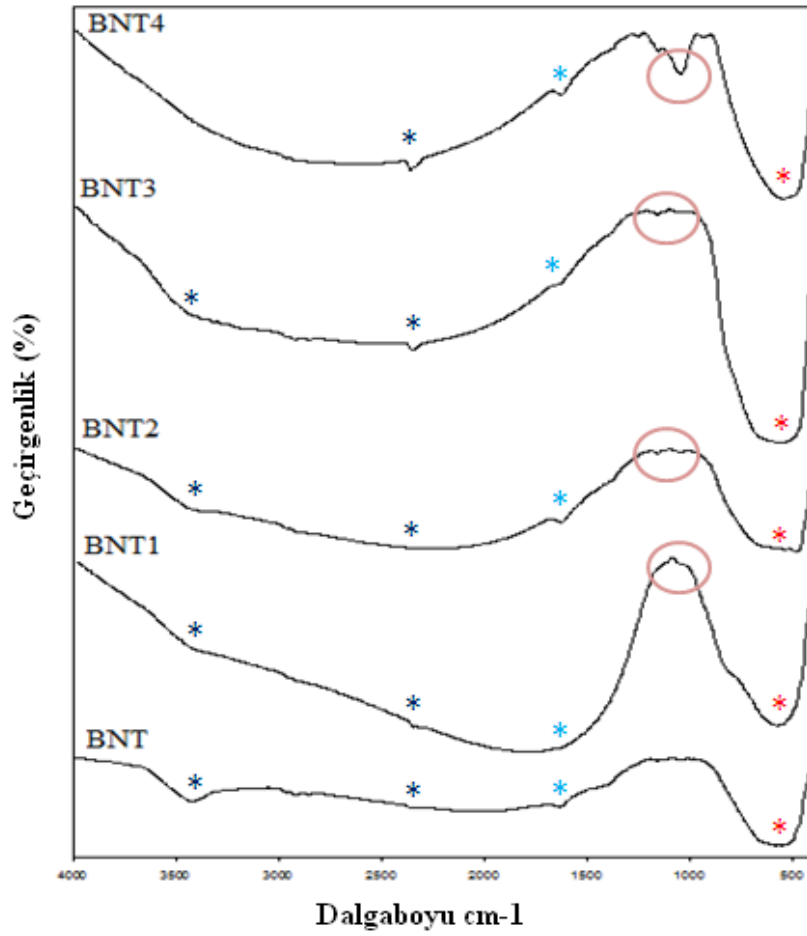
XRD dataları ile elde edilen ve tetragonal kristal yapı için kullanılan formülasyonlarla hesaplanan latis parametrelerinin kontrolü ve etkin biçimde hesaplanabilmesi için Rietvelt analizleri yapılmıştır. BNT kompozisyonlarının 20-90° arası yapılan XRD çekimlerinin yanısıra, yine fazların gözlemlendiği aynı

aralıkta 1°/dk ile silisyum tek kristali ile birlikte tozun çekimi yapılarak piklerde oluşabilecek kaymalar tek kristalin standart pikine göre sıfırlanarak XRD dataları ile Rietveld programı kullanılarak kristal latis sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.5). Rietvelt analizleri ile elde edilen latis parametreleri incelendiğinde katkının TiO<sub>2</sub> yapısında, BNT1-BNT4 kompozisyonları incelendiğinde artan katkı oranıyla ‘a’ latis parametresinin belirli bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Si<sup>+4</sup> iyonunun boyutu Ti<sup>+4</sup> iyonuna kıyasla oldukça küçük olduğundan bu beklenen bir durumdur ve yapıdaki katkı oranı artan Si miktarı ile latis parametresindeki orantılı azalmanın Si<sup>+4</sup> ile Ti<sup>+4</sup> iyonunun yer değiştirmesi ve katkılanan iyonunun kristal yapıya girmesi ile latis parametresinin küçülmesi olarak söylenebilir.

**Çizelge 7.5.** Rietvelt analizleri ile elde edilen saf ve katkılı tozun latis parametreleri

Latis Sbt.	BNT	BNT1	BNT2	BNT3	BNT4
a (Å)	3.781	3.797	3.789	3.789	3.759
c (Å)	9.504	9.516	9.469	9.508	9.437

Katkılanan Si yapısının sistemdeki durumunun daha ayrıntılı bir biçimde incelenebilmesi için FT-IR analizleri Shimadzu 8400 S marka model cihaz ile yürütülerek kristal yapıda Si-Ti-O arasında oluşan muhtemel bağ yapıları irdelenmiştir (Şekil 7.67). Elde edilen FT-IR grafikleri incelendiğinde 570 cm<sup>-1</sup> geniş bandın, 1632 cm<sup>-1</sup> ve 3430 cm<sup>-1</sup> bandının sırasıyla Ti-O-Ti, absorplanan su ve hidroksil gruplarını temsil ettiği belirlenmiştir. Bu üç bant hem saf TiO<sub>2</sub> aynı zamanda katkılanmış TiO<sub>2</sub> yapısında bulunmaktadır, ancak katkılı yapılarda farklı olarak ortaya çıkan 1080 cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup> bantlarının Si-O-Si ve Ti-O-Si bantlarına ait karakteristik bantların olduğu saptanmıştır. Bu bantlara ait titreşim şiddeti artan katkı oranına bağlı olarak artış göstermektedir.

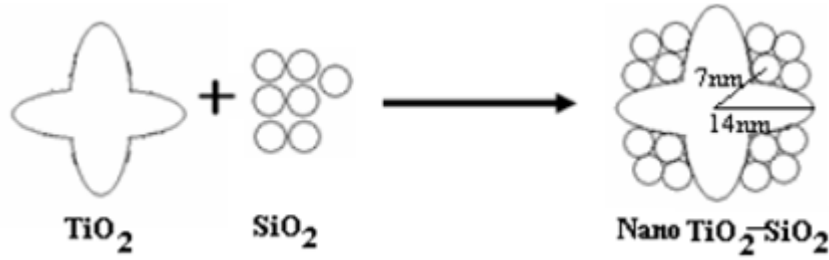


Şekil 7.67. Saf ve katkılanmış halde sentezlenen TiO<sub>2</sub> yapısının FT-IR analizi

Rietvelt analizleri ve FT-IR analizlerinden gözlemlendiği üzere % 0,1-0,3-0,5-1 oranında katkı içeren BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 kompozisyonlarında % 1 katkı oranının altında katkının latis içinde kristal yapıda bulunduğu, artan miktarla birlikte aşırı oranda sisteme beslenen % 1 katkılı kompozisyonda, sisteme yapılan fazla katkının TiO<sub>2</sub> kristalleri üzerinde homojen bir biçimde dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Paralel olarak literatür araştırmaları incelendiğinde, saf TiO<sub>2</sub> ve katkılı TiO<sub>2</sub> yapısal modelinin belirlenmesinde, katkıların katyonun orijinal kordinasyon sayısının muhafaza ederek latis içine girdiği varsayılmaktadır. Katkılanan katyon Ti<sup>+4</sup> ile benzer olarak yer değiştirmesine rağmen aynı sayıda oksijen atomu ile bağlandığından, bu durumda oksijen atomlarının yeni bir koordinasyon sayısının olmasına rağmen yine sistemde yük dengesi sağlanır. Yeni yük dengesi, katyona

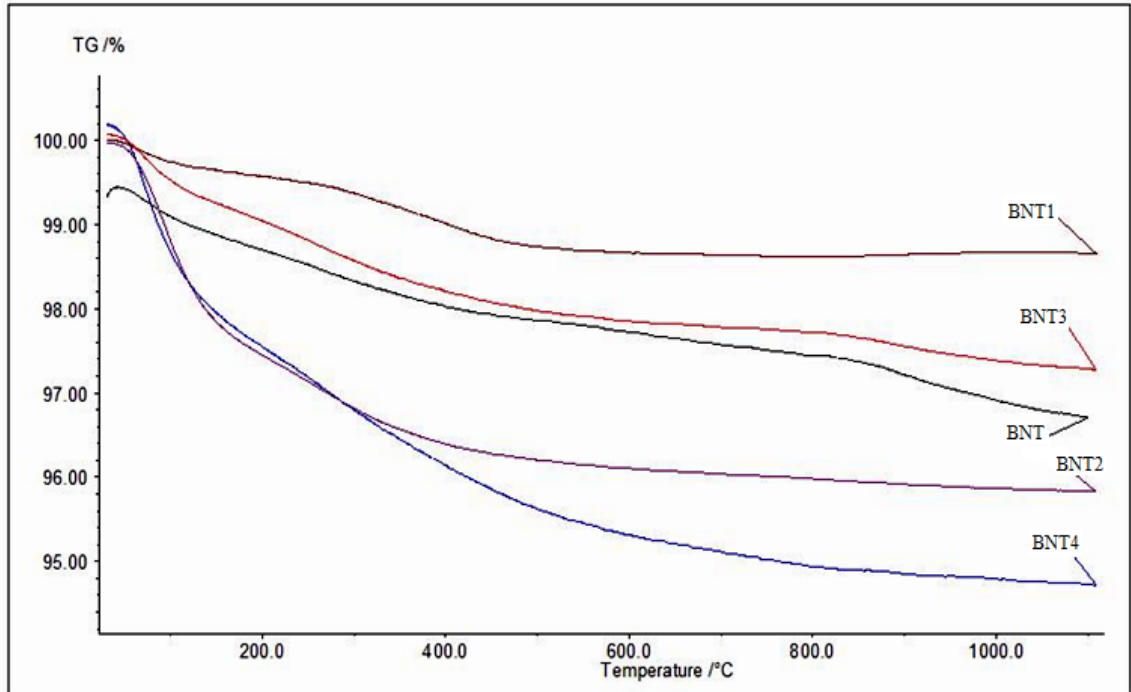
bağlanan bağ sayısının çarpılması ile hesaplanır.  $\text{SiO}_2$  her bir oksijen atomunun iki silikon atomuna tetrahedral olarak bağlanması ile oluşmaktadır,  $\text{TiO}_2$  yapısında ise her bir oksijen atomu üç adet titanyum atomuna oktahedral olarak bağlanmaktadır. Bu durumda  $\text{Si}^{+4}$  iyonu  $\text{Ti}^{+4}$  iyonuna kıyasla çok daha küçük olduğundan,  $\text{Ti}^{+4}$  iyonuyla rahatça yer değiştirebilmekte ve Ti-O-Si bağları oluşmaktadır. Yük dengesinin hesaplanmasında, eğer bir silikon atomu titanyum latisine girerse, bu durumda dört bağının her biri  $4/6$  anyon bağına sahip bir oksijenle bağlanır ve yeni yük dengesi  $4 \times (1-4/6) = +4/3$  şeklinde elde edilir. Şekil 7.68’de literatürde sentez çalışmaları sonucu saf  $\text{TiO}_2$  yapısının  $\text{SiO}_2$  içerisinde dağıtılması ile elde edilen kompozit yapısının muhtemel modeli belirtilmiştir. Bu yapı benzer olarak sistemimizde BNT4 kodlu numunede kullanılan fazla Si katkısının bir miktarının latis içerisine girdiği Rietvelt ve FT-IR analizleri ile belirlenirken, artan yüksek Si yapısının  $\text{TiO}_2$  etrafında dağılımının benzer bir ifadesi olarak öngörülmektedir. (Şekil 7.68).



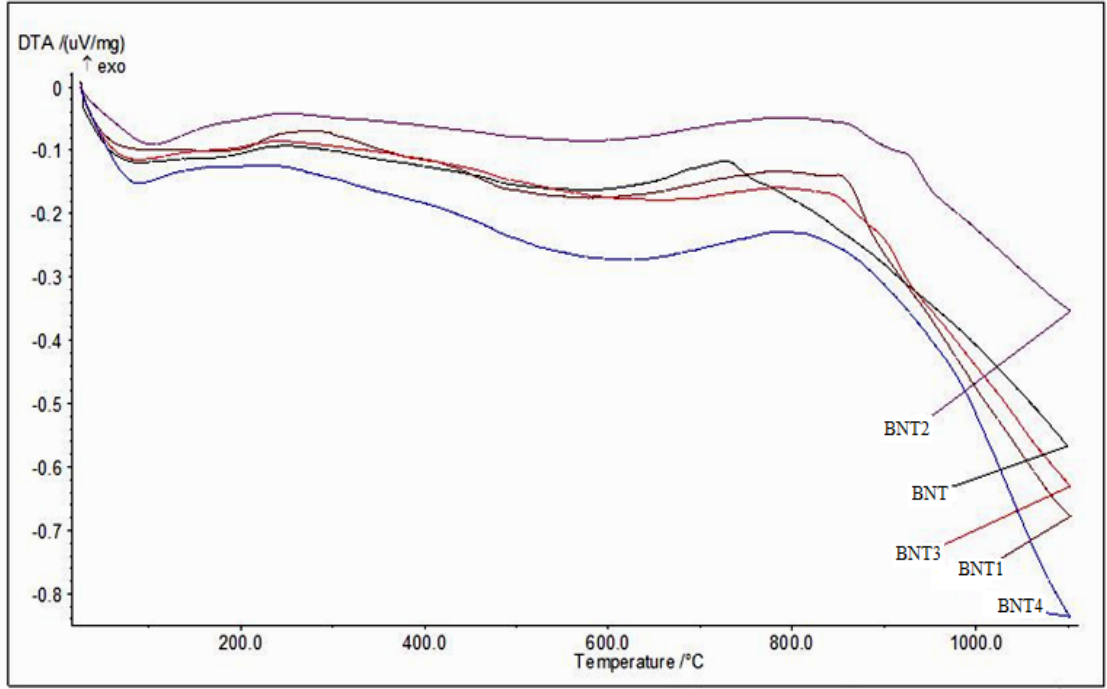
**Şekil 7.68.** Sol-jel ile sentezlenmiş  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  kompozitinin yapısal model yaklaşımı

Sentezlenen tozların termogravimetrik (TG/DTA) analizleri yapılarak sıcaklık karşısında meydana gelen değişimler, yapıdaki kütsel değişimler, termal reaksiyonlar irdelenmiştir. Analiz 24-1100 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Saf olarak sentezlenen BNT ve farklı oranlarda katkı içeren BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 kompozisyonları için süreç benzer olarak tekrarlanmıştır. Şekil 7.69 ve 7.70’de elde edilen TG/DTA grafikleri verilmiştir. Analizler incelendiğinde, maksimum kütle kaybının 80-100 °C arasında ve 200-450 °C arasında gerçekleştiği gözlemlenmektedir. İlk basamakta suyun uzaklaşmasından dolayı kütle kaybı gözlenirken, ikinci basamaktaki kütle

kaybı yapıdaki hidroksil gruplarının uzaklaşması sonucu ortaya çıkmaktadır. Yapıdan uzaklaşan hidroksil grupları başlangıç aşamasında kullanılan saf alkoksit yapılarından ve dağıtıcı ortamdan kaynaklanmaktadır. DTA grafiğinden yola çıkılarak, bu sıcaklıklar arasındaki endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar da bu durumu göstermektedir. DTA grafikleri incelendiğinde 720-920 °C sıcaklıkları arasında ekzotermik bir reaksiyonun, anataz-rutil faz dönüşümünün olduğu pik gözlenmektedir. Fotoaktif reaksiyonlarda TiO<sub>2</sub> yapısında istenilen temel faz anataz fazıdır, bu nedenle ısıl işlemler sonucu anataz-rutil dönüşümleriyle rutil fazın ortaya çıkışı istenmemektedir. Sentez reaksiyonları sonucu elde edilen katkılı yapılar ve saf TiO<sub>2</sub> yapısının termal davranışları incelendiğinde, saf yapıda yaklaşık 729°C civarında gözlemlenen faz dönüşüm sıcaklığının katkılı yapılarda 922 °C sıcaklığına kadar artabildiği ve yapılan katkılarla sistemin artan sıcaklığa rağmen daha kararlı bir yapı sergilediği gözlenmiştir. Başlangıç aşamasından itibaren sentez sürecinde kontrollü olarak üretilen saf ve katkılı yapılarla, daha üst sıcaklıklara rağmen kararlı yapısını muhafaza edebilen TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu tozları üretilmiştir.

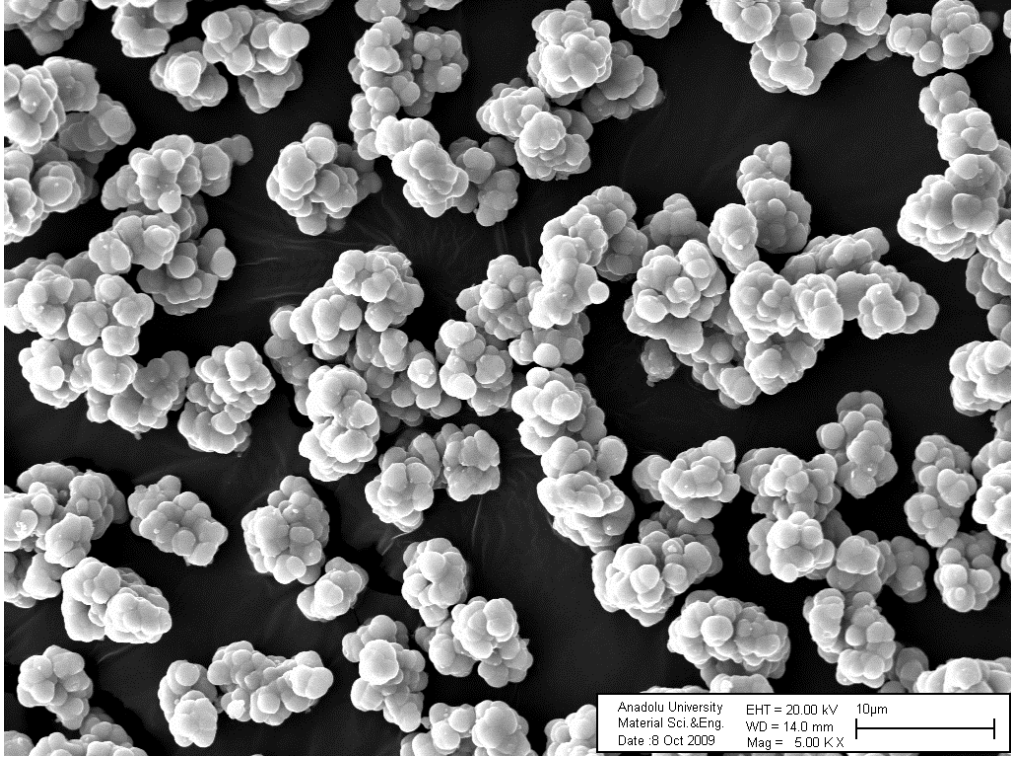


Şekil 7.69. Sentezlenen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> yapılarının TG analizleri

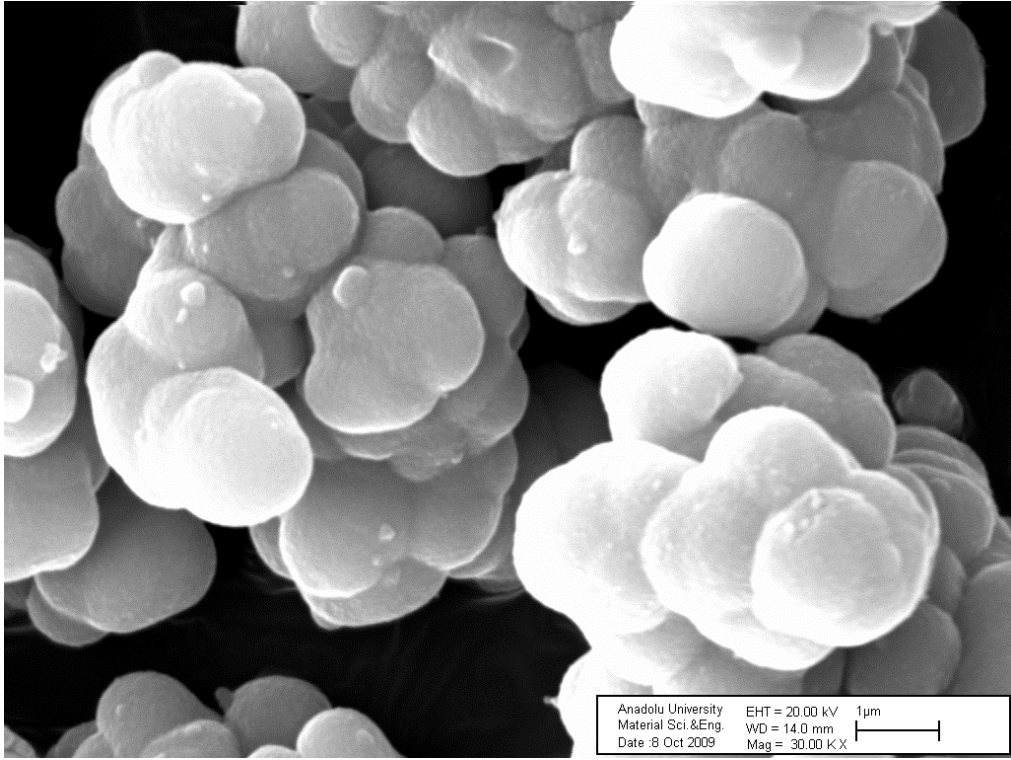


Şekil 7.70. Sentezlenen saf ve katkılı  $\text{TiO}_2$  yapılarının DTA analizleri

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf ve katkılı  $\text{TiO}_2$  tozlarının yüzey morfolojileri ve mikroyapılarının incelenmesi amacıyla farklı büyütmelerde SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 7.70 ve 7.71’de saf olarak katkılanan ve XRD analizleri sonucunda % 100 anataz fazı olarak belirlenen  $\text{TiO}_2$  yapısının 5000 ve 30000 KX büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üretilen  $\text{TiO}_2$  yapısının oldukça homojen morfolojide oluşum sergilediği, birbirine yakın boyut dağılımına sahip partiküllerden oluşan bir yapı olduğu gözlemlenmiştir.

