





**M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Ti, Si, Zn, Al) KAPLANMIŞ VO<sub>2</sub> NANOÇUBUKLARIN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Ti, Si, Zn, Al)  
COATED VO<sub>2</sub> NANORODS**

**MUHAMMED CİHAD KÜÇÜKARSLAN**

**DOÇ. DR. ÖZLEM DUYAR COŞKUN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019



MUHAMMED CİHAD KÜÇÜKARSLAN'ın hazırladığı "M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Ti, Si, Zn, Al) KAPLANMIŞ VO<sub>2</sub> NANOÇUBUKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

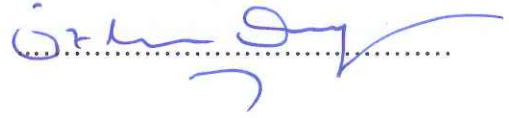
Prof. Dr. Tuncer Hökelek

Başkan



Doç. Dr. Özlem Duyar Coşkun

Danışman



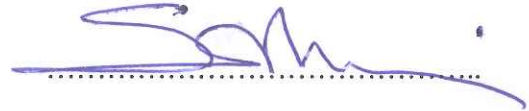
Prof. Dr. Semra İde

Üye



Prof. Dr. Süleyman Tekeli

Üye



Prof. Dr. S. Bora Lişesivdin

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak ..... / ..... /..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

01 / 06 / 2019



MUHAMMED CİHAD KÜÇÜKARSLAN





## YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

12 / 07 / 2019



MUHAMMED CİHAD KÜÇÜKARSLAN



## ÖZET

# **M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Ti, Si, Zn, Al) KAPLANMIŞ VO<sub>2</sub> NANOÇUBUKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**MUHAMMED CİHAD KÜÇÜKARSLAN**

**Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özlem Duyar Coşkun**

**Haziran 2019, 85 Sayfa**

Dünyadaki mevcut enerji kaynakları 21.Yüzyıl'ın başından bu yana hızla azalmaktadır. Enerji tasarrufu, bu enerji kıtlığını çözmeyen etkili yollarından biridir. Vanadyum Dioksit (VO<sub>2</sub>) T<sub>c</sub> = 68 °C'de yarıiletken monoklinik bir fazdan metalik rutil faza geri dönüşümlü şekilde geçen ve bu özelliği sayesinde ilgi çeken ve yaygın bir şekilde kullanılan inorganik bir malzemedir. Metalik fazdaki kızılötesi geçirgenliğin ani düşüşü, VO<sub>2</sub>'i binalardaki enerji tüketimini azaltmak için yapılan termokromik akıllı camların yapımında kullanılabilir adaylardan biri yapmaktadır. Ancak uygulamada, bazı kısıtlamalardan dolayı problemlere karşılaşılmaktadır. Bunların arasında yüksek geçiş sıcaklığı, düşük optik geçirgenlik, çevresel etkenlere karşı kararsızlık ve istenmeyen güneş enerjisi modülasyonu sayılabilir. Bu problemleri çözebilmek için elementel katkılama, yüzey kaplama gibi birçok yöntem önerilmiştir. Bunların arasında önerilen kaplanmış nanoparçacık yapısı, bu problemlerin birçoğuna çözüm önerdiği için en etkili yöntemlerden biridir. Bu çalışmanın ilk aşamasında VO<sub>2</sub> nanoçubuklar en yaygın sentezleme yöntemlerinden biri olan hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenip, uygun

tavlama şartlarında sentezlenen malzemenin monoklinik faza geçmesi sağlanmıştır. Ardından VO<sub>2</sub> nanoçubuklar çeşitli metal oksitlerle kaplanarak önerilen çekirdek@kabuk yapılar (VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>@ZnO) hazırlanmıştır.

Metal oksitlerle kaplanan VO<sub>2</sub> nanoçubuklar DMF içerisinde çözünerek hazırlanan çözelti, PVB içerisine belirli oranlarda yayılarak cam alttaşlar üzerinde filmler hazırlanmış, yapısal, morfolojik ve optik özellikleri karakterize edilmiştir. Bu çekirdek@kabuk yapılarının faz geçiş sıcaklığı M-VO<sub>2</sub>'in faz geçiş sıcaklığına göre bir miktar düşmekle birlikte M-VO<sub>2</sub>'in zayıf olan çevresel kararlılığı da iyileştirilmiştir. Bu yapıların termokromik uygulamalar için umut vaat ettiği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** VO<sub>2</sub> nanoçubuk, hidrotermal sentez, termokromik, akıllı camlar.

## **ABSTRACT**

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $M_xO_y$ (M=Ti, Si, Zn, Al) COATED $VO_2$ NANORODS**

**Muhammed Cihad Küçükarslan**

**Master of Science, Department of Physics Engineering**

**Supervisor: Doç. Dr. Özlem Duyar COŞKUN**

**June 2019, 85 pages**

The world's available energy resources have been diminishing since the beginning of the 21<sup>th</sup> century. Saving energy is one of the best way to solve this problem. Vanadium Dioxide ( $VO_2$ ) is a widely studied inorganic phase change material, which has a reversible phase transition from semiconducting monoclinic to metallic rutile phase at a critical temperature of  $T_c=68$  °C. The abrupt decrease of infrared transmittance in the metallic phase makes  $VO_2$  a potential candidate for thermochromic smart windows to cut down building energy consumption. But in applications, due to some limitations, researchers face with some issues like high  $T_c$ , low luminous transmittance, undesirable solar modulation ability and instability for environmental effects. In order to tackle these issues, many approaches such as elementary doping and coating have been proposed. Among

them, coated nanostructure is one the most effective methods for offering solutions to many of these issues. In the first stage of this study, VO<sub>2</sub> nanostructures were synthesized by one of the most common methods, hydrothermal method then their phase was changed to to monoclinic phase under appropriate annealing conditions. Then, proposed core@shell structures (VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>@ZnO) were prepared by coating VO<sub>2</sub> nanorods with various metal oxides.

The coated structures were dissolved in DMF and added to the solution of PVB to prepare thermochromic films. Results indicated that the coated structure of VO<sub>2</sub> made improvements in the phase transition temperature and optical properties and stability of VO<sub>2</sub> nanorods. These structures are thought to be promising for thermochromic applications.

**Keywords:** VO<sub>2</sub> nanorod, hydrothermal synthesis, thermochromic, , smart glasses.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının en başından sonuna kadar yol gösterici olan, maddi ve manevi her türlü katkıyı sağlayan Tez Danışmanım Sayın Hocam Doç. Dr. Özlem Duyar Coşkun'a,

Tez çalışmasının en başından sonuna kadar, tüm bilgi ve deneyimini bana aktaran, bilimsel bir çalışmanın nasıl yürütüleceğini öğreten, çalışmam boyunca benden hiçbir yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Dr. Mustafa Coşkun'a,

115M393 nolu "Akıllı Pencere Uygulamaları İçin SiO<sub>2</sub>@VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Nanotermokromik Kaplama Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı TÜBİTAK projesinde hem bursiyer öğrenci olarak çalışarak, hem de sağlanan imkanlar ile tez çalışmalarına devam ettiğim için TÜBİTAK'a,

TEM, SEM, DSC, XRD ölçümlerinin yapılmasında bize laboratuvar imkanlarını açan Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ne (UNAM)

Desteklerini esirgemeyen tüm Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı çalışanlarına,

Bu süreçte yanımda olan ve desteğini hiç esirgemeyen arkadaşım Görkem Kelebek'e ve diğer bütün arkadaşlarıma,

Fiziken yanımda olamasalar da, manevi olarak hep yanımda olan aileme,

Teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Vanadyum Oksitler .....	8
2.2. Sentez Yöntemleri .....	19
2.2.1. Sol – Gel Yöntemi.....	19
2.2.2. Hidrotermal Yöntem .....	20
2.3. Karakterizasyon Yöntemleri .....	20
2.3.1. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri .....	20
2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Ölçümleri .....	20
2.3.3. Enerji Dağılımlı X – Işınları (EDX) Ölçümleri .....	21
2.3.4. X Işınları Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	21
2.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri.....	22
2.3.6. Spektrofotometrik Ölçümler .....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	24
3.1. VO <sub>2</sub> Nanoçubukların Sentezlenmesi .....	24
3.2. Sentezlenen VO <sub>2</sub> Nanoçubukların (M) Fazına Geçmesinin Sağlanması .....	24
3.3. VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SiO <sub>2</sub> ile Kaplanması .....	24
3.4. VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların TiO <sub>2</sub> ile Kaplanması .....	24
3.5. VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların AlO <sub>x</sub> ile Kaplanması.....	25



3.6. VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların ZnO ile Kaplanması.....	25
3.7. Termokromik Filmlerin Hazırlanması.....	26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	27
4.1. Tavlanmamış VO <sub>2</sub> Nanoçubukların TEM, XRD ve DSC Analizleri .....	27
4.2. VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların TEM, XRD ve DSC Analizleri.....	30
4.3. SiO <sub>2</sub> ile Kaplanan VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri ....	32
4.4. TiO <sub>2</sub> ile Kaplanan VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri ....	36
4.5. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile Kaplanan VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri ..	39
4.6. ZnO ile Kaplanan VO <sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri ....	43
4.7. Termokromik ve Optik Ölçümler .....	46
4.7.1. Tavlanmamış VO <sub>2</sub> 'in Optik Geçirgenlik Spekturumu.....	46
4.7.2. Tavlanmış VO <sub>2</sub> 'in Optik Geçirgenlik Spekturumu .....	46
4.7.3. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> 'in Optik Geçirgenlik Spekturumu .....	47
4.7.4. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> 'in Optik Geçirgenlik Spekturumu.....	48
4.7.5. VO <sub>2</sub> @AlO'in Optik Geçirgenlik Spekturumu.....	49
4.7.6. VO <sub>2</sub> @ZnO'in Optik Geçirgenlik Spekturumu .....	50
4.8. Çevresel Kararlılık.....	51
5. YORUM.....	53
6. KAYNAKLAR .....	56
EKLER.....	60
EK 1 – Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Konutlarda ısı kaybının dağılımı (Baetens, 2010). .....	3
Şekil 2.2. Termokromik bir cam sisteminin çalışma prensibi.....	5
Şekil 2.3. Bazı metal bileşiklerin sıcaklığa karşı elektrik iletkenlik değişimleri (Lampert and Granqvist, 1990).....	7
Şekil 2.4. Vanadyum (IV) oksitin Tetragonal Rutil (R) ve Monoklinik (M) yapıları (Eyert, 2002). .....	9
Şekil 2.5. (a) monoklinik ve (b) rutil vanadyum (IV) oksit için band yapı düzeni. $E_F$ : Fermi Seviyesi.....	10
Şekil 2.6. a) Kaplanmamış $VO_2$ 'in, b) $VO_2@ZnO$ 'in optik geçirgenlikleri. c) Kaplanmamış $VO_2$ 'in, d) $VO_2@ZnO$ 'in $\lambda=1500$ nm'de farklı süreler sonunda geçirgenlik eğrileri (Chen ve ark., 2017). .....	15
Şekil 2.7. Farklı $VO_2$ tabanlı akıllı pencere kaplamalarının solar düzeltme verimliliği ( $\Delta T_{sol}$ ), ışık geçirgenliği ( $T_{lum}$ ) ve sabit sıcaklıkta (60 °C) nem dayanıklılıkları (% 90), (Chen ve ark., 2017).....	16
Şekil 2.8. 1 – $VO_2$ , 2 – Tavlanmamış $VO_2@AlO$ , 3 – Tavlanmış $VO_2@AlO$ 'in a) 1 dakika, b) 10 dakika, c) 60 dakika ve d) 120 dakika ve oda sıcaklığında 1M $H_2O_2$ çözeltisi içerisinde resimleri (Tong ve ark., 2017).....	16
Şekil 2.9. Nemli ısıtma ortamlarında bekletilmiş (aged) a) $VO_2$ , b) Tavlanmamış $VO_2@AlO$ , c) Tavlanmış $VO_2@AlO$ 'in optik geçirgenlik spektrumları. d) farklı filmlerin solar düzenleme verimliliğinin değişimi (Tong ve ark., 2017).....	17
Şekil 2.10. Nanoparçacıkların nemli ısıtma ortamındaki sorunların gösterimi: a) $VO_2$ , b) Tavlanmamış $VO_2@AlO$ , c) Tavlanmış $VO_2@AlO$ (Tong ve ark., 2017).....	18
Şekil 2.11. Bragg Yasası'nın şematize edilmiş hali. ....	22
Şekil 4.1. Sentezlenen tavlanmamış $VO_2$ nanoçubukların uzunluk dağılımları. ....	28
Şekil 4.2. Tavlanmamış $VO_2$ nanoçubukların TEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.3. Tavlanmamış $VO_2$ nanoçubukların XRD kırınım deseni. ....	29
Şekil 4.4. Tavlanmamış $VO_2$ nanoçubukların DSC grafiği. ....	30
Şekil 4.5. Monoklinik fazda $VO_2$ 'in XRD kırınım deseni. ....	31
Şekil 4.6. Tavlanmış $VO_2$ (M) nanoçubukların SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.7. Tavlanmış $VO_2$ 'in DSC grafiği.....	32

Şekil 4.8. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> 'in XRD kırınım deseni.....	33
Şekil 4.9. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> 'in DSC grafiği.....	34
Şekil 4.10. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> 'in SEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.11. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> 'in EDX spektrumu.....	35
Şekil 4.12. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> 'in XRD kırınım deseni.....	36
Şekil 4.13. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> 'in DSC grafiği.....	37
Şekil 4.14. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> nanoçubukların SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.15. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> 'in EDX spektrumu.....	39
Şekil 4.16. VO <sub>2</sub> @AlO'in XRD kırınım deseni.....	40
Şekil 4.17. VO <sub>2</sub> @AlO'in SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.18. VO <sub>2</sub> @AlO'in EDX spektrumu.....	41
Şekil 4.19. VO <sub>2</sub> @AlO'in DSC grafiği.....	42
Şekil 4.20. VO <sub>2</sub> @ZnO'in XRD kırınım deseni.....	43
Şekil 4.21. ZnO ile kaplanan VO <sub>2</sub> (M) nanoçubukların DSC grafiği.....	44
Şekil 4.22. ZnO ile kaplanmış VO <sub>2</sub> nanoçubukların SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.23. VO <sub>2</sub> @ZnO'in EDX spektrumu.....	45
Şekil 4.24. Tavlanmamış VO <sub>2</sub> 'in 25 °C sıcaklıkta ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.....	46
Şekil 4.25. Tavlanmış VO <sub>2</sub> örneğinin 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.....	47
Şekil 4.26. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> örneğinin 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.....	48
Şekil 4.27. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> 'in 25 °C ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.....	49
Şekil 4.28. VO <sub>2</sub> @AlO <sub>x</sub> 'in 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.....	50
Şekil 4.29. VO <sub>2</sub> @ZnO'in 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.....	51
Şekil 4.30. a) Açık havada bekletilmiş b) b ekletildikten sonra tekrar tavlanmış VO <sub>2</sub> nanoçubuklar.....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı termokromik malzemeler ve bazı temel özellikleri (Kamalisarvestani ve ark., 2013). .....	6
Çizelge 2.2. Bazı malzemelerin VO <sub>2</sub> termokromik kaplamalar üzerindeki etkileri (Kamalisarvestani ve ark., 2013). .....	11
Çizelge 4.1. VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> 'teki elementlerin ağırlıkça yüzde değerleri. ....	34
Çizelge 4.2. VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> 'in elementel bileşenleri. ....	39
Çizelge 4.3. VO <sub>2</sub> @AlO'in elementel bileşenleri. ....	42
Çizelge 4.4. VO <sub>2</sub> @ZnO'in elementel bileşenleri. ....	44
Çizelge 5.1. Kaplamaların faz geçiş sıcaklığına etkisi. ....	54
Çizelge 5.2. Kaplamaların optik geçirgenliğe etkisi. ....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

°	Derece
μ	Mikro
λ	Dalga Boyu
Δ	Değişim

### Kısaltmalar

E-SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Enviromental Scanning Electron Microscope)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
MP-XRD	Çok Amaçlı X Işınları Kırınımı (Multi Purpose X Ray Diffraction)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy)
EtOH	Etanol
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
DI	Deiyonize
DMF	Dimetil Formamid
SiO <sub>2</sub>	Silikon Dioksit
VO <sub>2</sub>	Vanadyum Dioksit
TiO <sub>2</sub>	Titantum Dioksit
AlO <sub>x</sub>	Alüminyum Oksit
ZnO	Çinko Oksit
T <sub>c</sub>	Kritik Sıcaklık

MST	Metal - Yarıiletken Geçişi (Metal to Semiconductor Transition)
MIT	Metal - Yalıtkan Geçişi (Metal to Insulator Transition)
PVB	Polivinil Butiral (Butvar)
$\Delta T_{sol}$	Güneş Enerjisi Geçirgenliği Modülasyonu
$\Delta_{lum}$	Görünür Bölge Geçirgenliği
$\Delta Sol$	Güneş Enerjisi Modülasyonu
Vis	Görünür Bölge
IR	Kızılötesi Bölge
% at	% atomik
% mol	% molar

# 1. GİRİŞ

Son zamanlarda küresel enerji krizi nedeniyle enerji tasarruflu yeni binalara ilgi giderek artmakta ve bu enerji tasarruflu binaların en önemli bileşenini uygun güneş kontrollü ve yüksek performanslı pencereler oluşturmaktadır. Gelişmiş ülkelerde binaların enerji tüketimi, toplam enerji kullanımının % 30 – 40'ını oluşturmaktadır (WBCSD, 2009). Binalarda enerjinin önemli bir kısmı ısı konfor sağlamak için tüketilirken, büyük bir kısmı pencerelerden kaybolmaktadır. Enerji tasarrufu için duvar veya pencerelerde kaplamaların kullanılması, iç ve dış ortamlar arasındaki ısı transferini azaltmak için ilk adım olarak görülmektedir. En son yaklaşım, termokromik kaplamaların "enerji tasarruflu pencereler" veya "akıllı pencere" olarak adlandırılan sistemlerde kullanılmasıdır. Bu tür kaplamalar kritik bir sıcaklığın üzerinde aktif olarak yapısal geri dönüşümlü biçimde optik özelliklerini değiştirme yeteneğine sahiptir. Bu bağlamda, termokromik akıllı pencereler özellikle iki önemli özelliği ile ilgi çekmektedir. Bunlardan ilki, kızılötesi ışık bölgesi için şeffaf olan bir yarı iletkenin kristal fazdan, çevresel sıcaklık değişimleri ile geri dönüşümlü yapısal değişiklikler ile kızılötesi ışığın geçişini engelleyen metalik kristal faza geçiş yapabilmesidir. Diğer dikkat çeken özelliği, bu geçiş sırasında malzemenin görünür ışık için saydamlığının hemen hemen değişmez kalmasıdır.

Vanadyum dioksit ( $VO_2$ ) yapıları akıllı cam uygulamaları için en fazla umut veren termokromik malzemelerdendir. Kendine özel yapısal özellikleri nedeniyle, vanadyum oksitler enerjinin verimli kullanımı için özel bir ilgi görmekte ve son yıllarda yeni tür vanadyum oksitler enerji uygulamalarında oldukça yoğun biçimde çalışılmaktadır.  $VO_2$ 'nin optik ve elektriksel özelliklerinde değişiklikler, ısıtma ile monoklinik fazdan tetragonal faza birinci dereceden yapısal bir geçişin sonucu olarak, yaklaşık 68 °C'de gerçekleşir. Bu faz geçişi, malzemenin optik ve elektriksel özelliklerinde ani değişikliklere neden olur. Vanadyum dioksitin termokromik cam kaplamada kullanılabileceği uzun yıllar tartışılmasına karşın, düşük parlak görüş, düşük enerji tasarrufu verimliliği ve yüksek kaplama maliyetleri gibi dezavantajları nedeniyle ticari uygulamaları olamamıştır. Monoklinik  $VO_2$  yapısı düşük bant aralığına sahip bir yarıiletken ( $\sim 0,6$  eV) ve tüm faz durumlarında güçlü bir görünür ışık soğurmasına sahip olduğundan  $VO_2$  tabanlı cam kaplamalar gün ışığını anlamlı miktarda etkilemektedir. Ultra ince veya gözenekli  $VO_2$  filmlerin kullanılması ışık geçirgenliğini

olumlu etkilerken, düşük kütle oranı nedeniyle termokromik özellikleri olumsuz yönde etkileyecektir. Bu nedenle, pratik pencere camı uygulamalarında hem görünür ışık geçirgenliği, hem de yakın kızılötesi – ışık kontrol yetenekleri arasında optimum dengenin sağlanması gerekmektedir. Bir başka uygulamaya engel problem ise, VO<sub>2</sub>'in 68 °C olan yarı-iletken metal geçiş sıcaklığının termokromik uygulamalarda kullanılabilirlik açısından oldukça yüksek olmasıdır. Şu anda, geçiş sıcaklığını düşürmek için iki yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan ilki tungsten, altın, molibden ya da niyobyum gibi vanadyum iyonu yerine geçen metal katkılanması iken, ikincisi ise oksijen anyonu yerine flor gibi bir iyonun katkılanmasıdır. Her katkılanmanın VO<sub>2</sub> üzerinde özel bir etkisi bulunmaktadır. Tungsten, geçiş sıcaklığını düşürürken, altın nanoparçacıkları yapıya daha hoş bir renk getirmekte, flor görünür bölge geçirgenliğini yükseltirken, titanyum dioksit nanoyapıları da yapıya kendini temizleme ve mekanik dayanıklılık özelliklerin katmaktadır.

Uygulanabilir VO<sub>2</sub> tabanlı termokromik enerji tasarruflu pencere kaplamaları için VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının kullanılabilmesi ilk olarak 2010 yılında önerilerek nanotermokromik terimi kullanılmaya başlanmıştır. Nanotermokromik sistem, VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının dielektrik ortam içinde seyreltik olarak gömülmesi ile oluşturulmaktadır. Bu yapının iki avantajı bulunmaktadır. Dielektrik bir malzeme içerisine seyreltik olarak gömülen VO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ışığın daha az saçılmasını ve dolayısıyla daha yüksek görünür bölge ışık geçirgenliği elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, metalik faz durumundaki VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının optik soğurma bandı, lokalize plazmon rezonans özelliği nedeniyle yakın kızıl-ötesi dalga boyu aralığına kaydırılarak, güneş enerjisinin modülasyonunun iyileştirilmesi de mümkün olabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, termokromik özellikte VO<sub>2</sub> nanoçubukları hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen örneklerin yüzeyleri kimyasal yöntemler kullanılarak SiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ile kaplanmıştır. Sentezlenen örnekler 300 – 600 °C aralığında argon veya azot ortamında belli sürelerde tavllanmış ve sentez koşullarının optimizasyonu için, sentezlenen örneklerin morfolojik yapısı, faz-geçiş ve termokromik özellikleri araştırılmıştır. Optimum hazırlama koşulları belirlenen nanoçubuklar, dielektrik bir malzeme olan PVB içerisine seyreltik olarak dağıtılıp cam alttaş üzerine film şeklinde kaplanarak optik özellikleri karakterize edilmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

Günümüzde gittikçe artan enerji talebi nedeniyle doğal kaynakların insan yaşamının gereksinimlerini karşılayamayacak hızda tükendiği ve fosil yakıtların hava ve su kirliliğine neden olarak, insan hayatını büyük oranda etkilediği bilinen bir gerçektir. Binalar yüksek oranda enerji tüketicileri arasında bulunması nedeniyle büyük bir çevresel etkiye sahiptir. Bina ortamında enerji tasarrufu potansiyeli oldukça yüksektir, ancak zayıf ve bilinçsiz inşaat uygulamalarının bir sonucu olarak bu potansiyel değerlendirilememektedir. Dünyada birincil enerji tüketiminin yaklaşık % 30 – 40’lık kısmı binalarda ısıtma, soğutma, havalandırma, aydınlatma nedeniyle harcanmaktadır (WBCSD, 2009). Sanayileşmiş ülkelerde, bu değerler daha da yüksek olmaktadır. Binalar 2008 yılında enerji tüketiminin, ABD’de % 40 – 45’ini (Richter ve ark., 2008), Avrupa’da ise % 39’unu (WBCSD, 2009) oluşturmaktadır. Türkiye’nin ise ikinci en büyük enerji tüketicisi olan bina sektörü ile ilgili son dönemde yapılan araştırmalar konutlarda kullanılan enerjinin, toplam enerji tüketimine oranının % 35’ten daha yüksek olduğunu göstermektedir (Bostancıoğlu ve Telatar, 2013). Ayrıca çevresel etki açısından değerlendirildiğinde, toplam ulusal enerji bağlantılı karbondioksit emisyonunun da % 32’sini binalar oluşturmaktadır. Binalarda, % 40’tan fazla enerji tasarrufu potansiyeli vardır ve sadece binalarda tüketilen enerjiden tasarruf sağlanması ile yıllık 7 milyar US Doları tasarruf sağlanabilir.



Şekil 2.1. Konutlarda ısı kaybının dağılımı (Baetens, 2010).

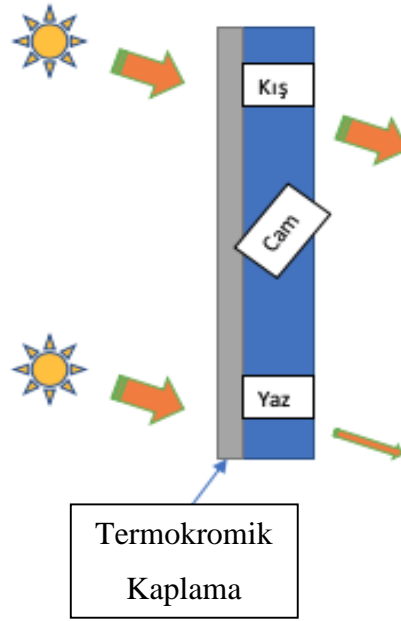
Genel olarak incelendiğinde, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi konutlarda toplam ısı kaybının % 37’si pencerelerden, % 35’i dış duvarlardan, % 15’i çatılardan, % 13’ü bodrum döşemesinden kaynaklanmaktadır (Baetens, 2010). Kış aylarında ısı enerjisinde toplam kayıpların % 35 – 40’ına neden olan pencereler aydınlatma ve dış dünya ile görsel teması sağlamak için binalar için bir gerekliliğin yanında, modern mimarinin de vazgeçilmez unsurlarından birini oluşturmaktadır. Pencerelerin yapılarda daha büyük oranda yer alması durumunda enerji kayıp oranı daha da büyük olacaktır. Ayrıca yazın pencerelerden gelen güneş ısı da ısınma giderlerine oranla, daha pahalı olan yaz soğutma giderlerini de yükseltmektedir.

