

Proje Yarışması

TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'nun düzenlediği Lise Öğrencileri Arası Araştırma Projeleri Yarışması'nda, bu yıl Kimya dalında birinciliği iki proje aldı. Bu sayıda sizlere, Fevziye Mektepleri Vakfı Özel Işık Lisesi öğrencilerinden Burak Karacık ve Burak Tutkuner'in yaptıkları "Sol-Gel Metodu ile $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ Oksit Filmlerin Hazırlanması" başlıklı çalışmayı tanıtıyoruz.

Sol-Gel Metodu ile $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ oksit Filmlerin Hazırlanması

Günlük yaşantımızda, çevremizde bulunan, sıklıkla kullandığımız birçok eşyanın yüzeyi ile ana yapının farklı olduğunu pek düşünmeyiz. Bulduğumuz odanın duvarları boyalıdır ya da kağıt gibi herhangi bir madde ile kaplanmıştır. Kullandığımız masa ve benzeri ahşap eşyalar da boyanmış ya da verniklenmiştir. Çevremizde boyanmamış demir eşya yok gibidir. Bütün eşyaları bu halleriyle görmeye alıştığımız için çoğu zaman bu kaplamanın sadece dekoratif amaçlı olduğunu düşünür, hatta eşyaları bu halleri ile algıladığımızdan yüzeylerinin değişik bir madde ile kaplı olduğunu fark etmeyiz.

Aslında bu eşyaların yüzeyleri sadece dekoratif amaçla değil, gerek temizlenmeleri gerekse kullanımları sırasında dış etkenlerden korunması amacıyla kaplanmıştır. Çoğunlukla, eşyanın ana maddesi ile yüzeyini kaplayan madde tamamen farklı malzemeden yapılmıştır. Kaplanmayan eşyalar, kötü görünüşlü ve dış etkenlere karşı dayanıksız olacaktır. Ancak bazı durumlarda yüzeyin kaplanması kaçınılmazdır. Elektrik tellerinin, elektriği geçirmeyen bir madde ile kaplanmadan kullanılması düşünülemez. Yüzeylerin kaplanması, malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla da yapılır. Örneğin, otomobillerde kullanılan aynalardan bazılarının ışığı fazla miktarda yansıtıp gözümüzü rahatsız ettiğini, bazılarının ışığı pek yansıtmayarak rahat bir görüş sağladığını görebiliriz. İşte bu, aynaya kaplanmış ince bir filmin, ışığın yansımalarına neden olan yüzeyinin özelliklerini değiştirmesinden ileri gelmektedir. Aynalarda sağlanan bu iyileşme, ayna camı üzerindeki cam bir kaplamanın, farklı yapısı nedeniyle, sahip olduğu bazı fiziksel özelliklerinin bir sonucudur.



İşte, Burak Karacık ve Burak Tutkuner'in Sol-Gel Metodu ile bir plaka üzerinde hazırladıkları farklı miktarlarda $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ içeren gel filmi de, bileşimi özellikleri nedeniyle, bazı malzemelerin yüzeyine kaplanarak çeşitli alanlarda kullanılabilir. Örneğin, güneş enerjisinden yararlanmak amacıyla hazırlanan hücrelerin yüzeyi, üzerine gelen ışığı ne kadar az yansıtırsa o kadar çok verim elde edilir. Belirli bileşimlerde hazırlanan film eğer böyle bir yüzeye bir veya birkaç kat kaplanırsa hücrenin verimini artırır. Silisyum dioksit ve zirkonyum dioksitten oluşan film, bu amaçla kullanılabilir gibi, bazı kimyasal maddelere karşı da dayanıklı olduğundan, bu tür maddelerden etkilenmemesi amacıyla metallerin yüzeylerine kaplanabilir. Kaplama işlemlerinde, özellikle oksit yapılı olan bu tipte filmlerin oluşturulmasında, filmin yapısı kadar yüzeye kaplanması çok önemli. Özelliklerini koruması açısından diğer önemli bir nokta da, kaplama sırasında filmin kalınlığının kontrol edilmesi, yapının her noktada aynı kalması. Kullanılan maddelerin ucuz olması da uygulama açısından avantaj sağlayarak, bu alandaki çalış-

malara yeni ve olumlu katkılar getireceği benziyor.