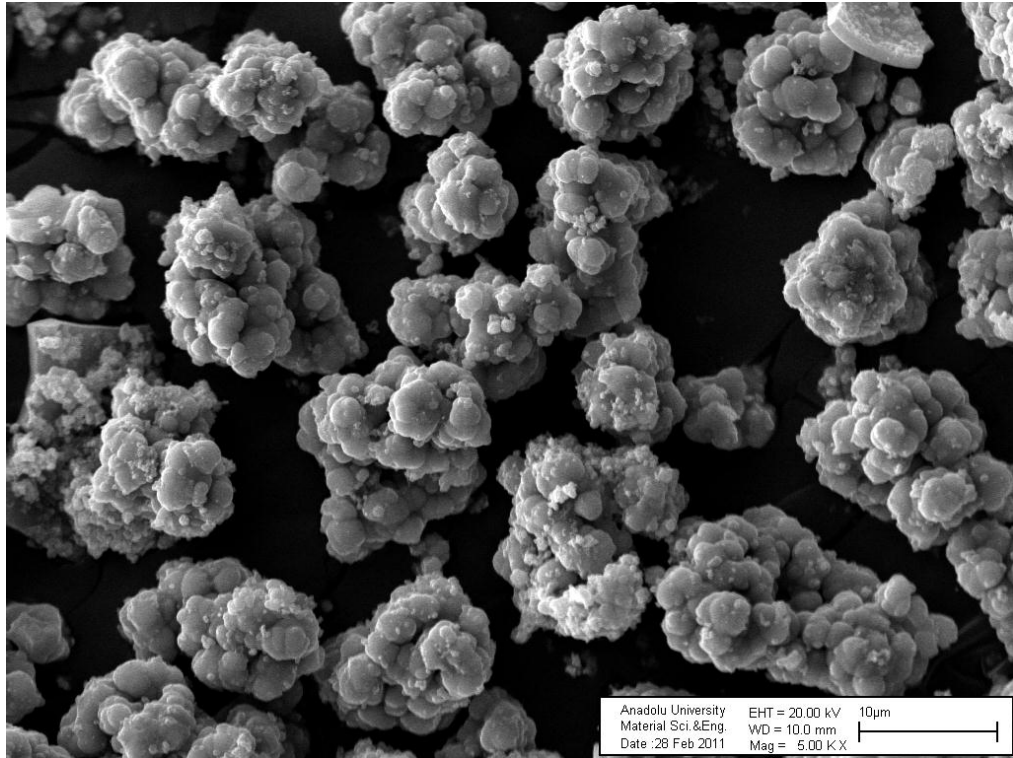


Şekil 7.71. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO<sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi

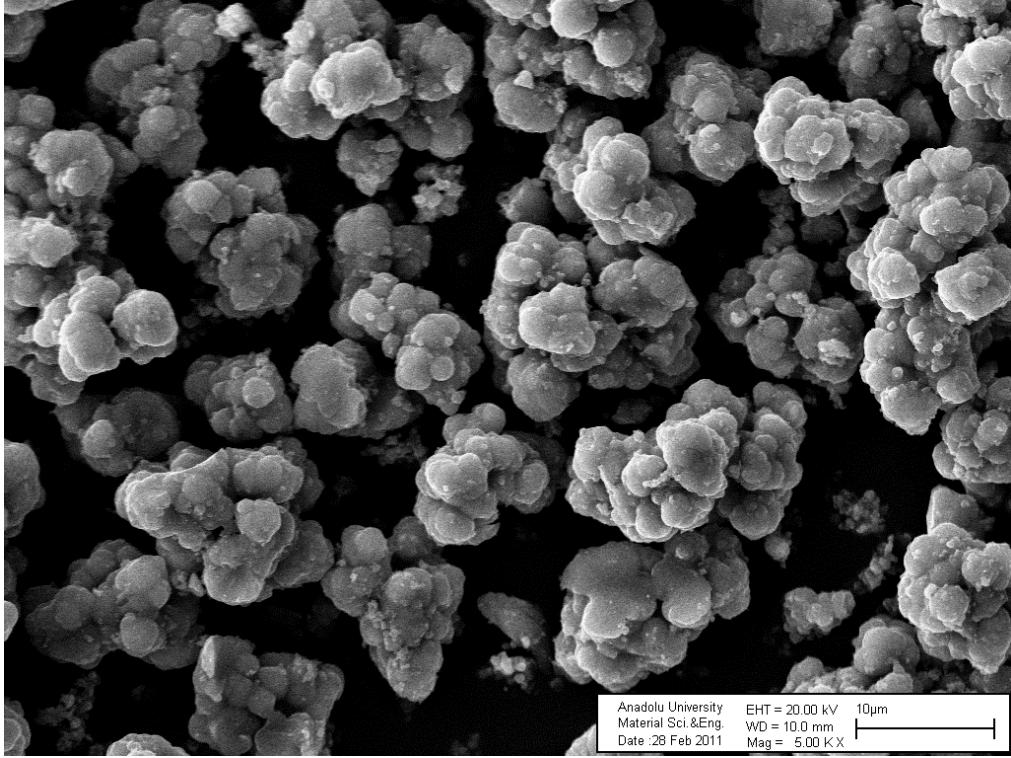


Şekil 7.72. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO<sub>2</sub> yapısının 30000 KX büyütmedeki SEM analizi

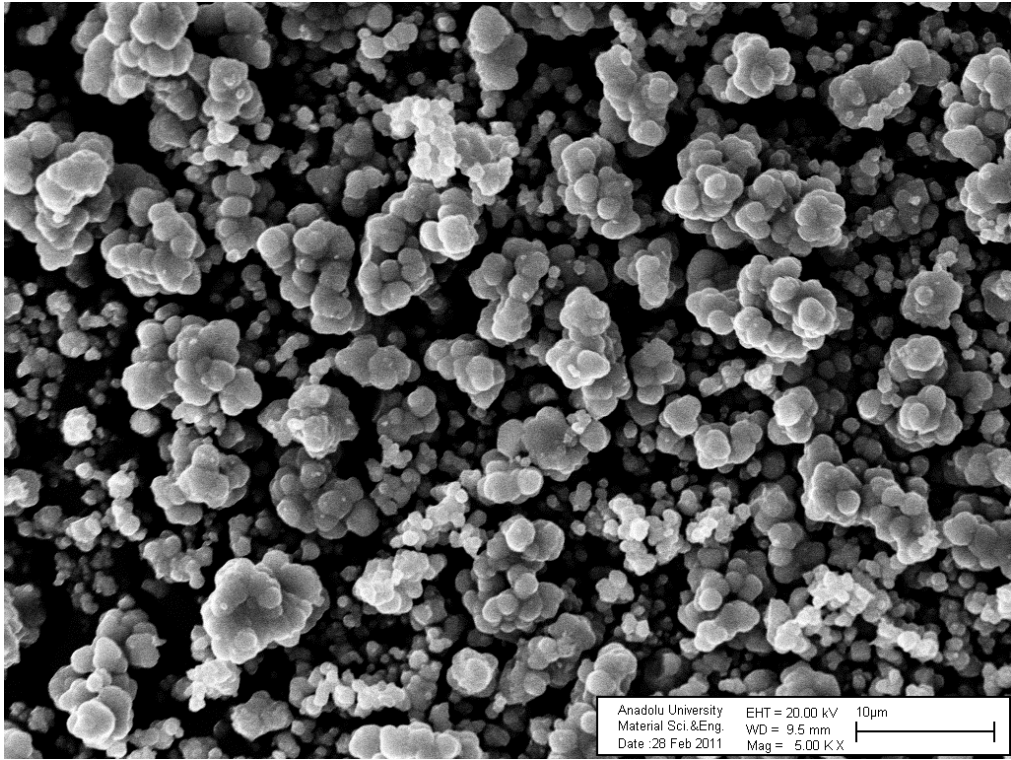
Farklı katkı oranlarına sahip BNT1, BNT2, BNT3 ve BNT4 olarak kodlanan sentezlenmiş  $TiO_2$  tozlarının 5000 KX büyütmede alınan SEM analizleri Şekil 7.73-7.76'da verilmiştir. Elde edilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde saf yapı ve katkılı yapılar kıyaslandığında tüm yapılar homojen morfoloji sergilerken, katkılı yapıların aynı zamanda daha küçük tane boyut dağılımı sergilediği gözlemlenmiştir. Mikroyapıda ortaya çıkan adacıkların artan katkı ile daha küçük partiküllerden meydana geldiği ve bu artışın katkılanmış kompozisyonlarda artan katkı ile daha da belirgin hale geldiği belirlenmiştir. Tane boyut dağılımının ve benzer morfolojinin yanısıra katkının yapıdaki oluşumların küreselliğini arttırdığı saf veya düşük katkılı olan kompozisyonlarla kıyaslandığında daha küresel partiküllerin oluşumuna olanak sağladığı gözlenmiştir. Bu durumun nedeni TG/DTA analizlerinde de belirlendiği gibi yapılan katkının kalsinasyon sürecinde tane sınırı hareketi yavaşlatmasından dolayı tane büyümesini engellemesi ve daha küçük tane boyut dağılımına sahip küresel partiküllerin oluşumunu sağlamasıdır.



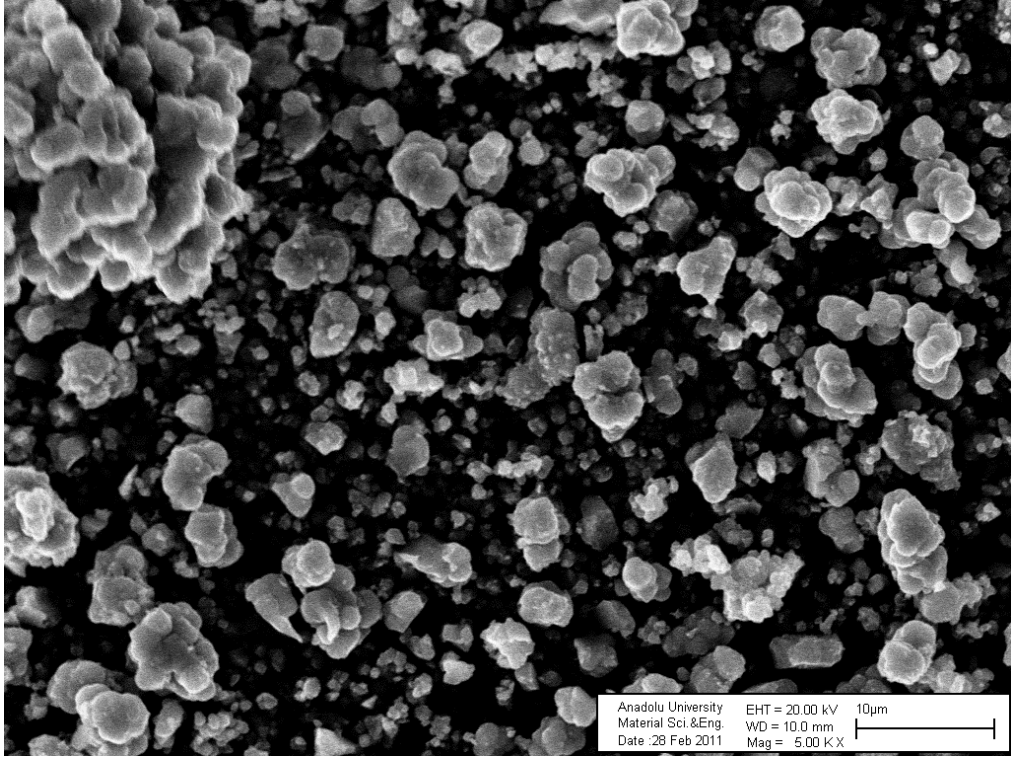
Şekil 7.73. Sentezlenen BNT1 kodlu katkılı  $TiO_2$  yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi



Şekil 7.74. Sentezlenen BNT2 kodlu katkılı  $TiO_2$  yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi

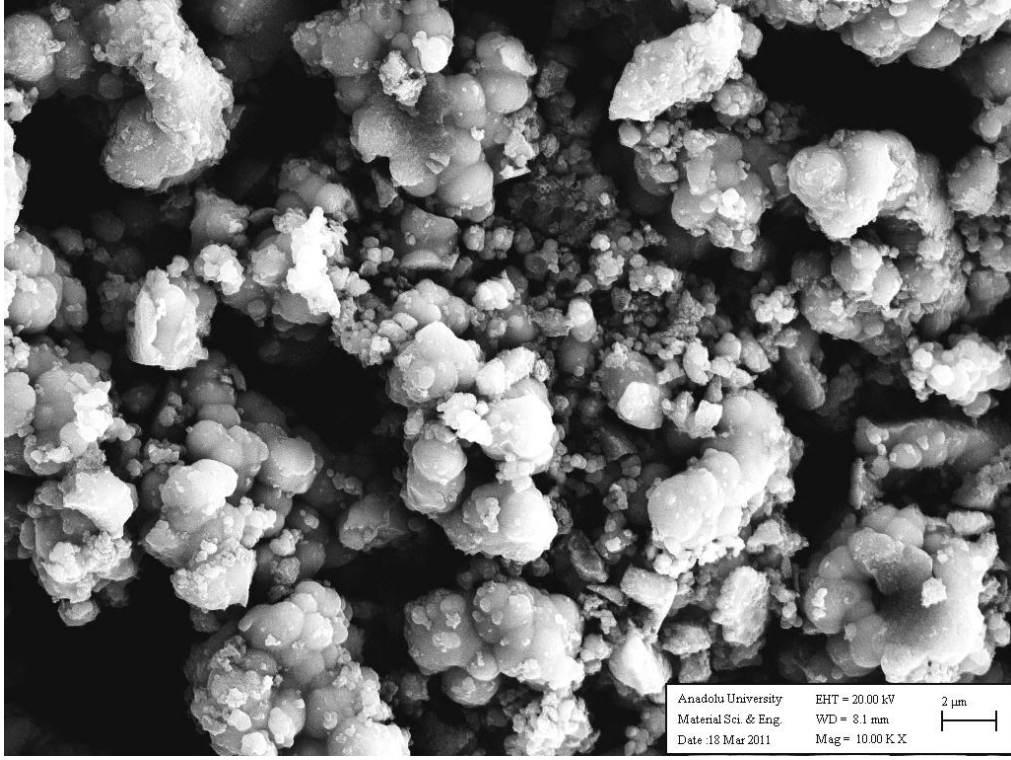


Şekil 7.75. Sentezlenen BNT3 kodlu katkılı  $TiO_2$  yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi

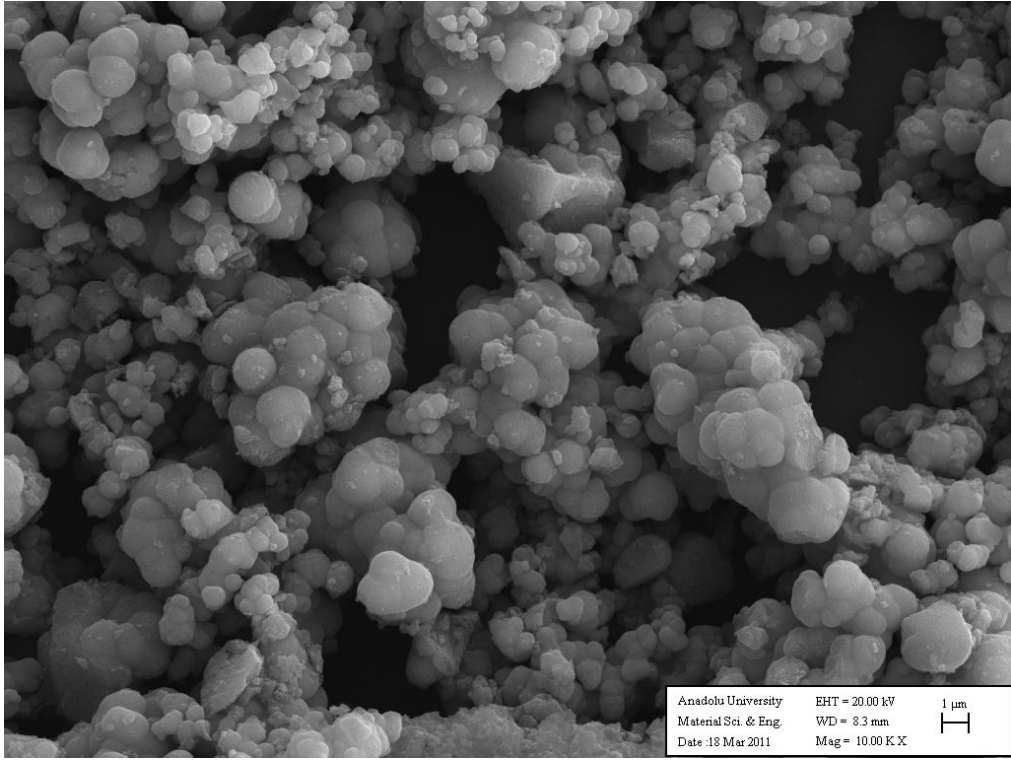


Şekil 7.76. Sentezlenen BNT4 kodlu katkılı TiO<sub>2</sub> yapısının 5.000 KX büyütmedeki SEM analizi

Şekil 7.77 ve 7.78’da saf BNT kodlu TiO<sub>2</sub> tozu ile % 0,3 oranında katkılı BNT3 tozunun morfolojileri verilmiştir. 10000 KX büyütmede alınan saf ve katkılı toz yapılarının SEM görüntüleri karşılaştırıldığında; katkılı yapıda belirgin bir biçimde katkılı toz yapısının daha düzenli bir dağılım sergilediği ve küresel tanelerin oluştuğu gözlenirken, saf yapıda küresellikten sapan daha büyük tane boyut dağılıma sahip kaba agregaların oluştuğu ve yapının morfoloji olarak düzensiz bir dağılımda olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, katkılı yapıda daha küçük ve homojen tane boyut dağılımının olduğu belirlenmiştir, bunun nedeni olarak TiO<sub>2</sub> latisine giren katkının, ısı işlem sürecinde TiO<sub>2</sub> nano kristallerinin tane sınırı hareketini engelleyerek TiO<sub>2</sub> tanelerinin büyümesini ve düzensiz agrega oluşumunu önlediği şeklinde açıklanmaktadır.

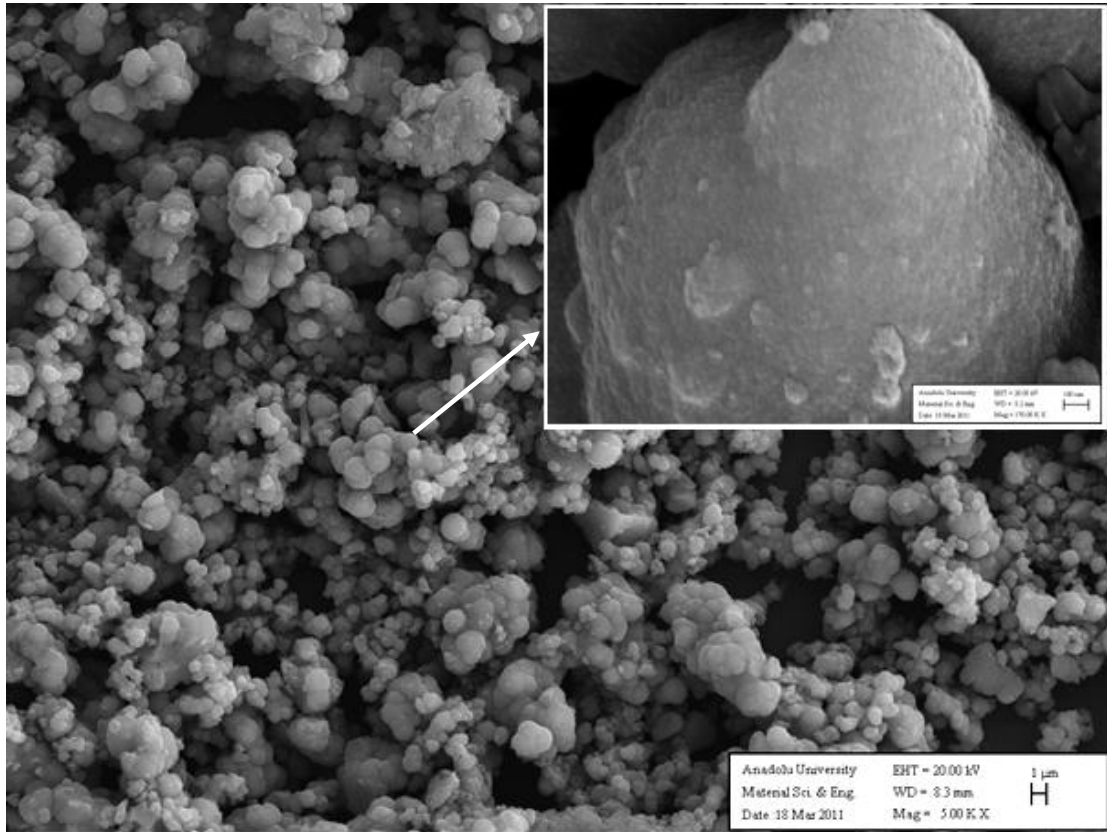


Şekil 7.77. Sentezlenen BNT kodlu saf TiO<sub>2</sub> yapısının SEM analizi



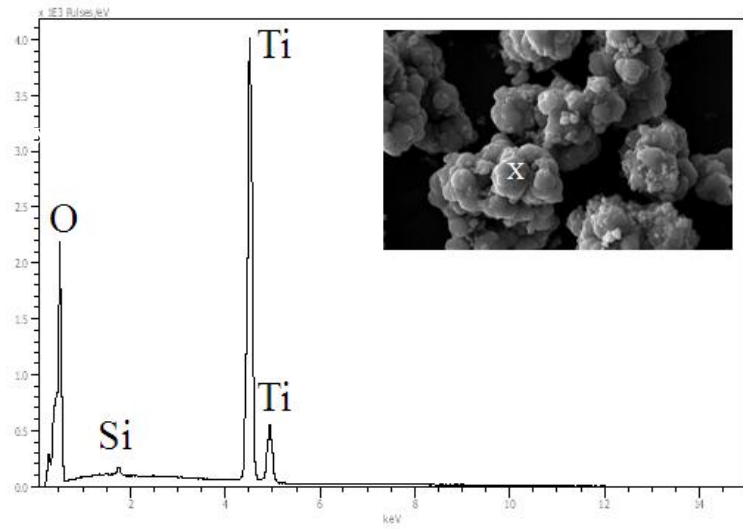
Şekil 7.78. Sentezlenen BNT3 kodlu katkılı TiO<sub>2</sub> yapısının SEM analizi

Şekil 7.79’de % 0,3 katkıli sentez  $TiO_2$  yapısının farklı büyütmelerdeki, 5.000-170.000X SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde 1-2  $\mu m$  boyutunda gözlemlenen tanelerin aslında, 170.000X büyütmedeki SEM analizinden de gözlemlendiği gibi 20-30 nm civarındaki tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. Sol-jel sentezi yüksek saflıkta, nanometre seviyesinde tane boyut dağılıma sahip yapıların sentezinde oldukça önemli bir yöntemdir, yüksek saflıkta kullanılan başlangıç malzemeleri, etkin biçimde kontrol edilebilen proses parametreleriyle istenilen son ürün özelliklerinin belirlenmesi üretimde avantaj sağlamaktadır. Bu sentez yöntemiyle SEM görüntülerinden de belirlendiği üzere yapı boyunca üniform morfoloji sergileyen, sentez sonrasında öğütme yapılmaksızın oldukça küçük tane boyutuna sahip yapıların etkin bir biçimde elde edildiği gözlenmiştir.

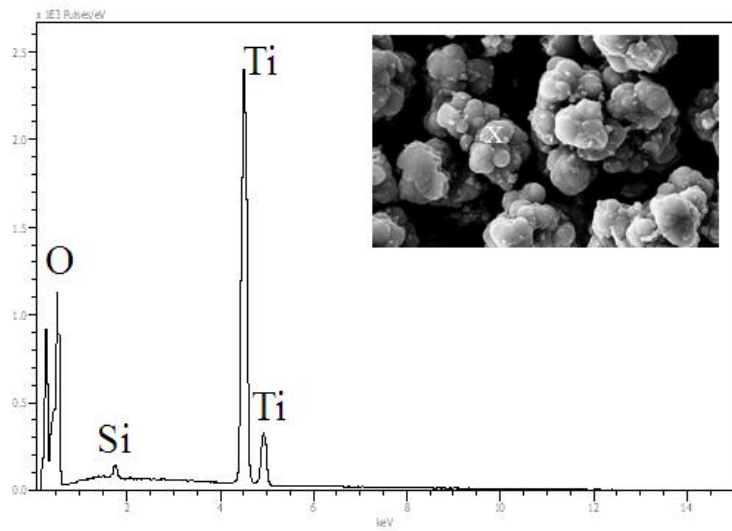


Şekil 7.79. Sentezlenen BNT3 kodlu katkıli  $TiO_2$  yapısının 5.000X ve 170.000 büyütmedeki SEM analizi

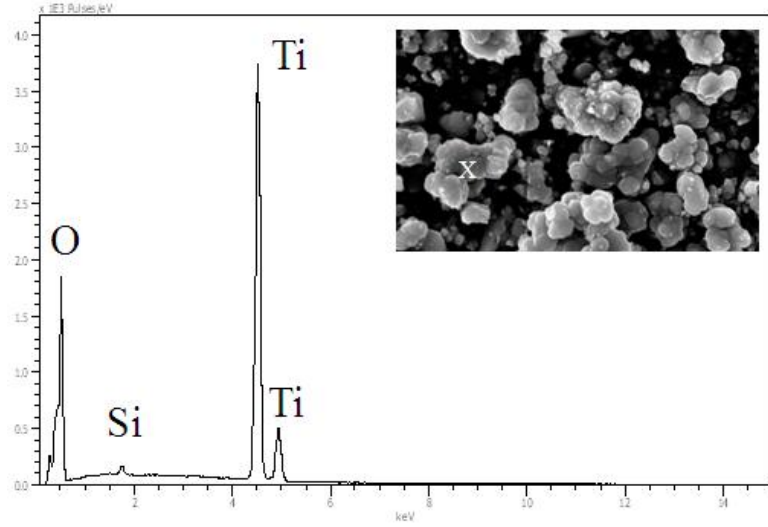
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça % 0,1-0,3-0,5-1 oranında katkı BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 kodlu TiO<sub>2</sub> numunelerinin SEM analizleri ve EDX analizlerinin spektrumları Şekil 7.80-7.83’de verilmiştir. Spektrumlardan da açıkça gözlemlendiği üzere yapıda katkı ve ana faz dışında herhangi bir safsızlık bulunmazken, anayapıda Ti oranı dört kompozisyon içinde benzer seviyelerdeyken, artan katkı oranı ile spektrumdaki Si pikinin şiddetinin arttığı gözlenmektedir.