Akıllı camların görünür ve termal ışık özellikleri, soğuk havalarda ısı kazancını artıracak, sıcak havalarda ise azaltacak biçimde geliştirilebilmektedir. Akıllı camlarda kullanılan malzemeler, bazı dış etkenlere karşı optik özelliklerinde değişiklikler sergileyebilen “Kromojenik/Kromik” olarak isimlendirilen malzemelerdir. Bunların en iyi bilinen türleri için kullanılan fotokromik, termokromik ve elektrokromik terimleri sırasıyla ışık, sıcaklık ve uygulanan elektrik alan değişimi ile optik özellikleri değişim gösteren malzemeleri ifade etmektedir (Lampert and C. Granqvist, 1990).

Termokromik malzemeler “akıllı” malzemeler sınıfının çok önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Termokromizmde, malzemenin optik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Malzemenin geçirgenlik, yansıtma, soğurma ve renk gibi optik özellikleri sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Genel olarak, bu değişiklik malzemenin bizzat kendisinin yapısal bir faz değişimi nedeniyle, belirli bir sıcaklık değerinde (geçiş sıcaklığı veya kritik sıcaklığı  $T_c$ ) meydana gelir ve tamamen geri dönüşümlü olabilmektedir. Termokromik malzemeler bir pencere camı üzerine uygulandığında, ışık ve enerji sıcaklığa bağlı (yani, dış atmosfer koşullarına göre) olarak pencereden iletilir veya yansıtılabilir.

İnsan kontrolünden bağımsız olarak, ortamın sıcaklık koşulları ile pasif kızılötesi ışık geçirme ve engelleme dönüşümü sağlanabilen termokromik yapılar, diğer kromojenik sistemlere göre daha yüksek oranda uygulama pratikliği sağlamaktadır. Ayrıca termokromik sistemler elektrokromik yapılara göre çok daha basit ve uygulamada kolay sistemlerdir. Son dönemde enerji uygulamaları için umut veren yeni termokromik malzemeler üzerine çalışılmaktadır. Termokromik yapıların en yaygın ve en çok çalışılan türleri bazı metal oksitlerdir. Özellikle vanadyum oksit yapıları termokromik malzemeler

arasında en iyi bilinen yapılardır. Ayrıca polimerler de termokromik pencere camı uygulamalarında kullanılabilirler. Ancak, polimerler termokromik açıdan en iyi alternatif olarak görünmekle beraber, ışığa ve ısıya maruz kaldıklarında kısa sürede bozunmaları ve kararlılıklarını uzun süre koruyamamaları kullanımlarını kısıtlayan faktörlerdir.



Şekil 2.2. Termokromik bir cam sisteminin çalışma prensibi.

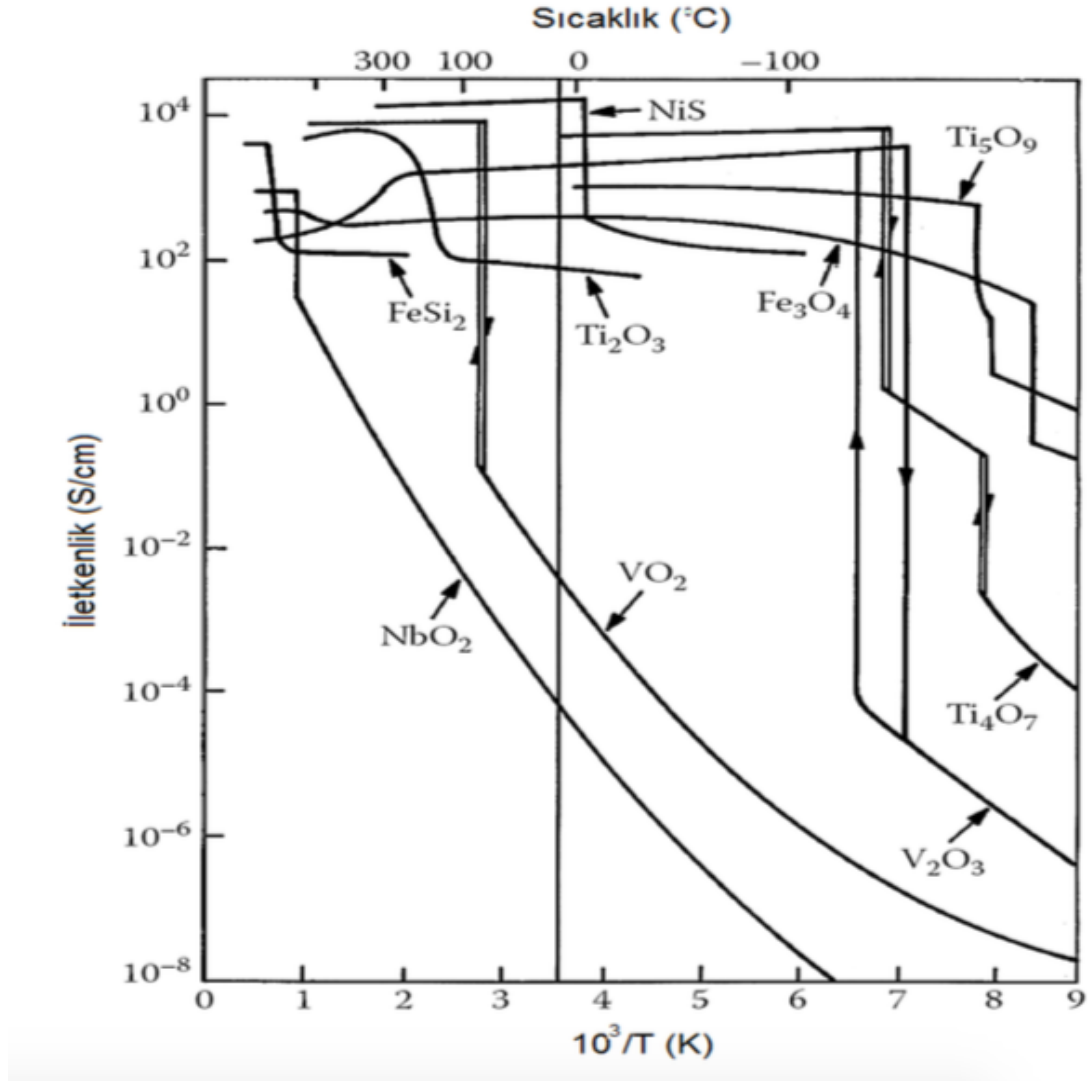
Şekil 2.2’de bir termokromik cam sisteminin çalışma prensibi şematize edilmiştir. Geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklar için, termokromik malzeme düşük yansıtma oranına sahip olduğu için görünür ve kızılötesi ışığa yansıtılmaz, böylece ısı binanın içine ulaşır. Geçiş sıcaklığının üzerindeki ( $T > T_c$ ) sıcaklıklar için ise termokromik malzeme yüksek yansıtma özelliğine sahip olacağı için güneş enerjisinin bir kısmı yansıtılacaktır. Böylece güneşten gelen ısı kazancı kışın yüksek, yaz aylarında ise daha düşük olacaktır.

Termokromizm birçok organik, inorganik, organometalik yapıda görülmektedir. Ön çalışmalar organik termokromik bileşiklerin dayanıklılık açısından yeterli olmayabileceğini göstermiştir. Bu yapılar genellikle ısıtma sonrası geri dönüşü olmayan renk değişiklikleri gösterebilmekte ve birçok uygulama için pratik sıcaklık aralıklarında düşük kontrasta sahip olmaktadır.

Çizelge 2.1. Bazı termokromik malzemeler ve bazı temel özellikleri (Kamalisarvestani ve ark., 2013).

Termokromik Malzeme	T <sub>c</sub> (°C)	Soğuk Durumdaki Renk	Sıcak Durumdaki Renk	Geçiş Nedeni
Bakır cıva iyodür (Cu <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub> )	55	Parlak Kırmızı	Koyu Kahverengi	Cu(I)-Hg(II) arasında yük aktarımı
Gümüş cıva iyodür (Ag <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub> )	47 – 51	Sarı	Turuncu	Ag(I)-Hg(II) arasında yük aktarımı
Cıva (II) iyodür	126	Kırmızı	Soluk Sarı	Tersinir Değişim Geçışı
Bis (dimetilamonyum) nikel tetra klorür	110	Koyu Kırmızı	Mavi	Hidrojen bağı gevşemesi ve (bakır veya nikel) atomlarının d-orbitalleri düzenlenim değişimi
Bis (dietilamonyum) bakır tetra klorür	52 – 53	Parlak Yeşil	Sarı	
Nikel sülfat	155	Yeşil	Sarı	Mevcut Değil
Krom(III) oksit: alüminyum(III) oksit	400	Kırmızı	Gri	Kristal alanında değişiklikler

Termokromik olarak değerlendirilen termotropik yapılarda, kritik geçiş sıcaklığı aşıldığında malzemenin elektronik özelliklerinde önemli bir değişiklik meydana gelerek, yalıtkan durumdan yarıiletken duruma veya yarıiletken durumdan metalik duruma bir faz geçişi meydana gelmektedir. Bu bileşiklerin bazıları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeSi<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>, NiS, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, VO<sub>2</sub> ve V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'dür (Lampert and Granqvist, 1990).



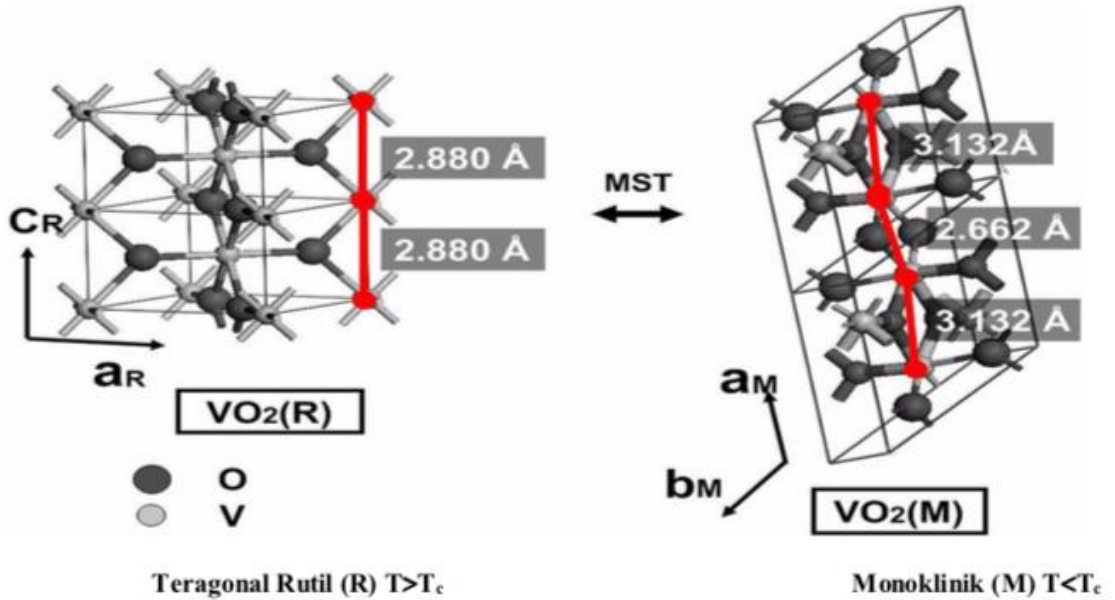
Şekil 2.3. Bazı metal bileşiklerin sıcaklığa karşı elektrik iletkenlik değişimleri (Lampert and Granqvist, 1990).

Şekil 2.3’de bu malzemelerin sıcaklığa karşı elektriksel iletkenliklerinin değişimi verilmiştir. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi sadece iki bileşik oda sıcaklığına yakın değerlerde geçiş göstermektedir. Bu iki bileşikten sadece kritik geçiş sıcaklığı 68 °C olan ve geçişte iletkenliğinde  $10^5$  mertebesinde aniden artış gösterebilen vanadyum dioksit malzemesi termokromik konusunda ilgi çekmektedir. Bu tezin odak noktası termokromik malzemelerden olan  $VO_2$ -tabanlı farklı yapıdaki nanoparçacıkların sentezi, kararlı durumun sağlanması ve karakterizasyonudur. Bu nedenle, termokromik konusunda ilgi çeken özellikle  $VO_2$  bileşiği çalışıldığı için ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak  $VO_2$ ’in anahtarlama mekanizması, optik özellikleri ve enerji verimli uygulamalarda karşılaşılan ve çözüm bekleyen problemler açıklanacaktır.

## 2.1. Vanadyum Oksitler

Termokromik vanadyum oksit malzemelerin 1980'lerin başından itibaren pencere uygulamalarında kullanılabileceği tartışılmaktadır (Greenberg, 1983; Jorgenson and Lee, 1986; Babulanam ve ark., 1987). Basit bir kaplama ile pencere ve cam cephelerinden enerji verimliliği elde etme olanakları olması nedeniyle de son zamanlarda vanadyum oksit termokromik kaplamalar yeniden ilgi görmeye başlamıştır (Manning ve ark., 2004; Parkin ve Manning, 2006; Miyazaki ve Yasui, 2006; Li ve ark., 2013). Vanadyum oksit malzemelerinin optik ve elektriksel özelliklerinin sıcaklık ile değişiklik göstermesi, özellikle metal – yarıiletken bir faz geçişi nedeniyle oluşmaktadır. Vanadyum oksitlerin yaklaşık 15 – 20 arasında değişen kararlı yapısı bulunmaktadır. Bunların arasında -147 °C ile 68 °C sıcaklık aralığında metal – yarıiletken geçişine sahip 8 vanadyum oksit bileşiğinin ( $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_3O_5$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_6O_{11}$ ,  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ) olduğu bilinmektedir (Morin, 1959; Partlow ve ark., 1991; Peng ve ark., 2009). Bu vanadyum oksitlerin içerisinde,  $VO_2$  bileşiği oda sıcaklığına yakın (68 °C civarında) monoklinik  $VO_2$  (M) ve tetragonal rutil faz  $VO_2$  (R) arasında tam olarak geri dönüşlü faz geçişi göstermesi nedeniyle en ilginç ve yoğun biçimde araştırılmış olanıdır.  $VO_2$ 'in geçiş sonrası direnç değeri 100 M $\Omega$  mertebesinde keskin bir değişiklik gösterir ve buna bağlı olarak optik iletimi de belirgin biçimde değişmektedir.  $VO_2$  oda sıcaklığında, en kararlı fazı olan monoklinik (M) yapıda ve yarı – iletken olarak bulunmaktadır. Kritik sıcaklığın ( $T_c$ ) altında, monoklinik yapısında olan  $VO_2$ , yarıiletken özellikte enerji bant (yaklaşık 0,6 eV) aralığına sahip olduğu için çok düşük yansıtma oranına ve yüksek bir dirence sahipken, kızıl ötesi (IR) ışımanın geçişine de belli oranda izin vermektedir (Liu ve ark., 2010). Kritik sıcaklığın üzerinde ise,  $VO_2$  tetragonal – rutil (R) yapısı daha kararlı olmakta, metalik özellikler göstermeye başlamakta ve özellikle kızılötesi bölgesinde daha yüksek yansıtma oranına dolayısıyla yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip olmaktadır. Bu faz durumunda, Fermi seviyesi ile  $V_{3d}$  bandının üst üste gelmesi nedeniyle yukarıda bahsedilen bant aralığı ortadan kalkmakta ve bunun sonucunda yakın kızıl ötesi (NIR) bölgesinde vanadyum oksit yüksek yansıtıcı veya opak olmaktadır. (Xu ve ark., 2008; Zhang ve ark., 2010; Wu ve ark., 2011). Görünür bölge geçirgenliğinde ise, neredeyse hiçbir değişiklik görülmemektedir. Vanadyum dioksitin her iki faz formu da görünür bölgede ışığı absorbe etmekte ve bu nedenle malzeme sarı – kahverengi bir renkte görünmektedir. Her iki vanadyum dioksitin kristal yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir. Geometrik açıdan incelendiğinde,  $VO_2$ 'in iki durumu arasındaki temel fark monoklinik

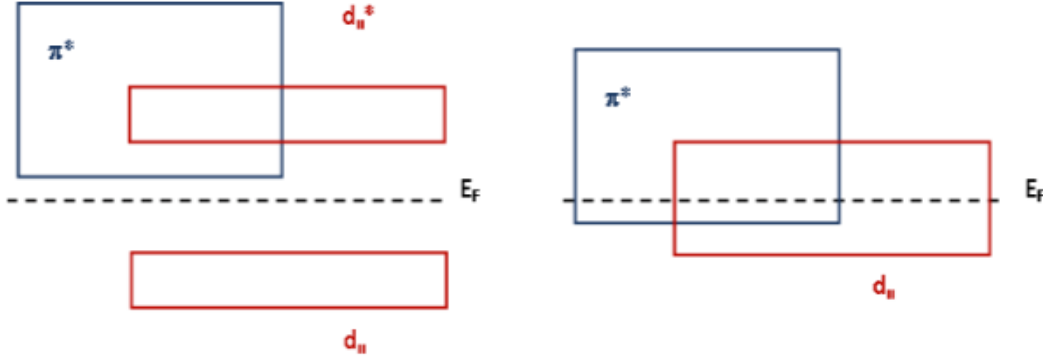
yapıda bulunan vanadyum atomlarının, tetragonal-rutil yapıdaki duruma göre, konumlarında bükülme meydana gelmesidir (Li ve ark., 2013). Metal – yarıiletken geçiş (MST) sonrası, tetragonal rutil (R) fazda eksen boyunca doğrusal ve eşit uzaklıktaki (2.880Å) V – V zincirleri, monoklinik (M) fazında alternatif 3,132 Å ve 2,662 Å mesafelerde yerleşir ve birim hücre ikiye katlanarak yapıda bozulma meydana gelmektedir. Böyle bir geçiş yapısında, % 0,044'lük küçük bir hacimsel değişiklik meydana geldiği bildirilmiştir (Li ve ark., 2013). Bu tür özelliklere sahip VO<sub>2</sub> malzemeleri, enerji tasarruflu cam kaplamaların (Xu ve ark., 2008) yanı sıra ısı sensörleri, (Sella ve ark., 1998), lityum piller için katot malzemeleri (Ni ve ark., 2011), elektrikli ve kızılötesi ışık anahtarlama cihazları (Chen ve ark., 2008; Viswanath ve ark., 2011) gibi olası çeşitli uygulamalar için de umut verici bir aday olarak görülmektedirler.



Şekil 2.4. Vanadyum (IV) oksitin Tetragonal Rutil (R) ve Monoklinik (M) yapıları (Eyert, 2002).

Vanadyum (IV) oksidin metal – yarıiletken geçişini açıklamak için çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına karşın, bu olayın oluşum mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır (Yao ve ark., 2010). En çok kabul gören açıklama, moleküler orbital teorisini temel alarak, Goodenough (1971) tarafından önerilen modeldir. Şekil 2.5'te, her iki faz için bant düzeni verilmiştir (Goodenough, 1971). Monoklinik fazda (Şekil. 2.5a), d<sub>xy</sub> orbitalleri arasında V – V çiftlerinin dx<sup>2</sup> – y<sup>2</sup> atomik orbitallerin üst üste binmesinden kaynaklanan bir enerji açığı bulunmaktadır. Bu durum, tetragonal – rutil yapıda (Şekil 2.5b) V – V eslerinin faz geçişi sırasında bozulması nedeniyle gözlenmez. Bu teoriye

göre, vanadyum oksitte geçiş sıcaklıklarında çakışık olan ve biri antiferroelektrik, diğeri ise kristalografik bozulma olan iki geçiş meydana gelmektedir. Bu teori Eyert tarafından yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak da doğrulanmıştır (Eyert, 2002).



Şekil 2.5. (a) monoklinik ve (b) rutil vanadyum (IV) oksit için band yapı düzeni.  $E_F$ : Fermi Seviyesi.

Bir fazdan diğere faza geçişte ya da tersi durumda, vanadyum dioksit bir histerezis davranışını göstermektedir. Histerezisin karakteristik özelliklerinden biri olan eğri genişliği, termokromik malzeme olarak vanadyum (IV) oksidin akıllı camlarda kullanılabilmesi için en önemli parametrelerden birisidir. Vanadyum dioksitin geçiş sıcaklık değeri ( $68\text{ }^\circ\text{C}$ ) bir termokromik pencere malzemesi olarak kullanılabilir olması için çok yüksektir. Vanadyum dioksit üzerinde yapılan araştırmalar, farklı metal iyonu ile katkılama ve mikro yapısında yapılan değişiklikler ile geçiş sıcaklığının değiştirilebileceğini ve hatta oda sıcaklığına kadar düşürülebileceğinin mümkün olduğunu göstermiştir (Peng ve ark., 2009). Uygun katkılama ile kritik geçiş sıcaklığının değeri hem yükseltilebilmekte, hem de düşürülebilmektedir. Tungsten (W), molibden (Mo), krom (Cr), titanyum (Ti), flor (F) ve niyobyum (Nb) gibi metal iyonların çok az miktarda  $\text{VO}_2$  içerisine katılarak nispeten  $68\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha küçük  $T_c$  sıcaklıklarında geçiş sağlanabilmektedir (Burkhardt ve ark., 2002; Yan ve ark., 2008). Literatürde magnetron koparma yöntemi ile büyütülen  $\text{VO}_2$  filmler için tungstenin kullanılacak en etkili katkılayıcı olduğu bulunmuştur (Ye ve ark., 2010). Vanadyum (IV)'den daha düşük değerli olan Cr (III) ya da Al (III) gibi iyonlar kullanılarak kritik sıcaklıkta yükseliş elde edilebilmektedir (MacChesney and Guggenheim, 1963). Tersine daha fazla değerli olan iyonlar kullanılarak daha düşük kritik sıcaklık geçişi gözlenebilmektedir. % 1 – 3 arasında tungsten katkılama ile geçiş sıcaklığında  $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$  civarında bir düşme sağlanmıştır (Pergament ve ark., 2013). Daha az etkili olmalarına karşın, niyobyum (V) ve molibden



(VI) ile katkılı vanadyum (IV) oksit filmler de literatürde bildirilmiştir (Piccirillo ve ark., 2007a; Batista ve ark., 2011). Anyonik katkı ile de kritik sıcaklığın düşürülebileceği F – katkılı filmler için gösterilmiştir (Burkhardt ve ark., 1999). Bu tür katkılama ile  $T_c$  değerinde yükseliş meydana geldiği çok iyi bilinmesine karşın, bunun arkasındaki neden tam olarak açıklanamamıştır. Ayrıca, vanadyum (IV) oksit filmler için kalınlığın belli değerleri için de geçiş sıcaklığında bir düşme gözlemlenmiştir (Piccirillo ve ark., 2007b). Literatürde, 200 nm’den daha ince olan VO<sub>2</sub> filmler için film ve alttaş arasındaki içsel stres ve uyumsuzluk nedeniyle düşük kritik geçiş sıcaklığı gözlemlendiği bildirilmiştir (Piccirillo ve ark., 2007b).

Saf VO<sub>2</sub> camı, insan gözü için rahatsız edici sarı/kahverengi bir renkte olması nedeniyle, bir pencere üzerinde kullanılması için renginin değiştirilmesi gereklidir (Manning ve ark., 2004) Tungsten katkılama ile daha hoş bir mavi renk verebilmektedir (Blackman ve ark., 2009). Altın nanoparçacıklar ile katkılama sonucunda, yeşil ve mavi bir renk meydana geldiği bildirilmiştir (Binions ve ark., 2008). Çizelge 2.2’de vanadyum dioksit katkılanan bazı metal oksit bileşiklerin VO<sub>2</sub> filmlerin rengi ve geçiş sıcaklığı üzerine olan etkisi incelenmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı malzemelerin VO<sub>2</sub> termokromik kaplamalar üzerindeki etkileri (Kamalisarvestani ve ark., 2013).

Malzeme	MST’ye Etkisi	$T_c$ (°C)	Film Rengi
Saf VO <sub>2</sub> Kristalleri	-	68	Kahverengi/Sarı
Katkılanmamış VO <sub>2</sub> Filmleri	-	50 – 66	Kahverengi/Sarı
Tungsten Katkılı	2500 nm’de % 23 $\Delta T$	20 1,56 % at 25 °C 2,7 % mol	Mavi
Altın Nanoparçacık	2500 nm’de % 35 - 40 $\Delta T$ ve % 10 $\Delta R$	15 – 20	Yeşil/Mavi
Flor Katkılı	% 15 $\Delta T$ ve % 5 $\Delta R$	60 ve 25	Kahverengi/Sarı
TiO <sub>2</sub>	% 21.2 IR- $\Delta T$ ve % 84 Vis- $\Delta T$ 2500 nm’de % 5 –10 $\Delta T$	50 – 60	Kahverengi
CeO <sub>2</sub>	2500 nm’de % 5 – 10 $\Delta T$	50 – 60	Kahverengi/Sarı

Enerji verimli cam uygulamalarının şu ana kadar geliştirilen malzemelerin görünür ışık soğurganlığının yüksek ve güneş enerjisi (termal) geçirgenlik modülasyonunun çok küçük olmasından dolayı uygulamada kısıtlamaları bulunmaktadır. Bu çalışmada, VO<sub>2</sub> nanoçubukların polimer malzemeler içerisinde seyreltik oranda yayılması ile hazırlanacak filmler ile güneş enerji geçirgenlik modülasyonunun yükseltilmesi ve görünür ışıma emiliminin düşürülmesi için çalışmalar yapılması hedeflenmiştir.

Pencerelerde enerji tasarrufu için termokromik bir malzeme olarak VO<sub>2</sub> aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmış olan dört nedenden dolayı günümüzde halen uygulanabilir değildir:

1) Yığın durumdaki VO<sub>2</sub> malzemesinin geçiş sıcaklığı binalar ile ilgili enerji tasarruf uygulamaları için çok yüksektir (68 °C) ancak, +6 ve +5 değerliğine sahip geçiş metal iyonları ile katkılama yapılarak geçiş sıcaklığı düşürülebilmektedir (Goodenough, 1971). En yaygın çalışılan katkılayıcı tungsten (W<sup>6+</sup>) ile VO<sub>2</sub> malzemesinin geçiş sıcaklığı oda sıcaklığı civarına indirilebilmektedir (Romanyuk ve ark., 2007). Tungsten katkı oranının VO<sub>2</sub> kristal düzenlenimini değiştirdiği bilinmesine rağmen, ilişki hala tam olarak anlaşılammıştır. Ayrıca, W<sup>6+</sup> ilavesi malzemenin optik özellikleri üzerinde büyük bir etkide bulunmamaktadır (Tazawa ve ark., 1998).

2) Pencerelerde VO<sub>2</sub> kullanımındaki ikinci önemli sorun, termokromik özellik açısından filmlerin çok kalın olması gerektiği için, görünür ışık geçirgenliği (T<sub>lum</sub>) % 50 ya da daha düşük seviyede olmakta ve bu nedenle birçok mimari uygulama için kullanılmaktadır (Granqvist, 2007).