Çeşitli malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi veya yüzeye yeni özellikler kazandırılması amacıyla bu malzemelerin organik veya inorganik maddelerle kaplanması yaygın olarak kullanılan bir yöntem. Özellikle kütsel yapılardan çok, yüzey özelliklerinin önem kazandığı durumlarda, kaplama yöntemi birçok yönden avantajlı olabilir. Yeni bir yüzey oluşturmak için, diğer birçok fiziksel ve kimyasal yöntemin yanında, özellikle oksit filmlerin hazırlanmasında Sol-Gel metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-Gel metodu ile metal oksitlerin elde edilmesinde en yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleri ise metal aloksitler. Bunlar kolayca saf olarak elde edilebilir, organik çözücülerde çözünürler, hidrolizle metal hidroksitlere ve takip eden hatta birlikte yürüten kondenzasyon reaksiyonu ile kolayca önce gel hale sonra da oksite dönüştürülebilirler. Metallerin anorganik bileşiklerini kullanılsa da, bunların genellikle organik çözücülerdeki sınırlı çözünürlükleri, sulu ortamlarda ise kristallenme eğilimleri, kullanılmaları belirli ölçülerde sınırlıyor. Ancak yine

de bu bileşiklerin kullanılması, gerekli önlemlerin alınması ile mümkün.

İki veya daha fazla metal aloksit kullanılması durumunda bazen aloksitlerden bir veya birkaçının bir ön hidrolize tabi tutulması gerekebilir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan hidroksil gruplarının kondenzasyonu ile M-O-M (metal-oksjen-metal) bağları oluşur. Ancak reaksiyonlar sonucunda bir çökelti değil, gelişmiş bir şebek yapısının oluşması gerekli. Bunun yanı sıra, kondenzasyon reaksiyonlarının sonunda elde edilen gelişmiş yapıda, reaksiyona girmeden kalmış olan gruplar her zaman mevcut ve bu grupların eliminasyonu ile tamamiyle oksitlere dönüşüm için bir ısı işlemi gerekli. Bu ısı işlemi sıcaklık genellikle 500 °C civarında veya altındadır. Bu da Sol-Gel metodu ile oksitlerin elde edilmesinde, klasik yöntemlere oranla, diğer bazı avantajlarının yanı sıra, yüksek sıcaklıklara çıkma gerekliliğini ortadan kaldırması yönünde ek bir avantajını da ortaya koyuyor.

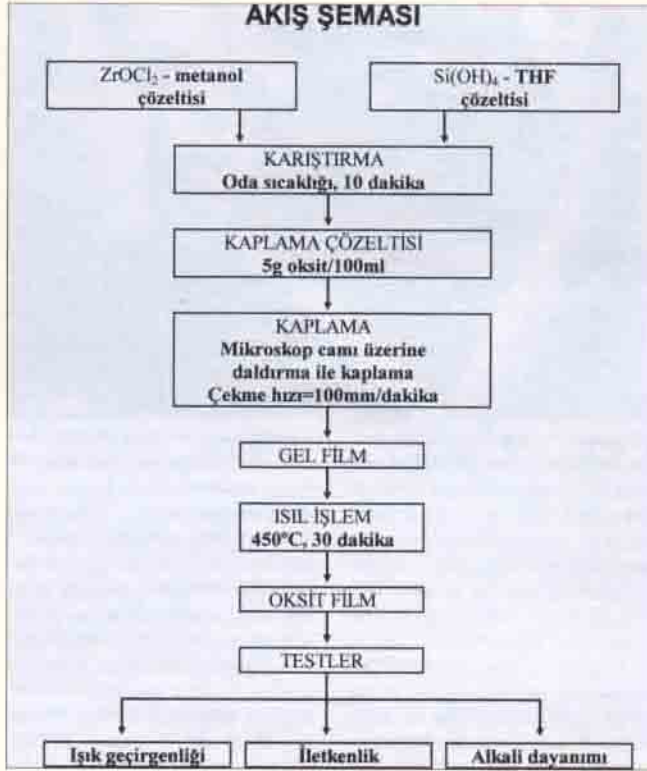
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ oksit sistemiyle ilgili çalışmaların çoğunda başlangıç maddeleri olarak her iki metalin de aloksitleri kullanılıyor. İşlemler, kohidroliz ve kondenzasyon ile önce gel oluşarak ısı işlemi oksite dönüştürülüyor. Hazırlanan bu ikili sistemde, ZrO_2 içeriğine bağlı olarak karışımın kırılma indisi değişiyor ve ZrO_2 oranı arttıkça daha yüksek kırılma indisine sahip ürünler elde ediliyor. Bu oksit sistemin bir diğer önemli özelliği de alkaliye karşı dayanıklı olması; ZrO_2 oranı arttıkça alkali dayanımı belirgin ölçüde artıyor.