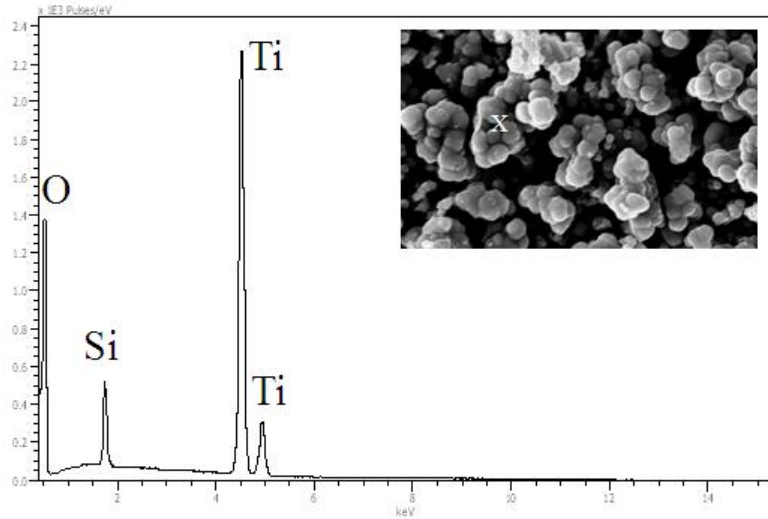
Şekil 7.80. BNT 1 kodlu sentez TiO<sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri



Şekil 7.81. BNT 2 kodlu sentez TiO<sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri



Şekil 7.82. BNT 3 kodlu sentez TiO<sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri



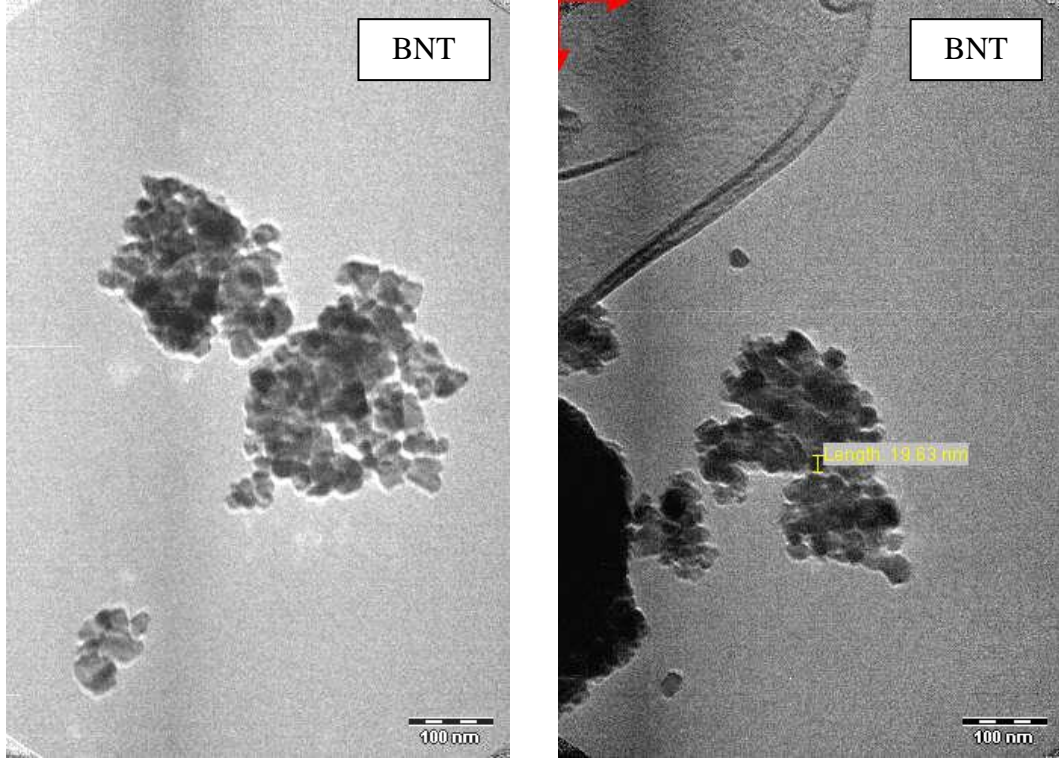
Şekil 7.83. BNT 4 kodlu sentez TiO<sub>2</sub> tozunun SEM ve EDX analizleri

Çizelge 7.6’da sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve kalsinasyon sonrası farklı oranda katkıları içeren TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu toz numunlerin EDX analizleri ile elde edilen kimyasal kompozisyonu ve yapıdaki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir. Elde edilen elemental analiz sonuçları incelendiğinde yapıda herhangi bir safsızlık bulunmadığı veya sentez sürecindeki reaktif başlangıç malzemelerden istenilen katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarının sentezlendiği ve yapının istenmeyen herhangi farklı bir oluşum sergilemediği belirlenmiştir.

**Çizelge 7.6.** Sentezlenen tozların EDX analizleri, ağırlıkça % kimyasal kompozisyonları

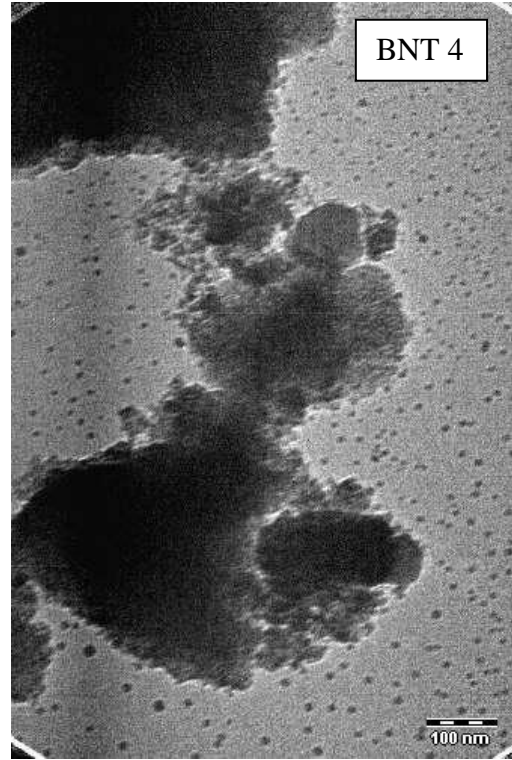
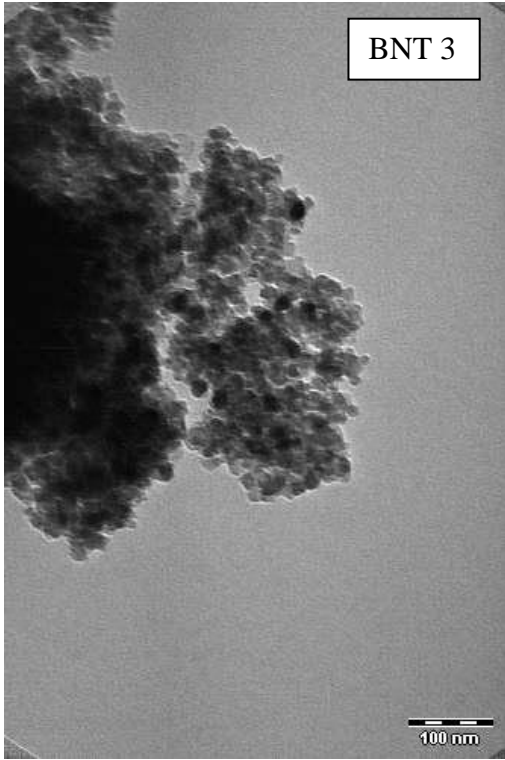
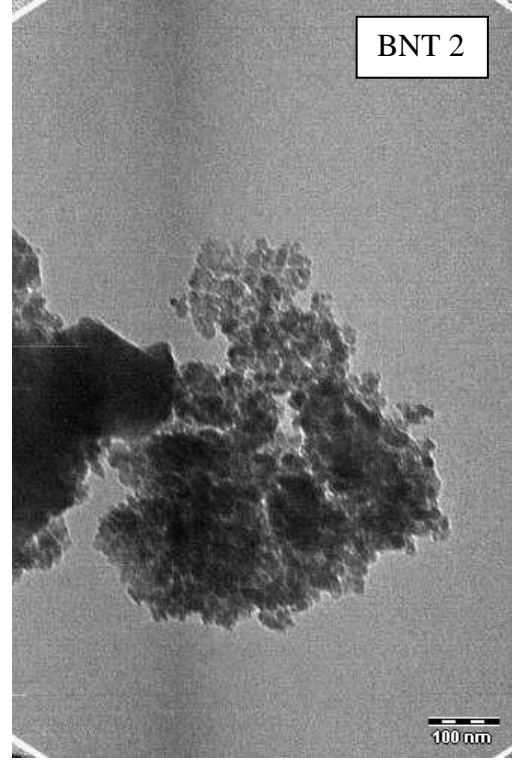
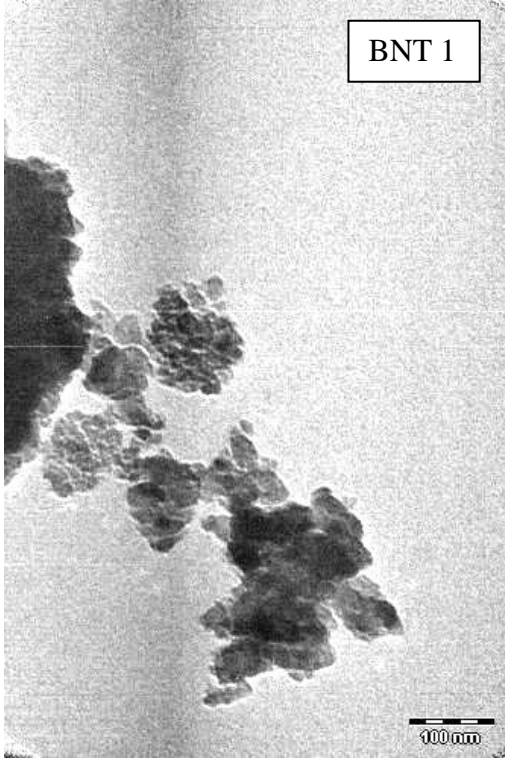
(%)	BNT	BNT1	BNT2	BNT3	BNT4
Si	0	0.11	0.28	0.5	0.99
Ti	59.94	59.80	59.58	59.30	58.67
O	40.06	40.09	40.14	40.20	40.34
Toplam	100	100	100	100	100

Şekil 7.84-7.85’de sentezlenen saf ve katkılı tozların Fei TM G2 marka model TEM cihazı ile elde edilen analiz görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de gözlemlendiği üzere tane morfolojileri ve polikristal karakteristikleri açık bir biçimde belirlenmektedir. Sol-jel yöntemiyle % 100 anataz fazında katkısız olarak üretilen BNT kompozisyonunun yapı görüntülerinde TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri açıkça görülebilmektedir. Yapılan TEM analizleri aynı zamanda 170.000X büyütmedeki SEM analizlerini doğrulamaktadır, TEM analizleri ile yapının yaklaşık 19,63 nm boyutuna sahip nano kristallerden oluştuğu belirlenmiştir. Yapı genel olarak bu tane boyut değerine sahip benzer tanelerden oluşmaktadır, ancak SEM ve alınan Tem görüntüleri oldukça küçük tane boyut dağılımına sahip bu nanopartiküllerin yüksek yüzey enerjilerin nedeniyle bir arada bulunduğunu açıkça göstermektedir. Bu kristallerin tane boyutlarının da artan katkı seviyesi, daha önceden de belirtildiği üzere ısıtma işlem sürecindeki tane sınır hareketliliğini azalttığı üzere, tane büyümesini engellediği ve oluşan tanelerin saf yapıya kıyasla daha da küçüldüğü gözlenmiştir.



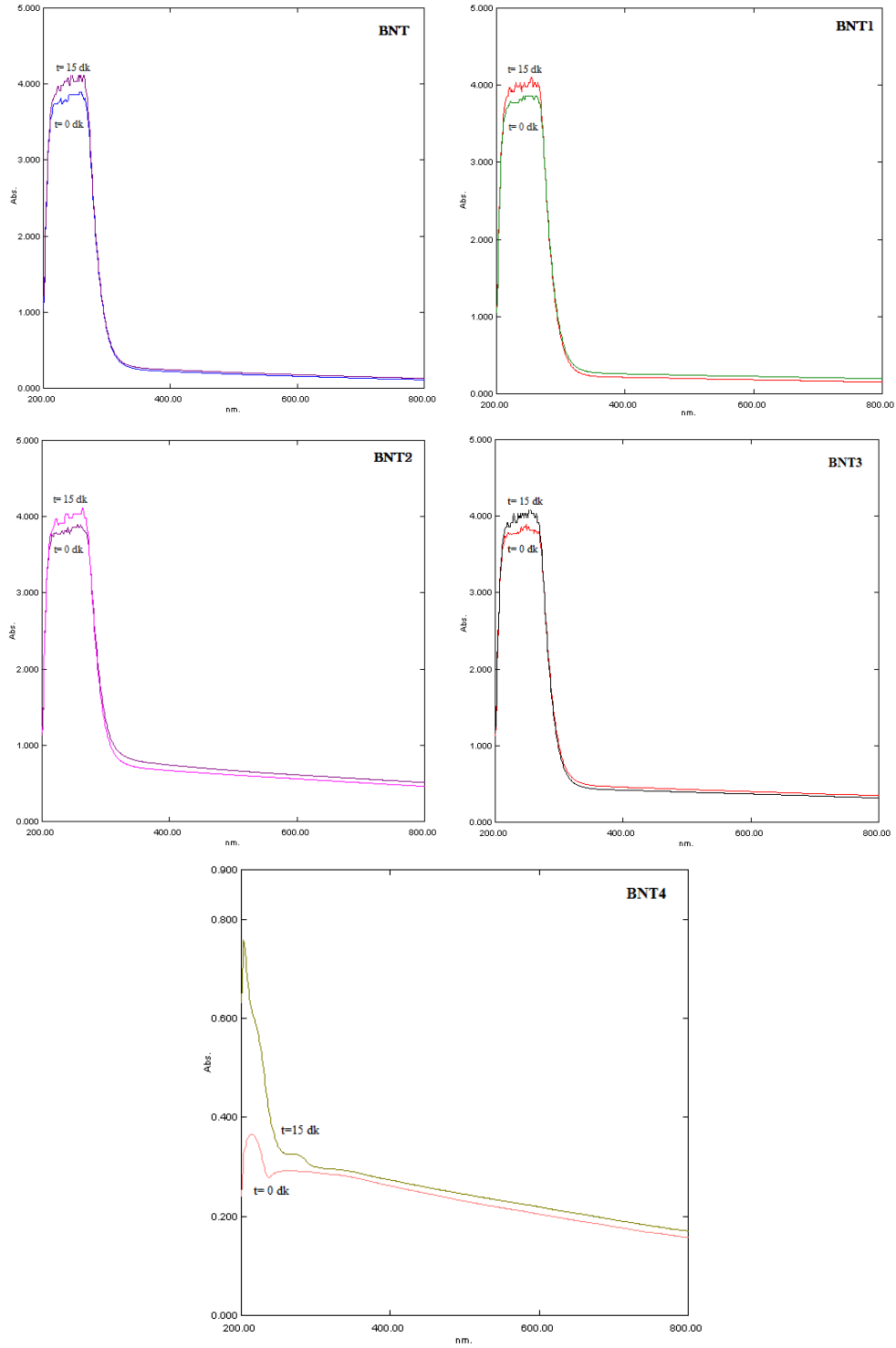
Şekil 7.84. Sentezlenen saf TiO<sub>2</sub> yapılarının TEM görüntüleri

BNT ve katkıli BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 yapıları incelendiğinde; katkıli yapıların saf TiO<sub>2</sub> yapısına kıyasla daha küçük tane boyutuna sahip olduğu gözlenmektedir. Sentez aşamasında TiO<sub>2</sub> yapısında, % 0,1, % 0,3, % 0,5 oranında yapılan katkılama seviyelerinde Si katyonunun yapıya girdiği söylenebilir, çünkü XRD analizlerinde, TEM görüntülerinde de olduğu üzere katkı ayrı bir faz gibi davranmamakta ve tane sınırının hareketini engelleyerek büyümeyi belli oranda engellemektedir. Ancak fazla katkının genel olarak yapı morfolojisine ve kristal yapı oluşumlarına etkisinin incelenmesi amacıyla, fazla oranda % 1 olarak yapılan katkılama ile elde edilen TiO<sub>2</sub> yapısında, BNT4 kompozisyonunun TEM görüntüsünden de anlaşıldığı üzere artık yapıya giremeyen fazla Si katyonun ayrı bir faz olarak dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Fazla gelen Si katkısının BNT4 yapısında amorflaşmaya doğru ilerlediği, kristal yapının diğer kompozisyonlara kıyasla keskin latis parametrelerinin belirgin bir biçimde azaldığı gözlenmiştir, XRD analizleri de bu durumu vurgulamaktadır.



Şekil 7.85. Sentezlenen katkı TiO<sub>2</sub> yapılarının TEM görüntüleri

Sentezlenen tozların yapısal karakterizasyon çalışmalarından sonra, fotokromik etkilerinin belirlenmesi amacıyla Shimadzu UV 1700 marka model cihaz ile spektrofotometre analizleri yapılmıştır (Şekil 7.86).



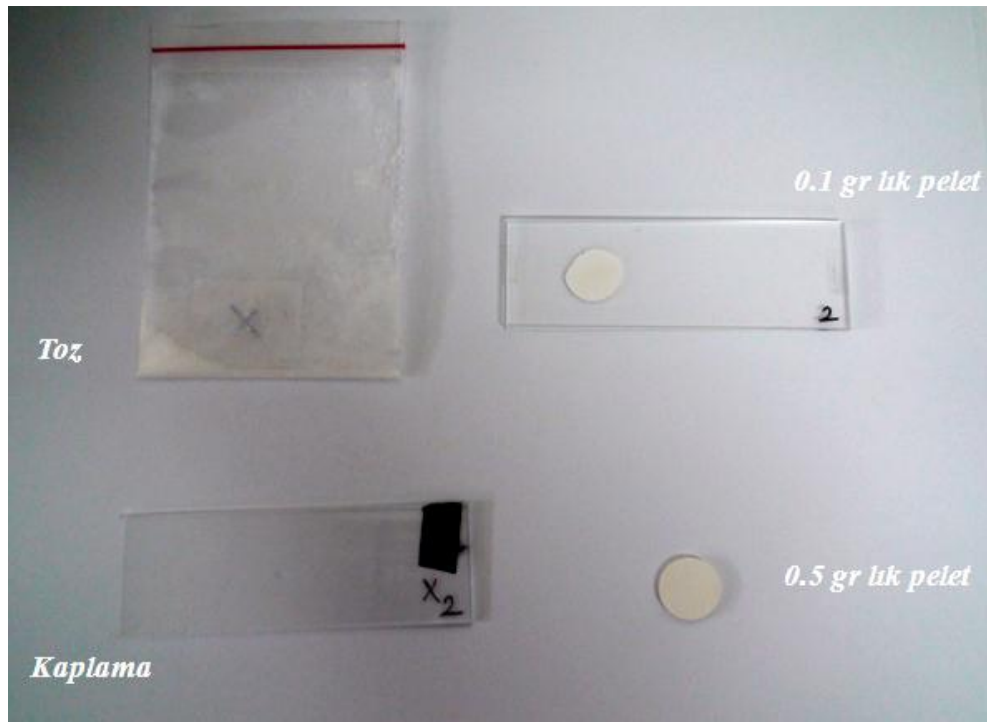
Şekil 7.86. Sentezlenen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> yapılarının spektrofotometre analizleri

Belirli sürelerle ışımaya maruz bırakılan solüsyonların absorbanlarındaki değişimler belirlenerek renklenme mekanizmaları incelenmiştir. Absorpsiyon grafiklerinden gözlemlendiği üzere numunelerin başlangıç ve belli bir süre ışımaya maruz bırakılması sonucunda, ışıma sonrası tüm numunelerde absorpsiyon değerinde artış gözlemlenmiştir. Gün ışığı ve UV lamba kaynak olarak kullanılmış, her iki durumda da absorpsiyonda artış gözlemlenmiştir. BNT, BNT1, BNT2, BNT3 kompozisyonları benzer spektrum gösterirken, BNT4 kompozisyonu farklı bir absorpsiyon eğrisi göstermiştir, grafik incelendiğinde BNT4 absorpsiyon değişiminin başlangıç haline göre daha çok artış göstermesine rağmen absorpsiyon şiddet değerinin diğer kompozisyonlara kıyasla oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.

Yapılan sentez çalışmaları sonucunda elde edilen nano boyutlu  $TiO_2$  tozlarının fotoluminesans özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. PL analizleri malzemenin, yapıda bulunan yüzey oksijen boşlukları ya da hatalar arasında yük taşıyıcıların yakalanmasına bağlı olarak oluşan elektronik yapı, optik ve fotokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde oldukça etkin bir yöntemdir.

PL analizleri ile bir ışık kaynağı ile odaklandırılmış malzemenin kaynak altında yapıda meydana gelen değişimlerinin dalga boyuna karşın irdelenmesine olanak sağlayan bir sistemdir. Analiz oldukça hassas olduğundan, kullanılan ışık kaynağının, analiz edilecek numunelerin hazırlanma sürecinin, kullanılan yardımcı malzemelerin (lanel, mercek) etkilerinin uygun bir biçimde belirlenmesi ve bunların ölçüldükten sonra elde edilen ölçümlerden oranlanarak yalnızca malzemenin etkileşiminin saptanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Hali hazırda kullanılan sistemde yalnızca helyum lazeri bulunduğu öncelikli olarak bu sistemle çalışmalar yapılmış, fakat yalnızca lambadan dolayı oluşan pikler elde edilmiştir. Ancak bilindiği üzere  $TiO_2$  yapısı geniş bant boşluğundan dolayı uyarım için UV ışımaya ihtiyaç duymaktadır, sentezlenen ve yapılan süreçle katkılanan yapıların görünür bölgeye kaydırılması hedeflendiğinden UV ya da katkılama sonrası en azından görünür bölgede uyarıma ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle lazere kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip, ayrıca numune üzerine odaklamanın lazerde olduğu kadar optimum olma imkanı bulunmayan ve

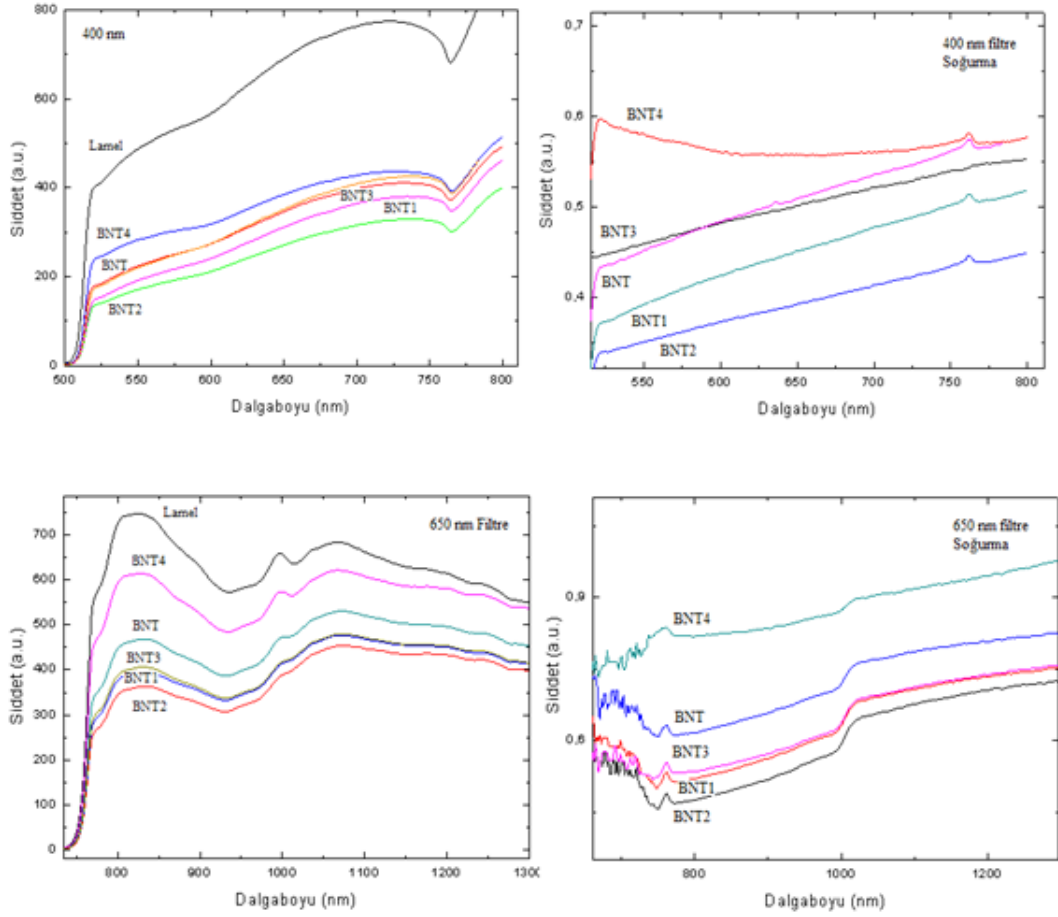
saçılma gösteren lambalar, ayrıca daha düşük enerjili lazer kullanılarak denemeler yapılmıştır. Bu süreçte numune hazırlama süreci oldukça önem kazanmıştır. Öncelikli olarak toz olan numunenin direk ölçüm imkanı bulunmadığından 6 ton basınç altında 0,1 gr'lık peletler hazırlanmış ve analizler yürütülmüş, ancak yine sistemden benzer şekilde gürültü ve lamba etkileşimleri alınmıştır. Sonrasında daha kalın 0,5 gr'lık peletler ve cam lamel üzerine 200-300 nm'lik kaplama ile tozlar kaplanmıştır, ölçüm için en uygun numunelerin kaplama ile elde edilen numuneler olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.87).



Şekil 7.87. PL analizleri için TiO<sub>2</sub> numunelerinin farklı süreçlerle hazırlanması

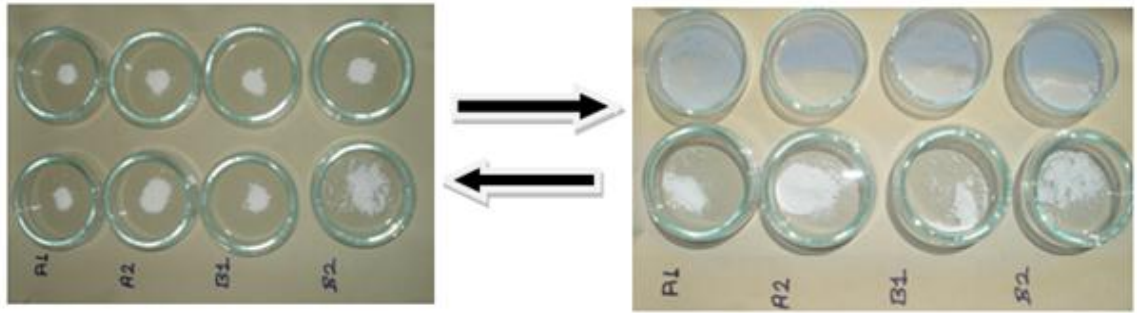
Ölçüm aşamasında öncelikli olarak yalnızca lamba, yalnızca lamel ve kullanılan merceğin analizi yapılarak numune sonuçlarının ayrılması hedeflenmiştir. Farklı filtre (400 nm, 650 nm) ve ölçüm aralıkları (1nm, 2nm) kullanılarak analizler yürütülmüştür. Şekil 7.88'de yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen ölçümlerin grafikleri bulunmaktadır. Farklı yöntemler denenmesine rağmen ışık kaynağının sistemi yeterince uyaramadığı gerekçesiyle yapılar arasında etkin bir farklılığın belirlenemediği öngörülmüştür. Çalışmalar

sonucunda tozların belli bir seviyede birbirinden bir miktar absorbans farklılığı gösterdiği ancak bunun net bir biçimde ifade edilebilmesi için kaplama sonucu hazırlanan numunelerin kalınlıkları ile ölçümlerin irdelenmesi gerektiği belirlenmiştir. Etkin lazer kaynak, yöntem ve farklı numune hazırlama süreciyle elde edilen analizlerin iyileştirebileceği düşünülmektedir.