3) Üçüncü sorun, VO<sub>2</sub> filmlerin termal yansıtma modülasyonunun sadece güneş radyasyonunun zayıf olduğu yakın kızılötesi dalga boyu için güçlü olmasıdır. Bunun anlamı, yüksek ve düşük sıcaklık aralığında VO<sub>2</sub> film için güneş enerjisi modülasyonunun % 5 gibi düşük oranda olmasıdır. Ancak, iyi tasarlanmış TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ince film yapılarında % 10 – % 15 kadar bu değer yükseltilebilmektedir (Mlyuka ve ark., 2009).

IR bölge için optik geçirgenlik modülasyonu, nanoparçacıklar kullanılarak hazırlanan seyreltik yapılarda daha büyük olabilirken, daha yaygın olarak incelenmiş olan VO<sub>2</sub> tabanlı ince filmlere göre de daha yüksek bir görünür ışık geçirgenliğine sahiptir. Ayrıca, VO<sub>2</sub> nanoparçacıklar birçok kimyasal ve fiziksel teknikler ile kolay, ucuz ve çok miktarda üretilebilmektedir (Wand ve ark., 2016). VO<sub>2</sub> ve VO<sub>x</sub> yapısında içi boş nanoküreler kimyasal sentez ile, içi boş çubuk şeklinde mikrokristal VO<sub>2</sub>'in ise gaz biriktirme

yöntemleri ile üretilebildiği literatürde bildirilmiştir (Sidorov ve ark., 2007; Mao ve ark., 2008; Yan ve ark., 2010).

4) VO<sub>2</sub> filmlerin kimyasal kararsızlık göstermesi ve korozyona karşı dirençlerinin düşük seviyede olması. Pratik uygulamalarda VO<sub>2</sub> akıllı cam kaplamaları havaya, ısıya, suya ve neme maruz kalabilir ve bunların sonucunda oksitlenebilir (Gao ve ark., 2012). Bu nedenle, VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının hava koşullarına karşı direncini arttırmak pratik uygulamada büyük bir zorluk haline gelmiştir. Literatürde, VO<sub>2</sub> su ve oksijen ile etkileşebileceği için, onu sudan ve oksijenden izole eden bazı yöntemlerin denendiği bildirilmiştir. Bu amaçla, hazırlanan VO<sub>2</sub> filmlerin yüzeyleri bazı metal oksitlerle (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) kaplanmıştır (Ji ve ark., 2014; Zhou ve ark., 2016 ).

Çekirdek@kabuk yapısı nanoparçacıkları korumak için etkili yöntemlerden biridir (Burns ve ark., 2006; Sasaki ve ark., 2010). VO<sub>2</sub> nanoparçacıkları kararlı halde tutabilmek için koruyucu kabuk önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, kabuğun kompakt ve korozyona dayanıklı olması gerekir. Literatürde Tong ve arkadaşları (2016) VO<sub>2</sub>'i AlO<sub>x</sub> ile kaplayarak ve bir çekirdek@kabuk yapısı oluşturarak VO<sub>2</sub>'in kararlılığını iyileştirdiğini bildirmişlerdir.

Pratik uygulamalarda bu engellerin giderilmesi için Çizelge 2'de verilen vanadyumu kaplama yöntemlerinin oldukça verimli olduğu anlaşılmıştır (Wang ve ark., 2016). Bununla birlikte, VO<sub>2</sub> kuru havada termodinamik olarak kararlı bir oksit değildir ve havada uzun süre saklandığında V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'e bir dönüşüm meydana gelebilir (Lindstörn ve ark., 2006). Bunun için vanadyum nanoparçacıklarının inert bir kabuk ile kaplanması ve bir çekirdek@kabuk yapısı sentezlenmesi VO<sub>2</sub>'i korumak için benimsenen en önemli yöntemdir (Li ve ark., 2011). Ayrıca, çekirdek@kabuk yapısı çekirdek yapısının kırılma indisini de değiştirebilir. Bunun da nanoparçacıklar ve polimer matrisleri arasındaki kırılma indisinin neden olduğu saçılmaları azalttığı rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2008). Çinko oksit (Zhao ve ark., 2009), titanyum oksit (Park ve ark., 2014) ve silika (Velikov ve ark., 2001) gibi birçok oksit, çekirdek@kabuk yapıları oluşturmak için çeşitli parçacıkların yüzeylerinde biriktirilmiştir.

Kaplama malzemeleri arasında, silika kabuğunun birçok avantajı olduğu bildirilmiştir (Chen ve ark., (2004)). İlk olarak, silika katmanı optik olarak saydamdır ve kimyasal olarak etkisizdir. İkincisi, silika kullanılarak yüzey modifikasyonu yapımı için birçok yöntem mevcuttur (Zhao ve ark., 2009). Üçüncüsü, ince silika tabakası bir koruma

tabakası olarak işlev görür, nanokristallerin yüzey enerjilerini düşürerek parçacıkların dağılmasını engeller ve ara yüzey yapışmasını artırır ve bu sayede nanoparçacıklara mekanik bir koruma sağlar (Zhu ve ark., 2007). Bunlara ek olarak nanoparçacıkları oksidasyona karşı korur (Velikov ve ark., 2001). Son olarak, çekirdek yapısının silika kabukları ile kaplanarak daha da işlevsel hale getirilmesi, polimerik matrislerin içerisine gömülerek iyi bir uyum yakalamalarını sağlar (Velikov ve ark., 2001).

VO<sub>2</sub> filmi ile karşılaştırıldığında, VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> filmi nemli (damp) ısıtma ortamında genişletilmiş bir termokromik kararlılık göstermiştir. Araştırmacılar, VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarını SiO<sub>2</sub> ile kapladığında, bu yapının hidroklorik asit çözeltisi içerisinde daha iyi bir kimyasal kararlılık gösterdiğini bildirmişlerdir (Li ve ark., 2013).

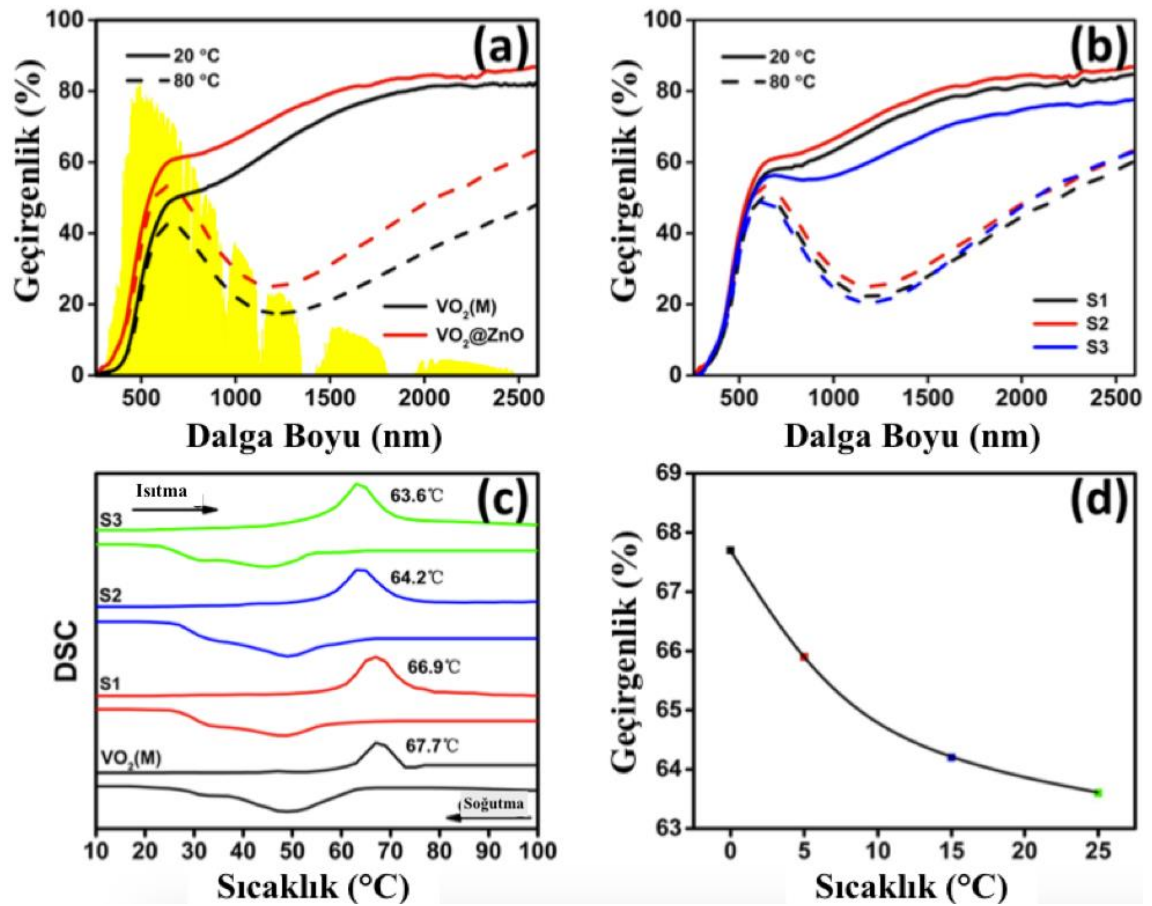
Gao ve arkadaşları 2012’de VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> çekirdek@kabuk yapısının korozyona karşı dayanıklılığını ölçmek üzere yaptıkları çalışmada SiO<sub>2</sub> kabuğunun VO<sub>2</sub>’in asitlere karşı gösterdiği dayanıklılığı % 10,9 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Termokromik özellikleri incelendiğinde ise görünür bölgedeki geçirgenliğinin % 13,6 oranında artırıldığı görülmüştür.

Bu kaplamalar arasında çinko oksit (ZnO), farklı kaplama türlerinde ve kompozitlerde yansıma önleyici bir katman olarak kullanılan, yüksek kırılma indisine sahip dikkat çeken bir malzemedir. Her şeyden önce, ZnO çevresel olarak kararlı bir malzemedir. Önceki araştırmacılar ZnO oksidini ince filmlerde yansıma önleyici ve koruyucu bir tabaka olarak kullanmışlardır. VO<sub>2</sub> filmlerinin geçirgenliğini ve kararlılığını arttırmak için VO<sub>2</sub> filminin yüzeyinde ZnO büyütmüşlerdir (Kang ve ark., 2011; Zhou ve ark., 2016). Sonuçlar, ZnO üst katmanının, yüksek ışık geçirgenliği ile güneş enerjisinin modülasyon verimliliğini artıran ve aynı zamanda VO<sub>2</sub> filminin oksidasyona ve korozyona uğramasını önlemek için koruyucu bir kılıf geliştiren yansıma önleyici bir katman görevi görebileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, ZnO’ün VO<sub>2</sub> nanoparçacıkları için kabuk olarak koruyucu bir yapı olabileceği düşünülmektedir (Chen ve ark., 2017).

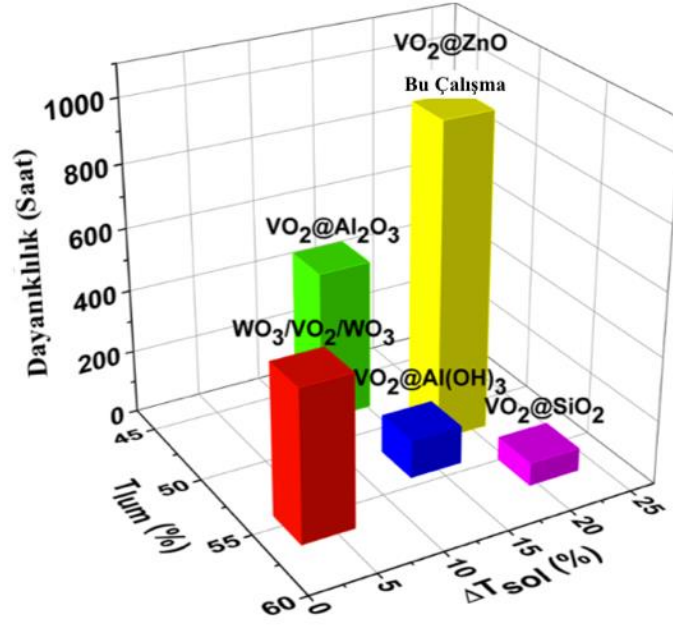
Chen ve arkadaşları 2017’de yaptıkları çalışmada ZnO kaplamanın VO<sub>2</sub>’in termokromik özelliklerinde mükemmel değişimler yaptığını gözlemlemişlerdir. Kaplanmamış VO<sub>2</sub> ile kıyaslandığında, ZnO kaplı VO<sub>2</sub> yapısının güneş enerjisi modülasyonu ( $\Delta_{sol}$ ) ve görünür bölge geçirgenliği ( $\Delta_{lum}$ ) değerlerinde sırası ile % 12,1 ve % 1,9 oranlarında artış gözlenmiştir. Yapılan SEM analizleri ise kaplanmış VO<sub>2</sub> yapılarının matris içerisindeki dağılımlarının daha iyi olduğunu göstermiştir.

Çinko oksit kaplamanın VO<sub>2</sub>'in faz geçiş sıcaklığı üzerine olan etkisi araştırıldığında, kaplamanın kalınlığına bağlı olmak üzere, faz geçiş sıcaklığının 68 °C'den 63,6 °C'ye kadar düşürüldüğü bildirilmiştir (Chen ve ark., 2017).

VO<sub>2</sub>@ZnO çekirdek@kabuk yapısı VO<sub>2</sub> tabanlı akıllı camların dayanıklılığında etkili bir artış sağlamaktadır. Kaplama kabuğu, oksijen ve su difüzyonu için bir engel tabakası görevi görür, böylece VO<sub>2</sub>'in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'e indirgenmesini önlemesi beklenir. Yapılan çalışmalarda VO<sub>2</sub>@ZnO çekirdek@kabuk yapısının uzun süre sonra bile termokromik özelliklerini koruduğu bildirilmiştir (Kang ve ark., 2011). VO<sub>2</sub>@ZnO yapısının dayanıklılığı sabit bir sıcaklık ve nem altında izlendiğinde diğer metal oksit kaplamalara göre daha uzun süre optik özelliklerinin korunduğu görülmüştür.

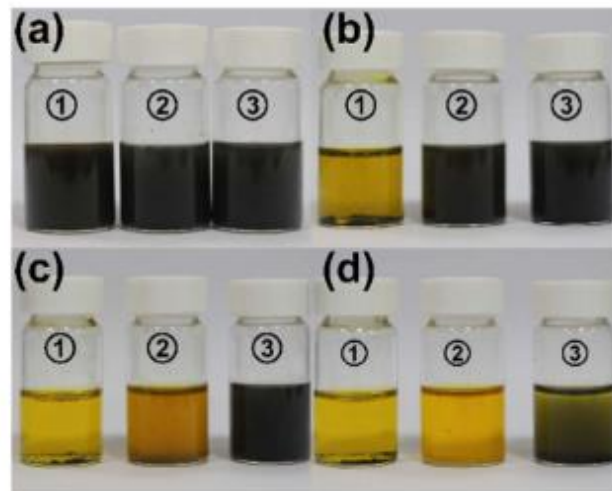


Şekil 2.6. a) Kaplanmamış VO<sub>2</sub>'in, b) VO<sub>2</sub>@ZnO'ün optik geçirgenlikleri. c) Kaplanmamış VO<sub>2</sub>'in, d) VO<sub>2</sub>@ZnO'ün  $\lambda=1500$  nm'de farklı süreler sonunda geçirgenlik eğrileri (Chen ve ark., 2017).



Şekil 2.7. Farklı VO<sub>2</sub> tabanlı akıllı pencere kaplamalarının solar düzeltme verimliliği ( $\Delta T_{sol}$ ), ışık geçirgenliği ( $T_{lum}$ ) ve sabit sıcaklıkta (60 °C) nem dayanıklılıkları (% 90), (Chen ve ark., 2017).

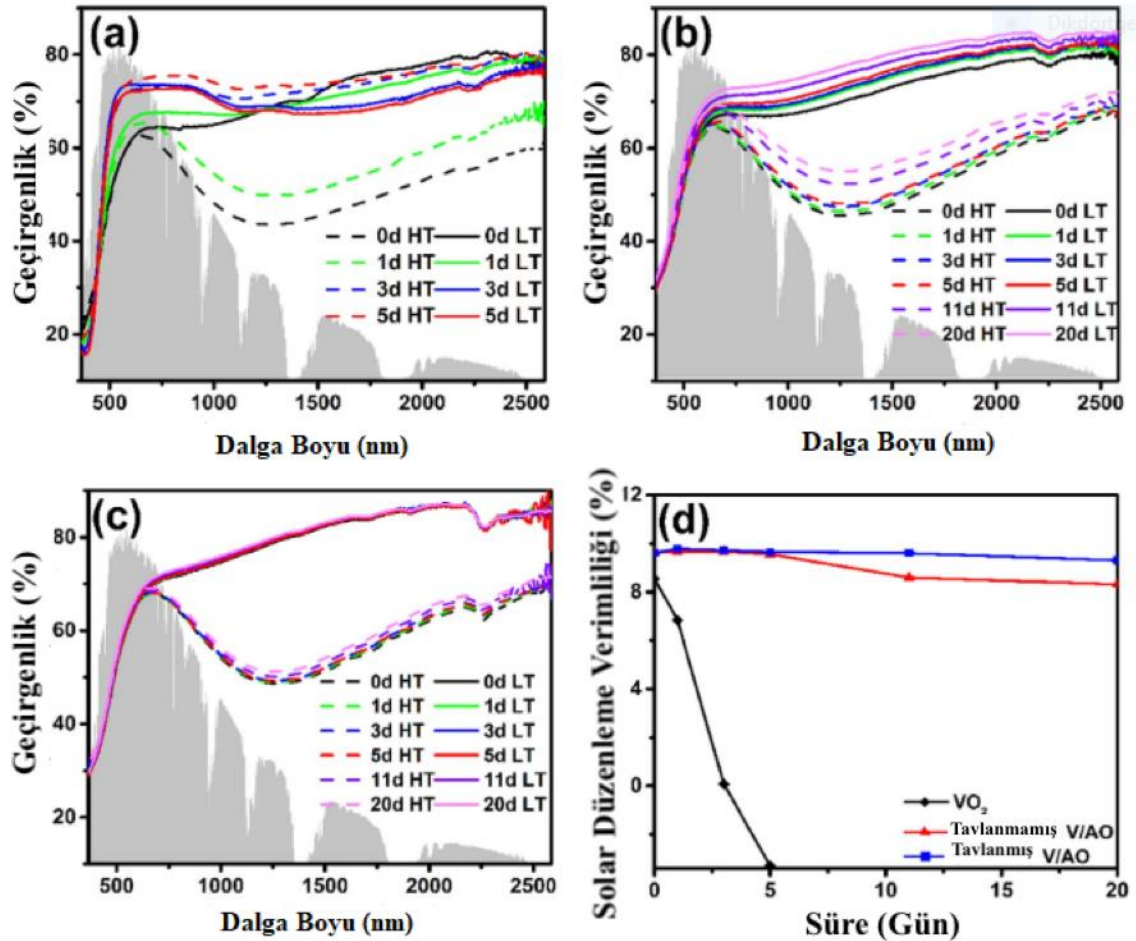
Literatürde, nanoparçacıkları korozyona karşı korumak için Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanıldığı da bildirilmiştir (Dong ve ark., 2015). AIO'in VO<sub>2</sub> için de iyi bir kaplama malzemesi olabileceği düşünülmektedir. AIO bazlı kabuk yapısının VO<sub>2</sub> için koruyucu bir tabaka olarak kullanılabilmesi başka bir çalışmada da bildirilmiştir (Tong ve ark., 2017). Bu da AIO'in oksijenin difüzyonu için etkili bir engel tabakası olabileceği anlamına gelir.



Şekil 2.8. 1 – VO<sub>2</sub>, 2 – Tavlanmamış VO<sub>2</sub>@AIO, 3 – Tavlanmış VO<sub>2</sub>@AIO'nun a) 1 dakika, b) 10 dakika, c) 60 dakika ve d) 120 dakika ve oda sıcaklığında 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde resimleri (Tong ve ark., 2017).

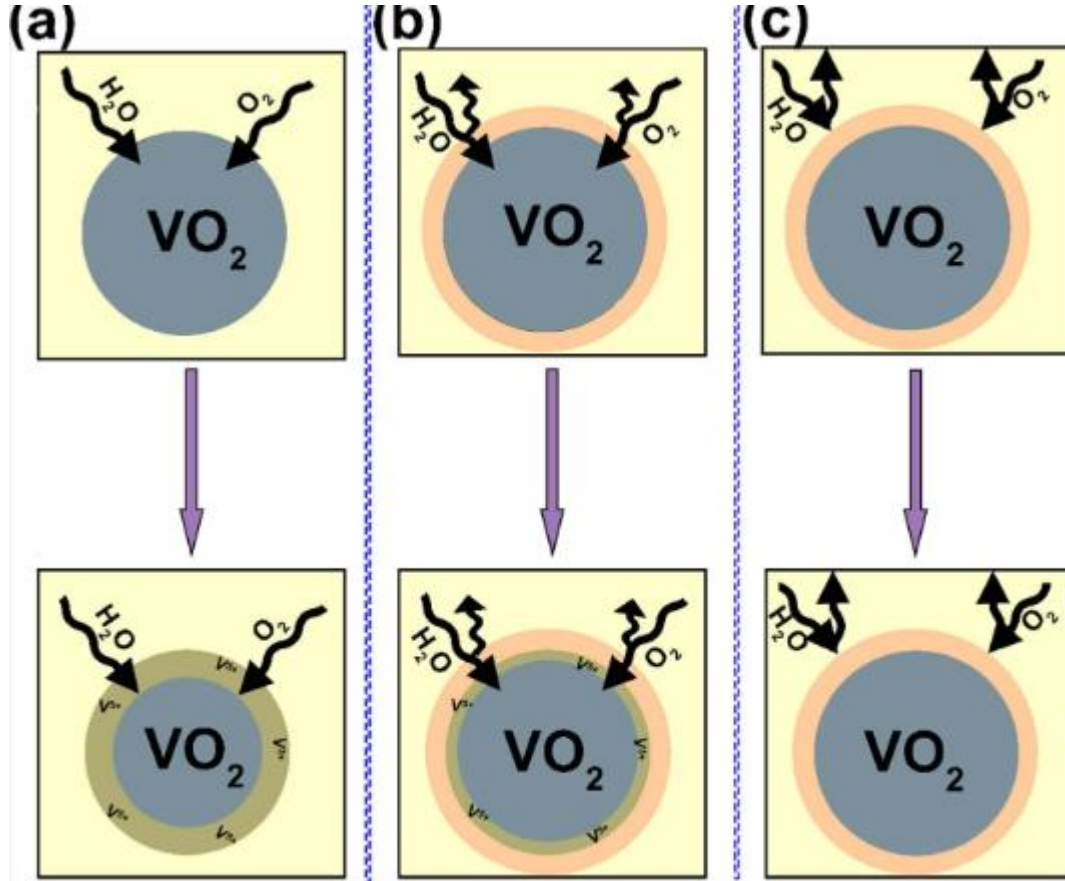
AlO<sub>3</sub>'ün korozyona dayanıklılığını test etmek için VO<sub>2</sub>, tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> yapısı ve tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> yapısı 1M'lık hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) içerisinde çözülmüştür. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> yapısı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde diğerlerine göre daha uzun sürede çözülmüştür (Tong ve ark., 2017).

Kabuk yapısı termokromik özelliklere sahip değildir, bu nedenle  $\Delta T_{sol}$ 'ün özellikleri VO<sub>2</sub> partiküllerinin faz geçişine bağlanabilir. Şekil 2.9'da görüldüğü üzere 3 farklı film de başlangıçta oldukça iyi termokromik özellikler göstermektedir. Şekil 2.9a'da VO<sub>2</sub> filmlerin 3 gün sonra termokromik özelliklerini kaybettiği görülmektedir. Şekil 2.9b'de ise tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> filmlerin VO<sub>2</sub>'ye göre daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Bunun anlamı AlO<sub>3</sub> tabanlı kabuk yapısının iyi bir koruma sağladığıdır. Şekil 2.9c'de görüldüğü üzere tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> filmi en uzun dayanıklılığı göstermektedir.



Şekil 2.9. Nemli ısıtma ortamlarında bekletilmiş (aged) a) VO<sub>2</sub>, b) Tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub>, c) Tavlansız VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub>'ün optik geçirgenlik spektrumları, d) farklı filmlerin solar düzenleme verimliliğinin değişimi (Tong ve ark., 2017).

Dolayısıyla çekirdek@kabuk yapısı, oksijen ve suyun VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzeyine yayılmasını önlediği için VO<sub>2</sub> çekirdeğini korumada etkili yöntemlerden biridir. Şekil 2.10'da suyun ve oksijenin kaplanmamış VO<sub>2</sub> ile doğrudan etkileşebileceği görülmektedir, bunun sonucunda da VO<sub>2</sub> termokromik özelliklerini kaybedecektir. Tavlanmamış VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub>'te ise bu etkileşim biraz daha gecikecektir. İçlerinde en iyi performansı ise tavlanmış VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> göstermektedir.



Şekil 2.10. Nanoparçacıkların nemli ısıtma ortamındaki sorunların gösterimi: a) VO<sub>2</sub>, b) Tavlanmamış VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub>, c) Tavlanmış VO<sub>2</sub>@AlO<sub>3</sub> (Tong ve ark., 2017).

VO<sub>2</sub>'in TiO<sub>2</sub> ile kaplanması ise ilk olarak 2012'de Li ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. TiO<sub>2</sub> kaplamanın VO<sub>2</sub> çekirdeğini korozyon ve oksitlenmenin yanı sıra kirlenmeye karşı da koruduğu tespit edilmiştir (Li ve ark., 2012).

Hızlı endüstriyel gelişimin bir yan ürünü olarak çevre kirliliği, enerji kıtlığına ek olarak ciddi bir sorundur. Büyük şehirlerde hava kalitesi kötüleşmekte ve sonuç olarak, örneğin, binaların pencereleri / duvarları daha kolay kirlenmektedir. Bunu temizlemek içinse daha yoğun bir emek ve ikincil bir kirliliğe sebep olan, sık kullanılması gereken organik



deterjanlar kullanılmaktadır. Fotokatalizörlerin, organik kirliliklerin temizlenmesinde deterjan kullanımına kıyasla daha etkili olduğu bilinmektedir. Çeşitli fotokatalistler arasında titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), organik kirleticiler ve ışık kaynaklı hidrofilitik için iyi derecede fotokatalitik bozunma kabiliyeti nedeniyle en uygun malzemelerden biridir (Fujihara ve ark., 2000).