Bu ikili sistemin elde edilmesinde az da olsa silisyum tetraalkoksit ile birlikte zirkonyumun inorganik tuzları da kullanılıyor. Örneğin, bir çalışmada $\text{Zr(NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak, yine alkaliye dayanıklı film oluşturmak amacıyla $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ oksit sistemi hazırlanmış.

Oksitlerin elde edilmesinde kullanılan aloksit bileşiklerinin nispeten pahalı olması ve daha da önemlisi hidroliz ve kondenzasyon tepkimeler sırasında uçucu olan bu aloksitlerdeki buharlaşmalar nedeniyle ilk karışımın bileşimi ile gel veya oksit bileşiminin farklılık gösterebilmesi aloksitlerin kullanılmasında ilk aklı gelen problemler. Ancak, Sol-Gel metodunda, bu metallerin organik çözücülerde çözünmeyen anorganik bileşiklerini kullanırsa, hem maliyet açısından hem de



AKIŞ ŞEMASI



bileşimin işlem boyunca değişmeden kalabilmesi açısından belirli bir üstünlük sağlanmış olacaktır. Bunun yanı sıra alkoksit yönteminde görülebildiği gibi reaksiyona girmeden kalabilecek organik grupların uzaklaştırılması gerekliliği ile karbonize olmuş safsızlıklar kalması riski de ortadan kaldırılmış olacaktır. Ayrıca, özellikle oksit film oluşumu sırasında büyük hacimli organik grupların ısıl işlemle uzaklaştırılmasıyla oluşabilecek boşluklar minimum boyuta indirilmiş olacaktır ve böylece daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun filmler elde edilebilecektir.

Burak Karacak ve Burak Tutkuner bu çalışmalarında SiO₂ kaynağı olarak sodyum metasilikatın HCl ile reaksiyon ürününden tetrahidrofuran ile ekstraksiyonla elde edilmiş ve konsantrasyonu 5g SiO₂/100 ml olacak şekilde seyreltilmiş olan silisik asit (Si(OH)₄); ZrO₂ kaynağı olarak ise metanolde çözüldükten sonra Zr(CH₃COOH) mol oranı 4 olacak şe-

kilde asetik asit (CH₃COOH) ilave edilerek hazırlanmış olan zirkonyum oksiklorür (ZrOCl₂.8H₂O) kullanılmıştır.

Silisik asit zirkonyum oksiklorür arasında beklenen tepkime sembolik olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir: $nZrOCl_2 + nSi(OH)_4 \rightarrow Cl-(Zr-O-Si)_n-OH + (n-1)HCl$

Zirkonyum oksiklorür çözeltisi hazırlanırken, asetik asit, zirkonyum bileşiğinin, kristal suyu nedeniyle çözelti içerisinde önceden hidrolizlenerek kendi arasında çökelti oluşumunu engellemek amacıyla, hidroliz sonucu oluşacak -OH gruplarını kısmen de olsa bloke edebilmek için ilave edilmiştir. Bu aynı zamanda silisik asitle olabileceği hızlı bir reaksiyonu da engelleyerek homojen bir çözelti oluşumuna da katkıda bulunuyor.