Şekil 7.88. PL çalışmalarına yönelik yapılan analizler ve 400 ve 650 nm filtre ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen soğurma eğrileri

Fotokromik özelliklerini nitel olarak belirlemek amacıyla gün ışığı altında belirli sürelerde ışımaya maruz bırakılmıştır. Şekil 7.89’de gözlemlendiği üzere başlangıçta renksiz olan toz numunleri gün ışığı altında bekletilme sonucu rengi mavi renge dönüşmüştür, sol-jel yöntemiyle sentezlenen katkıli yapının etkin biçimde çıplak gözle ayırt edilebilecek oranda renk değişimi sergileyebilen inorganik fotokromik malzeme olarak yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda başarı ile elde edilmiştir.



Şekil 7.89. Sentezlenen toz yapılarının gün ışığı altında fotokromik olarak renk değişimi

En yoğun renk değişiminin katı hal reaksiyonlarıyla elde edilen sistemlere kıyasla beklenildiği üzere sentez yoluyla elde edilen farklı oranlarda katılanmış  $TiO_2$  yapısında ortaya çıktığı ve ışımaya altında renksiz halden mavi renge dönüşümün gerçekleştiği ve ışık kaynağından uzaklaştırılması sonucu başlangıçtaki renksiz haline geri döndüğü gözlemlenmiştir.

Genel olarak sol-jel yöntemi uygulanarak yapılan sentez çalışmalarıyla elde edilen sonuçları özetlersek; sol-jel yöntemiyle yapılan çalışmalar sonucunda saf  $TiO_2$  (BNT) ve farklı oranlarda % 0,1, % 0,3, % 0,5, % 1 katkı içeren (BNT1, BNT2, BNT3, BNT4) nano boyutlu  $TiO_2$  toz sentezi yapılmıştır.

Sentezlenen saf BNT ve farklı oranlarda katılanan BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 olarak kodlanan tozların XRD analizleri yapılmıştır, tüm numuneler aynı sıcaklıkta kalsine edilmiş ve ağırlıkça farklı katkı oranlarına sahiptir, analizler incelendiğinde tüm numunelerinin saf anataz fazında olduğu ve kristal yapıda bulunduğu açıkça gözlenmektedir, katkının BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 numunelerinde ayrı bir oksit bileşiği veya kristal faz şeklinde yapıda bulunmadığı

belirlenmiştir. Bu durum katkı oranının % 0,1-0,3 gibi XRD tanımlama sınırının altında olması ya da oluşan oldukça küçük kristallerin  $TiO_2$  yapısında oldukça homojen biçimde dağıtılması şeklinde yorumlanmıştır. BNT4 numunesi incelendiğinde yapının anataz fazında olduğu gözlenmektedir, ancak artan katkı oranı % 1 diğer oranlara kıyasla oldukça yüksek olduğundan, bu numunenin kristallik bakımından Si katkısından dolayı kristal sınırlarının keskinliğinin belirli bir oranda düştüğü gözlemlenmiştir.

Rietvelt analizleri ile elde edilen latis parametreleri incelendiğinde katkılı  $TiO_2$  yapısında, BNT1, BNT2, BNT3, BNT4 kompozisyonları incelendiğinde artan katkı oranıyla 'a' latis parametresinin belirli bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.  $Si^{+4}$  iyonunun boyutu  $Ti^{+4}$  iyonuna kıyasla oldukça küçük olduğundan bu beklenen bir durumdur ve yapıdaki katkı oranı artan Si miktarı ile latis parametresindeki orantılı azalmanın  $Si^{+4}$  ile  $Ti^{+4}$  iyonunun yer değiştirmesi ve katkılanan iyonunun kristal yapıya girmesi ile latis parametresinin küçülmesi olarak belirlenmiştir.

Katkılanan Si iyonunun yapıdaki durumunun daha ayrıntılı bir biçimde incelenebilmesi için FT-IR analizleri yürütülerek Si-Ti-O arasında oluşan muhtemel bağ yapıları irdelenmiştir. FT-IR grafikleri incelendiğinde  $570\text{ cm}^{-1}$  geniş bandın,  $1632\text{ cm}^{-1}$  ve  $3430\text{ cm}^{-1}$  bandının sırasıyla Ti-O-Ti, absorplanan su ve hidroksil gruplarını temsil ettiği belirlenmiştir. Bu üç bant hem saf  $TiO_2$  aynı zamanda katkılanmış  $TiO_2$  yapısında bulunmaktadır, ancak katkılı yapılarda farklı olarak ortaya çıkan  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  bantlarının Si-O-Si ve Ti-O-Si bantlarına ait karakteristik bantların olduğu saptanmıştır. Bu bantlara ait titreşim şiddeti artan katkı oranına bağlı olarak artış göstermiştir.

TG/DTA grafikleri incelendiğinde  $720-920\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında ekzotermik bir reaksiyonun, anataz-rutil faz dönüşümünün olduğu pik gözlenmektedir. Ancak katkılı yapılar ve saf  $TiO_2$  yapısının termal davranışları incelendiğinde, saf yapıda yaklaşık  $729^\circ\text{C}$  civarında gözlemlenen faz dönüşüm sıcaklığının katkılı yapılarda  $922\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığına kadar artabildiği ve yapılan katkılarla sistemin artan sıcaklığa rağmen daha kararlı bir yapı sergilediği belirlenmiştir.

Saf ve katkılı toz yapıları SEM analizleri ile karşılaştırıldığında; katkılı yapıda belirgin bir biçimde katkılı toz yapısının daha düzenli bir dağılım sergilediği ve küresel tanelerin olduğu gözlenirken, saf yapıda küresellikten sapan daha büyük tane boyut dağılıma sahip kaba agregaların olduğu ve yapının morfoloji olarak düzensiz bir dağılımda olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, katkılı yapıda daha küçük ve homojen tane boyut dağılımının olduğu belirlenmiştir, bunun nedeni olarak  $TiO_2$  latisine giren katkının, ısı işlem sürecinde  $TiO_2$  nano kristallerinin tane sınırı hareketini engelleyerek  $TiO_2$  tanelerinin büyümesini ve düzensiz agrega oluşumunu önlediği öngörülebilmektedir.

TEM analizleri ile Si katkısı yapılan  $TiO_2$  yapısında, % 0,1, % 0,3, % 0,5 oranında yapılan katkılama seviyelerinde Si katyonunun yapıya girdiği öngörülebilmektedir, çünkü XRD analizlerinde, TEM görüntülerinde de olduğu üzere ayrı bir faz gibi davranmamakta ve tane sınırının hareketini engelleyerek büyümeyi belli oranda engellemektedir. Yapının yaklaşık 19,63 nm boyutuna sahip nano kristallerden olduğu belirlenmiştir, bu kristallerin tane boyutlarının da artan katkı seviyesi, ısı işlem sürecindeki tane sınır hareketliliğini azalttığı üzere, tane büyümesini engellediği ve oluşan tanelerin saf yapıya kıyasla daha da küçüldüğü gözlenmiştir.

Sentezlenen tozların başlangıç ve belli bir süre ışımaya maruz bırakılması sonucunda, ışımaya sonrası tüm numunelerde absorpsiyon değerinde artış gözlemlenmiştir. Absorpsiyon spektralleri incelendiğinde BNT, BNT1, BNT2, BNT3 kompozisyonları benzer spektrum gösterirken, BNT4 kompozisyonu farklı bir absorpsiyon eğrisi göstermiştir, ancak grafik incelendiğinde BNT4 absorpsiyon değişiminin başlangıç haline göre daha çok artış göstermesine rağmen absorpsiyon değerinin diğer kompozisyonlara kıyasla oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucu sol-jel yöntemiyle sentezlenen katkılı  $TiO_2$  yapıları ile gün ışığı altında belirgin bir biçimde renk oluşumu sergileyen ve tersinir olarak ışık kaynağından uzaklaştırılma ile başlangıç haline geri dönebilen inorganik fotokromik yapılar başarı ile üretilmiştir.

#### 7.4. Katkının kristal yapıdaki optik ve elektronik etkilerinin incelenmesi

Önceki deneysel süreçlerde  $TiO_2$  nanopartikülleri sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Titanyum alkoksit prekürsör olarak kullanılmış, alkol ve içerisindeki su ile hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoboyutlu tozların saf ve katkılı halleri sentezlenerek fotokromik etkiye sahip güneş ışığı altında renk değişimi sergileyen yapılar elde edilmiştir. Nanoboyutlu tozları yapısal özellikleri birçok karakterizasyon teknikleriyle incelenmiş ve katkının yapı üzerindeki etkileşimleri belirlenmiştir.

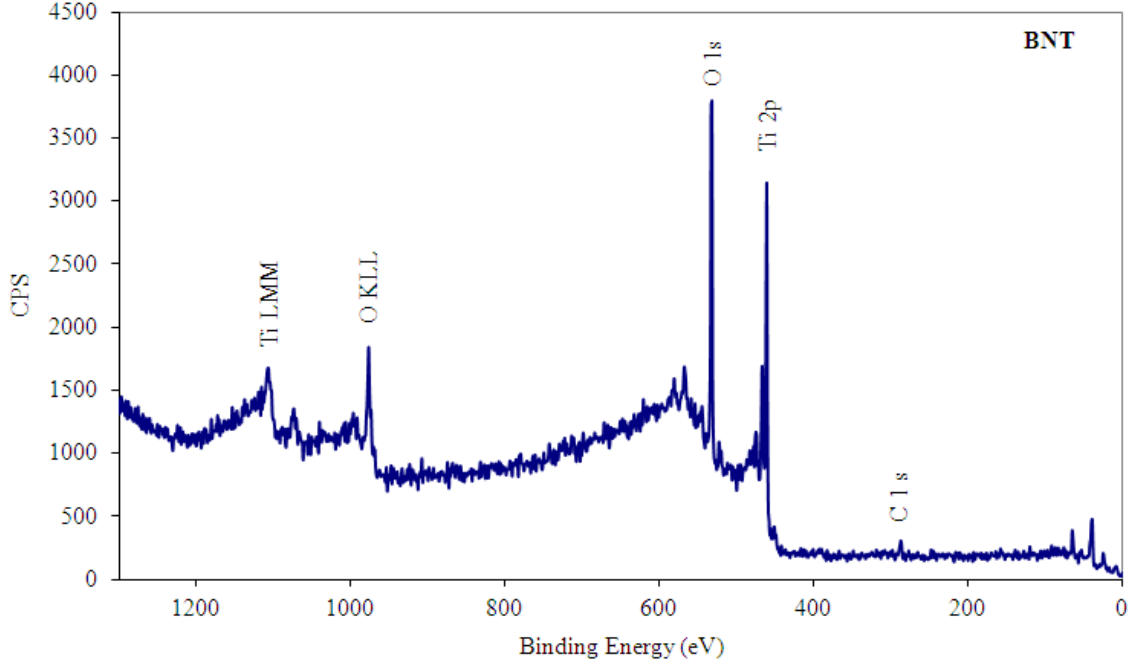
Bu aşamada amaç yapının optik özelliklerinin ayrıntılı bir biçimde incelenerek fotokromik etkiyi sağlayan renk değişim mekanizmalarının etkin uyarılma ve absorpsiyon aralıklarının belirlenmesi, sentezlenen saf ve katkılı yapıların bağ enerjileri belirlenerek muhtemel bağ oluşumlarının incelenmesiyle katkının yapıdaki etkileşimlerinin saptanması, optik özelliklere bağlı olarak yapılan hesaplamalar ile bant boşluğu enerjilerinin belirlenmesi ve son aşamada deneysel süreçler sonunda birçok özelliği incelenen yapının bilgisayar modellerle irdelenerek kristal yapısının modellenmesi ve katkıların etkisinin incelenmesidir.

Katkı ile beklenen fotokromik etkinin gerçekleşmesini sağlayan sentezlenerek elde edilen nanoboyutlu tozların yapılan XPS analizleri ile bağ enerjilerini ve artan katkı oranına bağlı olarak ana yapıdaki iyonik yapıların belirlenmesi, oluşan bağ yapıları ve bağlanma enerjilerinin tespiti yapılmıştır. Floresans spektrometre cihazı kullanılarak elde edilen yapının hangi dalga boylarında aktif olarak uyarıldığı ve sonrasında her dalga boyu için uyarma dalga boyları altında ışımaya sonucu sergiledikleri emisyon spektralleri incelenmiştir. Spektrofotometre cihazı kullanılarak koloidal olarak hazırlanan solüsyonların absorpsiyon eğrileri görünür bölgede elde edilerek literatür araştırmaları sonucu elde edilen önceki dönem çalışmalarında da PL analizleri ile incelenmiş bant boşluğu hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen absorpsiyon eğrilerinden eğime bağlı olarak elde edilen lineer doğru denklemleri ve kullanılan formüllerle yaklaşık bant boşluğu enerjisi katkılı ve saf olarak sentezlenen  $TiO_2$  yapısı için hesaplanarak ticari tozlarla kıyaslamalar yapılmış ve bant boşluğundaki bu

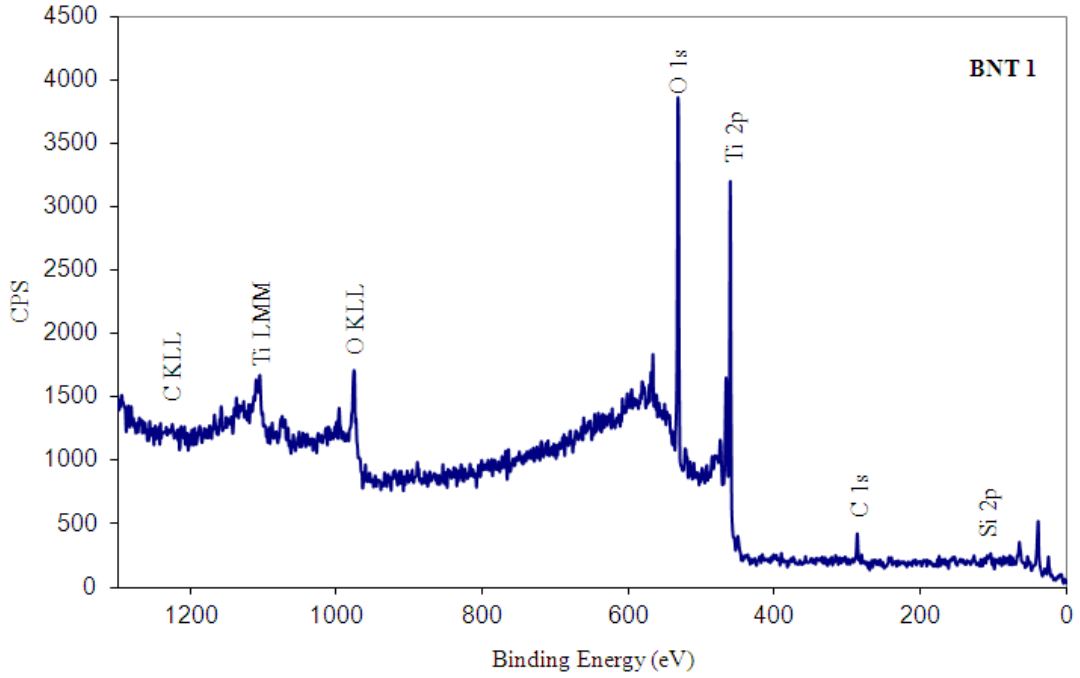
değişimlerin sergilenen fotokromik davranışa etkileri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardaki diğer bir amaç deneysel yöntemlerle incelenen yapı parametrelerinin teorik olarak hesaplanarak saf ve katkılı sentez toz için kristal yapının modellenmesi ve matematiksel modellemeler ve bilgisayar programlarıyla ayrıntılı olarak incelenmesidir. Bu amaca yönelik yapılan literatür çalışmalarıyla benzer sistemler ayrıntılı olarak incelenerek sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO<sub>2</sub> yapısının modellenme sürecinde kullanılmıştır.

#### **7.4.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri ve deneysel bulgular**

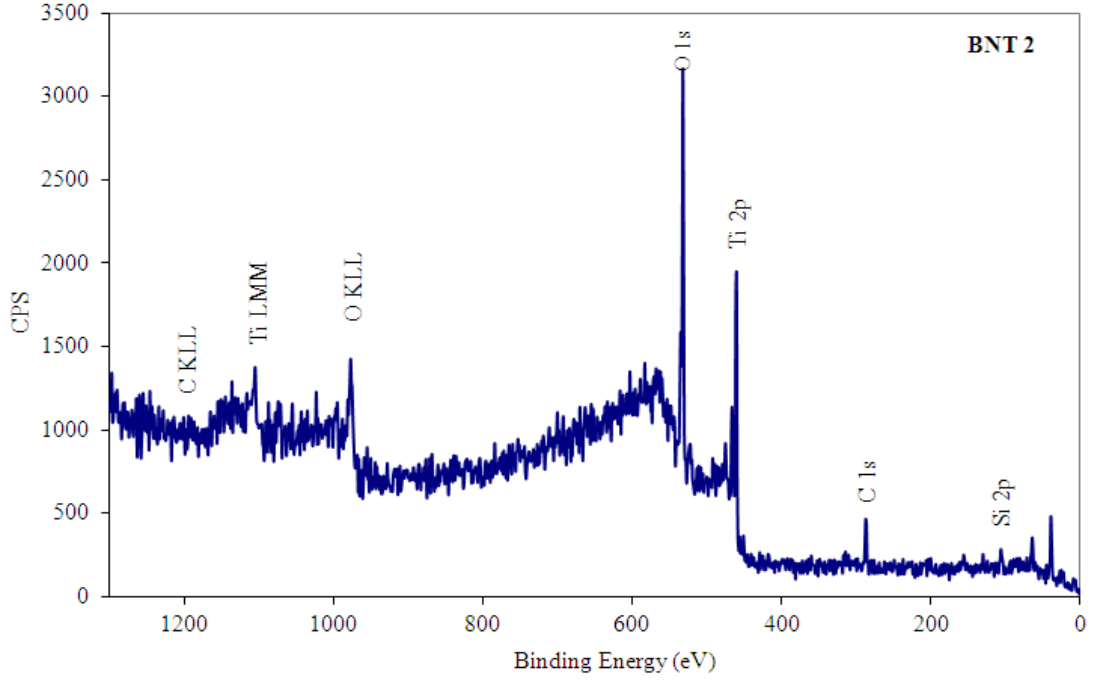
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> yapısını incelemek, oluşan muhtemel Ti-O-Ti, Si-Ti-O, Si-O-Si bağlarını gözlemleyebilmek ve ana yapıdaki Ti iyonunun muhtemel yük dengesini (+3, +4) belirleyebilmek amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 7.90-7.94 'da yapılan XPS analizleri sonucu elde edilen şiddet-bağ enerji grafikleri verilmiştir. Öncelikle Survey spektra olarak adlandırılan genel taramalar ve ardından her bir element için bölgesel taramalar yapılmıştır. Şekillerden de gözlemlendiği üzere her bir XPS spektrumu yapıdaki Ti, C, O, Si elementleri için fotoelektron pikler olan Ti 2p, C1s, O1s, Si 2p karakteristik piklerini sergilemiştir. Spektrumlar incelendiğinde saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> yapısında, titanyumun elde edilen 2p (1/2 ve 3/2) orbitallerinin pikleri titanyum dioksit kimyasal yapısını temsil etmektedir. Yapılan analizlerden Ti 2p piklerinin tüm yapılardaki bağlanma enerjileri incelendiğinde değerlerin 459,5-460,6 eV enerji seviyesinde olduğu gözlemlenmiştir. Titanyumun 2p karakteristik pikinin bu değerliliği yapının tetragonal yapıya sahip TiO<sub>2</sub> yapısı olduğu ve titanyumun Ti<sup>+4</sup> şeklinde yapıda bulunduğunu göstermektedir.



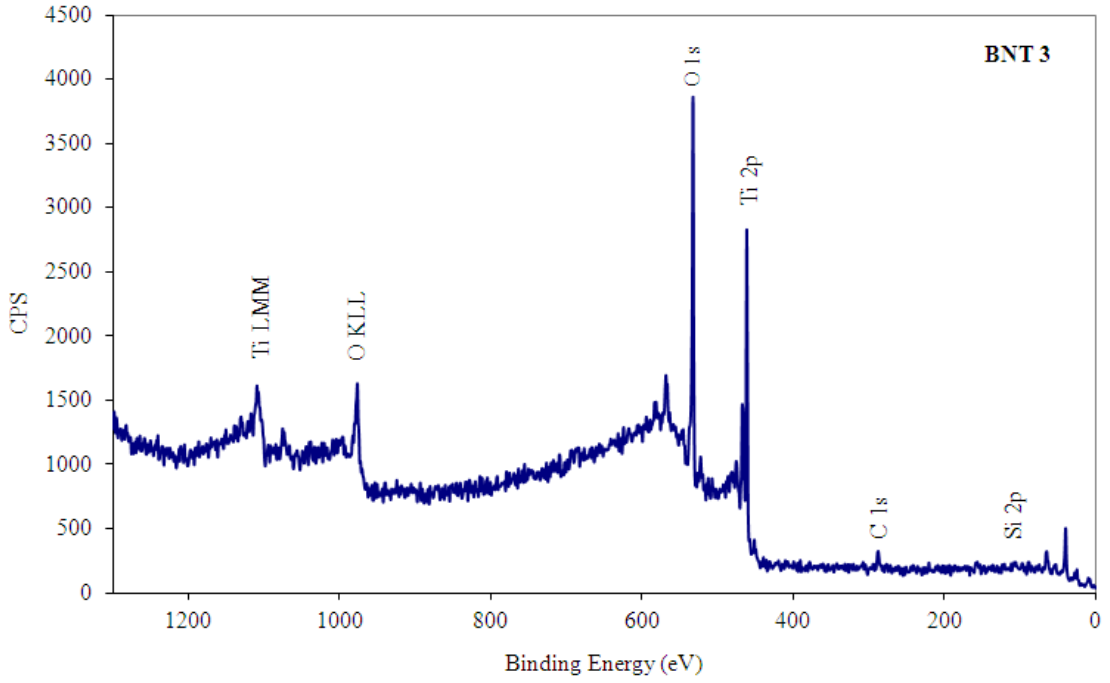
Şekil 7.90. Saf TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu



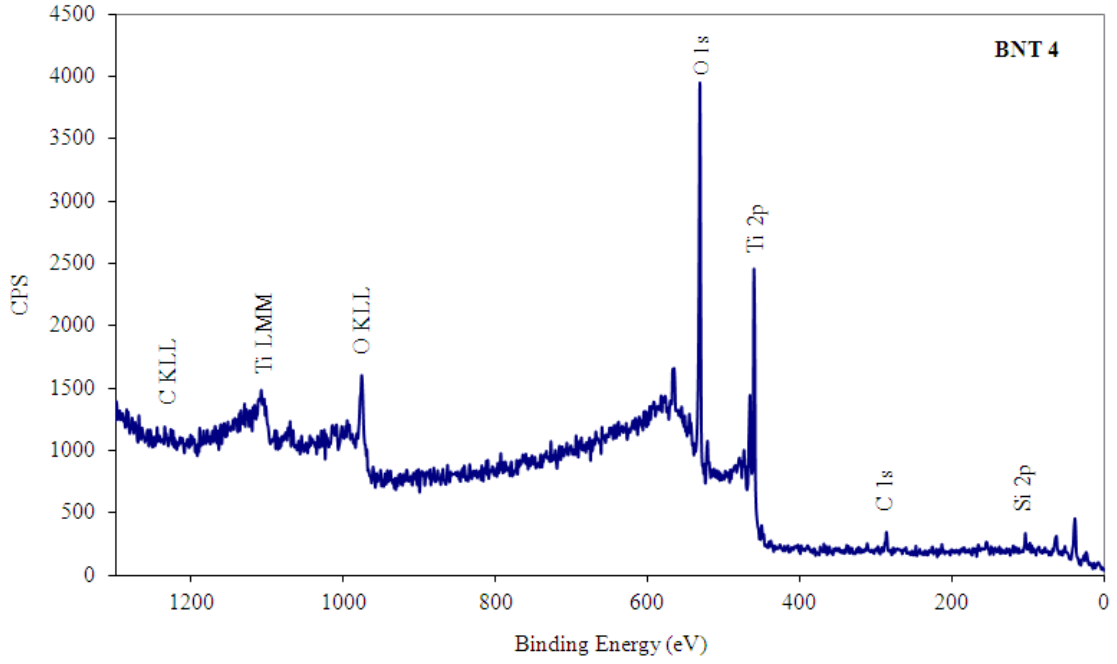
Şekil 7.91. BNT 1 kodlu katkı TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu



Şekil 7.92. BNT 2 kodlu katkı TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu



Şekil 7.93. BNT 3 kodlu katkı TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu



**Şekil 7.94.** BNT 4 kodlu katkılı TiO<sub>2</sub> nanoboyutlu tozun XPS spektrumu

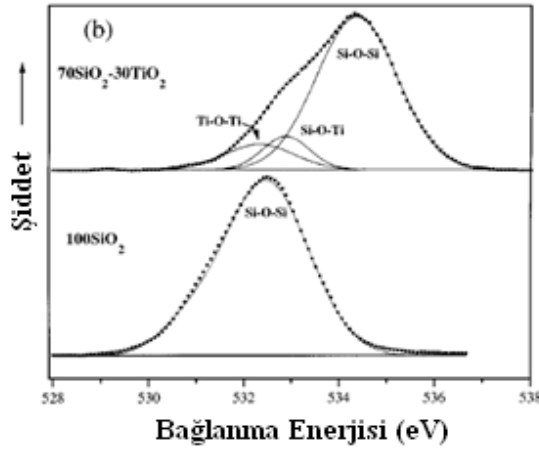
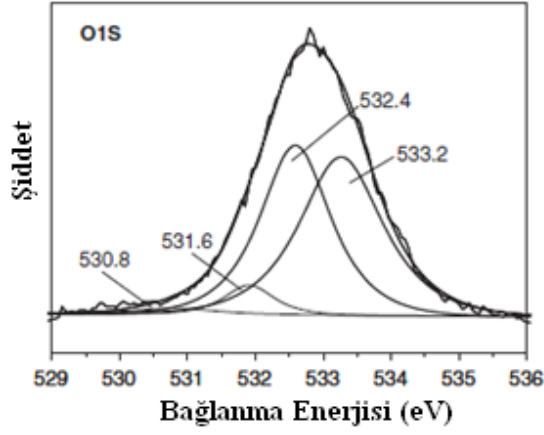
Genel taramayla elde edilen pikler bölgesel olarak incelendiğinde; Titanyumun 2p karakteristik spektrumun 2p 1/2 ve 2p 3/2 olmak üzere iki ayrı pik sergilediği ve bölgesel grafikte daha düşük enerji seviyelerinde ancak daha şiddetli 2p 3/2 pikini ve daha yüksek enerji seviyelerinde ancak daha düşük şiddete sahip 2p1/2 piklerinden oluştuğu gözlemlenmektedir. Çizelge 7.7’de elde edilen karakteristik piklerin bağlanma enerjileri verilmiştir. İncelenen çalışmalarda titanyumun yapıda Ti<sup>+2</sup> ve Ti<sup>+3</sup> olarak bulunabileceği ve bu durumda enerji seviyelerinin sırasıyla 455,1eV ve 457,8 civarında olduğu belirtmektedir [65]. Elde edilen bağ enerjileri incelendiğinde Titanyumun Ti<sup>+2</sup> veya Ti<sup>+3</sup> olmadığı ve tablodan da gözlemlendiği üzere sentezlediğimiz yapıda Titanyumun saf ve katkı hali için yine 2p 3/2 pik enerji seviyelerinin 465- 466,2 eV arasında değişimi literatür ve el kitapları incelendiğinde Ti<sup>+4</sup> olarak yapıda bulunduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.7. XPS spektrumlarında elde edilen karakteristik piklerin bağlanma enerjileri

<b>Kompozisyon</b>	<b>Ti 2p<sub>3/2</sub></b> <b>Bağlanma</b> <b>Enerjisi</b>	<b>Ti 2p<sub>1/2</sub></b> <b>Bağlanma</b> <b>Enerjisi</b>	<b>Si 2p</b> <b>Bağlanma</b> <b>Enerjisi</b>	<b>O 1s</b> <b>Bağlanma</b> <b>Enerjisi</b>
<b>BNT</b>	460.2	465.8	-	531.3
<b>BNT1</b>	459.8	465.7	102.9	530.8
<b>BNT2</b>	460.3	466.2	105.5	531.4
<b>BNT3</b>	460.6	466.2	106.6	531.6
<b>BNT4</b>	459.5	465	103.1	530.8

Katkılar açısından sentezlenen genel yapılar incelendiğinde katkının ana yapıdaki etkisinin incelenmesi amacıyla elde edilen piklerin şiddetleri kıyaslanmaktadır. BNT, BNT1, BNT2, BNT3 VE BNT4 yapıları için titanyumun pik şiddeti sırasıyla incelendiğinde 3560, 3520, 2785, 3255, 3062 cps olarak kaydedilmiştir. Değerlerden gözlemlendiği üzere saf halde maksimum şiddete sahip Ti 2p piki katkı ile azalma göstermiştir. Genel olarak yapıya katkılan elementin etkisiyle katkının artışına bağlı olarak pik şiddetinde azalma beklenmektedir. Bu durum yapılan katkının bağlanma enerjisinin saf haline kıyasla daha düşük olması ve elektronegatifliğinin Ti atomuna kıyasla daha yüksek olmasından dolayı yüksek bağlanma enerjilerine sahip Ti-Si-O bağlarının oluşması ile açıklanmaktadır.

Her bir karakteristik pik bölgesel olarak farklı katkı oranlarında sentezlenen yapılar için incelendiğinde özellikle O 1s piki katkı ve ana yapı arasında oluşan muhtemel bağlar hakkında etkin biçimde bilgi vermektedir. Bu pik incelenerek yapıdaki Ti-O-Ti, Ti-Si-O ve Si-O-Si bağ oluşumlarının varlığı incelenebilmektedir. Ancak bu bağlar incelenirken maksimum şiddetteki pik değerinin alınması yerine pik alanı altında kalan alan, eğrilerle eşlenerek geniş bir aralıkta tüm bağ oluşumları incelenmektedir, bu duruma örnek olarak yapılan çalışmalar Şekil 7.95’de verilmiştir.

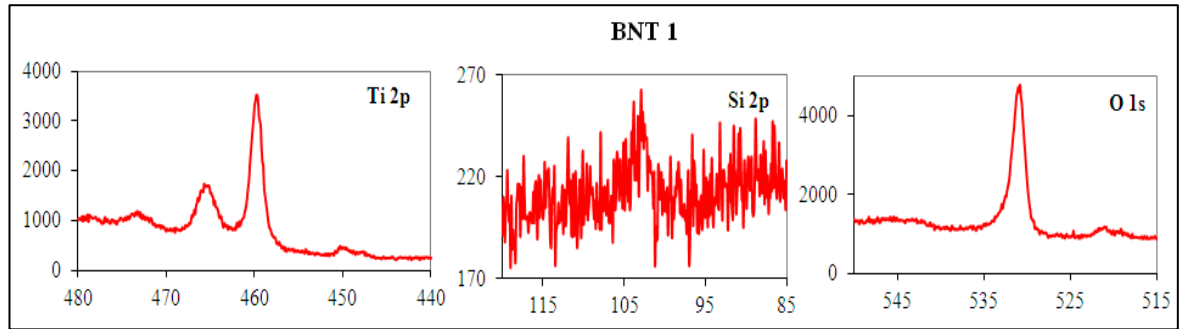


Şekil 7.95. O 1 s bandının incelenmesine yönelik yapılan literatür çalışmaları (66)

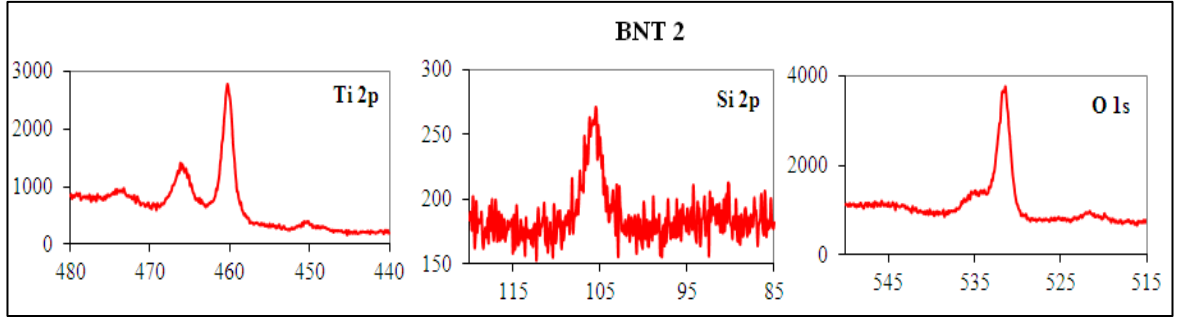
Şekilden de gözlemlendiği üzere ana pik 532,6 cps vermekteyken altında kalan alan eğrilerle eşlenerek oluşan muhtemel bağlar belirlenmektedir. Bu doğrultuda sol-jel yöntemiyle sentezlenen katkılı TiO<sub>2</sub> yapılarında elde edilen karakteristik piklerin bölgesel tarama spektrumları Şekil 7.96-7.99’de verilmiştir.

BNT kompozisyonu incelendiğinde O 1s pikinin 531,3 cps maksimum şiddeti veren ancak aralıktaki tüm pikler incelendiğinde geniş olarak 530,8 cps civarında dağılım gösteren eğriler elde edilmiştir. O 1s bandındaki bu seviyeler yapıdaki beklenen Ti-O-Ti bağlarını vurgulamaktadır, herhangi bir katkılama yapılmadan saf halde sentezlendiğinden dolayı yapıda yalnızca Ti-O-Ti bağlarının oluşması beklenmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde Ti-O-Ti bağlarının bant aralığının 530-531 eV civarında değiştiği belirlenmiştir. Si iyonunun elektronegatifliğinin yüksek olmasına bağlı olarak Ti-Si-O bantının 531,6-531,9

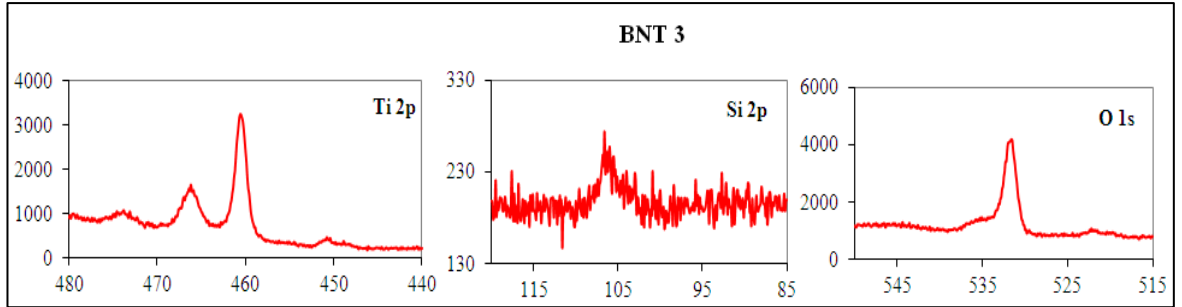
eV aralığında Si-O-Si bantının ise 532,4-533,2 eV aralığında değer verdiği belirlenmiştir. BNT1 kompozisyonu incelendiğinde ana pik 530,8 cps değeriyle Ti-O-Ti bağ oluşumunu temsil ederken aynı zamanda bir miktar 532,3 cps'de ikinci bir düşük şiddetli pik oluşturmuştur, bu durum yapıda katkılanan Si elementine bağlı olarak Ti-Si-O bağ oluşumunu göstermektedir. BNT2 kompozisyonunda O 1s bandı 531,4 cps civarında Ti-O-Si bağ oluşumunu sergilerken 530,6 cps seviyesindeki geniş dağılımla Ti-O-Ti bağ oluşumunu göstermektedir. Benzer olarak BNT3 ve BNT 4 kompozisyonlarındaki 530,6 ve 530,8 eV değerleri Ti-O-Ti bağ oluşumunu gösterirken daha yüksek enerji seviyelerine sahip 531,6 ve 531,1 eV değerleri Ti-Si-O bağlarını belirtmektedir. Ancak burada BNT2 ve BNT4 kompozisyonlarında yalnızca Si 2p bandı incelendiğinde değerlerin 102,9 ve 103 eV olduğu gözlemlenmektedir, bu değer literatür incelendiğinde SiO<sub>2</sub> yapısının bulk enerji değeridir, bu durum yapıda ayrıca Si-O-Si bağlarının da oluştuğunu göstermektedir. Bu durum BNT4 kompozisyonu için geçerlidir, önceki FT-IR ve XRD analizleri incelendiğinde fazla Si elementinin yapıda SiO<sub>2</sub> oluştuğu doğrulamaktadır, ancak BNT1 kompozisyonu için bir miktar bu bağ oluşumu gerçekleşse de katkı fazla olmadığından Ti-O-Si bağ oluşumunun karakteristik pik alanlarından da gözlemlendiği üzere daha belirgin biçimde olduğu belirlenmiştir.



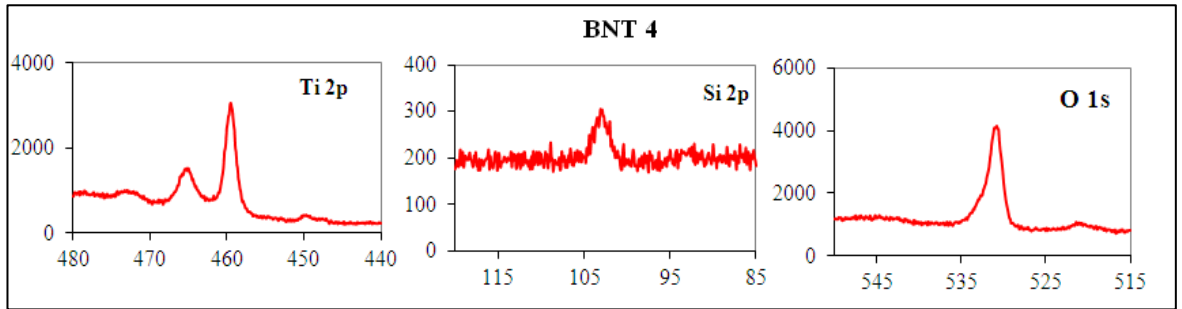
Şekil 7.96. Sentezlenen BNT 1 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları



Şekil 7.97. Sentezlenen BNT 2 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları



Şekil 7.98. Sentezlenen BNT 3 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları



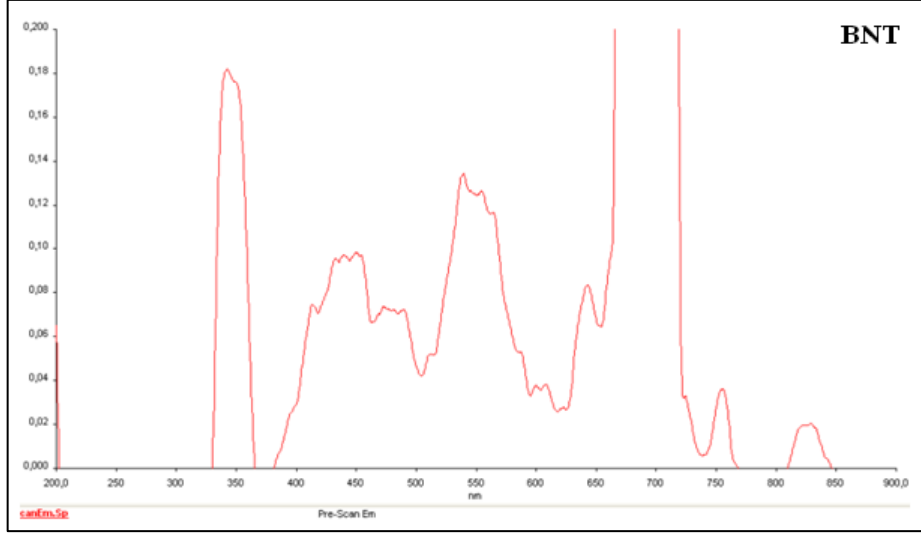
Şekil 7.99. Sentezlenen BNT 2 kodlu numunenin karakteristik piklerinin XPS spektrumları

Tüm yapıların XPS analizinde genel olarak Ti 2p pikinin yanında gözlemlenen 465 eV bağlanma enerji değerine sahip pik O-H bağına ait piktir. Bu bağlanma titanyum dioksit matrisindeki hidroksil gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksil grubu sol-jel sentez aşamasında kullanılan başlangıç

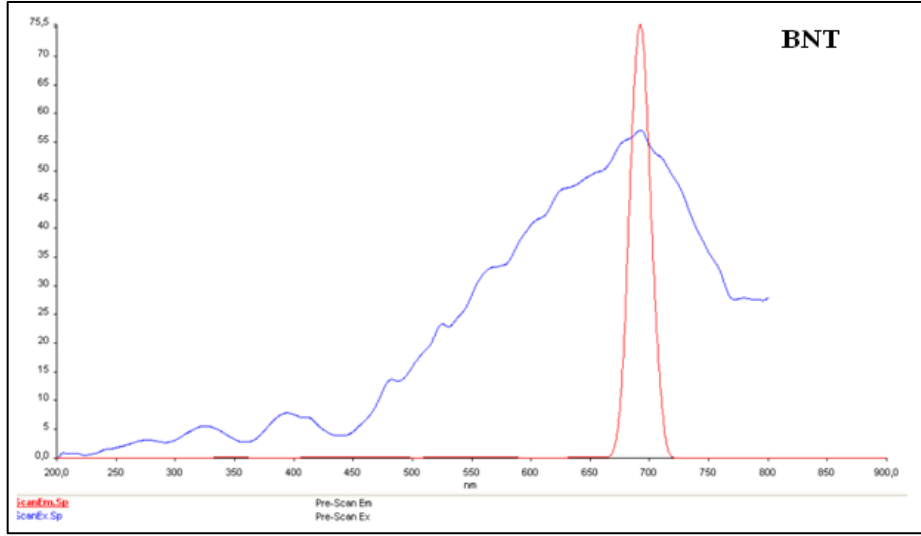
malzemelerinden kaynaklı oluşumlardır. Bu aktif hidroksil grupları nanopartiküllerin yüzey enerjisini arttırmakta ve diğer atomlarla etkileşimiyle kolaylıkla kararlı hale gelebilmektedirler, bu durum genellikle hidroksil grupları ve absorbe edilen oksijenin birlikte bulunması sonucu gerçekleşir. Yüzey oksijenlerindeki eksiklikler uyarılmış elektronları yakalar ve elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini engeller. Bu sırada yüzey hidroksil grupları da bu reaksiyonlarda etkin role sahiptir, uyarılan boşluklar yüzeyde kolaylıkla yakalanır ve özellikle fotokatalitik süreçlerde önem taşıyan yüksek oksidasyon özelliğine sahip OH radikallerinin kazanılması sağlar.

#### **7.4.2. Floresans spektrometre analizleri ve deneysel bulgular**

Deneysel aşamada yapının optik olarak özelliklerini incelemek amacıyla floresans spektrometre cihazı kullanılarak saf ve katkılı olarak elde edilen yapıların emisyon ve eksitasyon (uyarım) dalga boyları belirlenerek hangi dalga boylarında aktif olduğu belirlemeye yönelik analizler yapılmıştır. Bu spektrofotometre ile genellikle UV ışını olan ışık kaynağı ile elektronların uyarım sonucu genellikle daha düşük enerji seviyelerinde örneğin görünür bölgede emisyon seviyeleri belirlenmektedir. Sisteme yapılan katkıların elektron-boşluk çiftlerine bağlı olarak etkisi incelemek amacıyla floresans spektrometre analizleri benzer sistemlerde kullanılmaktadır. Bu amaca yönelik olarak öncelikle tüm aralıkta 200-800 nm aralığında ön taramalar yapılarak genel tarama ile emisyon ve eksitasyon spektraları, saf olan BNT kompozisyonu ve kıyaslama amacıyla katkının etkinliğini gözlemleyebilmek için katkılı BNT1 kompozisyonunda incelenmiştir (Şekil 7.100-7.101). Yapılan taramalar sonucu elde edilen ortak emisyon ve eksitasyon grafiğinde kesişimin olduğu aralık saçılma olarak kabul edilirken emisyon spektrasında pik sergileyen dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon ölçümleri yapılmıştır.

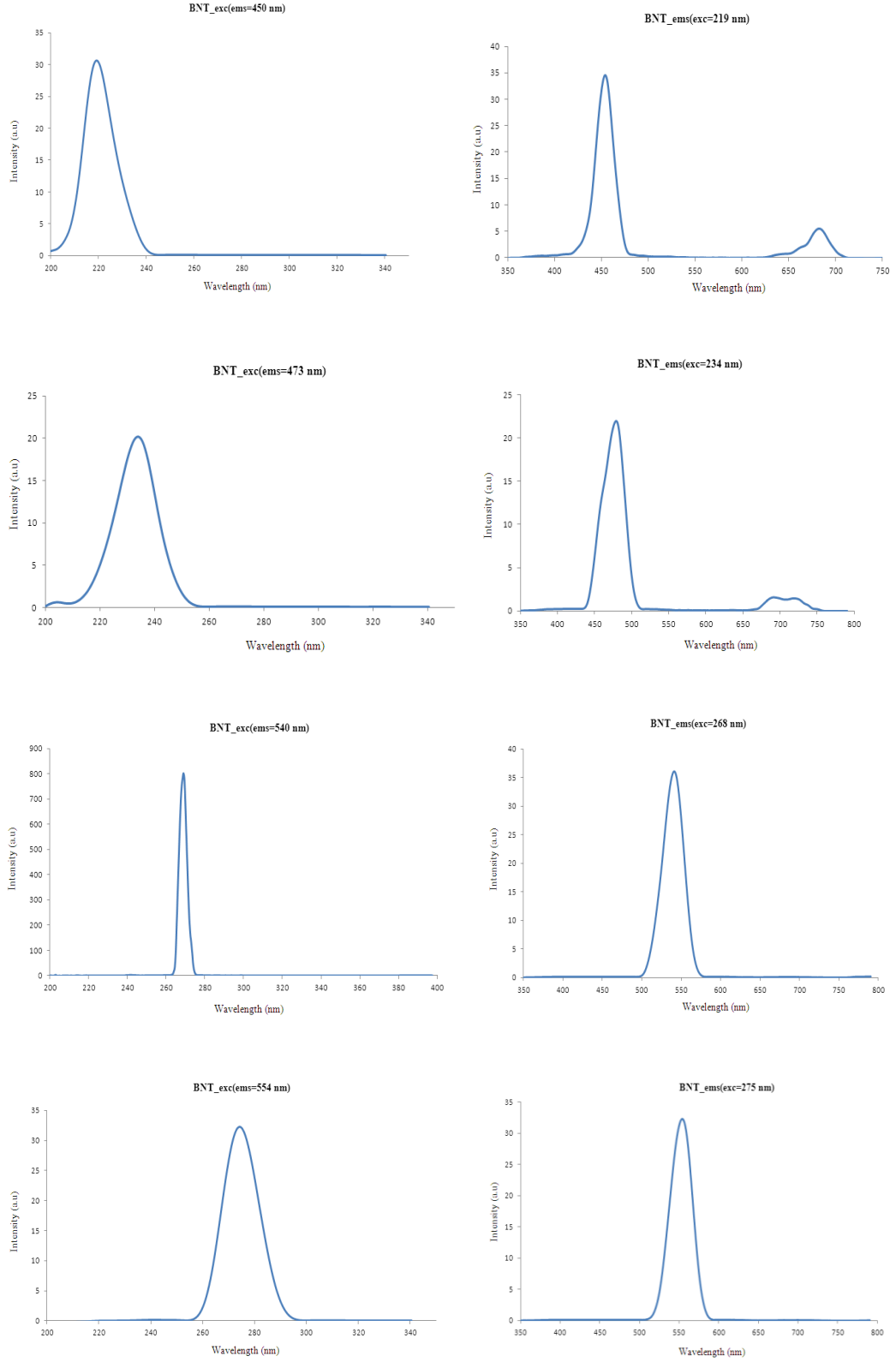


Şekil 7.100. Saf olarak üretilen BNT kompozisyonunun tüm alan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 7.101. Saf olarak üretilen BNT kompozisyonunun tüm alan emisyon ve eksitasyon spektrumu

BNT kompozisyonunda emisyon ve eksitasyon spektrumları incelendiğinde yapının 340-600 nm aralığında emisyon sergilediği ve 600 nm'den sonra saçılma gösterdiği belirlenmiştir. Uyarımın olduğu dalga boyu aralıkları için bölgesel emisyon ve eksitasyon dalga boyları belirlenmiştir (Şekil 7.102).