## **2.2. Sentez Yöntemleri**

Günümüzde,  $VO_2$  sentezlemek için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. İlgili reaksiyon ortamına göre bunları iki kategoriye ayırabiliriz: gaz bazlı biriktirme ve çözelti bazlı biriktirme yöntemi. Gaz bazlı biriktirme kimyasal buhar biriktirmeye (CVD) dayanan oldukça yaygın bir yöntemdir. Çözelti bazlı biriktirme ise genel olarak sol – gel, elektrokimyasal proses, hidrotermal proses ve polimer tabanlı proses başlıklarında incelenebilir.

Her ne kadar gaz bazlı biriktirme  $VO_2$  üretimi için etkili bir yöntem olsa da gaz bazlı biriktirme için gerekli birçok ekipman olmakla beraber bu ekipmanlar karmaşık ve pahalıdır. Bunun aksine, çözelti bazlı biriktirme işlemi daha uygun maliyetli, yüksek verimli ve basittir. Akıllı pencere kaplamaları için alternatif yöntemler sunar. Aşağıda en yaygın çözelti bazlı biriktirme yöntemlerinden olan iki yöntem açıklanmıştır.

### **2.2.1. Sol – Gel Yöntemi**

Sol – Gel yöntemi koloidal öncüleri içeren kimyasal bir çözülden başlayarak çeşitli malzemeleri sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir. Özellikle diğer metallerle ve metal oksitlerle kaplanmış  $VO_2$  filmlerini sentezlemek için yaygın olarak kullanılmıştır, çünkü kimyasal bileşimlerin küçük miktarlarda bile iyi kontrol edilmesini sağlar (Berezina ve ark., 2015; Velichko ve ark., 2015). Vanadyum oksit sentezi için sol – gel işlemi ilk olarak 1983 yılında Greenberg ve arkadaşları tarafından  $VO(OC_3H_7)_3$  bileşimini vanadyum kaynağı olarak  $VO_2$  filmlerini kaplamak için kullanılmıştır. Sol – gel işleminde temel fikir, sıvı bir ortamda çözünen kimyasal öncüllerin polimerizasyon reaksiyonu ile bir oksit ağı oluşturmaktır. En yaygın kullanılan öncül, pahalı olan ve genellikle inert bir atmosferde yüksek bir tavlama sıcaklığı gerektiren vanadyum tetrabutoksit gibi bir tetravalent alkoksittir. Bu nedenle, sol – gel türevli  $VO_2$  filmleri için alternatif vanadyum öncüllerinin sentezlenmesi için çaba gösterilmektedir.

## **2.2.2. Hidrotermal Yöntem**

Hidrotermal yöntem nano boyutlarda çok başarılı morfoloji kontrolü sağlanmasına izin verdiği için kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Geleneksel yöntemlerin aksine hidrotermal yöntem yüksek sıcaklıklara çıkmadan da yapı kontrolü sağlayabilen bir katı hal reaksiyonudur (Chunmei Ban ve ark., 2008). Düşük sıcaklıkta suda çözünür öncülleri içeren hidrotermal sentez, istenen morfolojileri elde etmek ve yeni fazları keşfetmek için yararlı olan zaman, sıcaklık, pH, konsantrasyon, basınç ve indirgeme ajanları gibi sentez parametrelerine karşı uygun maliyetli ve hassastır. Bu benzersiz özelliklerinden dolayı hidrotermal yöntemin VO<sub>2</sub> nanoyapılarını sentezlemek için uygun bir yöntem olduğu literatürde bildirilmiştir (Wang ve ark., 2016). pH bağımlı morfolojiler ve basınca bağlı faz oluşumu VO<sub>2</sub> polimorfları durumunda rapor edilmiştir (Liu ve ark., 2004; Oka ve ark., 1991). VO<sub>2</sub>'in hidrotermal sentezi üzerine yapılan son araştırmalar, kontrol edilebilir morfolojili VO<sub>2</sub> (M) sentezine veya daha gelişmiş termokromik özelliklere sahip VO<sub>2</sub> nanokompozitlerin imalatına odaklanmıştır.

Literatürde VO<sub>2</sub> (M) ve VO<sub>2</sub> (A) nanoyapıları sentezlemek için öncül kimyasal olarak V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kullanarak doğrudan bir hidrotermal işlem bildirilmiştir (Ban ve ark., 2014). Arzu edilen yapıya ve morfolojiye sahip olan VO<sub>2</sub> nanoparçacıkları, tepkimeyi kontrol etmek için birkaç anahtar parametrenin ayarlanarak yüksek verimde elde edildiği bildirilmiştir (F. Sediri, Gharbi N., 2008).

## **2.3. Karakterizasyon Yöntemleri**

### **2.3.1. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri**

Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy – TEM), içinden geçen numune ile etkileşime giren, ultra ince bir numuneden bir elektron ışınının iletildiği bir mikroskopi tekniğidir. Örnek boyunca iletilen elektronların etkileşiminden bir görüntü oluşturulur ve bu görüntü bir görüntüleme cihazından takip edilir.

Bu tez kapsamında sentezlenen nanoparçacıkların morfoloji analizleri ve boyut analizi için UNAM'da bulunan FEI – Nova marka ve model TEM cihazı kullanılmıştır.

### **2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Ölçümleri**

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy – SEM), mikro yapıların morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için mevcut olan, çok yönlü araçlardan biridir. Elektron mikroskopisinin temellerini anlamak için ışık

optiğinin temel prensiplerini bilmek gerekir. Bir insan gözü 25 cm'den (optimum görüş mesafesi) 1mm çözünürlüğe sahip nesnelere ayırt edebilirken; optik mikroskop, optik açıyla görsel açı genişletilerek ~ 2000 Å çözünürlük sınırına sahip nesnelere ayırt edebilir. 1890 yılında, elektronların manyetik alan tarafından saptırılabilmesi belirlendikten sonra ışık mikroskobu bilimsel araştırmalar için önemli bir yere sahip olmuştur ve olmaya devam etmektedir (Wells, 1974). Elektron mikroskobu ise, ışık kaynağının yüksek enerjili elektron demetleriyle yer değiştirilmesiyle geliştirilmiştir.

SEM'deki görüntü oluşumu, elektron tabancası tarafından üretilen elektron demetinin numune etkileşimleri sonucunda üretilen sinyallerin alınmasına bağlıdır. Çoğu durumda gelen elektron demeti örneğin yüzeyine çarptığında, hemen yansımak yerine örneğin içerisinde yol alır. Sonuçta da ortaya X ışınları ve saçılan elektronlar manyetik bobinlerden ve sinyal güçlendiricilerden geçirilip görüntü ekranıyla eşzamanlı bir şekilde tarama gerçekleşir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen parçacıkların morfolojilerini araştırmak ve boyutlarını incelemek için UNAM'da bulunan FEI Nova NanoLab 600i ve FEI Quanta 200 FEG cihazları kullanılmıştır.

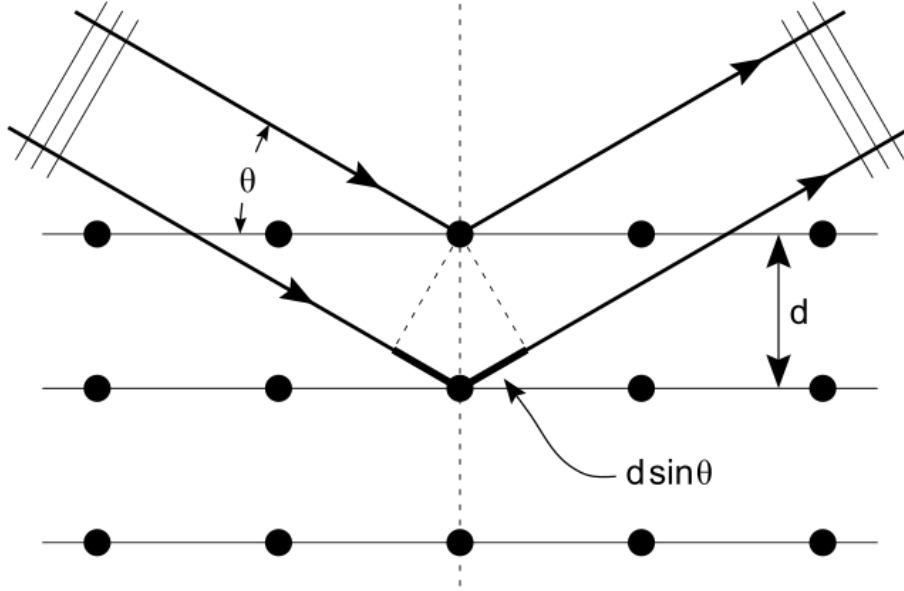
### **2.3.3. Enerji Dağılımlı X – Işınları (EDX) Ölçümleri**

Enerji dağılımlı X ışınları analizi (Energy Dispersed X Ray – EDX) malzemelerin temel bileşenleri tanımlamak için kullanılan bir X ışınları tekniğidir. Genelde, elektron mikroskoplarının (SEM ve TEM) içlerine yerleştirilerek kullanılmaktadır. EDX analizi ile üretilen veriler, analiz edilen numunenin gerçek kompozisyonunu oluşturan elementlere karşılık gelen pikleri gösteren spektrumlardan oluşur. EDX tekniği örneği tahrip etmemektedir ve çok az numune ile de analiz yapılabilme olanağı sunmaktadır.

### **2.3.4. X Işınları Kırınımı (XRD) Ölçümleri**

X ışını toz kırınımı (X Ray Diffraction – XRD), sıklıkla bir kristalinin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir. Malzeme ve birim hücre boyutları hakkında bilgi verebilir. Analiz edilen malzeme ince öğütülmüş, homojenize bir hale getirilmiş ve ortalama kütle bileşimi belirlenmiştir. Max von Laue, 1912'de, kristal malzemelerin, kristal örgüdeki düzlemler arası mesafe mertebesindeki benzer X ışını dalga boyları için 3 boyutlu ızgaralar gibi davrandığını keşfetti. Günümüzde, X ışını kırınımı kristal yapıların ve atomik aralıkların araştırılması için yaygın bir tekniktir. X ışınları kırınımı bir X ışını ile kristal numunenin yapıcı girişimine dayanır. Gelen ışınların numune ile

etkileşimi, koşullar Bragg Yasası'nı ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) (Şekil 2.11) sağladığında yapıcı girişim oluşturur. Daha sonra, kırınıma uğrayan bu X ışınları tespit edilir, belirli işlemlerden geçirilir ve sayılır. Bu işlemin sonucunda bir kırınım deseni ortaya çıkar. Bu tez çalışmasında UNAM'da bulunan Malvern Panalytical Xpert M modeli MP – XRD cihazı kullanılmış ve ölçümler  $20^\circ$  ve  $80^\circ$  arasında alınmıştır.



Şekil 2.11. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi.

### 2.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry – DSC) bir malzemenin ısı kapasitesinin sıcaklığa göre nasıl değiştiğini inceleyen termal bir tekniktir. Kütleli bilinen bir örnek, ısıtılarak ya da soğutularak ısı kapasitesinde meydana gelen değişiklikler ısı akışı olarak izlenir/takip edilir. Bu, erimeler, camsı geçişler, faz değişimleri ve sertleşme gibi geçişlerin tespitine olanak sağlar. Bu esneklik nedeniyle, çoğu malzeme bir çeşit geçiş gösterdiğinden, DSC eczacılık ürünleri, polimerler, gıda, kağıt, baskı, imalat, tarım, yarı iletkenler ve elektronikler de dahil olmak üzere birçok sektörde kullanılmaktadır.

DSC'nin en büyük avantajı, malzemelerdeki geçişi görmek için yapılan işlemin hızlı ve kolay olmasıdır. Eğer herhangi bir türde polimer bir malzeme ile çalışılıyorsa, camsı geçişi belirlemek o malzeme için önemlidir. Sıvı kristallerde, metallerde, farmasötiklerde ve saf organiklerde, faz değişiklikleri veya polimorflar görülebilir ve malzemelerdeki saflık derecesi incelenebilmektedir. Malzemeler işleniyor veya damıtılıyorsa, bir malzemenin ısı kapasitesi ve ısı içeriğinde meydana gelen değişiklik hakkındaki bilgi,

işlemin ne kadar verimli çalıştığını tahmin etmek için kullanılabilir. Bu nedenlerden dolayı, DSC en yaygın termal analiz tekniğidir ve birçok analitik, proses kontrolü, kalite güvencesi ve Ar – Ge laboratuvarlarında bulunur. Bu tez çalışması kapsamında, VO<sub>2</sub>'in faz geçişinde meydana gelen değişiklikleri incelemek için UNAM'da bulunan TA Instruments Q2000 DSC cihazı kullanılmış ve ölçümler 25 °C ile 80 °C arasında alınmıştır.

### **2.3.6. Spektrofotometrik Ölçümler**

Spektrofotometre, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak bir maddenin optik geçirgenlik/soğurganlık özelliklerini inceleyen bir cihazdır.

Bu tez çalışması kapsamında Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Aquila nkd – 8000e model spektrofotometre kullanılmıştır. Bu spektrometre ile içerisine entegre edilen termal ısıtıcı vasıtası ile değişik sıcaklıklarda da optik ölçümler alınabilmektedir. Hazırlanan örneklerin 350 – 1100 nm dalga boyu aralığında optik geçirgenlik ve optik yansıtma ölçümleri hem oda sıcaklığında, hem de istenen sıcaklıklarda alınmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. VO<sub>2</sub> Nanoçubukların Sentezlenmesi

VO<sub>2</sub> nanoparçacık sentezinde Chen ve arkadaşlarının 2017 yılında yapmış oldukları çalışma temel alınarak sentez yapılmıştır. 3 gr. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve 4,15 gr toz H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O (Oksalik Asit) bir behere konularak üzerine 50 mL deiyonize saf su eklendi. Karışım manyetik karıştırıcıda, 800 rpm’de koyu – mavi bir renk alana kadar (yaklaşık 30 saat süre ile) karıştırıldı. Ardından elde edilen karışım 100 mL’lik bir teflon kaba aktararak otoklava yerleştirildi. Otoklav 220 °C’ye ayarlanmış fırında 24 saat bekletildi ve örnek oda sıcaklığında, hava ortamında soğutuldu.

Soğuyan karışımda teflon kabın üst tarafında biriken şeffaf sıvı filtre edilerek geriye kalan koyu renkli, çöken malzeme C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (etanol) ile 2 defa yıkanarak santrifüj yapıldı. Santrifüj sonucunda elde edilen çökelti oda sıcaklığında 8 saat süre ile kurutuldu.

#### 3.2. Sentezlenen VO<sub>2</sub> Nanoçubukların (M) Fazına Geçmesinin Sağlanması

Kesim 3.1’de belirtilen yöntemle elde edilen VO<sub>2</sub> örneği toz parçacıklar şeklinde quartz bir cam küvete yerleştirilip 550 °C’de 12 saat süre ile argon ortamında tavlandı. Elde edilen örneğin XRD, DSC, SEM ve optik ölçümleri yapıldı.

#### 3.3. VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SiO<sub>2</sub> ile Kaplanması

VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> çekirdek@kabuk yapısı daha önceden sentezlenen VO<sub>2</sub> nanoçubukları kullanılarak, Stöber Yöntemi’nin modifiye edilmiş bir hali (etanol/su karışımı kullanılarak) ile sentezlendi. Bunun için 100 mL’lik bir behere 30 mL etanol, 10 mL deiyonize su ve 6 ml amonyum hidroksit eklendi ve karışım 1 saat süre ile karıştırıldı. Ardından 300 µL tetraetil ortosilikat (TEOS) damla damla dökülmek sureti ile eklendi. Karışım 1 saat süre ile oda sıcaklığında ve hava ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edildi. 1 saat sonra çözelti santrifüj tüpüne aktararak etanol ile iki defa yıkanıp santrifüj edildi. Toplanan parçacıklar bir petri kabında kurutularak kazımp toz haline getirildi. Toz haline getirilen parçacıklar 550 °C’de 12 saat süre ile argon ortamında tavlandı (Li ve ark., 2013).

#### 3.4. VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların TiO<sub>2</sub> ile Kaplanması

VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> çekirdek@kabuk yapısını elde etmek için daha önceden sentezlenmiş 0,16 gr VO<sub>2</sub> ile 80 mL susuz bir etanol (Sigma Aldrich, reaktif derecesi, % 99) içerisinde hiçbir

çökelti gözlemlenmeyinceye kadar ultrasonik temizleyici kullanılarak iyi bir şekilde çözüldü. Daha sonra bir buzlu su banyosunda 20 dakika boyunca 850 rpm'de çözelti karıştırılarak üzerine 500 µL titanyum tetrabutoksit (TBOT, Sigma Aldrich, saflık derecesi,% 97) hızlı bir şekilde ilave edildi. Çözelti daha sonra 80 °C'de sabit sıcaklıkta bir su banyosu içine yerleştirilmiş üç boyunlu bir cam balona aktarılmıştır. Daha sonra, titanyum tetrabutoksit (TBOT)'un kontrollü hidrolizi için damla damla 20 mL deiyonize su/etanol karışımı (50 mL/L) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanoparçacıklar santrifüj ile toplandı ve iki kez etanol ile yıkanarak bir petri kabına aktarıldı. Ardından, 6 saat süre ile 60 °C'de vakumlu bir fırında kurutuldu. Petri kabından spatül yardımı ile kazınan örnek agat havanda öğütülerek, argon ortamında 12 saat süre ile 550 °C'de tavlandı (Li ve ark., 2013).

### **3.5. VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların AlO<sub>x</sub> ile Kaplanması**

V@AlO<sub>x</sub> yapısını hazırlamak için daha önceden sentezlenen VO<sub>2</sub> nanoparçacıkları deiyonize su içerisinde ultrasonik karıştırıcıda iyice çözüldü. Ardından solüsyon manyetik karıştırıcıya alındı. Alüminyum kaynağı olarak kullanılan AlCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, reaktif derecesi, % 99) solüsyona sürekli karıştırılarak eklendi. Al<sup>3+</sup> iyonlarının hidrolizini sağlamak için metanamin (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) kullanıldı. Metanamin, suda çözünebilir ve OH<sup>-</sup>'i kademeli olarak serbest bırakabilen iyonik olmayan bir amindir (Vayssieres, 2003). Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 60 °C'ye ayarlandı metanamin yukarıda hazırlanan karışıma eklendi. 1 saat boyunca karışması sağlandı. Daha sonra karışım santrifüj edildi ve çöken parçacıklar isopropil alkol ile yıkandı. Çöken parçacıklar 80 °C'de hava ortamında kurutuldu (Tong ve arkadaşları, 2016). Toplanan örnekler fırına aktarıldı ve argon ortamında 12 saat süre ile 550 °C'de tavlandı.

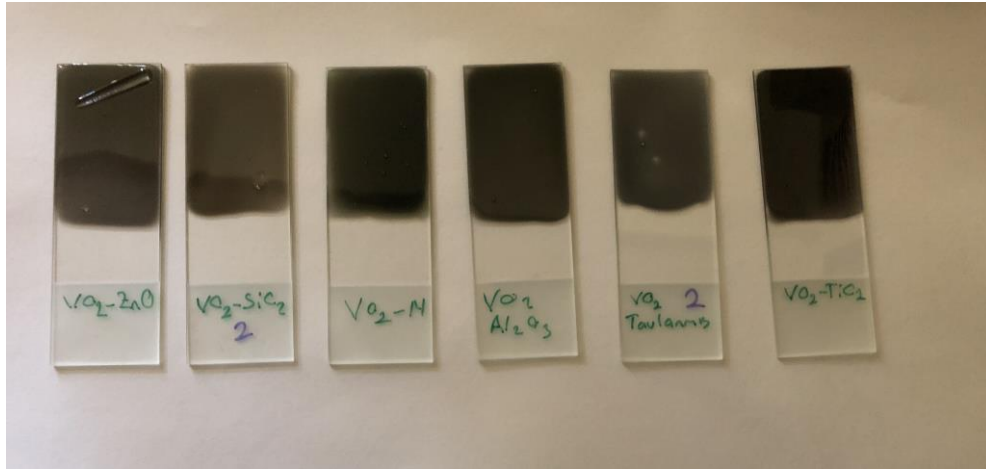
### **3.6. VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların ZnO ile Kaplanması**

VO<sub>2</sub>@ZnO çekirdek@kabuk yapısında nanoparçacıkları sentezlemek için daha önceden hazırlanmış 0,1 gr VO<sub>2</sub> nanoparçacıkları 100 mL'lik bir behere konulup, üzerine 80 mL deiyonize su ve 0,15 gr hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB, % 99 saflıkta) eklenerek karışım ultrasonik temizleyicide homojen bir hal alana kadar karıştırıldı. Ardından karışım manyetik karıştırıcıya aktarıldı ve 800 rpm'de karıştılmaya devam edildi. Daha sonra 0,3 gr çinko nitrat heksahidrat (Zn(NO<sub>3</sub>)•6H<sub>2</sub>O, (Sigma Aldrich, reaktif derecesi, % 99) ve 0,15 gr heksametilentetramin (HMT) karışıma hızlı bir şekilde eklendi ve tamamen çözülmesi beklendi. Karıştırıcı 85 °C'ye ayarlandı ve bu sıcaklıkta

800 rpm'de 8 saat süre ile karıştırıldı. Daha sonra, çözelti sentrifüj edildi ve 2 defa isopropil alkol ile yıkandı. Çöken parçacıklar toplanarak 80 °C'de oda sıcaklığında kurutuldu (Chen ve arkadaşları, 2017).

### 3.7. Termokromik Filmlerin Hazırlanması

Bu tez kapsamında sentezlenen ve 550 °C'de 12 saat süre ile argon ortamında tavlanan VO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>@AlO, VO<sub>2</sub>@ZnO örnekleri öncelikle 0,5 mL dimetil formamid içerisinde 10 mg olacak şekilde çözüldü. 2 saat boyunca ultrasonik temizleyicide bekletildi. Ayrı bir beherde 5 mL DMF ile 2,4 gr polivinil butiral çözülmüş ve 18 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan iki çözelti birbirine mekanik karıştırıcıda 10 dakika ve ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat süre ile karıştırılmış ve son olarak 10 dakika ultrasonik temizleyicide bekletilerek viskoz hale gelen yapı aseton ile temizlenen ISOLAB marka lamel camları üzerine ince bir film halinde olacak şekilde yayılmıştır. Filmler 60 °C'ye ısıtılan ısıtıcı tabla üzerinde 3 saat boyunca kurutulmuş ve 2 gün boyunca hava ortamında bekletilmiştir. Elde edilen tüm filmlerin görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kaplanmış VO<sub>2</sub> filmlerin fotoğrafı.



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

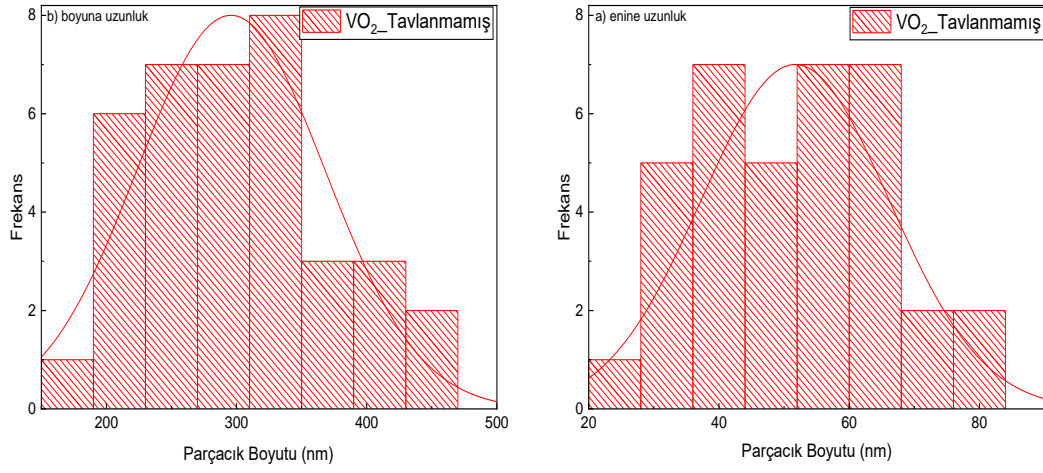
Sunulan bu tez çalışmasında VO<sub>2</sub>'nin farklı metal oksitler ile kaplanarak optik ve termokromik özelliklerinin geliştirilmesi ve bu yapıların karakterizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, ilk önce VO<sub>2</sub> sentezlenmiş daha sonra sentezlenen VO<sub>2</sub>'in monoklinik faza geçişi için tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. DSC VO<sub>2</sub>'in faz geçişini araştırmak için kullanılan, en yaygın karakterizasyon yöntemlerinden biridir ve bu çalışmada VO<sub>2</sub>'in monoklinik faza geçişini araştırmak için kullanılmıştır. Ardından VO<sub>2</sub>, doğrudan kimyasal yöntemler kullanılarak SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, AlO ve ZnO metal oksitleri ile kaplanmıştır. Çekirdek@kabuk yapılarının boyutunu ve morfolojisini incelemek için SEM ve TEM ölçümleri yapılmış olup yapısal analizler için XRD ölçümü yapılmıştır.

Sentezlenen çekirdek@kabuk yapılarının film haline getirilmesi optik ölçümlerinin yapılmasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla sentezlenen nanoparçacıklar PVB içerisine gömülerek bir mikroskop camının üzerine damlatılıp film haline getirildi. Optik ölçümler spektrofotometre cihazı kullanılarak yapıldı. Yapılan bütün ölçümler, VO<sub>2</sub> üzerine yapılan metal oksit kaplamaların ve oluşan çekirdek@kabuk yapısının, VO<sub>2</sub>'in optik ve termokromik özelliklerini geliştirmesinin yanı sıra kararlılığını da geliştirdiğini göstermiştir.