Kaplama için kullanılacak çözeltiler, kullanılmadan hemen önce çeşitli SiO₂/ZrO₂ mol oranlarını sağlayacak şekilde hesaplanmış miktarlarda sili-

Tablo 1: Kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan çözeltiler miktarları ve bileşimleri

Deney No.	Kaplama Çözeltisi	Silisik Asit (ml)	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (ml)	SiO ₂ / ZrO ₂ (mol)
1	Zr0	50	-	10 / 0
2	Zr1	40	9.10	9 / 1
3	Zr2	40	20.50	8 / 2
4	Zr3	30	26.35	7 / 3
5	Zr4	20	27.33	6 / 4
6	Zr5	20	40.98	5 / 5
7	Zr6	15	46.11	4 / 6
8	Zr7	10	47.82	3 / 7
9	Zr8	5	40.98	2 / 8
10	Zr9	5	92.22	1 / 9
11	Zr10	-	50.00	0 / 10

Tablo 2: Elde edilen oksit filmlerin % ışık geçirgenlikleri ve alkali dayanımları

Deney No.	Kaplama Çözeltisi	Işık Geçirgenliği (%)	Oda Sıcaklığında		80°C' de Alkali Dayanımı	
			1N	5N	1N	5N
1	Zr0	93.1	*	*	*	*
2	Zr1	-	*	*	*	*
3	Zr2	-	*	*	*	*
4	Zr3	85.7	*	*	*	*
5	Zr4	-	*	*	*	*
6	Zr5	79.3	*	*	*	*
7	Zr6	-	*	*	*	*
8	Zr7	78.1	*	*	*	*
9	Zr8	-	*	*	*	*
10	Zr9	73.7	*	*	*	*
11	Zr10	-	*	*	*	*

* - Ölçümler yapılmadı.

* - Filmlerde gözle tespit edilebilir herhangi bir bozulma yoktur.

sik asit çözeltisinin yine hesaplanmış miktardaki zirkonyum oksiklorür çözeltisi üzerine ilavesi ve laboratuvar şartlarında 10 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Her iki başlangıç çözeltisinin de derişimi metal oksit cinsinden 5g/100ml olması nedeniyle tüm kaplama çözeltilerinin derişimi sabit ve 5g metal oksit/100 ml. Laboratuvar koşullarında 7x26 mm boyutlarındaki mikroskop camlarının çözelti içerisine daldırılıp sabit hızla hareket eden bir sistem yardımıyla 100 mm/dakika hızla yukarı doğru 90°'lik bir açıyla çekilerek kaplamalar hazırlanmıştır. Kaplanmış cam plakalar laboratuvar şartlarında 5 dakika bekletildikten sonra 450 °C sabit sıcaklığa ısıtılmış bir fırın içerisinde 30 dakika süre ile konularak ısıl işleme tabi tutulmuş ve kaplama sonrası oluşan film, oksit film haline dönüştürülmüştür. Oksit filmlerin ışık geçirgenlikleri ise bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür. Alkali dayanım testi-

leri, kaplanmış plakaları 1N ve 5N NaOH çözeltilerinde laboratuvar koşullarında 48 saat ve 80 °C'de 4 saat bekletilerek yapılmıştır. Testlerde ilgili sonuçlar Tablo 2'de görülmüştür.