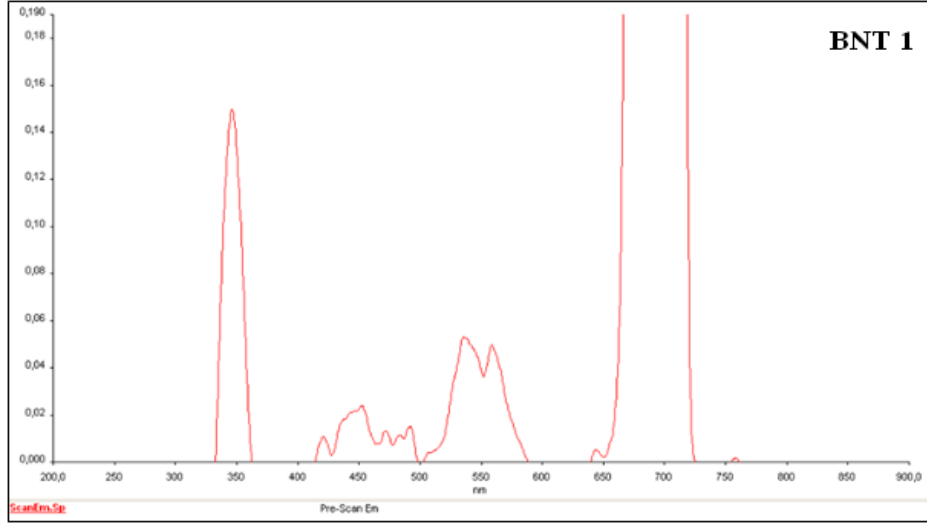
Şekil 7.102. BNT kompozisyonunun bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumları

Gözlemlendiği üzere bu aralık yani malzemenin emisyon yapmasını sağlayan, malzemedeki elektronları uyaran aralık UV dalga boyu aralığına denk gelmektedir. Çizelge 7.8’de belirlenen dalga boylarında yapılan eksitasyon ve emisyon dalga boyları ve elde edilen şiddetler verilmiştir. Elde edilen dalga boyu aralıkları ve şiddetleri incelendiğinde maksimum şiddetteki emisyonun 541, 454 nm’de sırasıyla 36,08 ve 34,57 olarak elde edilmiştir, elde edilen bu emisyon değeri mavi renk aralığına denk gelmektedir.

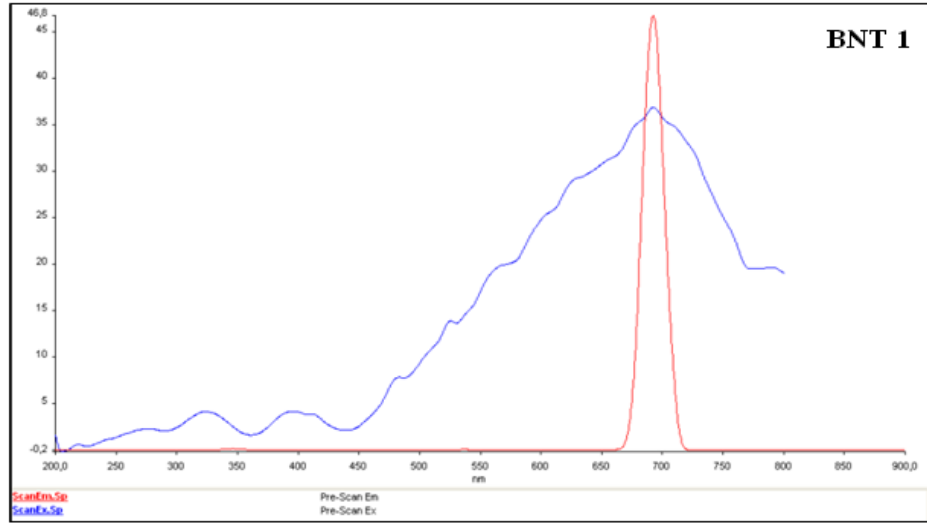
**Çizelge 7.8.** BNT kompozisyonunun emisyon ve eksitasyon dalga boyu aralıkları ve şiddetleri

<b>BNT</b>					
<b>Emisyon</b>	<b>Şiddet</b>	<b>Eksitasyon</b>	<b>Şiddet</b>	<b>Emisyon</b>	<b>Şiddet</b>
<b>450,05</b>	<b>0,09</b>	<b>219,01</b>	<b>30,61</b>	<b>454,00</b>	<b>34,57</b>
<b>472,90</b>	<b>0,07</b>	<b>233,97</b>	<b>20,18</b>	<b>478,99</b>	<b>21,97</b>
<b>539,58</b>	<b>0,13</b>	<b>267,50</b>	<b>35,90</b>	<b>541,00</b>	<b>36,08</b>
<b>554,18</b>	<b>0,12</b>	<b>274,5</b>	<b>32,26</b>	<b>554,05</b>	<b>32,29</b>

Sol-jel yöntemiyle elde edilen saf ve katkılı nanoboyutlu TiO<sub>2</sub> toz yapısında katkının etkisini gözlemleyebilmek için saf olan BNT kompozisyonundan sonra katkılı BNT 1 kompozisyonunun tüm aralıkta genel taramayla etkin olduğu emisyon ve eksitasyon dalga boyu aralıkları belirlenmiştir. Şekil 7.103-7.104’de elde edilen spektrumlar verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde 300- 600 nm aralığında yapının emisyon yaptığı ve daha yüksek dalga boylarında saçılma gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 7.103. Katkılı olarak sentezlenen BNT 1 kompozisyonunun belirli dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 7.104. Katkılı olarak sentezlenen BNT 1 kompozisyonunun belirli dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumu

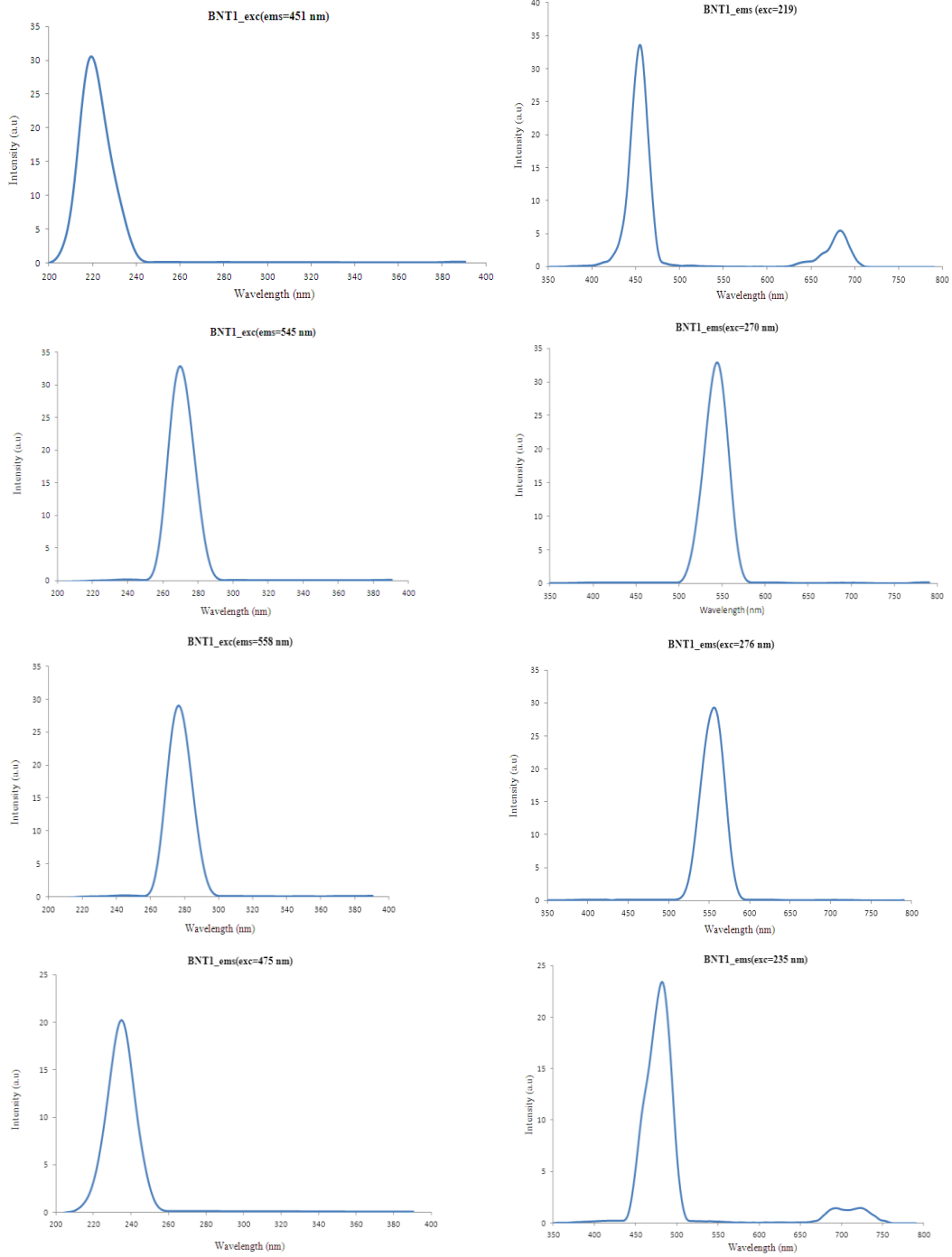
Katkılanmış yapıda bölgesel olarak taramalar yapılmış ve 450,88, 545,01, 558,26, 475,01 nm dalga boylarında emisyon değerlerinin sırasıyla 219,49, 269,95, 276,49, 235 nm eksitasyon sonucu elde edildiği gözlemlenmiştir. Eksitasyon dalga boyu aralıkları, elde edilen emisyon ve şiddetler Çizelge 7.9'da

verilmiştir. Gözlemlendiği üzere maksimum şiddetteki emisyonlar 454,94, 349,05 nm dalga boylarında sırasıyla 33,61 ve 30,79 olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 7.9.** BNT 1 kompozisyonunun emisyon ve eksitasyon dalga boyu aralıkları ve şiddetleri

<b>BNT 1</b>					
<b>Emisyon</b>	<b>Şiddet</b>	<b>Eksitasyon</b>	<b>Şiddet</b>	<b>Emisyon</b>	<b>Şiddet</b>
<b>347,58</b>	<b>0,18</b>	<b>349,29</b>	<b>30,69</b>	<b>349,05</b>	<b>30,79</b>
<b>450,88</b>	<b>0,03</b>	<b>219,49</b>	<b>30,55</b>	<b>454,94</b>	<b>33,61</b>
<b>58,26</b>	<b>0,06</b>	<b>276,49</b>	<b>29,03</b>	<b>556</b>	<b>29,30</b>
<b>475,01</b>	<b>0,02</b>	<b>235</b>	<b>20,22</b>	<b>482,06</b>	<b>23,42</b>

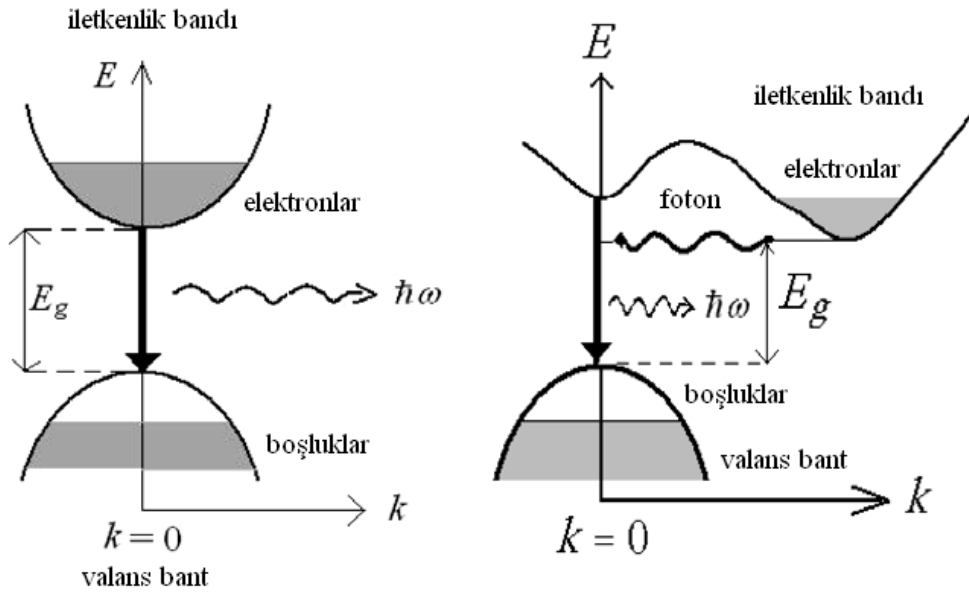
Saf ve katkılı yapı için yapılan floresans spektrometre analizleri kıyaslandığında genel olarak elde edilen şiddetlerin katkıyla beraber arttığı gözlenmiştir. Bu durum yapılan literatür araştırmaları incelendiğinde; TiO<sub>2</sub> yapısının floresans etkisinin uyarılan elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesiyle oluştuğu belirtmektedir, katkılanan yapılar ile elde edilen daha düşük şiddetler katkı nedeniyle yüzeyde daha düşük sayıda yeniden birleşmelerin oluştuğu ve katkının elektron yakalayıcı olarak davranarak etkin bir biçimde elektron boşluk çiftlerinin birleşmesini engelleyerek daha düşük floresans şiddetlerinin elde edilmesi şeklinde açıklanmaktadır [67]. BNT1 kompozisyonuna ait farklı dalga boylarında elde edilen emisyon ve eksitasyon spektrumları Şekil 7.105'de verilmiştir.



Şekil 7.105. Katkılı olarak üretilen BNT 1 kompozisyonunun belirli dalga boyu aralıklarında bölgesel emisyon ve eksitasyon spektrumu

### 7.4.3. Spektrometre analizleri ve bant boşluğunun hesaplanması

Yarıiletken malzemelerde bant boşluğu her zaman iki şekildedir, direkt ve indirekt bant boşluğudur. Eğer elektron ve boşlukların momentumu hem valans bant hem iletkenlik bantında aynı ise bir elektron direkt olarak bir foton yayabilir ve bu durumda yapı direk bant boşluğu adını alır. İndirekt bant boşluğunda foton direkt olarak yayılamaz, çünkü elektron ara bir seviyeden geçerek momentumu kristal latise transfer eder (Şekil 7.106). İletkenlik bantındaki minimum enerji ve valans banttaki maksimum enerjinin herbiri k-vektör adı verilen belirli kristal momentumu ile karakterize edilir, eğer k-vektörler aynı ise yapı direkt bant adını alırken farklı ise indirekt bant adını alır [68].



Şekil 7.106. Yarı iletkenlerde indirekt ve direkt bant boşluğunda enerji-momentum değişimi

Yapılan deneysel süreç sonunda sentezlenen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarının optik özelliklerinin belirlenerek bant boşluğu enerjisinin ve elektronik geçişlerin belirlenmesi amacıyla spektrofotometre ile absorpsiyon analizleri yapılmıştır. Yarıiletken malzemelerde; bant boşluğundan daha fazla enerjiye sahip olan fotonlar absorplandığında, valans banttan iletkenlik bandına bir elektron transfer edilir ve bu durum malzemenin absorpsiyonunda ani bir artışa neden olur ve

buradaki dalga boyu bant boşluğuna denk gelir. Absorpsiyon katsayısı ( $\alpha$ ) ve gelen fotonun enerjisi arasındaki etkileşim elektronik geçişin indirekt veya direkt olmasına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Sentezlenen  $\text{TiO}_2$  yapılarının elektronik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Kubelka–Munk fonksiyonu  $F(R'\infty)$  yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

$$F(R'\infty) = \frac{(1 - R\infty)^2}{2R'\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (7.2)$$

Eşitlikte  $R\infty$  ( $I/I_0$ ); verilen dalga boyundaki şiddet yansıma katsayısı, ( $\alpha$ ) absorpsiyon katsayısı,  $S$  ise  $5 \mu\text{m}$ 'den büyük partiküller için dalga boyundan bağımsız dağılım faktörüdür. Absorpsiyon katsayısı aşadaki denklik ile ifade edilir;

$$\alpha = A(E - E_g)^\gamma \quad (7.3)$$

Burada  $A$ ; malzeme özelliklerine bağlı olarak değişen sabit,  $E$  foton enerjisi,  $E_g$  bant boşluğu enerjisi ve  $\gamma$  ise elektronik geçişlere bağlı olarak değişen sabitedir; izin verilen direkt geçişlerde  $\gamma = 1/2$ , yasaklı direk geçişlerde  $\gamma = 3/2$ , izin verilen indirekt geçişlerde  $\gamma = 2$  ve yasaklı indirekt geçişlerde  $\gamma = 3$  değerini almaktadır. Bu durumda eşitlik;

$$F(R'\infty) = \frac{\alpha}{S} = \frac{A(E - E_g)^\gamma}{S}$$

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda(\text{nm})} = \frac{1236}{\lambda(\text{nm})} \quad (7.4)$$

Eşitlikte verilen sabitlerden  $h$ = Planck sabiti ve  $C$  ışık hızıdır.

Böylelikle eşitlikler;

Direkt Geçişler

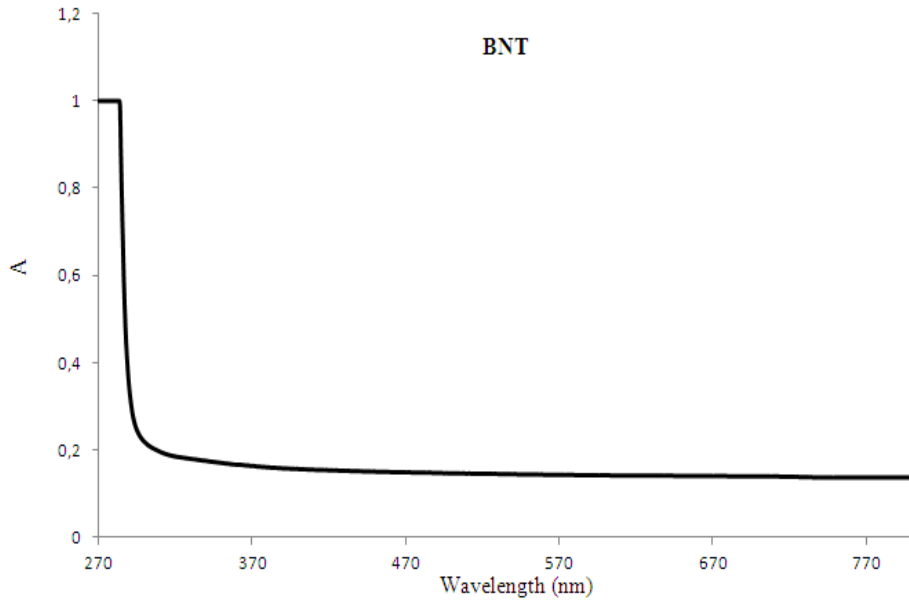
$$F(R'\infty)^2 = \left(\frac{A}{S}\right)^2 (E - E_g) \quad (7.5)$$

İndirekt Geçişler

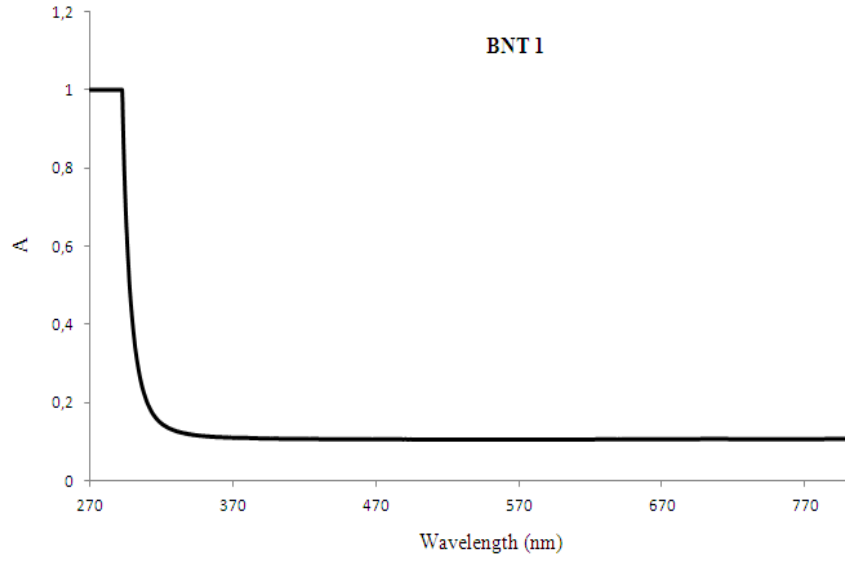
$$F(R'\infty)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{A}{S}\right)^{\frac{1}{2}} (E - E_g) \quad (7.6)$$

şeklinde ifade edilir.

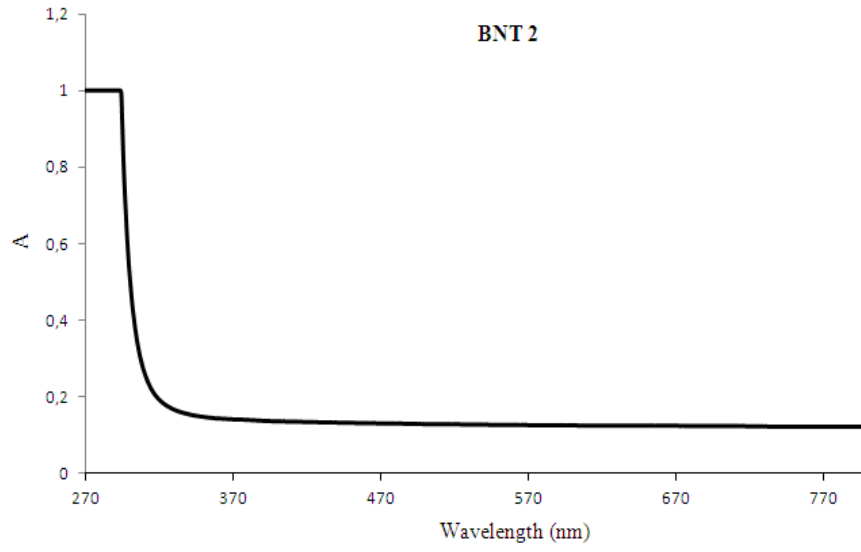
Bant boşluğu hesaplarında bu denklemler kullanılarak  $F(R'\infty)^2$  karşı  $E$ (eV) ve  $F(R'\infty)^{\frac{1}{2}}$  karşı  $E$ (eV) grafikleri çizilmesiyle elde edilen eğrinin lineer kısmının kullanılmasıyla eğri eğimi hesaplanarak denklem elde edilir ve bant boşluğuna karşı gelen enerji seviyesi belirlenir [69].  $TiO_2$  yapısının bant boşluğu için literatür araştırmaları incelendiğinde bant boşluğu hesaplarında indirekt geçişe bağlı olarak hesaplamaların yapıldığı belirlenmiştir, bu amaca yönelik olarak öncelikle spektrofotometre cihazı kullanılarak absorpsiyon ölçümleri belirlenmiştir, saf ve katkılı toz yapıları için elde edilen absorpsiyon grafikleri Şekil 7.107-7.112'da verilmiştir.