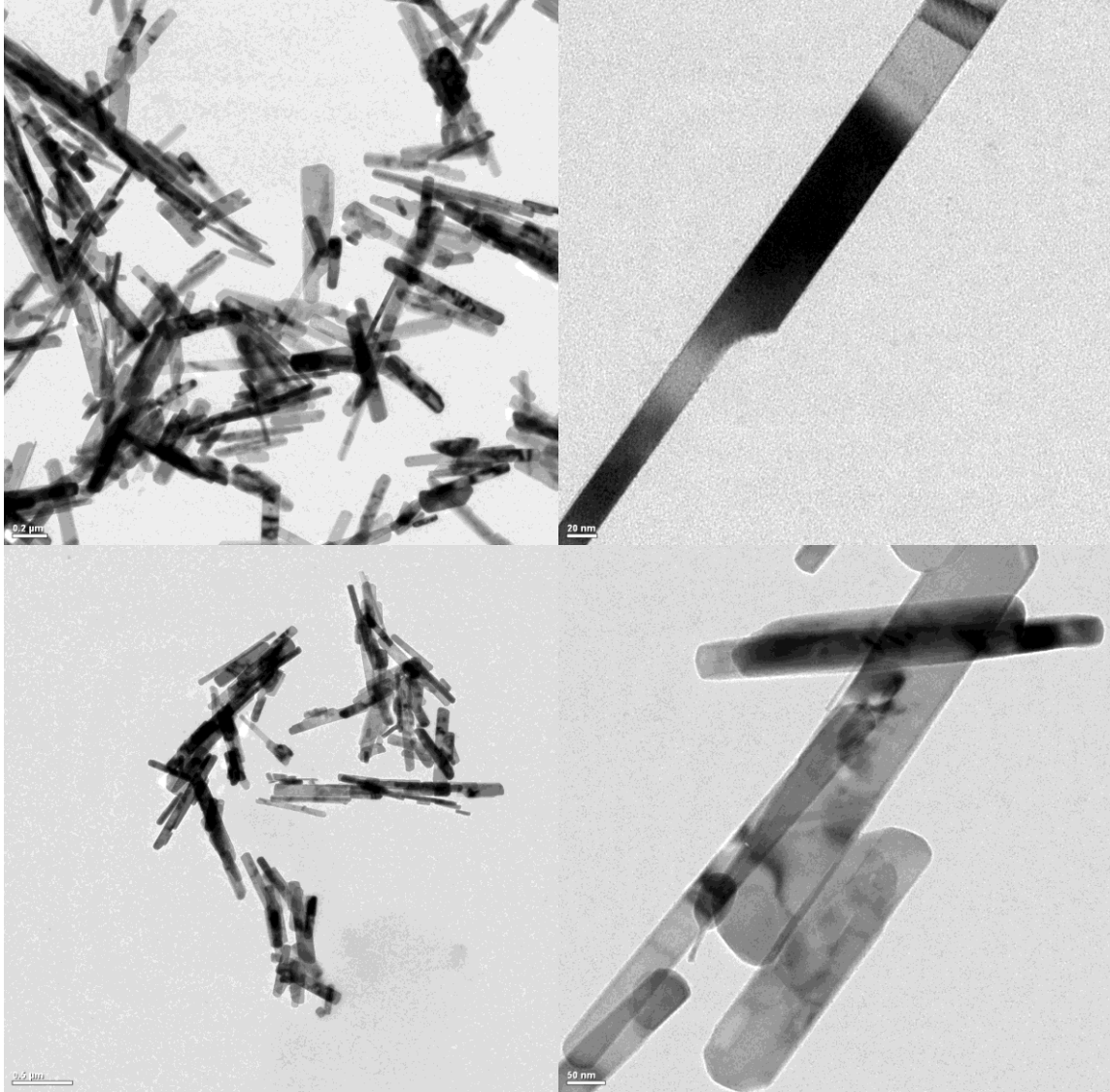
### 4.1. Tavlanmamış VO<sub>2</sub> Nanoçubukların TEM, XRD ve DSC Analizleri

Deneysel çalışmaların ilk adımında sentezlenen VO<sub>2</sub> nano çubukların tavlandıktan önce TEM analizleri yapıldı. Yapılan TEM analizlerine göre yapılan parçacık boyut analizleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de incelendiğinde nanoçubukların boylarının 250 nm ile 400 nm, kalınlıklarının ise 40 nm ile 60 nm arasında olduğu görülmüştür. Parçacık boyutları kullanılarak bir histogram çizildiğinde, parçacıkların boyutlarının ortalama uzunlukları en ve boy olmak üzere sırası ile 50 nm ve 300 nm olduğu tespit edilmiştir. Parçacık boyut hesabında TEM görüntülerine bakılarak ortalama nanoçubuk uzunluğu ve genişliği belirlenmiştir. Parçacık boyut dağılımı oldukça geniş skalada görülmektedir.

Örneklerin TEM görüntüleri ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde, nanoçubukların düzgün bir yapıya sahip olmadığı gözlemlenmiş olup, nanoçubuk üzerinde bazı bölgelerin diğer bölgelere göre daha koyu renkli olduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebinin yapıda bulunan farklı fazlar olduğu düşünülmektedir.



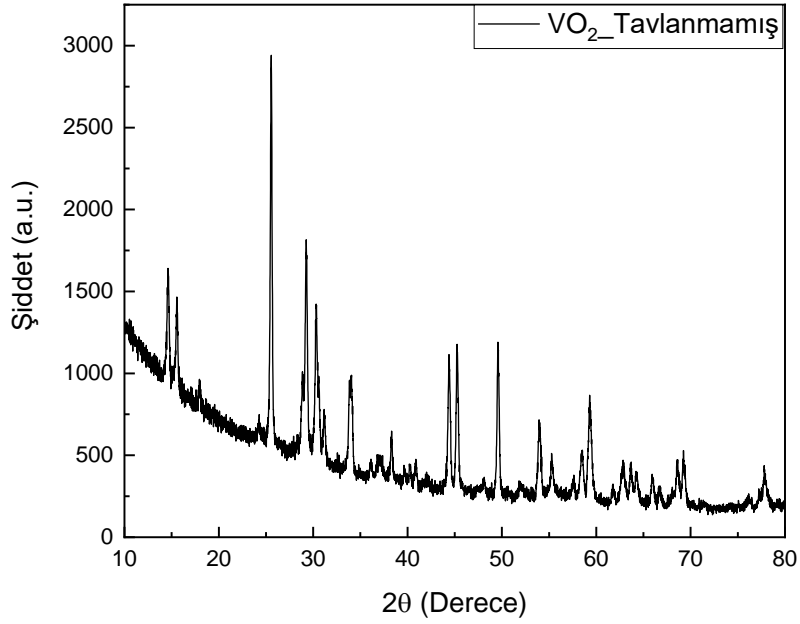
Şekil 4.1. Sentezlenen tavlanmamış VO<sub>2</sub> nanoçubukların uzunluk dağılımları.



Şekil 4.2. Tavlanmamış VO<sub>2</sub> nanoçubukların TEM görüntüleri.

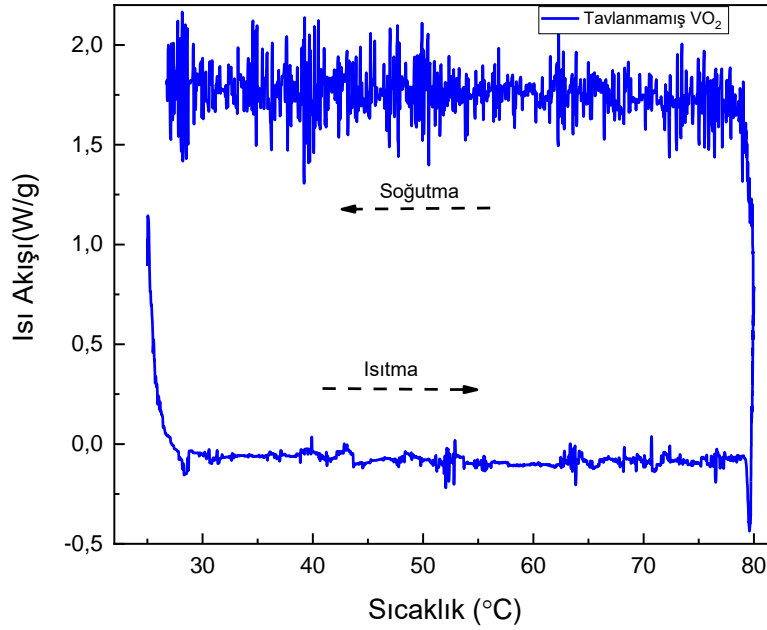
Örneklerin XRD analizleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, yapının birçok farklı yapıda faz içerdiği gözlemlenmiştir. Bu yapı genel olarak  $V_xO_y$  yani vanadyumun farklı oksit fazlarından oluştuğu öngörülmektedir. XRD spektrumunda bulunan pikler,  $V_xO_y$  yapısında bazı fazları temsil etmektedir.

Bu durumun sebebi malzemedeki oksijenin oluşumu/gelişimi sırasında oluşan bazı non – stokiometrik vanadyum oksitlerin ( $V_xO_y$ ) oluşmasından meydana gelmektedir.



Şekil 4.3. Tavlanmamış VO<sub>2</sub> nanoçubukların XRD kırınım deseni.

Şekil 4.4’te gösterilen DSC analizi incelendiğinde hem ısıtma adımında hem de soğutma adımında ekzotermik veya endotermik bir pik gözlenmemiştir. Buradan açık bir şekilde tavlanmamış VO<sub>2</sub> örneğinde bir faz geçişinin olmadığını söylemek mümkündür. Valmalette ve Gavarrı yaptıkları çalışmada (1998) tavlanmamış VO<sub>2</sub> örneğinin DSC analizinde, ısıtma adımındaki ilk pik değerinin 410 °C’de görüldüğünü bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Liu ve arkadaşları (2011) herhangi bir termal işleme maruz kalmamış VO<sub>2</sub>’in DSC analizini yaptıklarında 0 °C ve 100 °C arasında herhangi bir geçiş gözlemlemediklerini bildirmişlerdir. Dolayısı ile M fazında olmayan VO<sub>2</sub> fazları için 0 °C ile 100 °C arasında bir pik değerinin görülmemesi beklenen bir sonuçtur. Ayrıca bu sonuç malzemede monoklinik fazda VO<sub>2</sub> yapısının bulunmadığını göstermektedir.

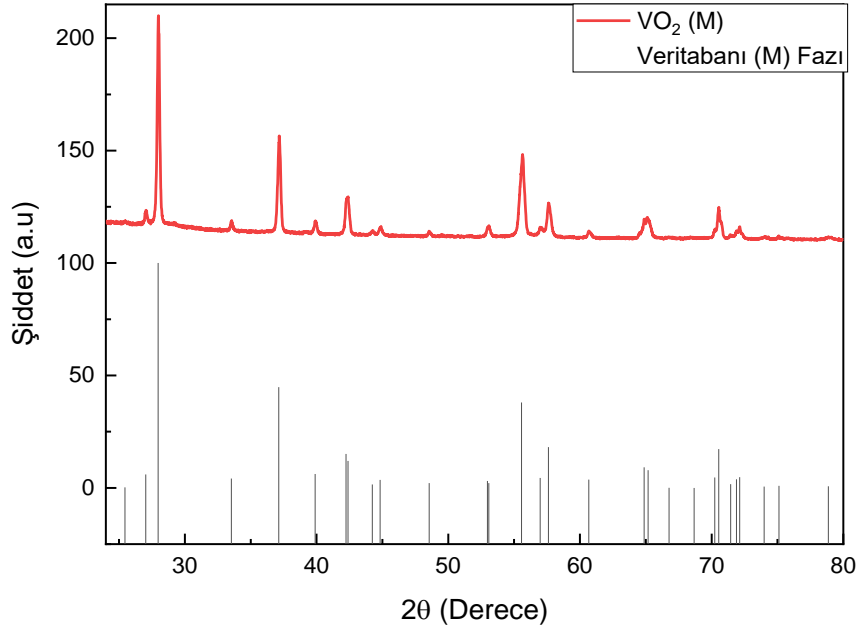


Şekil 4.4. Tavlanmamış VO<sub>2</sub> nanoçubukların DSC grafiği.

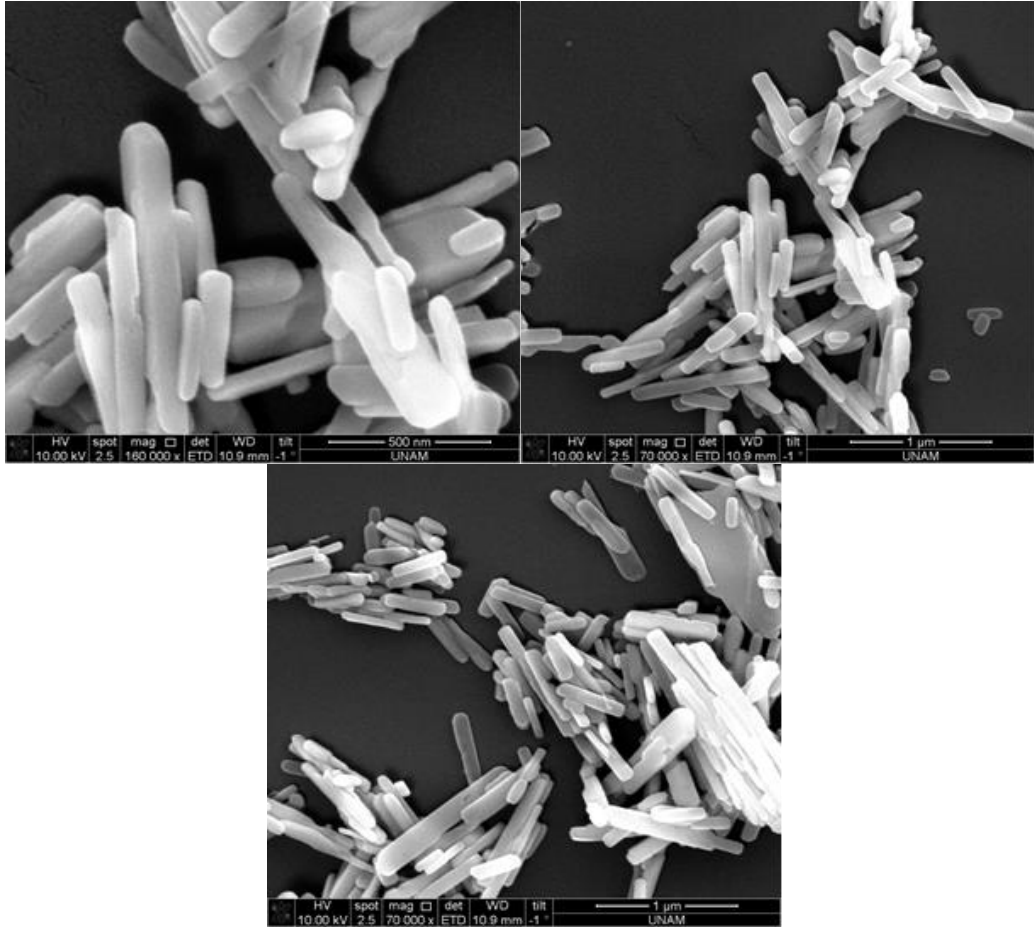
#### 4.2. VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların TEM, XRD ve DSC Analizleri

Kesim 4.1’de bahsedilen ve farklı fazlar içeren VO<sub>2</sub> nanoçubuklarının M fazına geçmesini sağlamak için birçok farklı işlem gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, sentezlenen nanoçubuklar farklı sıcaklık aralığında (300 –750 °C), farklı sürelerde (1 – 48 saat) ve farklı gaz atmosferlerinde (Argon, Forming Gaz) tavlanmıştır. Yapılan sistematik deneyler sonucunda VO<sub>2</sub>’in M fazıan geçmesinin sağlanması için en ideal koşulun 550 °C, 12 saat süre ve argon ortamı olduğu görülmüştür. Tavlandıktan sonra XRD analizi yapılan VO<sub>2</sub> nanoparçacıkların XRD kırınım deseni Şekil 4.5’de verilmiştir. XRD analizinin sonuçları incelendiğinde, kırınım desenlerinin literatürdeki (JCPDS kart numarası: 82 – 0661) VO<sub>2</sub> (M) desenleri ile uyduğu görülmüştür.

Nanoparçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Literatürde, tavlama süresinin, ortamının, sıcaklığının ve hatta hızının (°C/dak) VO<sub>2</sub>’nin morfolojisi üzerine etkisinin olduğu bildirilmiştir (Fu ve ark., 2005; Dou ve ark., 2015).

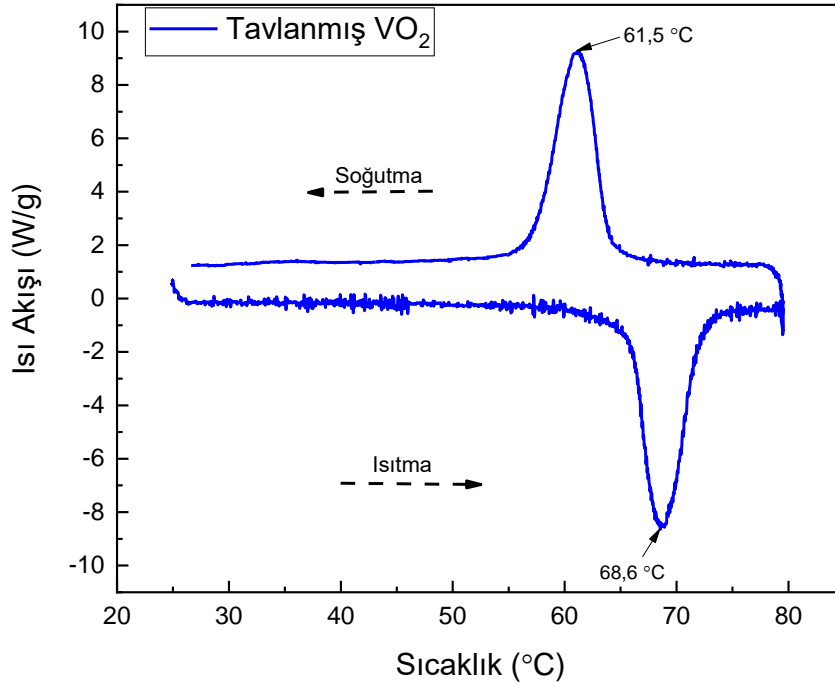


Şekil 4.5. Monoklinik fazda VO<sub>2</sub>'in XRD kırınım deseni.



Şekil 4.6. Tavllanmış VO<sub>2</sub> (M) nanoçubukların SEM görüntüleri.

DSC, entalpi değişimini kontrol ederek VO<sub>2</sub>'in faz geçişini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Lv ve ark., 2014; Booth ve ark., 2019). Bu doğrultuda yapılan, VO<sub>2</sub> (M) yapısının DSC analizi sonucu Şekil 4.7'de verilmiştir. DSC analizi incelendiğinde 68 °C civarında belirgin bir endotermik ve 61 °C civarında da ekzotermik bir faz geçişinin olduğu grlmştir. Bu faz geğişleri VO<sub>2</sub>'in M fazında olduğunun göstergelerinden biridir. Literatürde ilk olarak Qazilbash ve arkadaşları (2007) VO<sub>2</sub>'in belirli bir sıcaklığın üzerine iletkenliğinin büyük oranda değiştiğini ve Mott Geğişi'ne uyduğunu bildirmişlerdir. 68 °C'de yapıda metalik faza geğişin olduğu ve bu geğişin de VO<sub>2</sub>'in M fazının kanıtı olduğu bildirilmiştir (Wu ve ark., 2011).

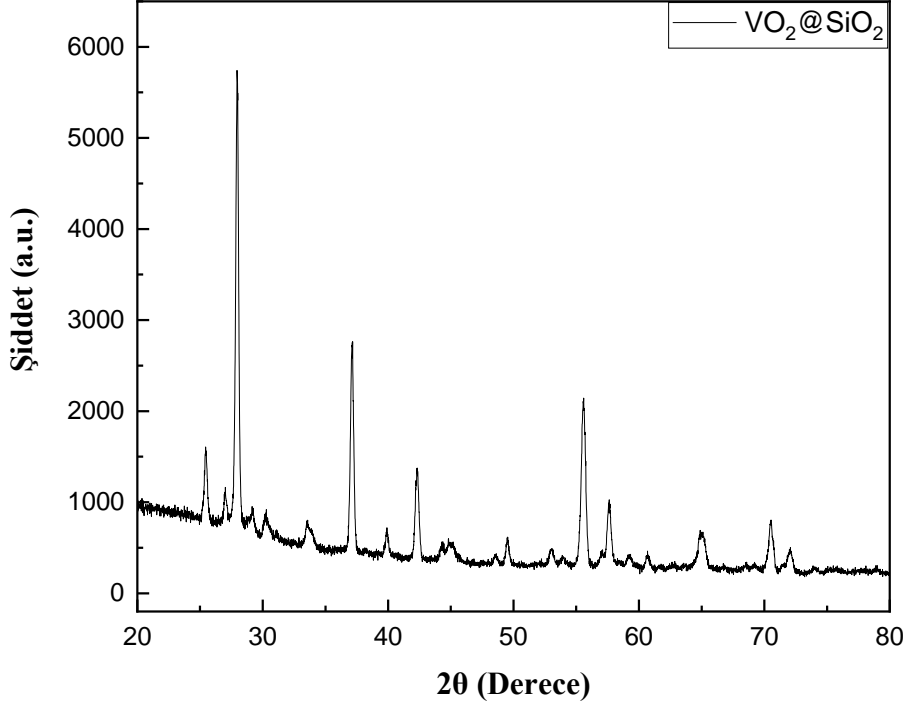


Şekil 4.7. Tavlanmış VO<sub>2</sub>'in DSC grafiği.

### 4.3. SiO<sub>2</sub> ile Kaplanan VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri

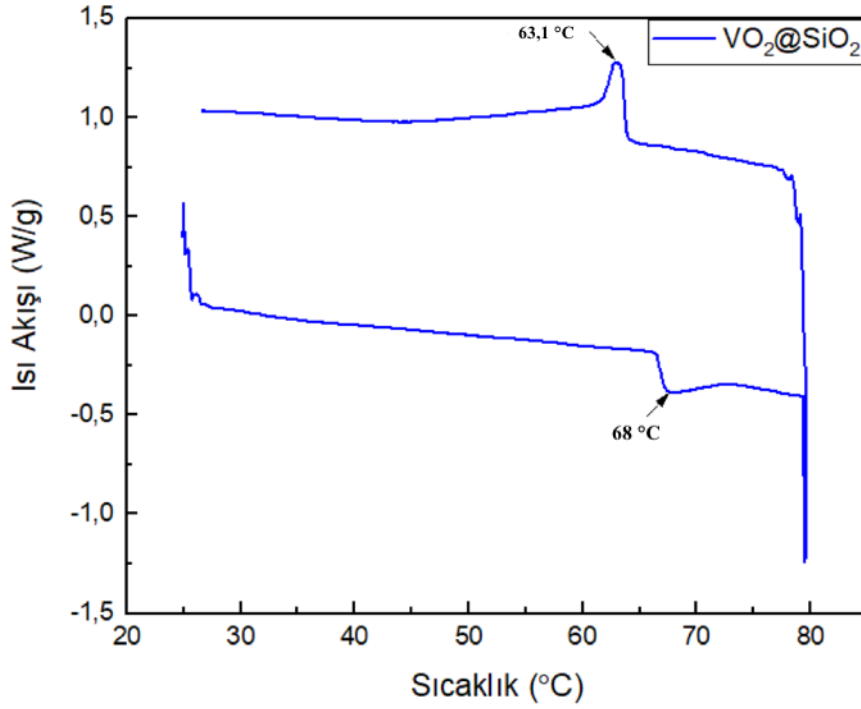
SiO<sub>2</sub> ile kaplanan VO<sub>2</sub> rneklerinin XRD analizi Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Kaplanan VO<sub>2</sub> yapısının XRD analizde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in kırınım desenlerine rastlanmadı. Bu da yapılan SiO<sub>2</sub> kaplamanın VO<sub>2</sub> çekirdeğini olası bir bozunmadan koruduğunu göstermiştir ve bu durum Gao ve arkadaşlarının bulduğu sonuç ile uyumaktadır. Kaplanan SiO<sub>2</sub> amorf yapıda olduğu için kırınım deseninde sadece VO<sub>2</sub>'e ait pikler belirgin bir Şekilde

görülmektedir. Ancak 20 – 30° kırınım açıları arasında görülen geniş pik amorf SiO<sub>2</sub>'ten kaynaklanmaktadır (Gao ve ark., 2012).



Şekil 4.8. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>'in XRD kırınım deseni.

Kaplanmamış VO<sub>2</sub> (M) nanoçubuklarının DSC analizinde ısıtma ve soğutma bölgesinde faz geçiş sıcaklıkları sırası ile 68,6 °C ve 61,5 °C iken, silikon dioksit kaplı örneğin ısıtma ve soğutma bölgesinde faz geçiş sıcaklıkları Şekil 4.9'da gösterildiği gibi sırası ile 68 °C ve 63,1 °C'dir. Kaplanmamış VO<sub>2</sub> örneğinde ısıtma ve soğutma bölgesindeki geçişler arasındaki fark 7,1 °C iken, silika kaplı örnekte bu fark 4,9 °C'ye düşmüştür. Ayrıca VO<sub>2</sub>'in faz geçiş sıcaklığının çok belirgin olmasa da 0,6 °C düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>'in DSC grafiği.

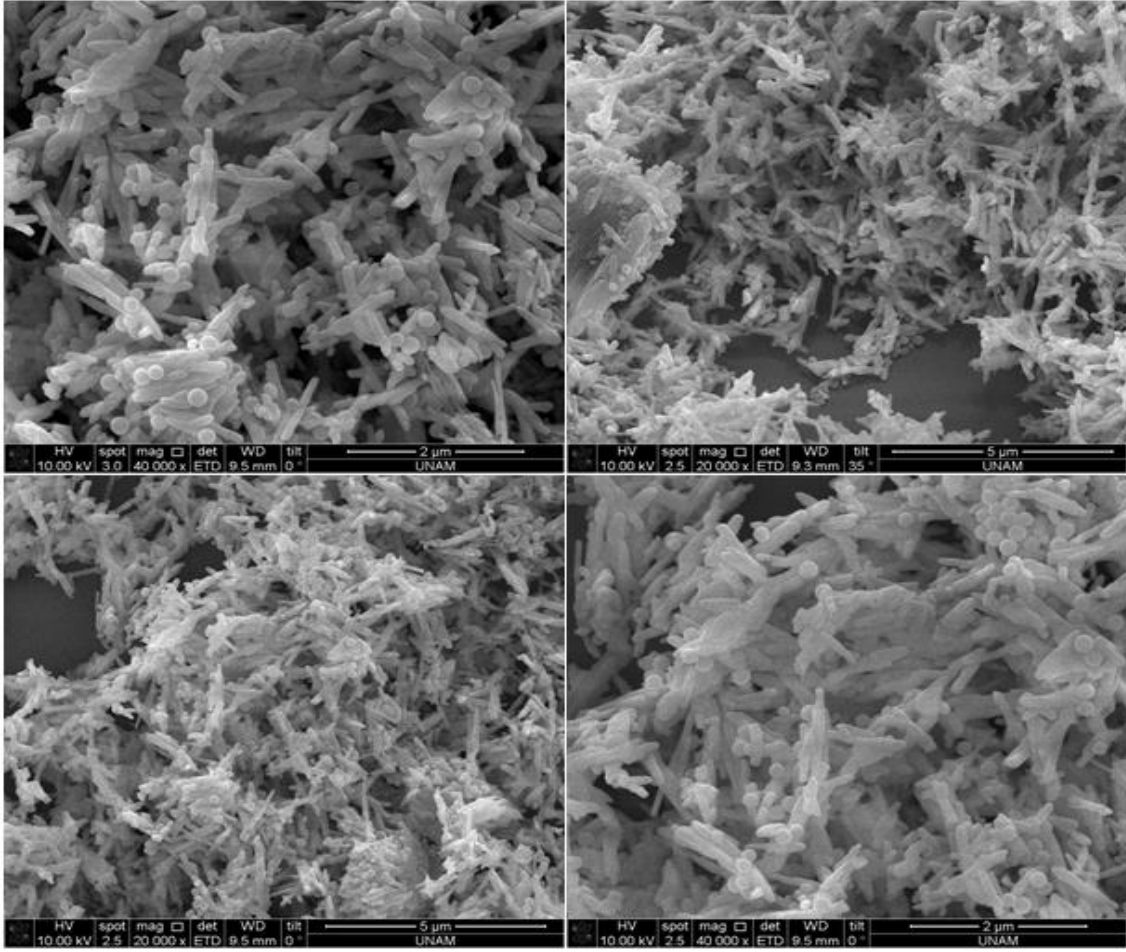
VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi, VO<sub>2</sub> nano çubukların üzeri silika nanoparçacıklar ile kaplanmıştır.

VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nano yapısının kimyasal bileşenini anlamak için (Energy Dispersive X Ray) EDX analizi yapılmıştır. Yapılan EDX analizinin sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir. EDX analizinde, silika, vanadyum ve oksijen elementleri, nano yapının içinde yüksek bir oranda tespit edilmiştir ki bu veriler, VO<sub>2</sub> nano çubukların yüzeylerini saran nano kürelerin silika olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, EDX analizi sonucunda, nanoparçacıkların ağırlıkça yüzde bileşenleri ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. Beklendiği gibi, silika, oksijen ve vanadyum yapının % 87,7'sini oluşturmaktadır. Geriye kalan % 12,3 oranına sahip elementler (Na, Mg, C) ise birtakım kirliliklerden kaynaklanmaktadır. SEM resimleri incelendiğinde SiO<sub>2</sub> ile kaplanan VO<sub>2</sub> nanoçubuklarının yanında sadece küresel SiO<sub>2</sub> yapılarının değil, başka yapıların da oluştuğu görülmektedir. Bu yapıların reaksiyon sırasında VO<sub>2</sub> yüzeyinde reaksiyona girmeyen fazla miktardaki tetraetil ortosilikanın (TEOS) su ile tepkimesi ile oluştuğu düşünülmektedir.

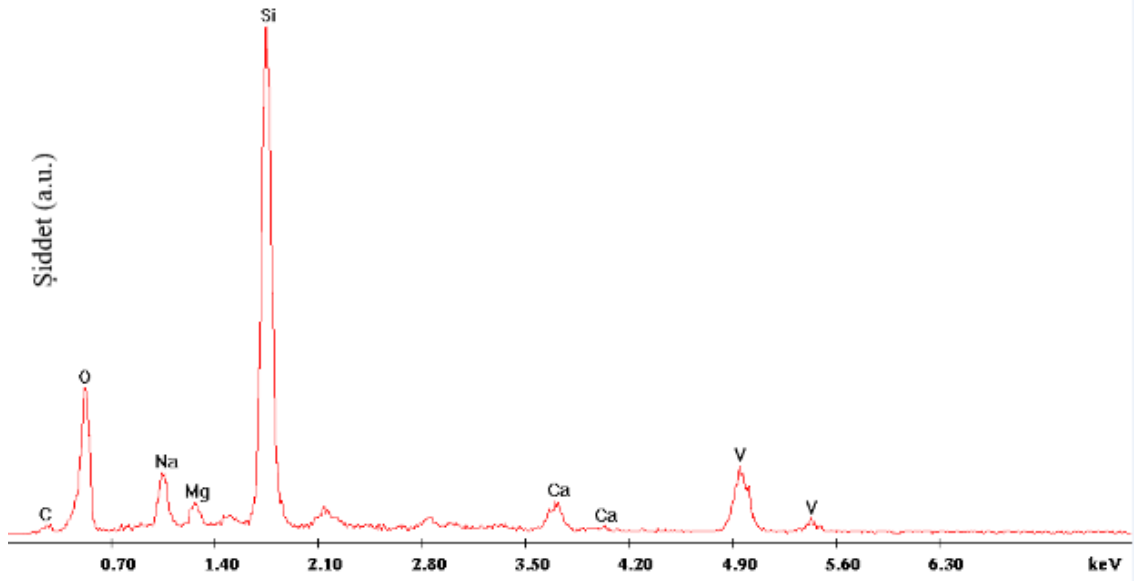
Çizelge 4.1. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>'teki elementlerin ağırlıkça yüzde değerleri.

Element	Oksijen	Vanadyum	Silikon	Diğer
% Oranı	19,64	25,00	43,06	12,30





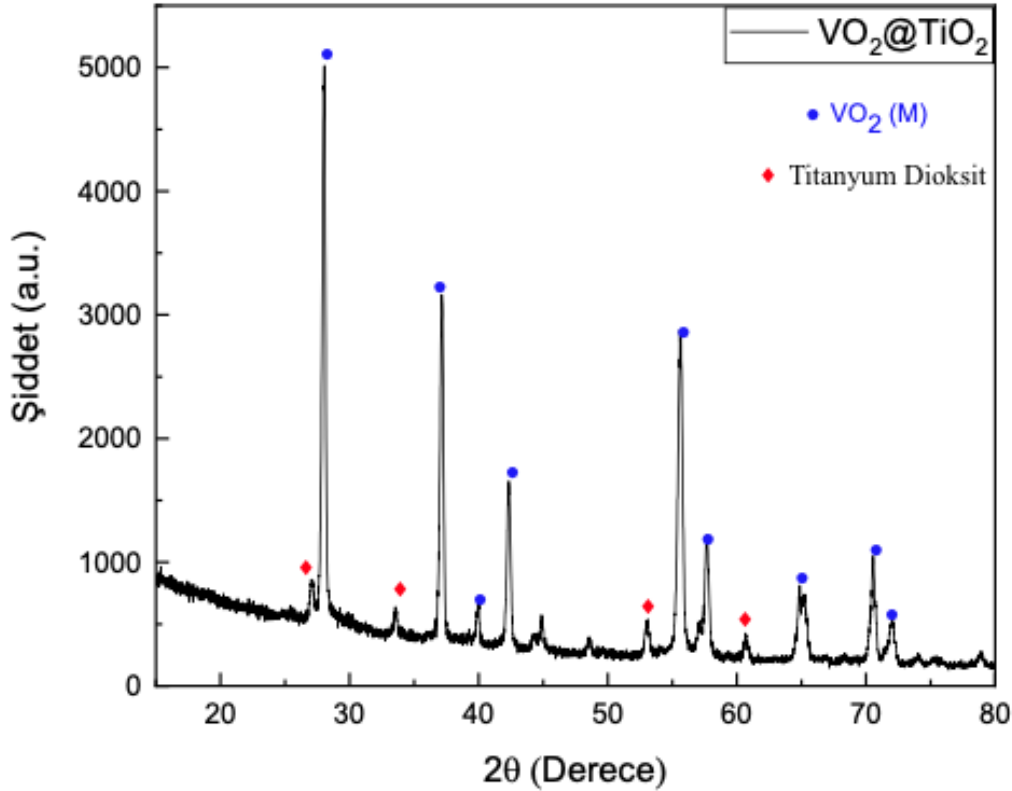
Şekil 4.10. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>'in SEM görüntüleri.



Şekil 4.11. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>'in EDX spektrumu.

#### 4.4. TiO<sub>2</sub> ile Kaplanan VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri

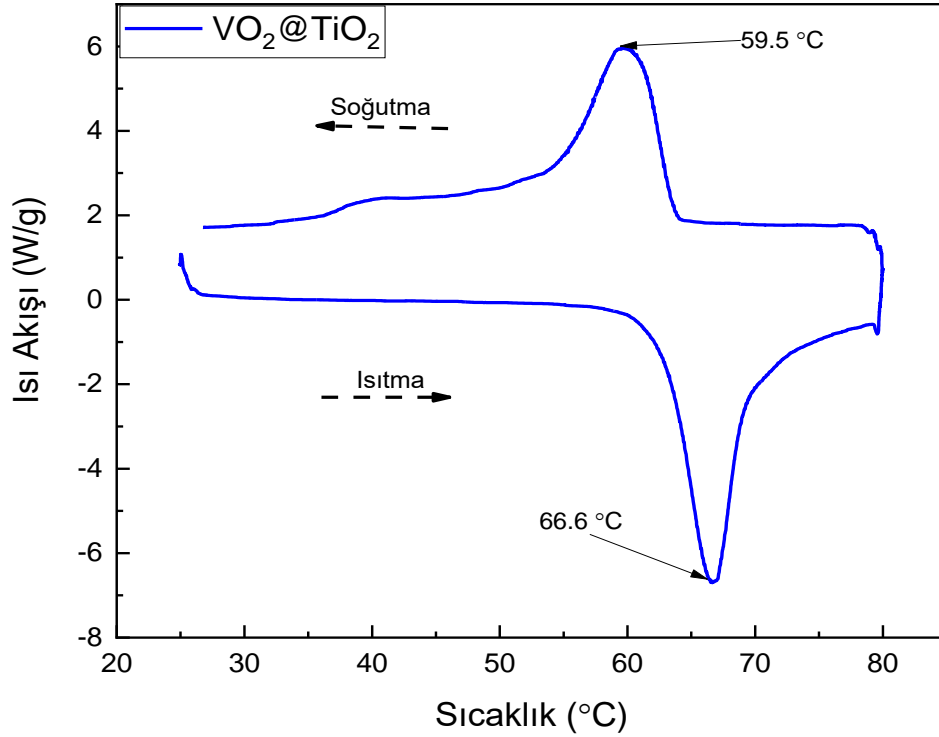
VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> örneğinin XRD analizi Şekil 4.12’de verilmiştir. XRD kırınım desenleri incelendiğinde sentezden önce amorf halde bulunan titanyum dioksitin tavlama sonrasında kristal (anataz) bir yapıda olduğu görülmüştür (JCPDF card No. 21 – 1272). Şekil 4.12’de de görüldüğü gibi, beklenen VO<sub>2</sub> piklerinin yanısıra titanyum dioksitin anataz fazına ait pikler de görülmektedir.



Şekil 4.12. VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>'in XRD kırınım deseni.

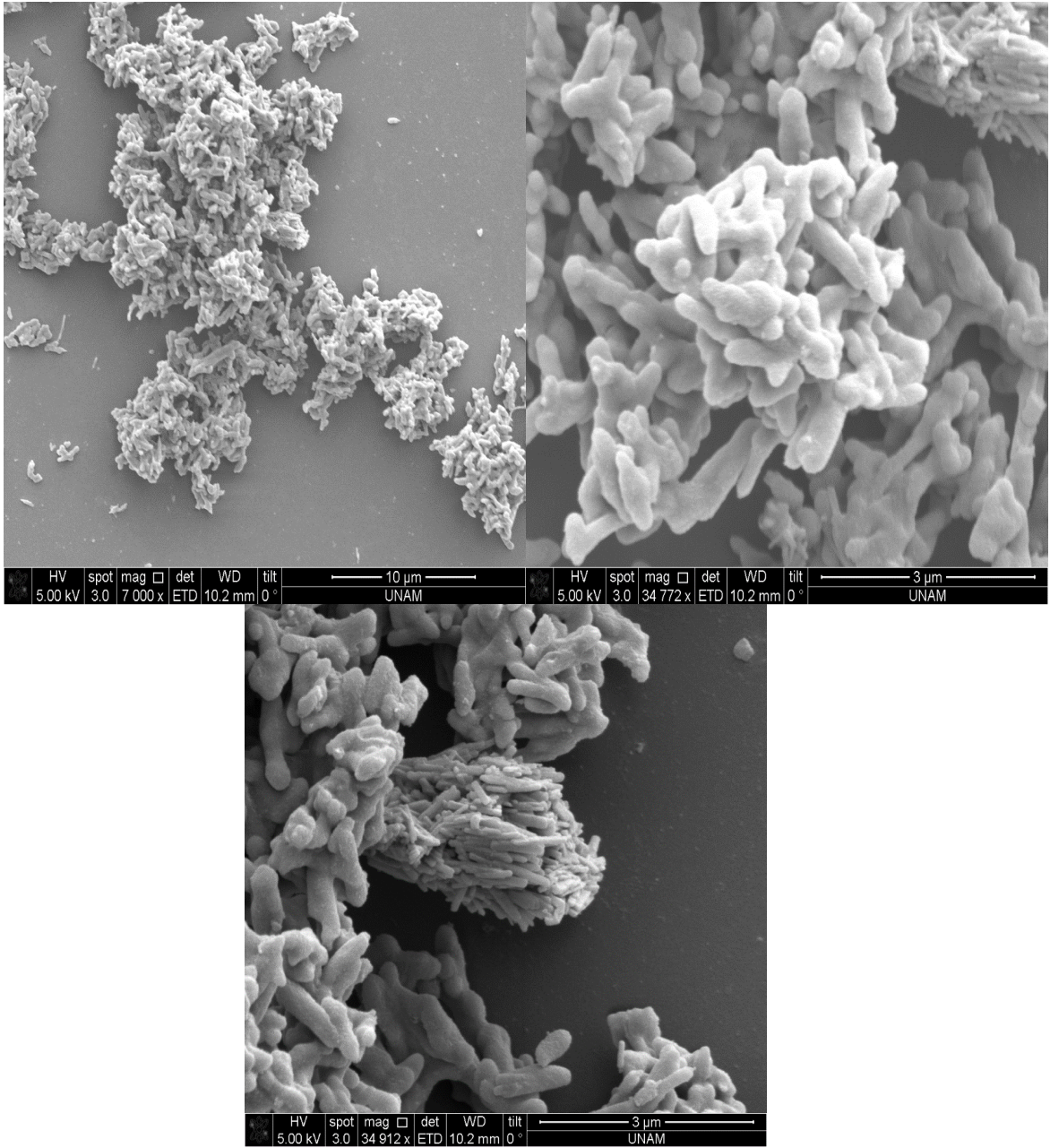
Titanyum dioksit kaplamanın VO<sub>2</sub> nanoçubuklarının faz geçişine olan etkisini incelemek için DSC analizi yapılmıştır ve yapılan analiz Şekil 4.13’de görülmektedir. İlk olarak ısıtma adımında TiO<sub>2</sub> kaplı VO<sub>2</sub>'in faz geçiş sıcaklığında kaplanmamış VO<sub>2</sub>'e göre 2 °C düşüş görülmüştür. Bu sonuç, yapılan literatür taramasında Gao ve arkadaşlarının 2012 yılında elde ettiği sonuç ile benzerlik göstermektedir. Ancak histerezis eğrisinin genişliği aynı kalmıştır. Gao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada TiO<sub>2</sub> ile kaplanan örnekte kaplanmamış VO<sub>2</sub> örneğine göre histerezis eğrisinde ısıtma ve soğutma arasındaki farkta 2 °C düşüş tespit etmişlerdir. Bu durumun sebebinin kaplama kalınlığı olduğu düşünülmektedir.

Son olarak, geçiş sırasında entalpi değişimi (birim ktle için) kaplamadan sonra azaltılmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur unk  $TiO_2$  bu sıcaklık aralığında bir faz geçişi göstermez.



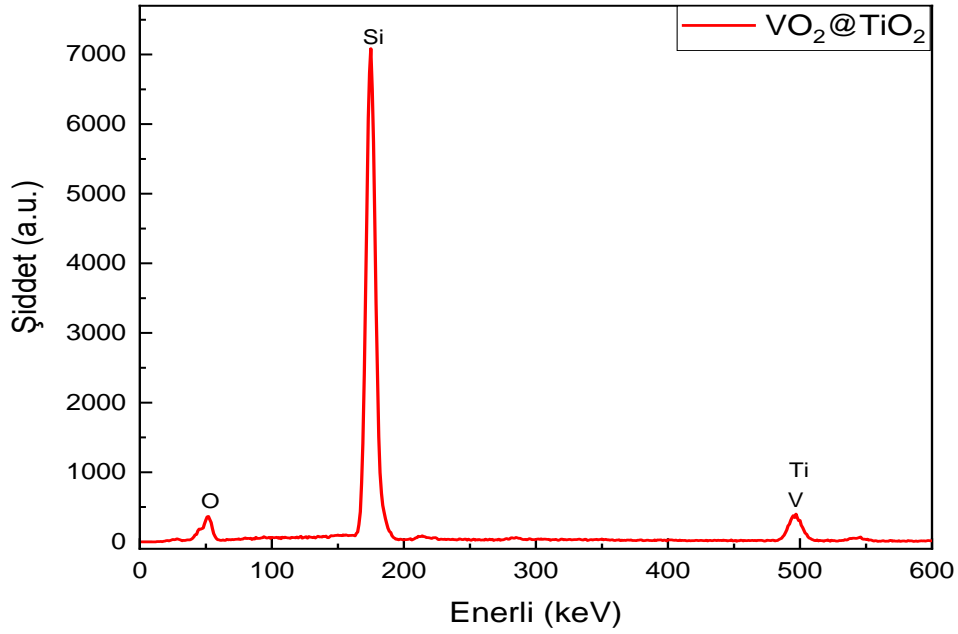
şekil 4.13.  $VO_2@TiO_2$ 'in DSC grafiği.

Titanyum dioksit kaplı  $VO_2$ 'in SEM görüntüleri şekil 4.14'de verilmiştir. SEM görüntülerinde titanyum dioksitin  $VO_2$ 'i düzgün bir şekilde kapladığı görülmektedir. Parçacıkların boyut analizi yapıldığında ortalama parçacık kalınlığıнын 80 nm civarında olduğu saptanmıştır. Kaplanmamış  $VO_2$  nanoparçacıkların kalınlıklarından yola çıkararak parçacıkların 15 nm civarında  $TiO_2$  ile kaplandığını görülmüştür. Bu tez kapsamında bulunan bu sonuç, Li ve arkadaşları'nın (2012) bulduğu sonuç ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.14.  $\text{VO}_2@\text{TiO}_2$  nanoçubukların SEM görüntüleri.

Ayrıca  $\text{VO}_2@\text{TiO}_2$  yapısında titanyum dioksit varlığını araştırmak için örneğin EDX analizi yapıldı. Yapılan EDX analizinin sonucu Şekil 4.15’de verilmiştir. EDX pikleri arasında beklendiği gibi titanyum pikleri görülmektedir.



Şekil 4.15. VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>'in EDX spektrumu.

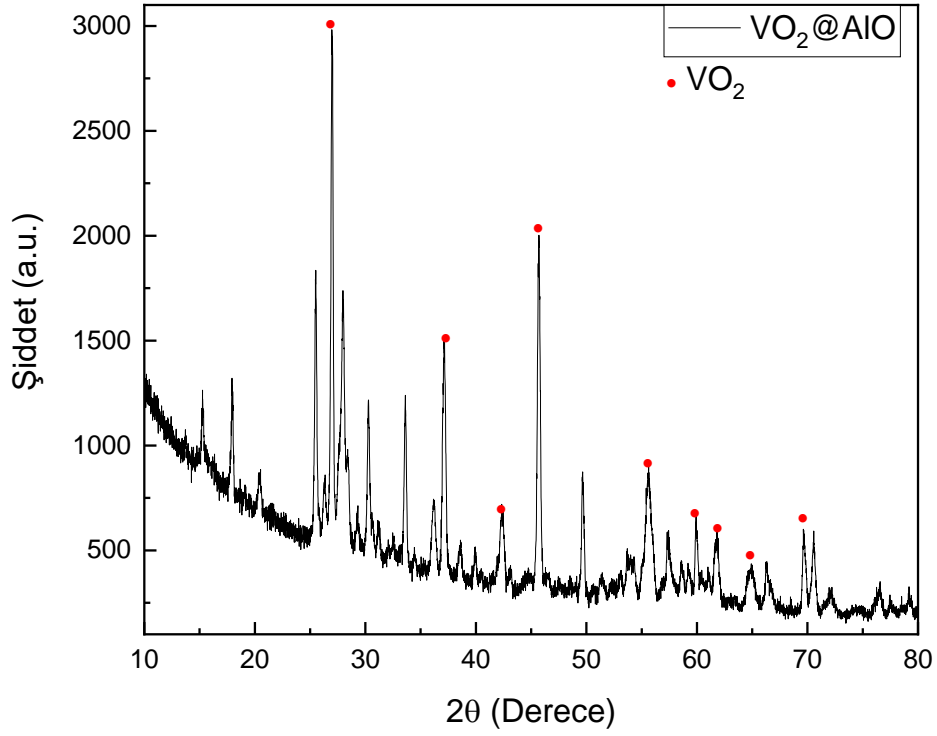
Nanoyapının elementel bileşenleri ise Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. titanyum elementi % 6,51 oranında yapıda görülmüştür.

Çizelge 4.2. VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>'in elementel bileşenleri.

Element Adı	Oksijen	Silikon	Titanyum	Vanadyum
% Oranı	50,86	32,09	6,51	10,54

#### 4.5. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Kaplanan VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri

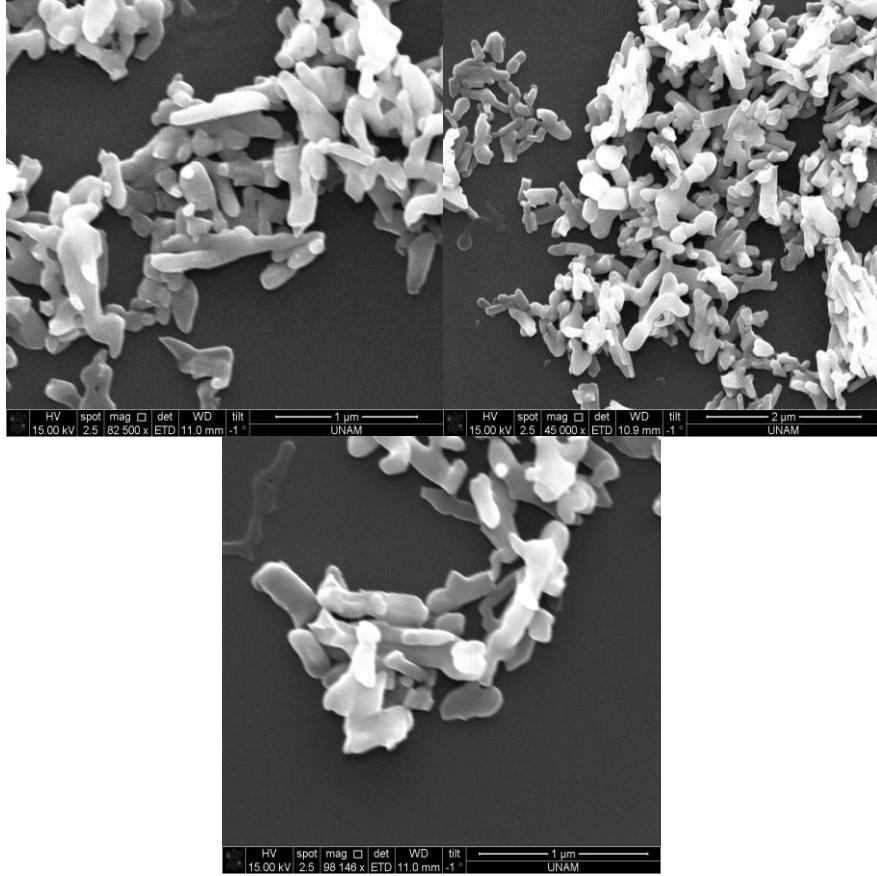
AlO ile kaplı VO<sub>2</sub> örneğin XRD analizi Şekil 4.16'da verilmiştir. XRD analizinde VO<sub>2</sub> (M) fazına ait kırınım desenleri açık bir şekilde görülmektedir. Vanadyum piklerinin dışında kalan piklerin Al'nin farklı oksit formlarından geldiği düşünülmektedir. Literatür araştırması yapıldığında, bulunan sonucun Tong ve arkadaşları'nın sonuçları ile (2016) uyumlu olmadığı görülmüştür. Tong ve arkadaşları, sentezledikleri yapıyı 400 °C'ye kadar tavlayıp, faz geçişinin bu sıcaklıkta gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ancak bu çalışmada faz geçişi 550 °C'nin altında gözlenmemiştir. Oluşan diğer AlO piklerinin yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Al'nin farklı fazlarının ortaya çıkması olarak düşünülmektedir.



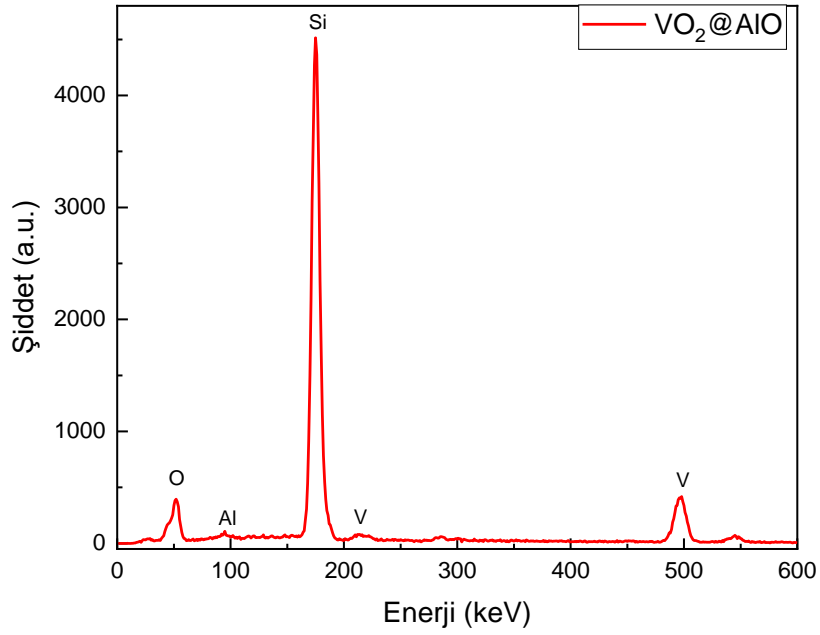
Şekil 4.16. VO<sub>2</sub>@AlO'in XRD kırınım deseni.

VO<sub>2</sub>@AlO yapısının SEM analizi ise Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde daha önceden keskin köşelere sahip olan VO<sub>2</sub> nanoçubuklarının daha yumuşak köşelere sahip hali görülmektedir ki bu da yapının kaplandığını göstermektedir.

Bu nanoyapıdaki kaplamanın alüminyum olduğunu araştırmak için EDX analizi yapıldı. Yapılan analizin sonucu Şekil 4.18'de verilmiştir. EDX analizine göre düşük şiddette de olsa Al elementi görülmektedir. Şiddetteki bu düşüklüğün sebebinin kaplamanın kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.17. VO<sub>2</sub>@AlO'in SEM görüntüleri.