Bütün bu işlemler sonucunda hazırlanan kaplama çözeltileri tamamen homojen bir yapıya sahip. Sol-Gel metodunda, özellikle inorganik başlangıç maddeleri ile çalışıldığında karşılaşılan homojen çözeltilerin elde edilememesi, yani herhangi bir çökme veya kristallanma, hem çözeltide hem de film oluşumu sonrasında gözlenmemiştir. Homojen olarak elde edilen bu çözeltilerden oluşturulan gel filmler, ısıl işlem sonrasında yine homojen olan oksit filmlere dönüştürülmüştür. Tablo 2'de görüldüğü gibi oksit filmde kaplanmış cam plakaların ışık geçirgenlikleri, cam plaka ile ZrO₂ oranının ışık geçirgenlikleri yaklaşık aynı olmasına rağmen, ZrO₂ oranı arttıkça azalmıştır. Bu ZrO₂'in SiO₂'ye oranla yüksek olan kırılma indisine sahip olmasından ileri geliyor. ZrO₂'in kırılma indisine olan bu katkısı nedeniyle, bu tip kaplamaların bir veya çok katlı ve farklı bileşimlerde uygulanması ile solar hücrelerde (Güneş enerjisini depolayan hücre) antirefleksif film olarak kullanılması mümkün. Alkali dayanımları ile ilgili testlerde ZrO₂ içeren bu filmlerin, alkaliye belirtilen şartlarda dayandığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, özellikle başlangıç maddeleri göz önüne alındığında, bu yöntem, SiO₂-ZrO₂ oksit filmlerin hazırlanmasında bir alternatif sunduğu ve solar hücreler için kullanılan antirefleksif filmlerin oluşumu için de yeni bir yöntem olarak kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür.

Deneyler Sırasında

Burak Karacak ve Burak Tutkuner'in bu çalışma ile elde ettikleri antirefleksif filmler, ileride, Güneş enerjisini ısı veya ışık enerjisine çeviren sistemlerde, asit yağmurlarına karşı aşınmayı önlemek için camlarda, paslanmayı engellemek amacıyla metalik yüzeylerde, reaktiflerin saklanması ve depolanması için reaktörlerde ve çeşitli bilgisayar devrelerinde kullanılabilir bir malzeme olarak karşımıza çıkacak gibi görünüyor.

Burak Karacak ve Burak Tutkuner'in hazırladıkları bu proje, TÜBİTAK'ın Proje Yarışması'nda kimya dalında aldığı birincilik ödülünün dışında, daha önce de özel bir dersanenin açtığı proje yarışmasında da sergilenmeye değer bulunmuş.

Bu iki genç araştırmacının projelerini hazırlarken yaşadıkları ilginç bir deneyim var: Projenin başlangıç aşamasında, hazırlayacakları kaplamaların silikon plakalar üzerine yapılması gerekliliğini öğrenen Tutkuner ve Karacak, bütün çabalarına rağmen bu plakaları bulamayıp cam üzerine yaptılar. Çalışmalarını bitirdikten sonra, ölçümler için, TÜBİTAK Yarı İletkenler Teknolojisi Araştırma Laboratuvarı'na (YITAL) gittikleri ancak oradaki yetkili kişi, cam üzerine yapılan kaplamaların ölçülemeyeceğini ortaya teknik ayrıntılarıyla anlattı. Burak Karacak'ın çok arayıp bir türlü bulamadıklarını söylemesi orada bulunanların kahkahalara gülmelerine neden olmuş. Bunun neden bu kadar komik olduğunu YITAL'ın Türkiye'nin silikon cenetini olduğunu öğrendikten sonra anlamışlar.



Burak Tutkuner, 03.05.1979'da Kırsehir'de doğdu. İlk öğrenimini Kırsehir'de yaptı. Cumhuriyet İlkokulu'nda tamamladığından sonra, 1990 yılında FMV Özel Işık Lisesi'ne kayıt oldu. Halen aynı okulun 11. sınıfında öğrenimine devam eden Burak Tutkuner, ileride inşaat mühendisi olmayı hedefliyor.



Burak Karacak, 08.02.1980'de İzmir'de doğdu. İlk öğrenimini FMV Özel Işık Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 1990 yılında yine aynı okulda orta öğrenimine başladı. Halen bu okulda 11. sınıf öğrencisi olan Burak Karacak, ileride bilgisayar mühendisi olmayı hedefliyor.