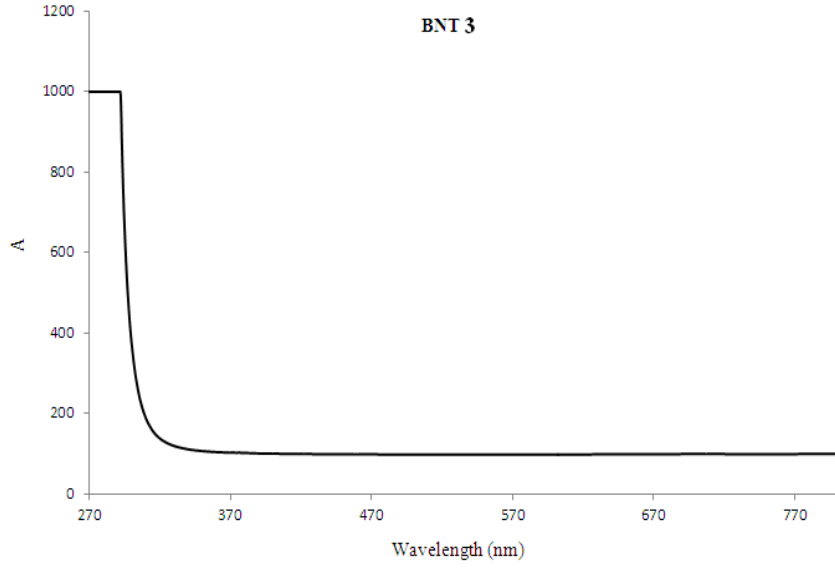
Şekil 7.107. Saf  $TiO_2$  olarak üretilen BNT kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu



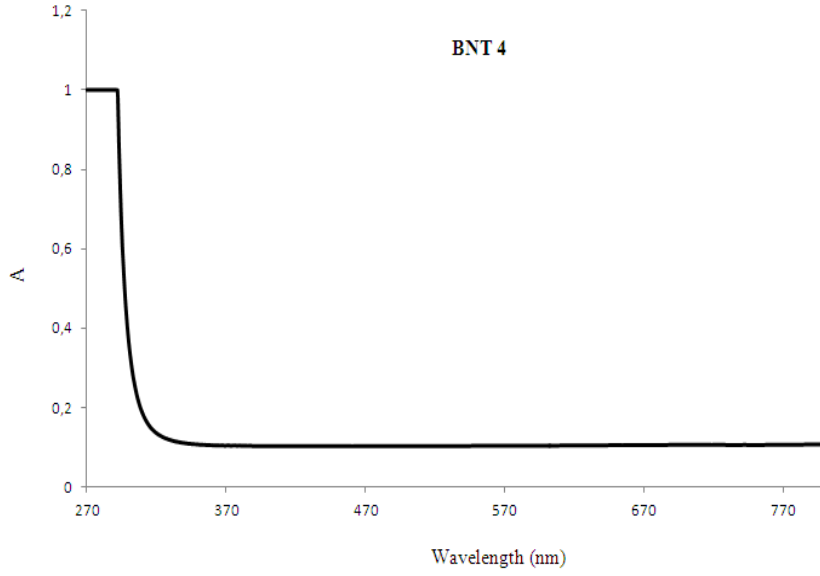
Şekil 7.108. Katkılı TiO<sub>2</sub> olarak üretilen BNT 1 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu



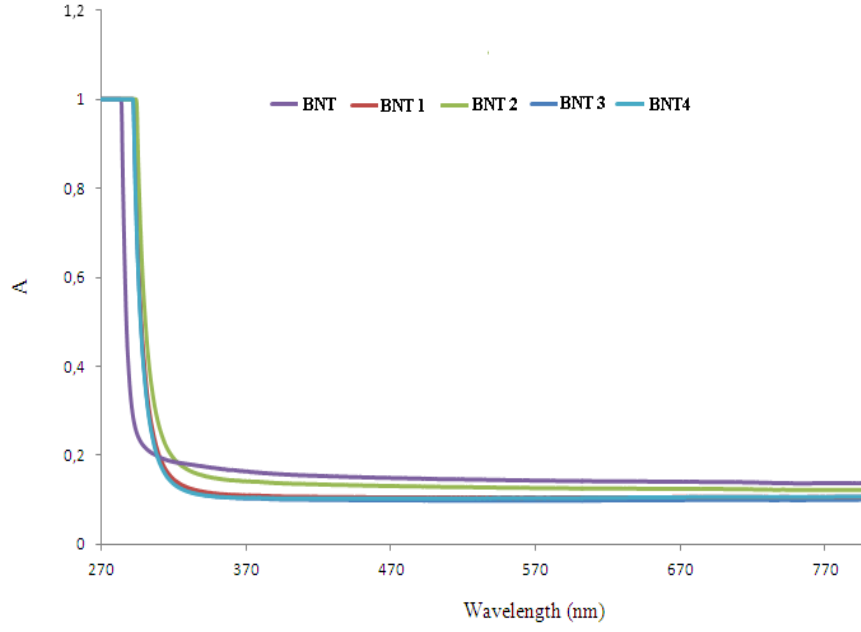
Şekil 7.109. Katkılı TiO<sub>2</sub> olarak üretilen BNT 2 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu



Şekil 7.110. Katkılı TiO<sub>2</sub> olarak üretilen BNT 3 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu

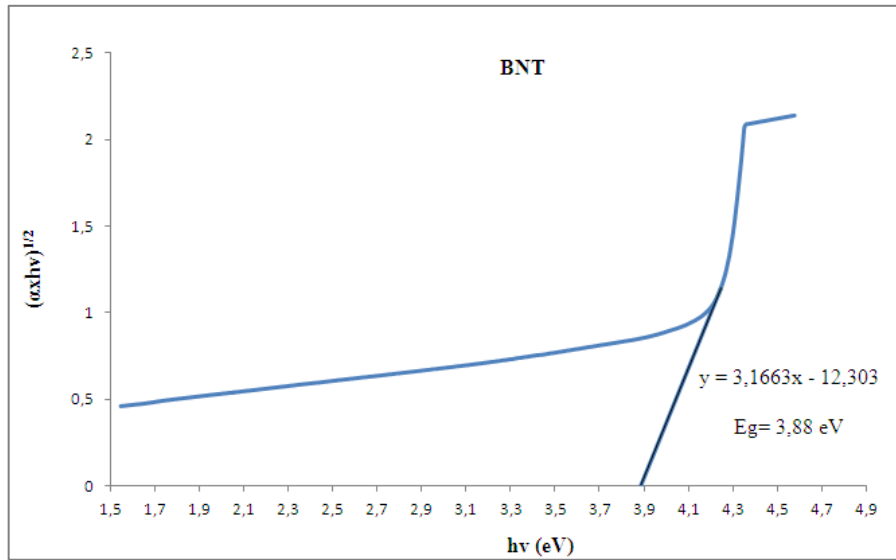


Şekil 7.111. Katkılı TiO<sub>2</sub> olarak üretilen BNT 4 kodlu numunenin absorpsiyon spektrumu

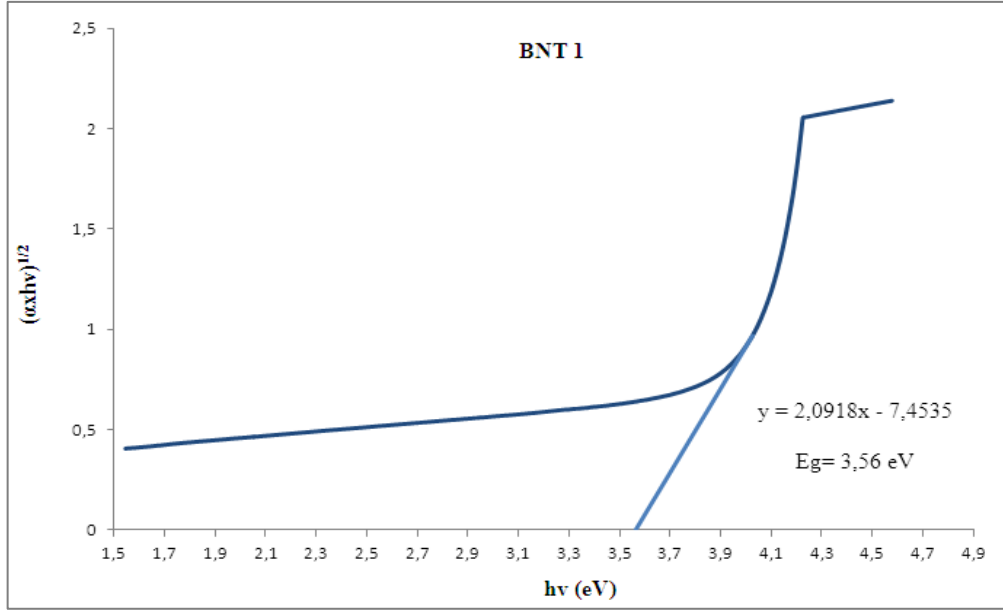


Şekil 7.112. Saf ve katkılı olarak üretilen kompozisyonların absorpsiyon spektrumları

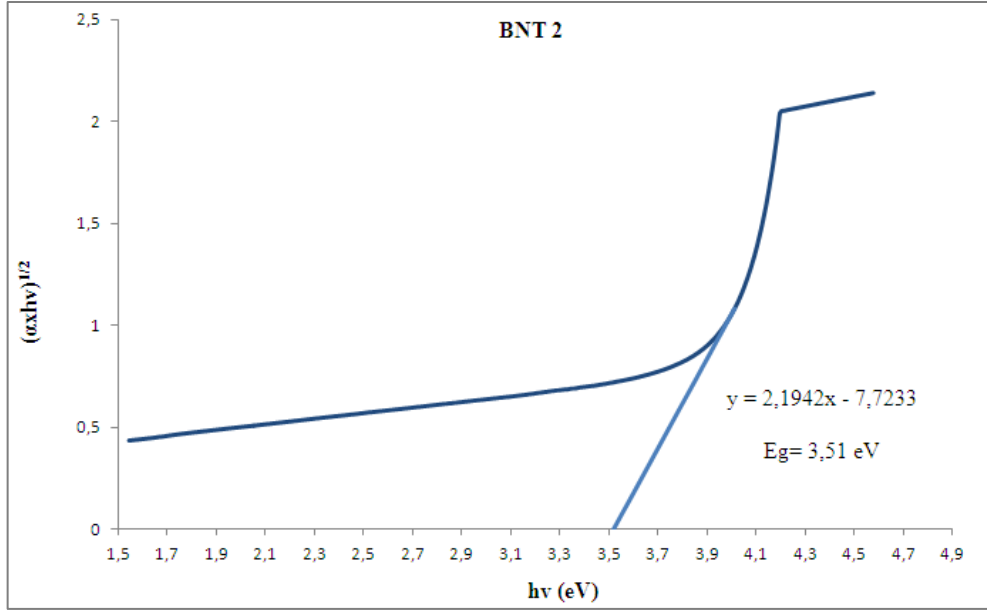
Absorpsiyonun belirlenmesinden sonra geçişlere bağlı olarak verilen eşitlikler kullanılarak bant boşluğu hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 7.113-7.117’de elde edilen enerji grafikleriyle bağlı olarak bant boşluğunun enerji değerleri belirlenmiştir.



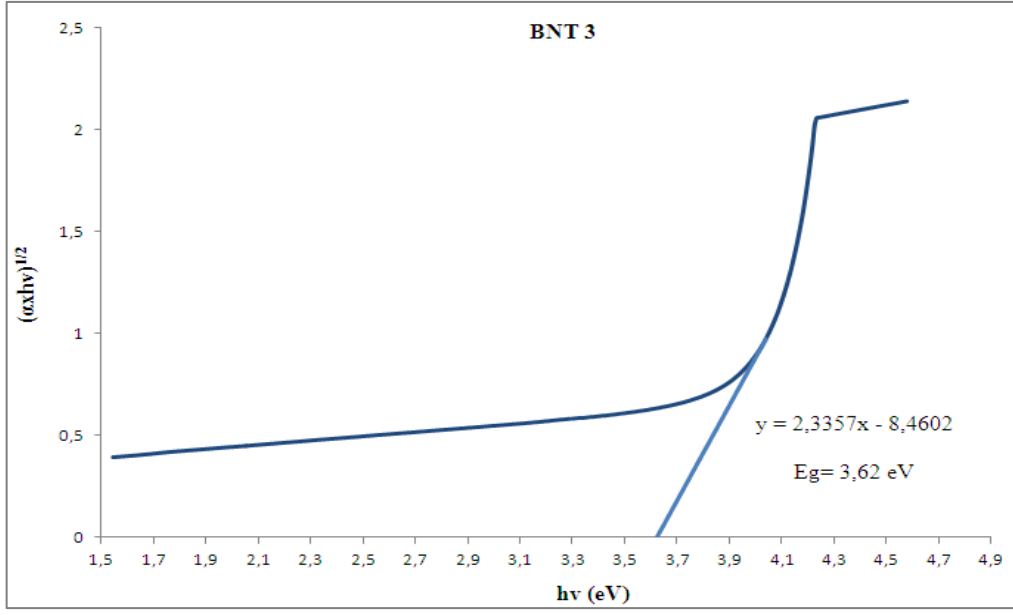
Şekil 7.113. Saf olarak üretilen BNT kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemleriyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi



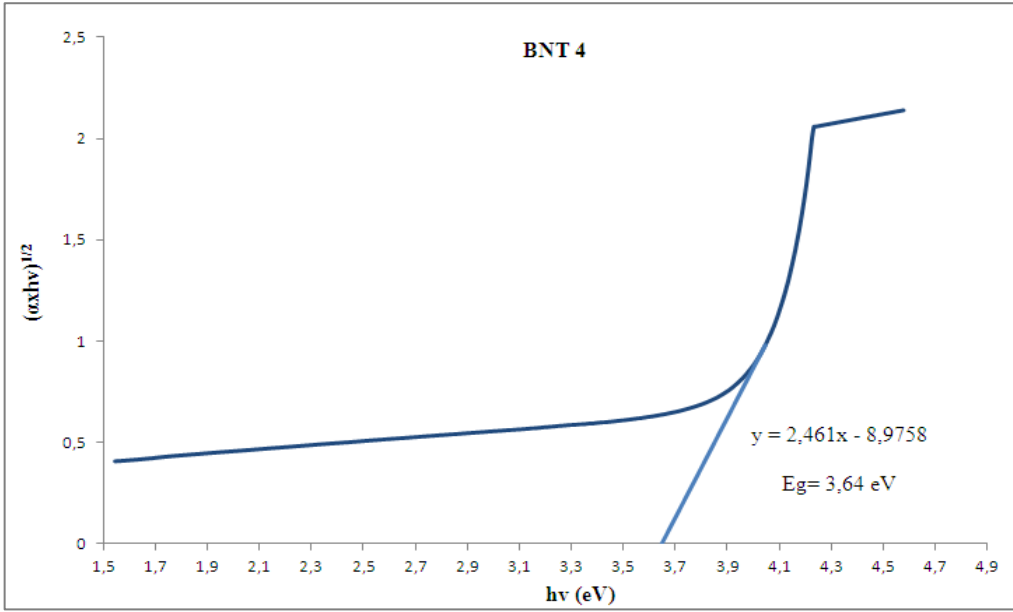
**Şekil 7.114.** Katkılı olarak üretilen BNT 1 kompozisyonunun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemleriyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi



**Şekil 7.115.** Katkılı olarak üretilen BNT 2 kompozisyonunun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemleriyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi



**Şekil 7.116.** Katkılı olarak üretilen BNT 3 kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemleriyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi



**Şekil 7.117.** Katkılı olarak üretilen BNT 4 kompozisyonun absorpsiyon spektrumları sonucunda indirekt geçiş denklemleriyle elde edilen enerji dağılım grafiği ve bant boşluğu enerjisi

Spektrofotometre analizleri ile belirlenen absorpsiyon değerleri kullanılarak indirekt geçişlerde kullanılan eşitsizliklerle  $(\alpha hv)^{1/2}$  karşı  $hv$  grafiği elde edilmiştir. Bu grafikte lineer kısmın denklemi elde edilerek yapıların bant boşluğu enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen bant boşluğu değerleri saf ve katkılı  $TiO_2$  yapıları için Çizelge 7.10'da verilmiştir.

**Çizelge 7.10.** Saf ve katkılı yapıların hesaplanan bant boşluğu değerleri

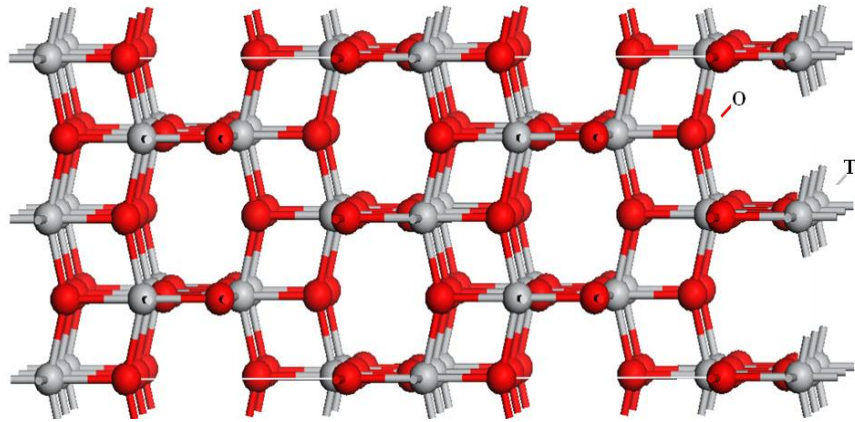
Kompozisyon	Bant Boşluğu Değeri (eV)
BNT	3,88
BNT 1	3,56
BNT 2	3,51
BNT 3	3,6
BNT 4	3,64

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen  $TiO_2$  yapısındaki nanoboyutlu tozların elde edilen bant boşluğu enerjileri incelendiğinde beklenildiği üzere saf yapıdaki bant boşluğu en yüksek değerdeyken yapılan katkılarla birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bu değerler deneysel süreçlerle sentezlenen  $TiO_2$  yapısının katkılanarak bant boşluğu değerlerinin azaltılarak uyarım aralığının arttırılmasına yönelik çalışmaların başarıyla gerçekleştiğini, saf yapının yüksek bant boşluğu değerlerine sahip iken katkı ile bu enerji seviyelerinin azaldığı belirlenmiştir. BNT, BNT1, BNT2 kompozisyonları incelendiğinde artan katkı ile birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığı ancak daha sonra artan katkı miktarları ile azalmaya devam etmediği aksi yönde bant boşluğunun arttığı belirlenmiştir. Bu durum yapılan katkının ana yapıdaki Ti ile yer değiştirerek bant boşluğu daraltması ile gerçekleşir, ancak belli bir katkı seviyesinden sonra artık bant boşluğu daha fazla daralma gerçekleştiremezken katkı artık bu bant boşluğunu arttırıcı etki yapmaktadır. Bu nedenle belirlenen bant boşluğu değerleri incelendiğinde ana yapıya yapılacak katkının optimum seviyede tutulması gerektiği, belirli katkı seviyelerinden sonra katkının ters etki yaparak bant boşluğu değerlerini arttırdığı belirlenmiştir.

#### 7.4.4. Sentezlenen kristal yapı modeli

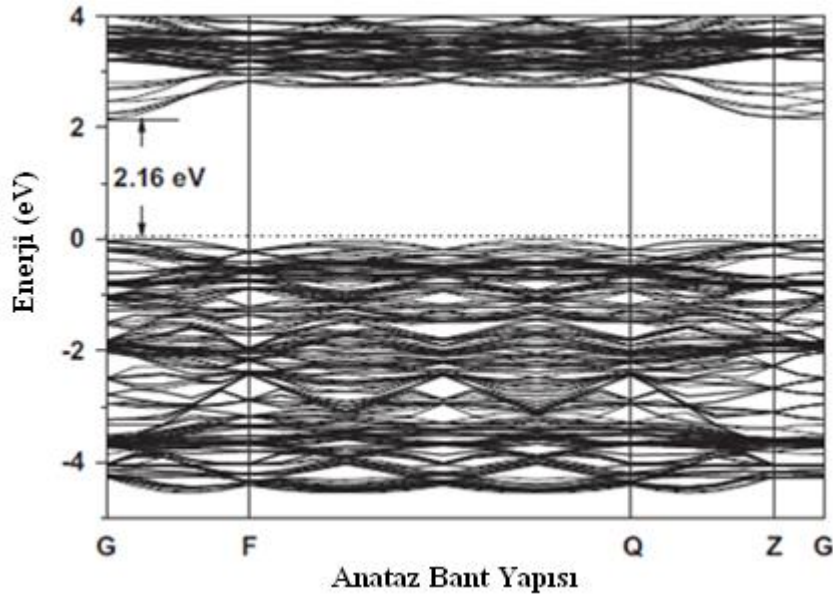
Elde edilen  $\text{TiO}_2$  nanoboyutlu tozlarının yapısal karakterizasyonu, optik analizleri ve latis parametrelerinin hesaplanması ile elde edilen kristal yapı, yapısal özellikler ve bant boşluğu gibi birçok değişim yapıda belirlenmiş, saf ve katkılı durumlarda ortaya çıkan değişimler irdelenmiştir. Sonraki süreçte amaç elde edilen yapının literatür çalışmaları incelenerek sentezlenen  $\text{TiO}_2$  yapısının kristal yapı modellerinin belirlenmesidir, bu doğrultuda yapılan çalışmalar incelenmiş ve benzer sistemler; sol-jel yöntemiyle sentezlenen yapıya uyarlanarak deneysel süreçler sonunda elde edilen karakterizasyon çalışmalarıyla yapısal özellikleri etkin biçimde tayin edilen sistemin modellenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Anataz fazındaki  $\text{TiO}_2$  yapısının birim hücresinde 4 atom Ti ve 8 atom O olmak üzere toplam 12 atom bulunmaktadır. Yapı  $I4_1/amd$  uzay grubunda ve  $D_{2d}$  simetrisindedir. Bu yapıların modellenmesinde yaygın olarak birçok yöntem kullanılırken en yaygın olarak kullanılan DFT modellemesidir. Literatür çalışmaları incelendiğinde birçok farklı katkı ile katkılanmış  $\text{TiO}_2$  yapısının modelleme çalışmaları gözlemlenmiştir, bu yapı modellemelerinden yapılan deneysel süreçler sonunda elde ettiğimiz sistemimizle benzer olarak Si ile katkılanan yapının modelleme ile elde edilen 96 atom içeren anataz yapısı şekil 7.117’de verilmiştir. Burada; gri küreler titanyum atomunu temsil ederken kırmızı kürelerde oksijen atomunu simgelemektedir.



Şekil 7.118. Anataz fazındaki  $\text{TiO}_2$  yapısının 96 atom içeren yapı modeli [70]

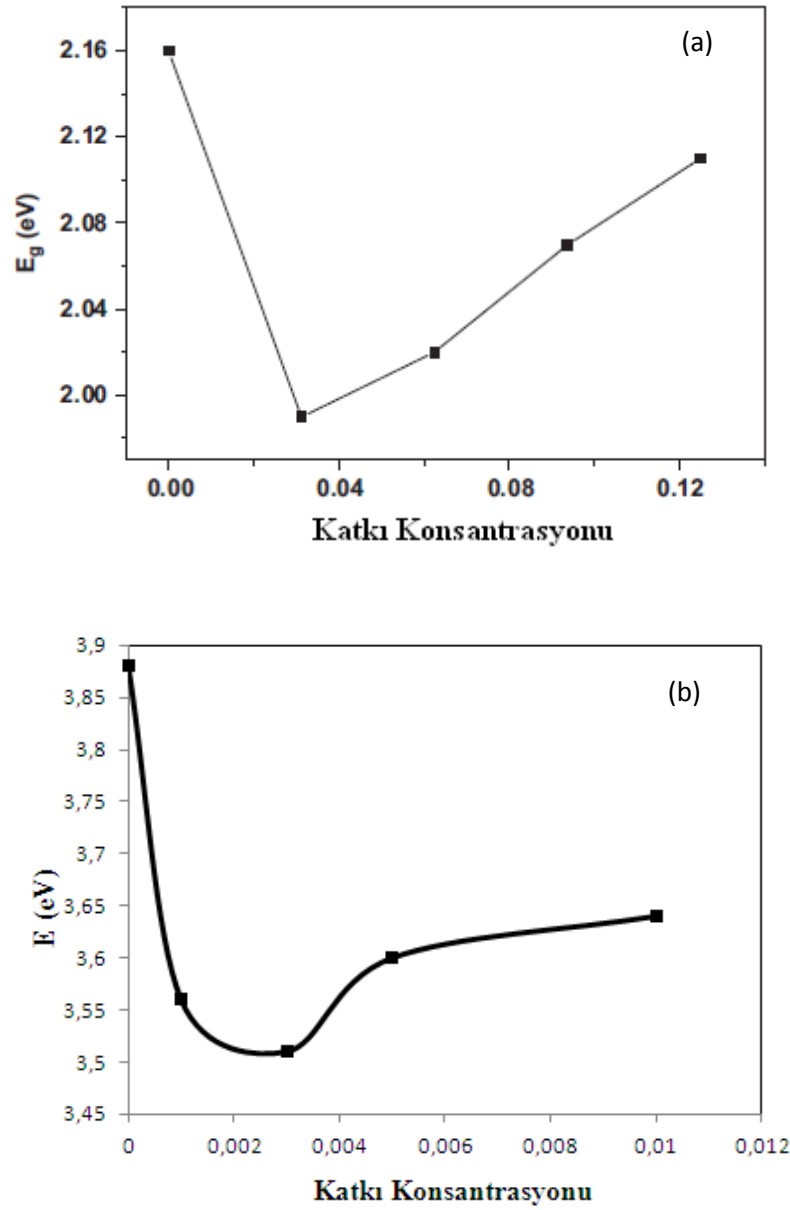
DFT modelleme ile yapılan çalışmalar incelendiğinde yapının bant boşluğu enerjisinin saf TiO<sub>2</sub> için 2,16 eV olarak belirlenirken katkı ile bu yasak bant aralığının azaldığı belirlenmiştir, Şekil 7.118’de saf yapının bant yapısı verilmiştir. Anataz fazı genel olarak 3,2 eV luk bant boşluğu enerjisine sahiptir, incelenen çalışmada hesaplanan daha düşük değer DFT modelleme sisteminin kısıtlamalarından kaynaklanmaktadır, deneysel olarak elde edilen değerlere kıyasla modelleme ile elde edilen sistemdeki değerler her zaman daha düşük olmaktadır, ancak DFT sistemi yapıyı yorumlamaya yönelik etkin bilgiler verdiği için yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 7.119. DFT modelleme ile elde edilen anataz fazındaki TiO<sub>2</sub> yapısının bant yapısı

Katkısız anataz fazındaki TiO<sub>2</sub> yapısının bant boşluğu 2,16 eV iken belirli oranlarda katkı ile sentezlenen yapıların yine DFT ile yapılan modellemeler ile belirli katkı oranları seviyelerine kadar küçüldüğü belirtilmiştir. Katkı oranı ve bant boşluğundaki değişim grafiği şekil 7.119 (a)’da verilmiştir. Grafik incelendiğinde saf olan TiO<sub>2</sub> yapısında bant boşluğu enerji değeri artan katkı oranı ile 2,16 eV değerinden 2,11, 2,07, 1,99 eV değerlerine düşmüştür. Ancak bant boşluğu enerjisi artan katkıyla sürekli olarak azalma sergilememektedir, grafikten de gözlemlendiği gibi örneğin 0,0625 katkı oranında  $E_g=2,02$  eV elde edilirken,

0,003125 iken  $E_g = 1,99$  eV olan minimum değere ulaşmıştır [70,71]. Bu durum bizim sistemimizle de benzerlik göstermektedir, Şekil 7.119 (b)'de sol-jel yöntemiyle sentezlediğimiz yapıların deneysel süreçler sonucunda elde edilen bant boşluğu enerjisini ve katkı oranına bağlı değişim grafiği verilmiştir. Özellikle yapılan katkı seviyelerinden % 0,03 oranı minimum bant boşluğu enerjisi sağlarken yüksek katkı seviyelerinde bant boşluğu daha fazla daralma gösteremez ve artan katkı oranı bant boşluğunun artmasına neden olmaktadır.