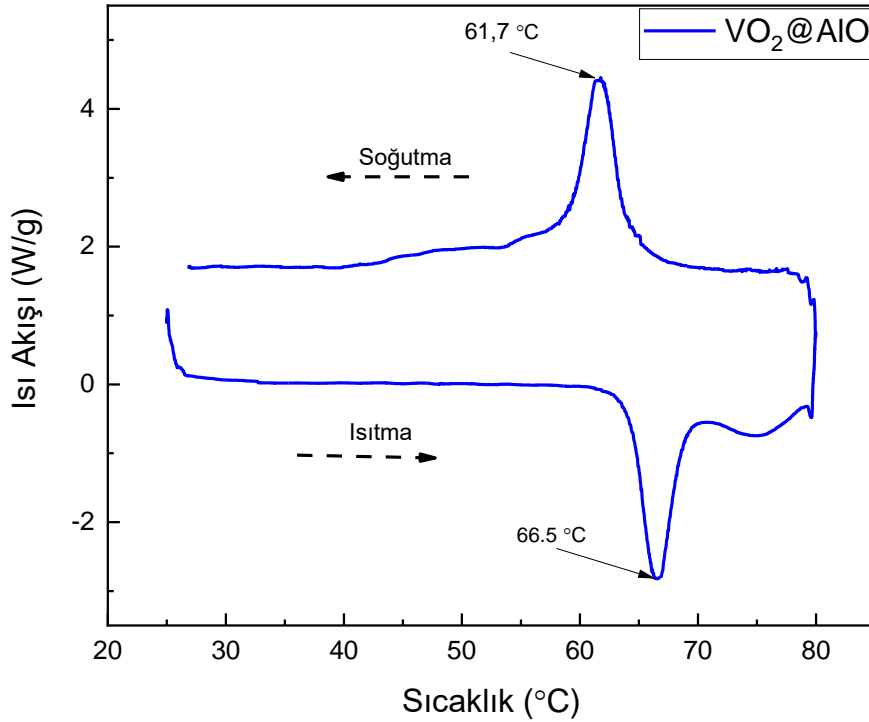
Şekil 4.18. VO<sub>2</sub>@AlO'in EDX spektrumu.

Nanoyapının Çizelge 4.3’de verilen elementel bileşenleri incelendiğinde bu düşüklük beklendiği gibi karışımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.3. VO<sub>2</sub>@AlO’in elementel bileşenleri.

Element	Oksijen	Silikon	Alüminyum	Vanadyum
% Oranı	21,26	57,98	0,25	20,51

AlO kaplı VO<sub>2</sub> örneğinin DSC analizi yapıldı. İlk olarak, DSC analizinde VO<sub>2</sub>’in faz geçiş sıcaklığına bakıldığında bu sıcaklığın 66,5 °C olduğu görüldü. Kaplanmamış VO<sub>2</sub> ile kıyaslandığında bu sıcaklığın 68,6 °C olduğu ve AlO kaplamanın VO<sub>2</sub>’in faz geçiş sıcaklığını 1,9 °C düşürdüğü anlaşılmıştır. Literatürde AlO kaplamanın VO<sub>2</sub>’in faz geçiş sıcaklığını düşürdüğü ilk olarak Tong ve arkadaşları (2016) tarafından bildirilmiştir ve tez kapsamında bulunan bu sonuç, onların çalışması ile uyumludur. İkincisi, Şekil 4.19’da görüldüğü gibi kaplanmış VO<sub>2</sub>’in histerezis eğrisinin genişliği 4,8 °C olarak belirlenmiş ve çekirdek@kabuk yapısı kaplanmamış VO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında aradaki bu farkın 2,3 °C azaldığı görülmüştür.

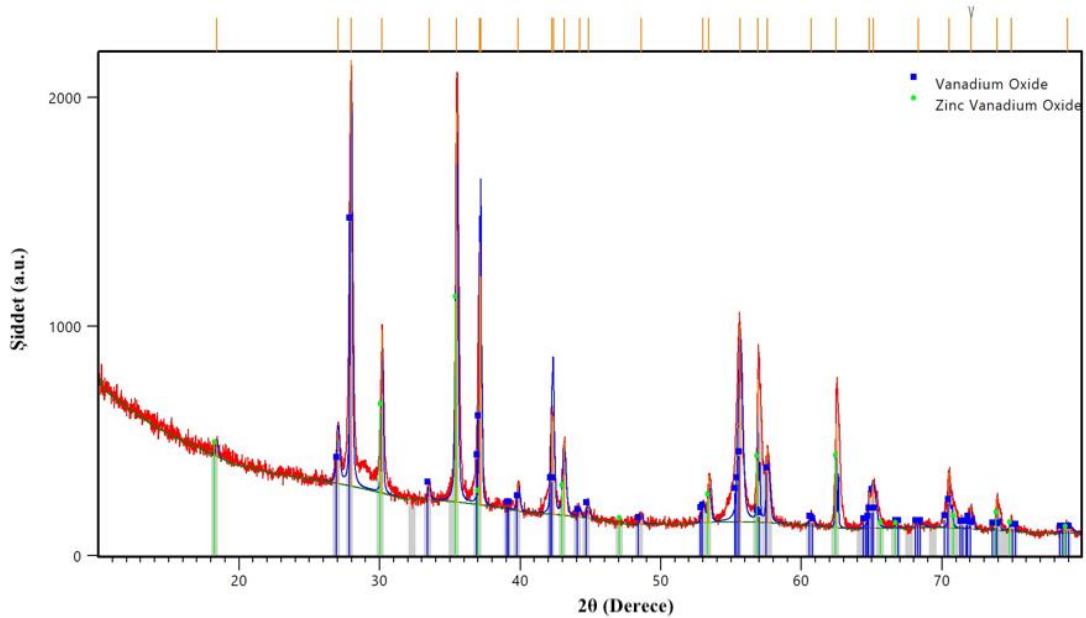


Şekil 4.19. VO<sub>2</sub>@AlO’in DSC grafiği.



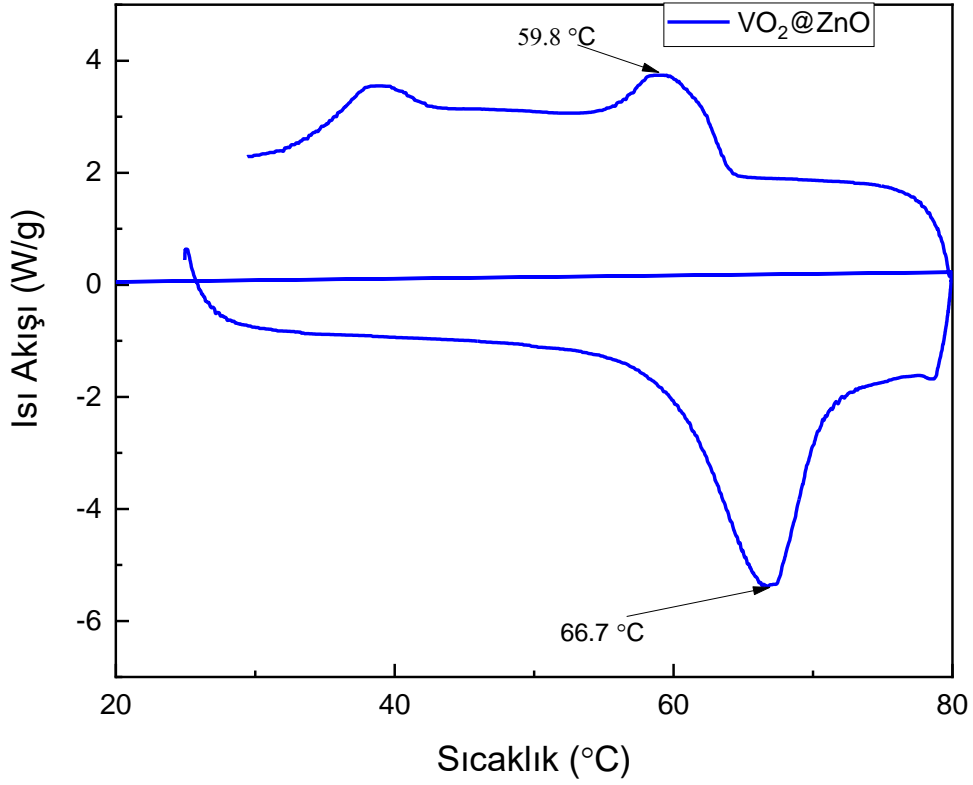
#### 4.6. ZnO ile Kaplanan VO<sub>2</sub> (M) Nanoçubukların SEM, XRD ve DSC Analizleri

Şekil 4.20 VO<sub>2</sub>@ZnO'in XRD kırınım desenini göstermektedir. Kırınım deseni incelendiğinde, tüm kırınım piklerinin başka safsızlıklara ait kırınım pikleri olmaksızın, monoklinik (M) VO<sub>2</sub>'e (JCPDS no. 043 – 1051) ve VO<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>'ye (JCDPS no. 00 – 044 – 0252) karşılık geldiği anlaşılmıştır. Tespit edilen VO<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> kırınım piklerinin sentez esnasında vanadyum ve çinkonun birbirlerinin yüzeylerine nüfuz etmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD kırınım deseninde çinkoya ait kırınım piklerinin gözlenmemesinin sebebinin yapıda bulunan çinkonun amorf bir davranış göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Chen ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada elde ettikleri VO<sub>2</sub>@ZnO yapısında, gözlemlenen bütün kırınım piklerinin VO<sub>2</sub> (M)'e ait olduğunu ve çinkoya ait bir pik gözlemlenemediklerini bildirmişlerdir.



Şekil 4.20. VO<sub>2</sub>@ZnO'in XRD kırınım deseni.

Diğer örneklerde olduğu gibi, VO<sub>2</sub>@ZnO çekirdek@kabuk yapısının faz geçişi olup olmadığını incelemek için DSC analizi yapıldı. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi ısıtma adımındaki endotermik tepe noktasının değeri 66,7 °C'dir. Kaplanmamış VO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında bu değer 1,9 °C daha düşüktür. Literatürde daha önce Chen ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada VO<sub>2</sub> çekirdeğini farklı kalınlıklarda ZnO kabuğu ile kaplayarak VO<sub>2</sub>'in faz geçiş sıcaklığını 63,6 °C'ye kadar düşürdüklerini bildirmişlerdir.



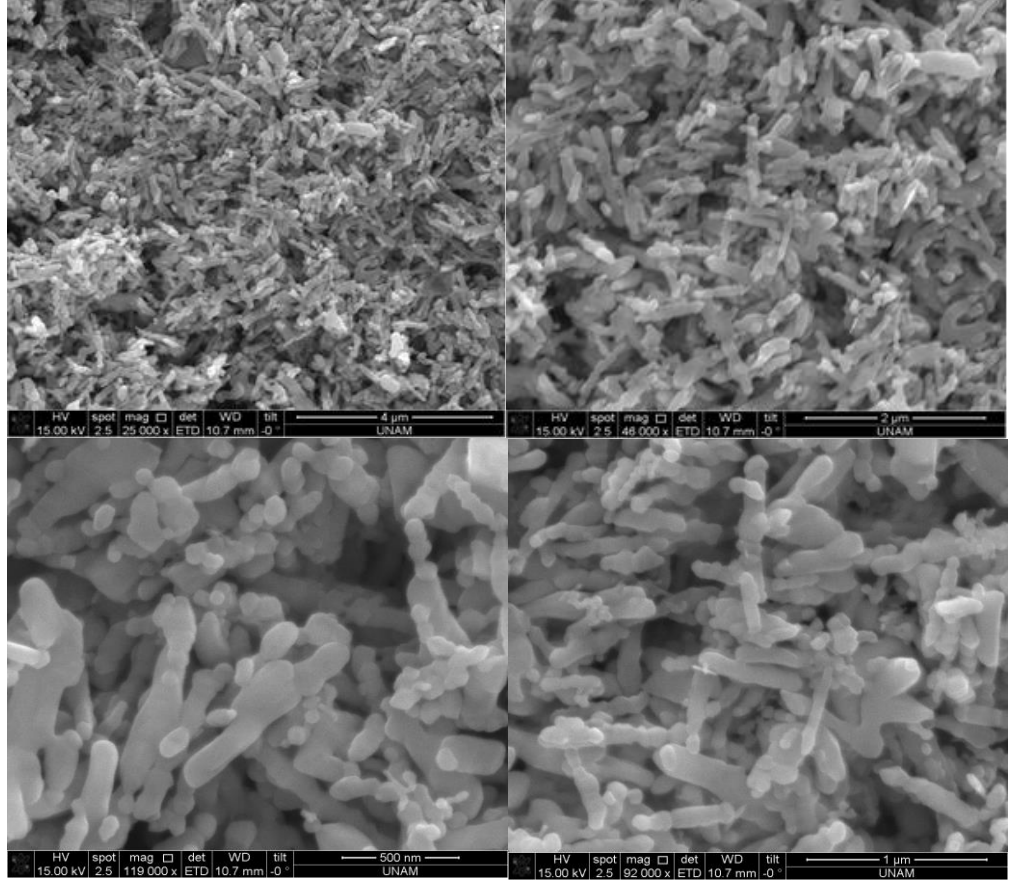
Şekil 4.21. ZnO ile kaplanan VO<sub>2</sub> (M) nanoçubukların DSC grafiği.

VO<sub>2</sub>@ZnO'nin SEM görüntüleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. SEM görüntülerinde diğer örneklerle benzer şekilde keskin kenar hatlarına sahip VO<sub>2</sub> nanoçubuklarının yerine daha oval hatlara sahip nanoçubuklar görülmektedir.

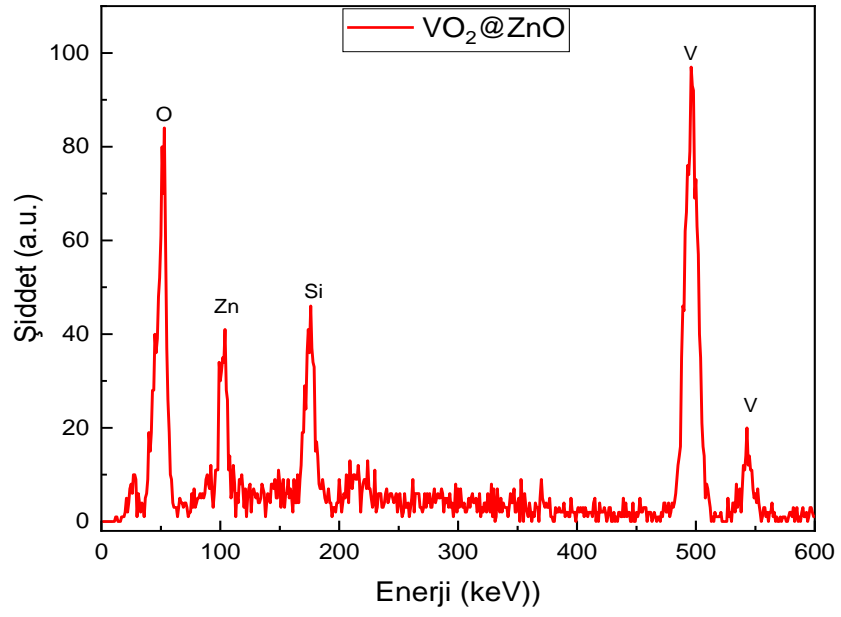
Yapılan kaplamada Çinko varlığını incelemek için EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.23'de verilen EDX analizinde çinkonun varlığı oldukça açık bir şekilde görülmektedir. Yapıda bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri ise Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. VO<sub>2</sub>@ZnO'nin elementel bileşenleri.

Element	Oksijen	Silikon	Çinko	Vanadyum	Diğer
% Oranı	38,63	6,40	16,90	31,90	6,17



Şekil 4.22. ZnO ile kaplanmış VO<sub>2</sub> nanoçubukların SEM görüntüleri

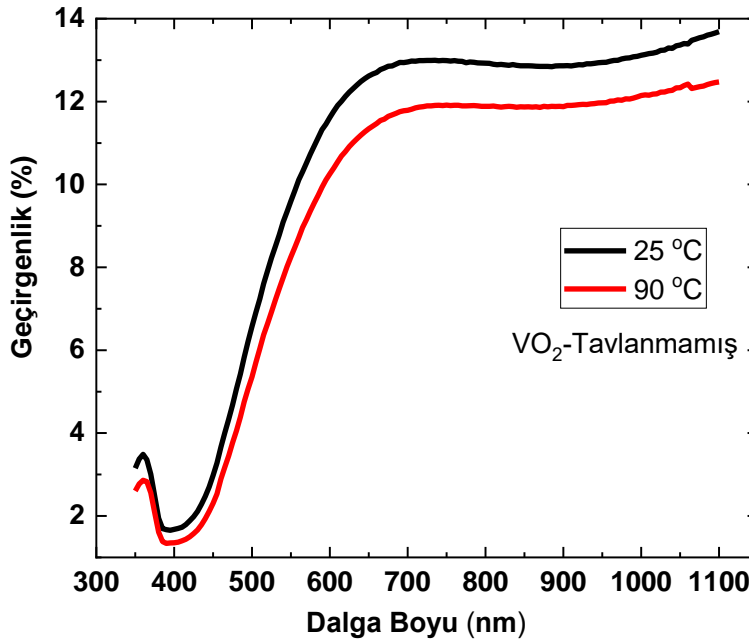


Şekil 4.23. VO<sub>2</sub>@ZnO'in EDX spektrumu.

## 4.7. Termokromik ve Optik Ölçümler

### 4.7.1. Tavlanmamış VO<sub>2</sub>'in Optik Geçirgenlik Spektrumu

Tavlanmamış VO<sub>2</sub>'in geçirgenlik spektrumu Şekil 4.24'de verilmiştir. Düşük sıcaklıkta ve görünür dalga boyu bölgesinde % 12 oranında bir geçirgenlik gösterirken, sıcaklığın artmasıyla birlikte bu değerde belirgin bir değişme görülmemektedir. Yine 300 nm – 1100 nm dalga boyu aralığında hem düşük sıcaklık hem de yüksek sıcaklık bölgesinde bu değerler birbirlerine oldukça yakındır. Fu ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada 300 nm ve 550 nm arasında geçirgenlik eğrisinin hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklık için aynı kaldıklarını ancak 750 nm'de 70 °C'de tavlanmamış VO<sub>2</sub> örneğinin optik geçirgenliğinin % 4 oranında arttığını tespit etmişlerdir. Bu tez çalışmasında bulunan % 2'lik artışın Fu ve arkadaşlarının sonuçları ile uyduğu görülmektedir.

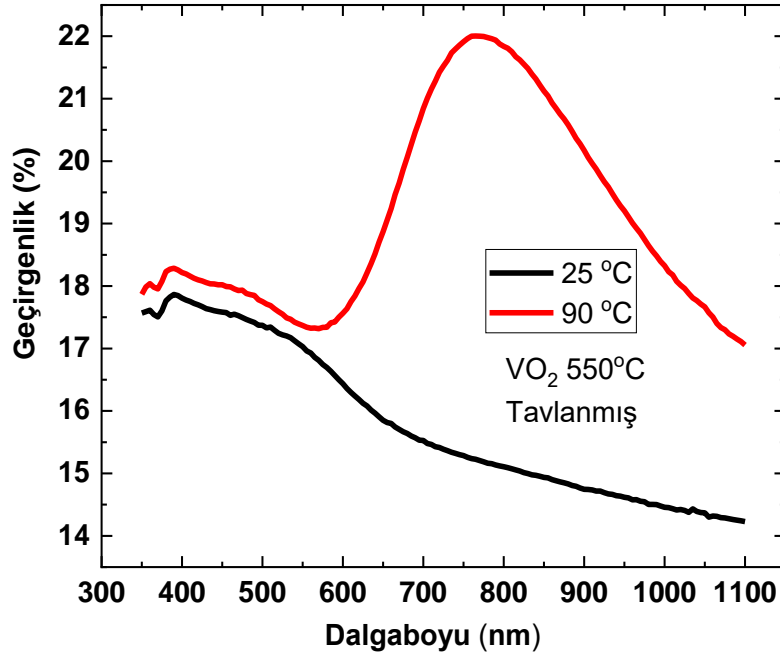


Şekil 4.24. Tavlanmamış VO<sub>2</sub>'in 25 °C sıcaklıkta ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.

### 4.7.2. Tavlanmış VO<sub>2</sub>'in Optik Geçirgenlik Spektrumu

Şekil 4.25'de 550 °C'de 12 saat süre ile tavlandıktan sonra PVB matris içerisinde hazırlanan kaplanmamış VO<sub>2</sub> nanoçubuklardan elde edilen termokromik filmin 350 – 1100 nm aralığında 25 °C ve 90 °C de alınan geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde iki eğri de 25 °C ve 90 °C'de 350 – 550 nm aralığında benzer

davranış göstermektedir. Ancak 550 – 770 nm aralığında 25 °C’de geçirgenlikte azalma olduğu; buna karşın aynı aralıkta 90 °C’de geçirgenlikte belirgin bir artış olduğu görülmektedir. 750 nm civarında 90 °C’de bu defa geçirgenlikte belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. 1100 nm değerinde 25 °C ve 90 °C’de geçirgenlikler arasında yüksek sıcaklık için düşük sıcaklığa göre yaklaşık % 18’lik yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Fu ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, 400 °C sıcaklıkta 10 dakika süre ile tavladıkları örnekte 750 nm civarında geçirgenlik oranında % 20’lik bir artış gördüklerini bildirmişlerdir. Bu tez çalışması kapsamında bulunan sonuç literatür ile uyumludur.

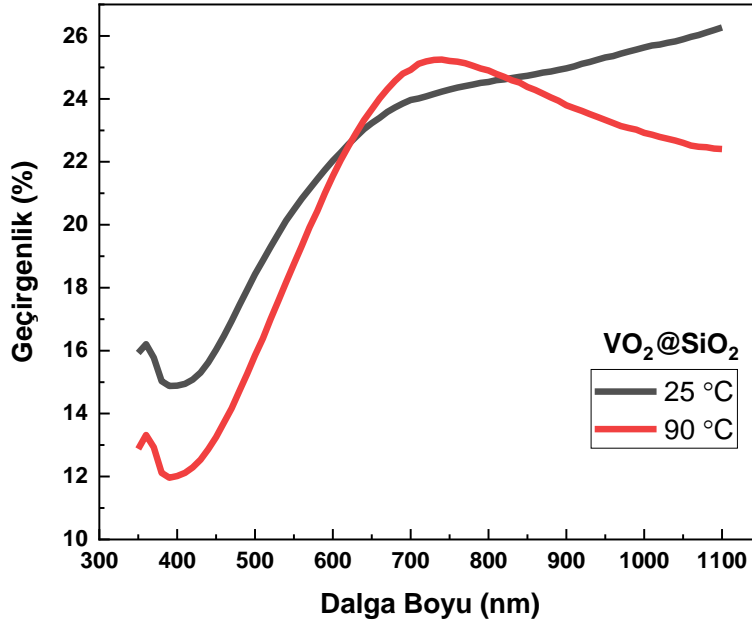


Şekil 4.25. Tavllanmış VO<sub>2</sub> örneğinin 25 °C’de ve 90 °C’de alınan optik geçirgenlik spektrumları.

#### 4.7.3. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>’in Optik Geçirgenlik Spekturumu

Şekil 4.26’da 550 °C’de 12 saat süre ile tavlandıktan sonra PVB matris içerisinde hazırlanan SiO<sub>2</sub> ile kaplanmış VO<sub>2</sub> nanoçubuklardan elde edilen termokromik filmin 350 – 1100 nm aralığında 25 °C ve 90 °C’de alınan geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde hem 25 °C’de hem de 90 °C’de 350 – 600 nm’de iki eğri de benzer davranış göstermektedir. Bununla birlikte, geçirgenlikte 90 °C’de 700 nm ile 730 nm arasında belirgin bir artış görülürken, 25 °C’de bu artış oldukça düşüktür. 730 nm’den sonra 90 °C’de oldukça belirgin bir düşüş görülürken, 25 °C’de bir düşüş görülmemekte

iken çok düşük miktarda bir artış devam etmektedir. 1000 nm değerinde 25 °C ve 90 °C’de geçirgenlikler arasında yüksek sıcaklık için düşük sıcaklığa göre yaklaşık % 1’lik yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu davranışın kızılötesi bölgesinde yüksek sıcaklıkta geçirgenlikte azalma meydana getirdiği açıkça görülmektedir. Bulunan sonuç literatür ile örtüşmektedir (Li ve ark., 2013).

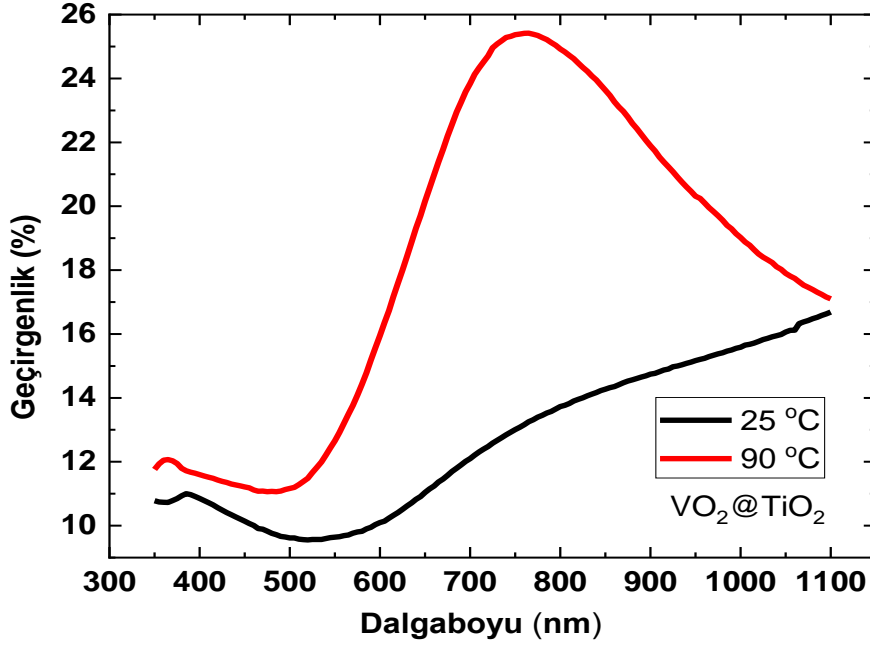


Şekil 4.26. VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> örneğinin 25 °C’de ve 90 °C’de alınan optik geçirgenlik spektrumları.

#### 4.7.4. VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>’in Optik Geçirgenlik Spektrumu

Şekil 4.27’te 550 °C’de 12 saat süre ile tavlandıktan sonra PVB matris içerisinde hazırlanan TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış VO<sub>2</sub> nanoçubuklardan elde edilen termokromik filmin 350 – 1100 nm aralığında 25 °C ve 90 °C’de alınan geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, geçirgenlik eğrisi hem 25 °C hem de 90 °C’de 350 – 500 nm aralığında kaplanmamış örnek ve ZnO kaplanmış örnek ile benzer davranış göstermektedir ancak bu defa oda sıcaklığındaki geçirgenlikteki artış ZnO kaplı örneğe göre daha azdır. 500 – 760 nm aralığında 90 °C’de geçirgenlikte artış ZnO’ye göre daha belirgindir. Burada yine yüksek sıcaklıktaki artış düşük sıcaklığa göre daha belirgindir. 760 nm üzerinde 90 °C’de ZnO örneğinde olduğu gibi optik geçirgenlikte belirgin bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu örnekte de ZnO kaplı örnekteki gibi düşük sıcaklıktaki davranışında monotonik bir artışın devam ettiği görülmektedir. 1100 nm değerinde 25 °C ve 90 °C’de geçirgenlikler arasında yüksek sıcaklık için düşük sıcaklığa göre yaklaşık

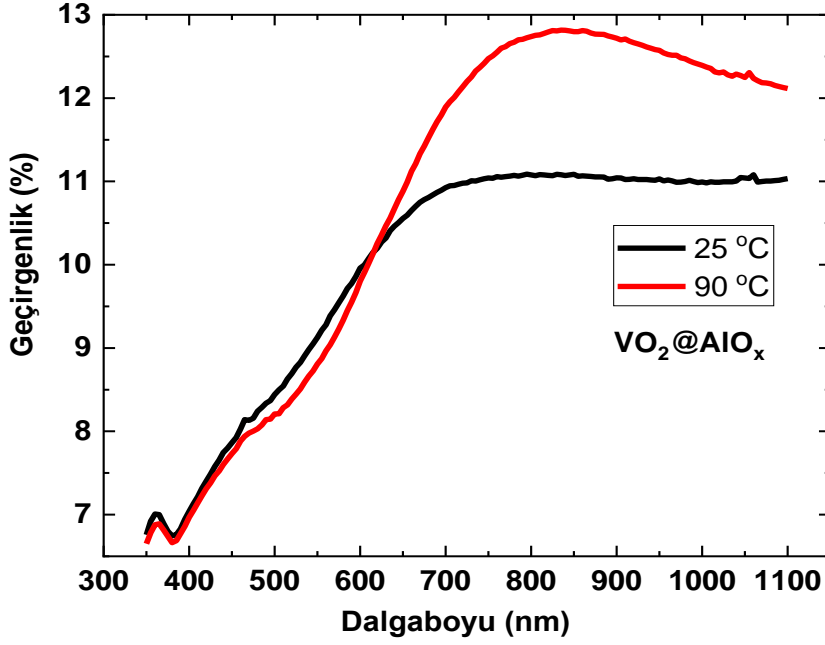
% 1'lik yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu davranışın kızılötesi bölgesinde yüksek sıcaklıkta ZnO kaplı örnekte olduğu gibi geçirgenlikte düşme meydana getirdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.27. VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>'in 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.

#### 4.7.5. VO<sub>2</sub>@AlO'in Optik Geçirgenlik Spektrumu

Şekil 4.28'de 550 °C'de 12 saat süre ile tavlandıktan sonra PVB matris içerisinde hazırlanan AlO<sub>x</sub> ile kaplanmış VO<sub>2</sub> nanoçubuklardan elde edilen termokromik filmin 350 – 1100 nm aralığında 25 °C ve 90 °C de alınan geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde geçirgenlik eğrileri diğer örneklerden farklı olarak daha geniş bir aralıkta hem 25 °C hem de 90 °C'de 350 – 650 nm aralığında benzer davranış göstermektedir. Ancak, bu defa oda sıcaklığında 650 nm'den sonra 1100 nm'ye kadar geçirgenlik neredeyse sabit kalmaktadır. 650 – 1100 nm aralığında 90 °C'de geçirgenlikte hafif bir artış meydana geldikten sonra düşüş meydana gelmektedir. Burada yine yüksek sıcaklıktaki artış düşük sıcaklığa göre daha belirgindir. 1100 nm değerinde 25 °C ve 90 °C'de geçirgenlikler arasında yüksek sıcaklık için düşük sıcaklığa göre yaklaşık % 10'luk yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.



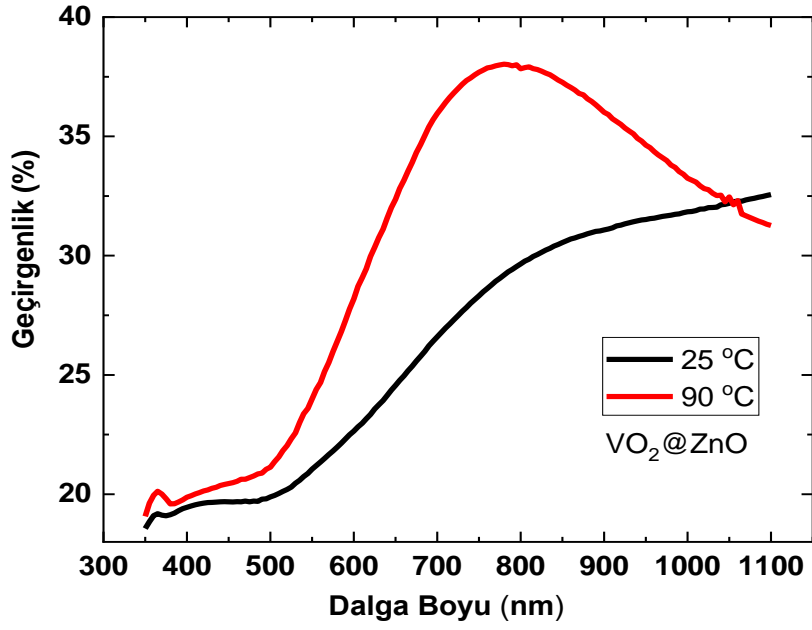
Şekil 4.28. VO<sub>2</sub>@AlO<sub>x</sub>'in 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.

#### 4.7.6. VO<sub>2</sub>@ZnO'in Optik Geçirgenlik Spektrumu

Şekil 4.29'da 550 °C'de 12 saat süre ile tavlandıktan sonra PVB matris içerisinde hazırlanan ZnO ile kaplanmış VO<sub>2</sub> nanoçubuklardan elde edilen termokromik filmin 350 – 1100 nm aralığında 25 °C ve 90 °C de alınan geçirgenlik spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde hem 25 °C hem de 90 °C'de 350 – 500 nm aralığında kaplanmamış örnekteki benzer davranış göstermektedir ancak bu defa her iki eğride artış görülmektedir. 500 – 780 nm aralığında hem 25 °C, hem de 90 °C'de geçirgenlikte artış görülmektedir. Burada yine yüksek sıcaklıktaki artış düşük sıcaklığa göre daha belirgindir. 780 nm üzerinde 90 °C'de bu defa geçirgenlikte belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Kaplanmamış örneğin tersine ZnO kaplı örnekte düşük sıcaklıktaki davranışında monotonik bir artışın devam ettiği görülmektedir. 1100 nm değerinde 25 °C ve 90 °C'de geçirgenlikler arasında yüksek sıcaklık için düşük sıcaklığa göre yaklaşık % 1'lik düşük değere sahip olduğu görülmektedir. Bu davranışın kızılötesi bölgesinde yüksek sıcaklıkta geçirgenlikte azalma meydana getirdiği açıkça görülmektedir.

Literatürde Chen ve arkadaşları (2017) ZnO kaplamanın kalınlığını kontrol ederek görünür bölgedeki geçirgenlikte % 17,2 oranında bir artış gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Bu tez kapsamında bulunan sonuç literatür ile uyumludur.

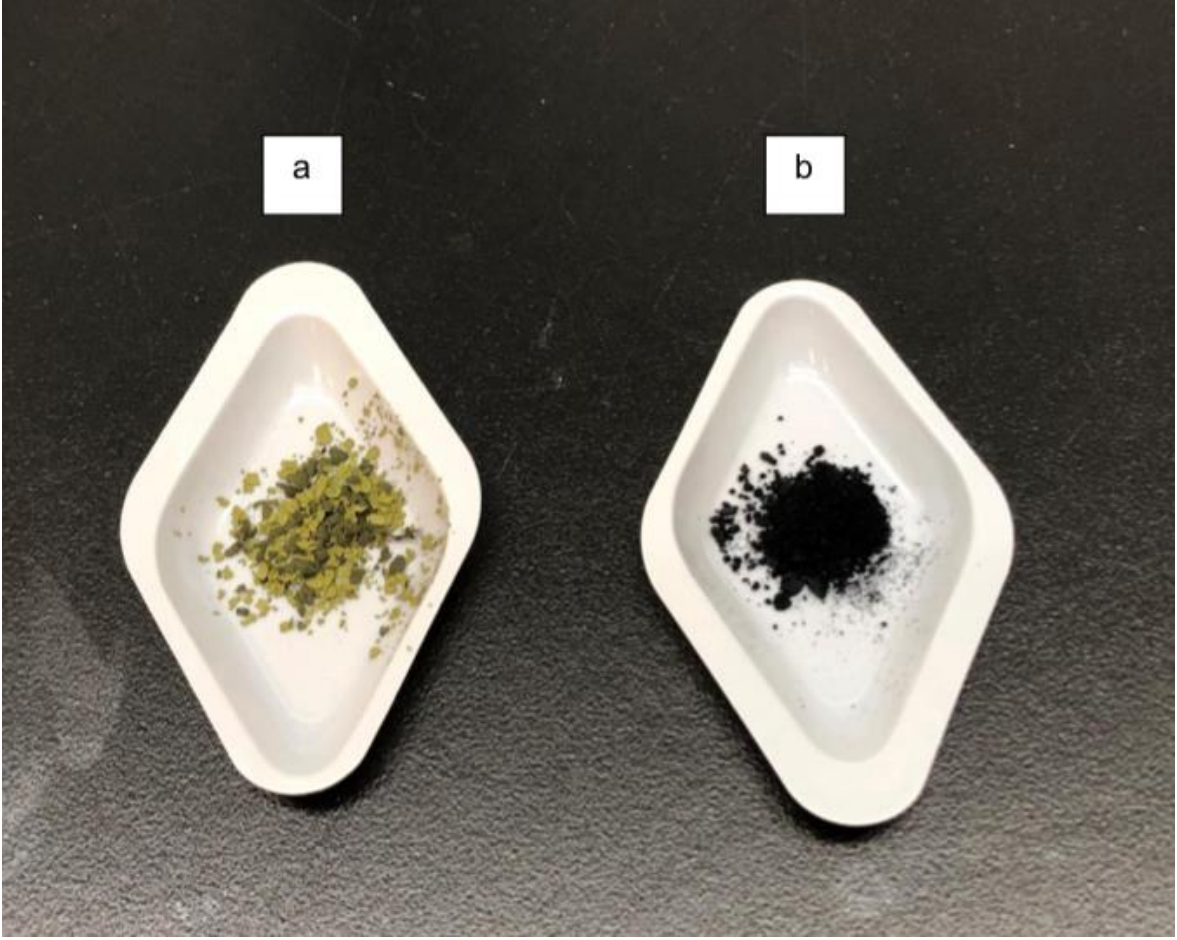




Şekil 4.29. VO<sub>2</sub>@ZnO'in 25 °C'de ve 90 °C'de alınan optik geçirgenlik spektrumları.

#### 4.8. Çevresel Kararlılık

Bu tez çalışmasında kaplanan örneklerin kararlılıkları üzerine de sonuçlar elde edilmiştir. Argon ortamında, 550 °C'de 12 saat süre ile tavlanan toz örneğin 4 ay boyunca cam tüp içerisinde, oda sıcaklığında ve açık havada bekletilmesi sonucunda termokromik özelliğinin kaybolduğu ve renginin koyu lacivert renginden açık yeşile döndüğü gözlemlenmiştir. Şekil 4.30'da görülen renk dönüşümü sonrası aynı örnek tekrar argon ortamında, 550 °C'de 12 saat argon ortamında tavlendiğinde tekrar termokromik özelliğini geri kazandı ve görülmüştür.



Şekil 4.30. a) Açık havada bekletilmiş b) bekletildikten sonra tekrar tavllanmış  $\text{VO}_2$  nanoçubukların görüntüsü.

## 5. YORUM

Bu tez çalışmasında 2 adımlı (Sentez + Tavlama) bir hidrotermal yöntem kullanılarak VO<sub>2</sub> nanoparçacıklar sentezlenip ardından bu nanoparçacıklar film içerisine gömülerek farklı metal oksit yapılarla (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, AlO<sub>x</sub> ve ZnO) kaplanarak bu kaplamaların optik performanslara ve fiziksel \ kimyasal kararlılıklarına etkisi incelenmiştir. Öncelikle, sentezlenen VO<sub>2</sub> nanoparçacıkların, sistematik deneyler yapılarak monoklinik faza geçişi sağlandı. Bu kapsamda farklı sıcaklıklar (300 – 750 °C), farklı gaz ortamları (Ar, Forming Gaz) ve farklı süreler (1 – 48 saat) denenerek optimal koşullar belirlenmeye çalışıldı. Deneylerin sonucunda en uygun koşulların argon ortamı, 12 saat ve 550 °C olduğu belirlendi.

Monoklinik faza geçiş sağlandıktan sonra, VO<sub>2</sub> (M) nanoçubukları uygun sentez koşullarında metal oksitler ile kaplandı. Optik ölçümlerin yapılabilmesi için hazırlanan nanoyapıların film olarak hazırlanması çok önemlidir. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan nanoyapılar sistematik deneylerle film için en iyi şekilde hazırlandı. Bu kapsamda nanoyapılar belirli çözünü kimyasallar (isopropil alkol, etanol) içerisinde çözünüp ardından hazırlanan çözelti PVP, PVB, epoksi ile karıştırılarak filmler hazırlandı. Ancak hazırlanan filmler, mikroskop camına aktarıldıktan sonra bazı problemlerle karşılaşıldı. Filmler cam üzerinde kuruma aşamasında homojen olarak dağılmayıp, yer yer hava baloncukları oluştu. Bu problemi aşabilmek için nanoyapıların çözündüğü kimyasallar ve film yapısını oluşturacak çözücü kimyasallar değiştirildi. Sonuçta, nanoparçacıklar DMF içerisinde çözünüp, bu çözelti PVB içerisinde çözündü ve optimal termokromik filmler hazırlandı. Hazırlanan filmler oldukça homojen bir dağılım gösterirken, filmler üzerinde herhangi bir safsızlık görülmedi.

Termokromik bir değişimin olup olmadığını anlamak için optik ölçümler 2 farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Düşük sıcaklık olarak oda sıcaklığı (25 °C) ve yüksek sıcaklık olarak da VO<sub>2</sub>'in faz geçişinin gerçekleşme sıcaklığının 68 °C olması ve geçişin tamamen olduğunu film yüzeyinde garanti altına almak için 90 °C seçildi. Ölçümler 350 – 1100 nm dalga boyu aralığında alındı.

Yapılan ölçümler sonucunda kaplama malzemelerinin VO<sub>2</sub>'in optik performansında yaptığı etkiler Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Çizelge 5.1'de de görüldüğü gibi, yapılan

metal oksit kaplamalar VO<sub>2</sub>'nin faz geçiş sıcaklığı üzerinde 2 °C civarında bir iyileştirme yapmıştır.

Optik ölçümlerin sonucunda örneklerin görünür bölgede ve kızılötesi bölgede geçirgenliklerinde meydana gelen değişim, malzemelerin termokromik özelliklerinin değerlendirilmesi için Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge 5.2. incelendiğinde, tavlammamış VO<sub>2</sub> örneğin 25 °C'de alınmış olan optik geçirgenlikleri incelendiğinde görünür bölgeden yakın kızılötesi bölgeye gidildikçe optik geçirgenliğin arttığı görülmüştür. Aynı örnek için 90 °C'de alınmış olan optik geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, yine aynı şekilde görünür bölgeden yakın kızılötesi bölgeye doğru gidildikçe geçirgenlikte artış gözlenmiştir. Oysaki VO<sub>2</sub> nanoçubuklar çeşitli metal oksitlerle kaplandıktan sonra tavlanaarak M fazına geçmeleri sağlanmıştır. Bu örneklerin 90 °C'de alınmış olan optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde ise, görünür bölgeden yakın kızılaltı bölgeye doğru gidildikçe geçirgenlikte gözlenen düşüş, M-VO<sub>2</sub>'in termokromik uygulamalar için kullanılabilirliğinin bir göstergesidir.

Çizelge 5.1. Kaplamaların faz geçiş sıcaklığına etkisi.

Malzeme	Isıtma Adımı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Soğutma Adımı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Histerizis Eğrisinin Farkı (°C)
Tavlammamış VO <sub>2</sub>	–	–	–
Tavlammış VO <sub>2</sub>	68,6	61,5	7,1
VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	68,0	63,1	4,9
VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	66,6	59,5	7,1
VO <sub>2</sub> @AlO	66,5	61,7	4,8
VO <sub>2</sub> @ZnO	66,7	59,8	6,9

Çizelge 5.2. Kaplamaların optik geçirgenliğe etkisi.

Malzeme	700 nm'de % Geçirgenlik (25 °C)	1100 nm'de % Geçirgenlik (25 °C)	700 nm'de % Geçirgenlik (90 °C)	1100 nm'de % Geçirgenlik (90 °C)
Tavlanmamış VO <sub>2</sub>	12,8	13,1	11,8	12,1
Tavlanmış VO <sub>2</sub>	15,4	14,5	20,6	18,8
VO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	24,0	25,8	24,9	22,7
VO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	12,0	16,1	24,1	17,6
VO <sub>2</sub> @AlO	10,9	11,0	12,7	12,0
VO <sub>2</sub> @ZnO	27,6	32,6	37,1	31,5

Örneklerin kararlılığı konusunda, açık havada bırakılan örnekler 3 ay sonra açık yeşil bir renge dönüp yapısal özelliklerini kaybederken, buna karşın ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve AlO<sub>x</sub> kaplı örnekler sentez ve tavlama sonrası 3 ay süre ile açık havada ve oda sıcaklığında bırakılmalarına karşı yapısal ve optik özelliklerinde belirgin bir değişim oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar monoklinik fazda sentezlenen VO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının bu metal oksitleri ile kaplanmasının onu dış etkenlerden koruduğunun ve kararlı durumda kalabildiğinin en önemli göstergelerinden biridir.

## 6. KAYNAKLAR

Babulanam, S. M., Eriksson, T. S., Niklasson, G. A. & Granqvist, C. G., *Solar Energy Materials*, 16(5) (1987) 347-363.

Ban, C. And Whittingham, M. S., *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1721-1724.

Berezina, O., Kirienko, D., Pergament, A., Stefanovich, G., Velichko, A. And Zlomanov, V., *Thin Solid Films*, 574 (2015) 15-19.

Chen, H., K., Hug, H. C., Yang, T. C. K. and Wang, S. F., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347 (2004) 138-143.

Chen, Y., Zeng, X., Zhu, J., Li, R. Yao, H., Cao, X. And Jin P., *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (2017) 27784-27791.

Dai, X., Zhoui A., Xu, J, Yang, B., Wang, L. and Li, J., *Journal of Power Sources*, 298 (2015) 114-122.

Dong, X., Fang, X., Ly, M., Lin, B., Zhang, S., Ding, J. and Yuan, N., *Journal of Materials Chemistry*, 3 (2015) 5360-5367.

Dou, Y. K., Li, J. B., Cao, M. S., Su, D. Z., Rehman, F., Zhang, J. S. and Jin, H. B., *Applied Surface Sciences*, 345 (2015) 232-237.

Fu, G., Polity, A., Volbers, N. And Meyer, B. K., *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2519-2522.

Fujihara, K., Izumi, S., Ohno, T. and Matsumura, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132 (2000) 99-104.

Goodenough, J. B., *Progress in Solid State Chemistry*, 5, (1971) 145-399.

Greenberg, C. B., *Thin Solid Films*, 110 (1983) 73-82.

Greenberg, C. B., U.S. Patent No 4, 401, 690 (1983).

Jelle, B., P., Gustavsen, A. & Baetens, R., *Journal of Building Physics*, 34(2) (2010) 99-123.

Kamalisarvestani, M., Saidur, R., Mekhilef, S., and Javadi, F. S., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26 (2013) 353-364.

Kang, L., Gao, Y., Luo, H., Wang, J., Zhu, B., Zhang Z. And Zhang, Y., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 3189-3194.

Koo, H., Xu, L., Ko, K. E., Ahn, S., Chang, S. H. and Park, C., *Journal of Materials Engineering Performance*, 22 (2013) 3967-3973.

Lee, J. C., Jorgenson, G. V. & Lin, R. J., *International Society for Optics and Photonics*, 692 (1987) 2-8.

Li, G., Chao, K., Peng H. & Chen, K., *Journal of Physical Chemistry C*, 112(16) (2008) 6228-6231.

Li, S. Y., Niklasson, G. A. And Granqvist, C. G., *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 113515.

Li, R., Ji, S., Li, Y., Gao, Y., Luo, H. and Jins, P., *Materials Letters*, 110 (2013) 241-244.

Li, R., Ji, S., Li, Y., Gao, Y., Luo, H. and Kaneheria, M., *Scientific reports*, 3 (2013) 1370.

Li, D., Li, M., Pan, J., Luo, Y., Wu, H., Zhang, Y. And Li, G., *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 6555-656.

Liu, J., Li, Q., Wag, T., Yu, D. and Li, Y., *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 5048-5052.

Liu, L., Cao, F., Yao, T., Xu, Y., Zhou, M., Qu, B., ...and Xie, Y., *New Journal of Chemistry*, 36 (2012) 619-625.

Manning, T. D., Parkin, I. P., Pemble, M. E., Sheel, D. & Vernardou, D., *Chemistry of Materials*, 16(4) (2004) 744-749.

Mao, L. and Liu, C., *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1384-1392.

Mi, C., Zhang, J., Gao, H., Wu, X., Wang, M., Wu, Y., ... & Xu, S., *Nanoscale*, 2(7), (2010), 1141-1148.

Miyazaki, H. & Yau, I. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(10) (2006) 2220.

Mlyuka, N. R., Niklasson, G. A. And Granqvist, C. G., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 1685-1687.

Morin, F. J., *Physical review letters*, 3(1) (1959) 34.

Niklasson, G. A. And Grandqvist, C. G., *Journal of Materials Chemistry*, 17(2) (2007) 127-156.

Oka, Y., Yao, T. And Yammoto, N., *Journal of Materials Chemistry*, 1 (1991) 815-818.

Partlow, D. P., Gurkovich, S. R., Radford, K. C., & Denes, L. J., *Journal of Applied Physics*, 70(1) (1991) 443-452.

Richter, B., Goldston, D., Crabtree, G., Glicksman, L., Goldstein, D., Greene, D., Kammen, M., Levine, M., Lubell, M., Savitz, M., Sperling, D., Schlachter, F., Scofield, J., Dawson, J., *Energy Future: Think Efficiency*, 80(4), (2008) S1.

Romanyuk, A., Marot, L., Steiner, R., Oelhafen, P., and Mathys, D. in *Proceedings of the Annual Technical Conference- Society of vacuum coaters Thermal Coloration of Tungsten Oxide Films: Effect of Crystallinity*, 50 (2007) 576.

Sediri, F. And Gharbi, N., *Materials Letters*, 63 (2009) 15-18.

Sidorov, A. I., Vinogradova, O. P., Obyknoennayai I. E. And Khruschova, T. A., *Technical Physics Letter*, 33 (2007) 581-582.

Soyyigit, S. & Bostancıoğlu, E., 6. Ulusal Çatı & Cephe Sempozyumu, Bursa, 12-13 Nisan 2012, Bursa, (2013), Konu Başlığı No 2.

Tawaza, M., Jin, P. And Tanemura, S., *Applied Optics*, 37 (1998) 1858-1861.

Tong, K. Li, R., Zhu, J. Yao, H., Zeng, X. and Jin, P., *Ceramics International*, 43 (2017) 4055-4061.

Qureshi, U., Manning, T. D., Blackman, C. & Parkin, I. P., *Polyhedron*, 25(2) (2006) 334-338.

Valmalette, J. C. & Gavarrı, J. R., *Materials Science and Engineering: B*, 54 (1998) 168-173.

Velichko, A., Pergament, A., Putrolaynen, V., Berezina, O. And Stefanovich, G., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29 (2015) 315-320.

Velikov, K. P. & Van Blaaderen, A., *Langmuir*, 17 (2010) 4779-4786.

Wang, Y., Zhang, Z., Zhu, Y., Li, Z., Vajatai, R., Ci, L. and Ajayan, P. M., *Acs Nano*, 2 (2008) 1492-1496.



Wang, S., Liu, M., Kong, L., Long, Y., Jiang, X and Yu, A., *Progress in Materials Science*, 81 (2016) 1-54.

WBCSD, Switzerland Energy efficiency in buildings-Business realities and opportunities (summary report). World Business Council for Sustainable (2009).

Wu, W., Yao, L., Yang, T., Yin, R., Li, F., & Yu, Y., *Journal of the American Chemical Society*, 133(40), (2011), 15810-15813

Xu, L., Zhou, Y. P., Tang, L. J., Wu, H. L., Jiang, J. H., Shen, G. L., & Yu, R. Q., *Analytica Chimica Acta*, 616(2), (2008) 138-143.

Yan, X. P., Chen, J. M., Zhou, P. P., Liu, X. And Su, Z. X., *Materials Letters*, 64 (2010) 278-280.

Zhu, A., Shi, Z., Cai, A., Zhao, F. And Liao, T., *Polymer Testing*, 27 (2008) 540-547.

## **EKLER**

### **EK 1 – TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU**



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 12/07/2019

Tez Başlığı / ~~Konusu~~:  $M_xO_y$  (M=Ti, Si, Zn, Al) KAPLANMIŞ  $VO_2$  NANOÇUBUKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 84 sayfalık kısmına ilişkin, 12/07/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'dür.


Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dahil~~
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Muhammed Cihad Küçükarslan  
Öğrenci No: N16128523  
Anabilim Dalı: Fizik Mühendisliği  
Programı:  
Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

  
Tarih ve İmza  
12.07.2019

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.



Doç. Dr. Özlem Duyar Coşkun

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammed Cihad Küçükarslan  
Doğum yeri : Erzurum  
Doğum tarihi : 18.09.1992  
Medeni hali : Bekar  
Yazışma adresi : Hacettepe Uni. Fizik Muh. Bölümü Çankaya/Ankara  
Telefon : 0538 732 56 53  
Elektronik posta adresi : cihatk.arslan@gmail.com  
Yabancı dili : İngilizce

### EĞİTİM DURUMU

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü  
Doktora