Şekil 7.120. TiO<sub>2</sub> yapısı için katkı oranına bağlı olarak bant boşluğu enerji değişim grafiği

Genel olarak yapısal modellemeye yönelik çalışmalar ve elde edilen bulguları incelersek; sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf ve katkılı  $\text{TiO}_2$  yapısında oluşan muhtemel Ti-O-Ti, Si-Ti-O, Si-O-Si bağları gözlemleyebilmek, ana yapıdaki Ti iyonunun muhtemel yük dengesini (+3, +4) belirleyebilmek amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu Titanyumun 2p karakteristik pikinin bu değerliliği yapının tetragonal yapıya sahip  $\text{TiO}_2$  yapısı olduğu ve titanyumun  $\text{Ti}^{+4}$  şeklinde yapıda bulunduğunu belirlenmiştir. Katkının ana yapıdaki etkisinin incelenmesi amacıyla elde edilen piklerin şiddetleri kıyaslanmaktadır. BNT, BNT1, BNT2, BNT3 VE BNT4 yapıları için titanyumun pik şiddeti sırasıyla incelendiğinde 3560, 3520, 2785, 3255, 3062 cps olarak kaydedilmiştir. Değerlerden gözlemlendiği üzere saf halde maksimum şiddete sahip Ti 2p piki katkı ile azalma göstermiştir.

Yapının optik olarak özelliklerini incelemek amacıyla floresans spektrometre cihazı kullanılarak saf ve katkılı olarak elde edilen yapıların emisyon ve eksitasyon (uyarım) belirlemek amacıyla analizler yapılmıştır, saf ve katkılı yapı için yapılan floresans spektrometre analizleri kıyaslandığında şiddetlerin katkıyla beraber arttığı gözlenmiştir. Bu durum  $\text{TiO}_2$  yapısının floresans etkisinin uyarılan elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesiyle oluştuğu belirtmektedir. Katkılanan yapılar ile elde edilen daha düşük şiddetler katkı nedeniyle yüzeyde daha düşük sayıda yeniden birleşmelerin oluştuğu ve katkının elektron yakalayıcı olarak davranarak etkin bir biçimde elektron boşluk çiftlerinin birleşmesini engelleyerek daha düşük floresans şiddetlerinin elde edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen saf ve katkılı  $\text{TiO}_2$  tozlarının optik özelliklerinin belirlenerek bant boşluğu enerjisi ve elektronik geçişlerin belirlenmesi amacıyla spektrofotometre ile absorpsiyon analizleri yapılmıştır. Sentezlenen  $\text{TiO}_2$  yapısındaki nanoboyutlu tozların bant boşluğu enerjileri incelendiğinde beklenildiği gibi saf yapıdaki bant boşluğu en yüksek değerdeyken yapılan katkılarla birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığı gözlemlenmiştir. BNT, BNT1, BNT2 kompozisyonları incelendiğinde artan katkı ile birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığı ancak daha sonra artan katkı miktarları ile azalmaya devam etmediği aksi yönde bant boşluğunun arttığı belirlenmiştir.

## 8. SONUÇLAR

Bu doktora tezinde seramik uygulamalarına yönelik fotokromik malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Genel olarak yapılan çalışmalar iki sınıf altında; organik ve inorganik fotokromik yapıların üretimi ve geliştirilmesi şeklinde yürütülmüştür. Öncelikle etkin renk değişimi sergileyen organik fotokromik yapılar kullanılarak, bu yapıların modifikasyonu ve etkin uygulama sistemlerinin belirlenmesiyle seramik yüzeyler üzerine kaplama çalışmaları ve fotokromik etkinin incelenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonraki süreçte inorganik fotokromik yapıların kullanımına yönelik çalışmalarda; katı hal reaksiyonları ile geçiş metal oksit yapılarının katkılanması, sol-jel tekniğiyle saf ve katkılı yapıların sentezlenmesi, üretilen yapıların mikroyapı, optik karakterizasyonları ve yapı modellerinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Organik fotokromik yapılar kullanılarak yürütülen çalışmalarda öncelikli olarak ayrıntılı bir şekilde yapılan literatur araştırmaları sonucu fotokromik etki gösteren organik tozlar belirlenmiştir. Düşük sıcaklıkta bozunması gibi dezavantajlarından dolayı modifiye edici malzemeler kullanılarak organik fotokromik malzemeler hazırlanmıştır. Yapısal özellikleri belirlenen fotoaktif malzemeler kullanılarak seramik yüzeylere uygulama prosesleri için uygun solüsyon hazırlama çalışmaları yapılmıştır. Solüsyon hazırlama sürecinden sonra uygun kaplama prosesinin belirlenmesi amacıyla farklı kaplama teknikleri ile çalışmalar yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda alternatif kaplama yöntemleri incelenmiştir, yaygın olarak kullanılan daldırma yöntemi ve sprey kaplama tekniği kullanılarak seramik yüzeyler üzerine kaplama çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucu hava basınçlı püskürtme sistemi en uygun kaplama prosesi olarak belirlenmiştir. Elde edilen kaplamanın homojen dağılım göstererek tüm yüzeyi etkin biçimde örttüğü belirlenmiştir. Seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda üretildiklerinden ve kullanılacak organik toz bu sıcaklıklara dayanım gösteremediğinden, daha düşük sıcaklıklarda yüzeyde homojen oluşum gerçekleştirerek, yapının fotokromik etkisini kaybetmeyerek, aşınmalara karşı dayanım gösterebilecek kalitede bir kaplama uygulaması amacıyla polimer esaslı

sistemlere yapılan ilavelerle hazırlanan solüsyonlar kullanılmıştır. Uygun ısı işlem süreçlerinin belirlenmesinin ardından karakterizasyon çalışmaları ve gün ışığında fotokromik etkinin belirlenmesi amacıyla analizler yapılmıştır. Spektrofotometre ve flüoresans spektrometre cihazlar kullanılarak yapının fotokromik etki ile renklenme ve solma mekanizmaları absorpsiyon, reflektans spektrumları ve kolorimetrik değerleriyle incelenmiştir. Organik fotokromik malzemelerle yapılan çalışma sonunda ışık kaynağı altında çok kısa sürede fotokromik etki göstererek aktif renk değişimi sergileyen seramik malzemeler başarıyla üretilmiştir.

İkinci aşamada inorganik fotokromik malzemelere yönelik olarak yapılan deneysel çalışmalar katı hal reaksiyonları ve sol-jel senteziyle  $TiO_2$  katkılama ve üretimi şeklinde yapılmıştır. Fotokromik etkiye yönelik yapılan çalışmalar ve sanayi uygulamaları incelendiğinde genellikle etkin renk değişimi nedeniyle organik yapıların kullanıldığı ve fotokromik etkiye sahip gün ışığı altında belirgin renk değişimi sergileyebilen inorganik fotokromik yapıların bulunmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarla gün ışığı altında uyarılabilen ve yoğun renk değişimi sergileyebilen inorganik fotokromik yapıların üretimi hedeflenmiştir.

Katı hal reaksiyonları ile geçiş metal oksit yapılarından  $TiO_2$  yapısının anataz, rutil ve anataz-rutil faz yapılarına metal katkıları ve bu yapıların mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Farklı fazlardaki (anataz, rutil ve her iki fazıda içeren anataz-rutil)  $TiO_2$  yapısına, her üç sistem içinde aynı oranlarda (% 0,1, 0,2, 0,3, 0,4) yapılan Fe metali katkıları ile nanoboyutlu toz yapıları elde edilmiştir. Mikroyapısal özellikleri belirlenen tozların fotokromik etkisinin belirlenmesi amacıyla gün ışığı altında numuneler ışımaya maruz bırakılmıştır. Elde edilen toz sistemlerinden katı hal reaksiyonları ile elde edilen Fe katkılı anataz ve rutil sistemlerinde renk değişimi gözlenmezken, yalnızca TiF kodlu Fe katkılı anataz-rutil sisteminde oldukça hafif bir renk değişimi gözlenmiştir.

Sol-jel yöntemiyle yapılan çalışmalarda; yoğun renk değişiminin katı hal reaksiyonlarıyla elde edilen sistemlere kıyasla, beklenildiği üzere sentez yoluyla elde edilen farklı oranlarda katkılanmış  $TiO_2$  yapısında ortaya çıktığı ve ışımada renksiz halden mavi renge dönüşümün gerçekleştiği ve ışık kaynağından

uzaklaştırılması sonucu başlangıçtaki renksiz haline geri döndüğü gözlemlenmiştir. Genel olarak sol-jel yöntemi uygulanarak yapılan sentez çalışmalarında saf  $\text{TiO}_2$  (BNT) ve ağırlıkça farklı oranlarda % 0,1, % 0,3, % 0,5, %1 katkı içeren (BNT1, BNT2, BNT3, BNT4) nano boyutlu  $\text{TiO}_2$  toz sentezi yapılmıştır. Saf ve farklı oranlarda katkı içeren  $\text{TiO}_2$  yapılarının XRD analizleri incelendiğinde; tüm numunelerin anataz fazında olduğu ve kristal yapıda bulunduğu açıkça gözlenmektedir, katkının ana yapıda ayrı bir oksit bileşiği veya kristal yapı şeklinde bulunmadığı belirlenmiştir. Sentezleme sürecinde genellikle anataz faz ile birlikte rutil faz oluşumu ortaya çıkabilmektedir, yapılan çalışmalar sonucu kontrollü deneysel süreç parametreleri ile % 100 anataz fazında sistemde,  $\text{TiO}_2$  yapısının diğer fazlarını içermeyen nanoboyutlu toz yapıları başarıyla sentezlenmiştir. Rietvelt analizleri ile elde edilen latis parametreleri incelendiğinde katkılı  $\text{TiO}_2$  yapısında artan katkı oranıyla 'a' latis parametresinin belirli bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.  $\text{Si}^{+4}$  iyonunun boyutu  $\text{Ti}^{+4}$  iyonuna kıyasla oldukça küçük olduğundan bu beklenen bir durumdur ve yapıdaki katkı oranı artan Si miktarı ile latis parametresindeki orantılı azalmanın  $\text{Si}^{+4}$  ile  $\text{Ti}^{+4}$  iyonunun yer değiştirmesi ve katkılanan iyonunun kristal yapıya girmesi ile latis parametresinin küçülmesi olarak belirlenmiştir. Termal analizlerle sentezlenen  $\text{TiO}_2$  yapılarının ısıl davranışları incelenmiştir. TG/DTA grafikleri incelendiğinde 720-920 °C sıcaklıkları arasında ekzotermik bir reaksiyonun, anataz-rutil faz dönüşümünün olduğu pik gözlenmektedir. Ancak katkılı yapılar ve saf  $\text{TiO}_2$  yapısının termal davranışları incelendiğinde, saf yapıda yaklaşık 729°C civarında gözlemlenen faz dönüşüm sıcaklığının katkılı yapılarda 922 °C sıcaklığına kadar artabildiği ve yapılan katkılarla sistemin artan sıcaklığa rağmen daha kararlı bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Mikroyapısal özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizlerinde, saf ve katkılı olarak sentezlenen tozlar incelendiğinde, katkı yapılan tozların saf  $\text{TiO}_2$  yapısına kıyasla daha düzenli morfolojiye sahip olduğu ve sistemi oluşturan partiküllerin oldukça küresel tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. Katkının yapıda ortaya çıkardığı bu farklılıkların nedeni  $\text{TiO}_2$  latisine giren katkı iyonunun, ısıl işlemler esnasında  $\text{TiO}_2$  nanokristallerinin tane sınırı hareketini engelleyerek  $\text{TiO}_2$  tanelerinin büyümesi ve düzensiz agregaların oluşumunu engellemesi olarak saptanmıştır. Benzer olarak yapılan TEM analizleri

ile katkılı TiO<sub>2</sub> yapısında, % 0,1, % 0,3, % 0,5 oranında yapılan katkılama seviyelerinde Si kationunun yapıya girdiği belirlenmiştir. XRD analizlerinde, TEM görüntülerinde de olduğu üzere katkı ayrı bir faz gibi davranmamakta ve tane sınırının hareketini engelleyerek büyümeyi belli oranda engellemektedir. TEM analizlerinde yapının yaklaşık 19,63 nm boyutuna sahip nano kristallerden oluştuğu gözlenmiştir.

Son aşamada sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> yapılarının modellenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yapıda oluşan Ti-O-Ti, Si-Ti-O, Si-O-Si bağlarının ve enerji seviyelerinin belirlenmesi, ana yapıdaki Ti iyonunun muhtemel yük dengesini (+3, +4) saptanması amacıyla XPS analizleri incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu saf ve katkılı kompozisyonlarda titanyumun 2p karakteristik pikinin bağlanma enerjisi ve şiddet değerleri incelendiğinde yapının tetragonal yapıya sahip TiO<sub>2</sub> yapısı olduğu ve titanyumun Ti<sup>+4</sup> şeklinde yapıda bulunduğunu belirlenmiştir. Sonraki aşamada; spektrofotometre ile belirlenen absorpsiyon değerleri kullanılarak, absorpsiyon katsayısı ve enerji değişimleri belirlenerek sentezlenen saf ve katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarının bant boşluğu enerjisi ve elektronik geçişleri saptanmıştır. Bant boşluğu enerjileri incelendiğinde; beklenildiği üzere saf yapıdaki bant boşluğu en yüksek değerdeyken sisteme yapılan katkılarla birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığı gözlemlenmiştir. Saf ve farklı oranlarda katkı içeren sırasıyla, BNT, BNT1, BNT2 kompozisyonları incelendiğinde artan katkı ile birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığı ancak BNT3 ve BNT4 kompozisyonlarında gözlemlendiği üzere artan katkı miktarları ile bant boşluğu enerjisinin arttığı belirlenmiştir. Sisteme yapılan katkılarla hedeflendiği üzere saf kompozisyonlara kıyasla bant boşluğunun azaldığı ancak artan katkının belirli bir orandan sonra ters etki gösterdiği, bu nedenle yapılan katkının optimum seviyede belirlenmesi gerektiği saptanmıştır.

Tüm bu deneysel süreçler sonunda organik fotokromik yapılar kullanılarak etkin fotokromik özelliğe sahip seramik malzemeler ve tamamen sentez ürünü olan, inorganik yapı olmasına rağmen çıplak gözle ayırt edilebilecek düzeyde fotokromik etki ile gün ışığı altında mavi renk oluşumu sergileyebilen sol-jel yöntemiyle sentezlenen katkılı TiO<sub>2</sub> inorganik fotokromik yapıları başarı ile üretilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Filipponi L., Sutherland D., *Fundamental Concepts in Nanoscience and Nanotechnologies*, Interdisciplinary Nanoscience Center, Aarhus University, Denmark, 2010.
- [2] Bowman D. M., Hodge G. A., 'A Small Matter of Regulation: An International Review of Nanotechnology Regulation', *Science and Technology Law Review*, **8**, 1-5, 2007.
- [3] Mehta M. D., 'Nanoscience and Nanotechnology: Assessing The Nature of Innovation in These Fields', *Bulletin of Science Technology and Society*, **22**, 269-273, 2002.
- [4] El-Samny M.F., *Nanoarchitecture*, Master Thesis, Alexandria University, Faculty of Engineering, Department of Architecture, Egypt, 2008.
- [5] Rathjen D., Read L., *Nanotechnology*, Prime Minister's Science Engineering and Innovation Council (PMSEIC), Australia, 2005.
- [6] Buzea C., Blandino I., Robbie K., 'Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity', *Biointerphases*, **2**, 17-172, 2007.
- [7] Hoffmann H., *Nanomaterials*, Advanced Nanomaterials Course Reports, Powder Technology Laboratory, No.1, Swithzerland, 2009.
- [8] Tjong S. C., Chen H., 'Nanocrystalline Materials and Coatings', *Materials Science and Engineering*, **45**, 1-88, 2004.
- [9] Shigeyuki S., Rustom R., 'Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders', *Bull. Mater. Sci*, **23**, 453-460, 2000.
- [10] Adschiri T., Hakuta Y., Sue K., Arai K., 'Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions', *Journal of Nanoparticle Reserach*, **3**, 227- 235, 2001.
- [11] Swihart M T., 'Vapor Phase Synthesis of Nanoparticles', *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 127-133, 2003.
- [12] Okuyama K., Wang W. N., Iskandar F., 'Synthesis of Nanoparticles and Nanocomposites', *KONA*, **25**, 238-243, 2007.
- [13] Holister P., Weener J., Vas C.R, Harper T., 'Nanoparticles', *Cientifica, Technology White Papers*, **3**, 2-11, 2003.

- [14] Tjong S.C., Chen H., ‘Nanocrystalline Materials and Coatings’, *Materials Science and Engineering*, **45**, 1-88, 2004.
- [15] Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R., ‘History of Sol-Gel Science and Technology’, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **43**, 181-192, 2008.
- [16] Hench L., West J.K., ‘The Sol-Gel Process’, *Chemical Reviews*, **90**, 33-72, 1990.
- [17] Young S., K., *Overview of Sol-Gel Science and Technology*, Army Research Laboratory, ARL-TR-2650, Aberdeen, Scotland, 2002.
- [18] Muromachi T., Tsujino T., Kamitami K., Maeda K., ‘Application of Functional Coatings by Sol-Gel Method’, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **40**, 267-272, 2006.
- [19] Raab C., Simko M., Fiedeler U., Nentwich M., Gazso A., ‘Production of Nanoparticles and Nanomaterials, Nano Dossiers’, *Institute of Technology Assesment of the Austrian Academy of Sciences*, **6**, 1-4, 2011.
- [20] Pierre A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, USA, 1998.
- [21] Brinker J. F., Scherer G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, USA, 1990.
- [22] Mehtora R. C., Fricke V, Emmerling A., *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1992.
- [23] Kobate, S., ‘Single Crystalline Photochromism of Diarylethenes’, *Chemical Society of Japan*, **77**, 195-210, 2004.
- [24] Bamfield P., *Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.
- [25] Zmija J., Malachowski M. J., ‘New Organic Photochromic Materials and Selected Applications’, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **41**, 48-56, 2010.
- [26] Demirbilek, C., ‘Tautomerlik ve Fotokromluk’, *Katalizör Kimya Dergisi*, **4**, 8-9, 2009.
- [27] Laurent H. B., Dürr H., ‘Organic Photochromism’ *Pure Appl. Chem.*, **73**, 639–665, 2001.

- [28] Irie, M., 'Photochromism: Memories and Switches', *Chemical Reviews*, , **100**, 1683-1684, 2000.
- [29] Dürr, H., Laurent, H.B., 'Photochromism- Molecules and Systems', *Elsevier*, **1**, 5-9, 2003.
- [30] Jackson G., 'The Properties of Photochromic Materials', *Optica Acta*, **16**, 1-16, 1969.
- [31] Crano, J. C., Guglielmetti, R.B., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Physicochemical Studies, Biological Applications and Thermochromism*, Springer, New York, ABD, 1999.
- [32] Hummel, R. E., *Handbook of Optical Properties*, CRC Press, London, UK, 1995.
- [33] Araujo R., 'Inorganic Photochromic Systems', *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, , **297**, 1-8, 1997.
- [34] Coronado D. R., Gattorno G. R., Pesqueira M. E., Cab C., Coss R., Oskam G., 'Phase Pure TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile', *Nanotechnology*, **19**, 1-10, 2008.
- [35] Mital G. S., Manoj T., 'A Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles', *Chinese Science Bulletin*, **56**, 1639-1657, 2011.
- [36] Ahmad A., Awan G. H., Aziz S., 'Synthesis and Application of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles', *Pakistan Engineering Congress 70th Annual Session Proceedings*, No: 676, 405-411, Lahore, Pakistan, 2007.
- [37] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., 'Titanium Dioxide Photocatalysis', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21, 2000.
- [38] Lim C. S., HoRyu J., Kim D., Cho S. Y., Oh W. C., 'Reaction Morphology and The Effect of pH on The Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by sol-gel Method', *Journal of Ceramic Processing Research*, **11**, 736-741, 2010.
- [39] Mehranpour H., Askari M., Ghamsari M. S., Farzalibeik H., 'Study on the Phase Transformation Kinetics of Sol-Gel Drived TiO<sub>2</sub> Nanoparticles', *Journal of Nanomaterials*, **2010**, 1-5, 2010.
- [40] Chen X., Mao S. S., 'Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications', *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959, 2007.

- [41] Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M. A., ‘Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review’, *Journal of Environmental Management*, **92**, 311-330, 2011.
- [42] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., ‘TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical Overview and Future Prospects’, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 8269-8285, 2005.
- [43] Fu G., Vary P. S., Lin C., ‘Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Antimicrobial Coatings’, *Journal of Physical Chemistry*, **109**, 8889-8898, 2005.
- [44] John T., Yates Jr., ‘Photochemistry on TiO<sub>2</sub> ; Mechanisms behind the surface chemistry’, *Surface Science*, **603**, 1605-1612, 2009.
- [45] Twist J., Welsh Windows, Self cleaning windows properties, 2012.  
<http://www.welshwindows.co.uk/glassmirrors/self-cleaning-glass>
- [46] Gotic M., Ivanda M., Sekulic A., Music S., Popovic S., Turkovic A., Furic K., ‘Microstructure of Nanosized TiO<sub>2</sub> Obtained By Sol-Jel Synthesis’, *Materials Letters*, **28**, 225-229, 1996.
- [47] Mahshid S., Sasani M., Askari M., Afshar N., Lahuti S., ‘Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution’, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **9**, 65-68, 2006.
- [48] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J., ‘Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results’, *Chemical Reviews*, **95**, 735-758, 1995.
- [49] Colussi S. H., Hoffman, M. R., ‘Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces’, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9842-9850, 2000.
- [50] Maeda M., Yamada T., ‘Photocatalytic Activity of Metal-doped Titanium Oxide Films Prepared by Sol-gel Process’, *Journal of Physics: Conference Series* **61**, 755–759, 2007.
- [51] Gratzel M., Howe R.F., ‘Electron Paramagnetic Resonance studies of doped TiO<sub>2</sub> colloids’, *J Phys Chem.*, **94**, 2566-2572, 1990.

- [52] Karvinen S. M., ‘The Effects of Trace Element Doping on the Optical properties of and Photocatalytic of Nanostructured Titanium Dioxide’, *Ind Eng Chem Res.*, **42**, 1035-1043, 2003.
- [53] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., ‘Visible Light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Dioxide’, *Science*, **293**, 269-271, 2001.
- [54] Zaleska A., ‘Doped TiO<sub>2</sub>:A Review’, *Recent Patents on Engineering*, **2**, 157-164, 2008.
- [55] Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., ‘Nitrogen Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> Powders’, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 5483-5486, 2003.
- [56] Ihara T., Miyoshi M., Triyama Y., Marsumato O., Sugihara S., ‘Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalyst Realized by an Oxygen Deficient Structure and by Nitrogen Doping’, *Appl. Catal B.*, **42**, 403-409, 2003.
- [57] Lee H. C., *Introduction to Color Imaging Science*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.
- [58] Nah Y. C., Paramasivam I., Schmuki P., ‘Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and Applications’, *Chem Phys Chem.*, **11**, 2698-2713, 2010.
- [59] Shon H., Phuntsho S., Okour Y., Cho D., Kim K., Li H., Na S., Kim J. B., ‘Visible Light Titanium Dioxide’, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1-16, 2008.
- [60] Sangchay W., Sikong L., Kooptarnond K., Niyomwas S., ‘Photochromic and Self Cleaning properties of TiO<sub>2</sub>-AgCl/Cu<sup>+2</sup> Thin Films’, *Advanced Materials Research*, **214**, 149-155, 2011.
- [61] Tomogama H., Morimoto T., Photochromic Coatings Including Silver Halide Microcrystals via Sol-Gel Process, *Thin Solid Films*, **392**, 355-360, 2001.
- [62] Huang J., Dong X., Pan Q., Chang Z., ‘Photochromic Behavior and Mechanism of Thin Films Containing Tungstosilicate Acid’, *Journal of Shanghai University*, **12**, 368-371, 2008.
- [63] He T., Ma Y., Cao Y., Liu H., Yang W., Yao J., ‘Comparison Between the Effects of TiO<sub>2</sub> Synthesized by Photoassisted and Conventional Sol-Gel Methods on the Photochromism of WO<sub>3</sub> Colloids’, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 117-123, 2004.

- [64] Vinogradov A.V., Agafonov A. V., Vinogradov V. V., ‘Low Temperature Sol-Gel Synthesis Photochromic Cu/TiO<sub>2</sub> Films’, *Journal of Alloys and Compounds*, **515**, 1-3, 2012.
- [65] Konishi K., Kubo T., ‘Characterization of Some Properties of TiO<sub>2</sub> on Ti Surface by Anodization in Acid Solution’, *14th International Conference on the Properties of Water and Steam Proceedings*, Japanese National Committee, Kyoto, Japan, 392-394, 2004.
- [66] Chen J., Yang M., ‘Structural and Optical Characterization of Rutile TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanopowders Doped with Iron Ions’, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3547–3551, 2011.
- [67] Li H., Duan X., ‘Photochemical Synthesis and Characterization of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanotube Composites’, *J Mater Sci.*, **43**, 1669-1676, 2008.
- [68] Baki M., Diasty F., ‘Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses’, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **10**, 217–229, 2006.
- [69] Suci R., Indrea E., ‘TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Method’, *Journal of Physics*, **182**, 1-4, 2009.
- [70] Shi W., ‘Investigation of Silicon Concentration Effect on Si- Doped Anatase TiO<sub>2</sub> by First Principles Calculation’, **184**, 1983-1988, 2011.
- [71] Mishra P., ‘On the Synthesis ,Characterization and Photocatalytic Applications of Nanostructured TiO<sub>2</sub>’, *Bull Mater Sci.*, **31**, 545-550, 2008.