

Lantanit Element Katkılı Uzun Işımalı CaAl_2O_4 Fosforların Trafik Yol İşaret Çizgisi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Yusuf Ziya HALEFOĞLU*¹

¹Çukurova Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 01.06.2017

Kabul tarihi: 19.12.2017

Öz

Yol çizgileri, araçların düzenli ve güvenli şekilde seyretmeleri amacı ile zemin üzerine çizilen çizgilerdir. Ayrıca, park yeri olarak ayrılmış alanlarda, araçların bırakılacağı yerleri belirlemek, yayaların emniyetle geçişlerini sağlamak ve yaklaşan tehlikelere karşı sürücülere ikaz amacı ile çizilen işaret çizgileridir. Bu amaçla, sürekli ışığa gösteren fosfor ışıl malzemeler, yol çizgileri için çok önemli çözümlerdir. Alkali-toprak alüminatlar, özellikle nadir toprak veya geçiş metali iyonlarıyla katkıldığında, sürekli ışığa için mükemmel yapılardır. CaAl_2O_4 : Eu, Nd fosforların, güneş ışığı veya yapay ışıkla uyarıldıktan sonra, karanlıkta uzun süre ışımaları devam eder. Çoğunlukla Eu^{2+} 'nin fosforesansının 4f----5d geçişinden kaynaklandığı düşünülür. Katkılanmış CaAl_2O_4 : Eu, Nd fosforları, organik bir yakıt olan üreyi kullanarak, 550°C yanma sıcaklığında hazırlanmıştır. Fosforların kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak araştırılmış ve morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile belirlenmiştir. Gece boyunca karanlıkta ışığa yapan bu fosforların, gece görüş zorluğu olan yollarda kullanım olanakları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yol işaret çizgileri, Uzun ışım, Lüminesans, Fosforesans, Lantanit elementler, Katkı

Investigation of the Usability of Lanthanide Element Doped Long-lasting CaAl_2O_4 Phosphorescent Pigment as a Traffic Road Marking Line

Abstract

Road lines are those drawn on the veneer with the purpose of driving the vehicles regularly and safely. In addition, parking spaces are intended to mark the places where vehicles will be left, to ensure safe passage of traffic, and to warn drivers against upcoming threats. Alkali-earth aluminates are excellent structures for continuous radiation, especially when doped with rare earth or transition metal ions. Phosphors of CaAl_2O_4 : Eu, Nd continue to be emit phosphorescence light in the dark for a long time after being stimulated by sunlight or artificial light. It is generally believed that the phosphorescence of Eu^{2+} is due to the 4f to 5d transition. The doped CaAl_2O_4 : Eu, Nd phosphors were prepared at 550 °C using urea, an organic fuel. Crystal structures of the phosphors were investigated using X-ray diffraction (XRD) and morphology was determined by scanning electron microscope (SEM). The use of these phosphors, which emit in the dark during the night, was investigated in the ways that are difficult to see at night.

Keywords: Road lines, Long-lasting, Luminescence, Phosphorescence, Lanthanide elements, Doping

* Corresponding author (Sorumlu yazar): Yusuf Ziya HALEFOĞLU, yhalefoglu@cu.edu.tr

1. GİRİŞ

Trafik Mühendisliği, insanların ve eşyaların emniyetli, ekonomik ve konforlu hareketi için, trafik planlaması, karayollarının tasarımı, otopark planlaması ve trafik düzenlemesi yapan bir mühendislik birimidir. Amacı; emniyetli, güvenli, ekonomik, hızlı olarak insanların ve eşyaların taşınmasını sağlamaktır.

Günümüzde fosforesans maddeler olarak bilinen ve nadir toprak elementi olarak adlandırdığımız lantanitlerle hazırlanan uzun ışmalı nano parçacıklar yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, zehirsiz ve anti-radyoaktif olarak kabul edilmektedirler. Bu elementlerle sentezlenen fosforesans özellikli parçacıklar, yeni bir tür olarak yeşil-çevreci ve enerji tasarruflu işlevsel malzemeler olarak büyük bir uygulama potansiyeline sahiptirler. Özellikle gece görüş zorluğu yaşanan karayollarında, acil durumlarda yangın vs., ölçü aletleri, bina ve yer döşemelerinde, askeri tesislerde, düşük aydınlatmalarda, ışıldayan film gibi baskı mürekkep, plastik, seramik, dekorasyon, özel uyarı sistemlerinde, yön işaretlerinde, kağıt ve benzeri ürünlerde kullanılmaktadır [1-3].

Buna ilaveten uzun ışmalı fosforesans maddeler, günlük yaşamda aydınlatma amacıyla mor ötesi (UV) lambalarda düşük ve yüksek basınçlı cıva lambalarında, ışıklı ilan panolarında, x-ışınları uygulamalarında, televizyon gibi katot ışını tüplerinde, ürün kodlamaları gibi birçok alanda kullanılabilir [4].

Son yıllarda elektronik sektöründeki gelişmelerde, endüstriyel anlamda fosforesans malzemeler, kararlılık, parlaklık ve birçok özellikleri bakımından çok önem arz etmeye başlamıştır. Bu malzemelerin özellikleri ana yapı, aktivatörlerin cinsi, aktivatörler arasındaki karmaşık etkileşimlere ve bileşimlere bağlıdır [5].

Uzun ışmalı fosforesans maddeler, genelde kükürt ve selenür, oksisülfür, borat, alüminat, gallat, arsenat, niobat, fosfat, silikat, alümino silikat, sülfat, halojen gibi iyonları içeren çok sayıda anorganik tuzları kapsayan kristalin maddelerdir.

Kristalin katı içerisine çok düşük derişimde aktivatör atomları yerleştirilerek yasak enerji aralığında kalan ek enerji seviyeleri oluşturulabilir. Yüksek derişimde katılanan aktivatör atomları söndürücü merkezi olarak davranır ve ışımaya söner. Uzun süreli ışıldarların elde edilebilmesi için aktivatörün yanında ikincil katkı atomları (yardımcı-aktivatör) da kullanılmaktadır. Genelde bu atomlar “vericiler”, aktivatörler ise “alıcılar” olarak tanımlanır. Ergitici iyonları her zaman kristal hücrelerine girmese de, ikincil katkı atomu yük denkliliğini sağlamak ve aynı zamanda tuzaklama merkezlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Etkili bir ışımaya için, konut kristalin kimyasal bileşimi, aktivatörün ve ikincil katkı iyonunun cinsi ve katkı oranı, sıcaklık ve kristalizasyon sürecinin niteliği ve süresi önemli parametrelerdir [6].

Aktivatör atomları ile katılanmış ışıldar maddelerin fiziksel özellikleri katılanmamış olanlara göre farklılıklar gösterir. Konut kristalin kristal alanı içinde korunan ve kısmen dolu olan 4f alt kabukları arasındaki geçişler ışımaya neden olur. Bu tür uzun ışmalı fosforesans maddeler konut kristalin yapısına bağlı olarak dar bir band spektrumuna sahiptir. Farklı, keskin bandlar yüksek derişimde ışımaya renklerinin oluşmasına yol açar. Konut kristal hücresi ile etkileşimlerinin düşük olması nedeniyle, aktivatörlerle katılanmış uzun ışmalı fosforesans maddelerin kuantum verimleri genelde yüksektir ve diğer ışıldarlarla karşılaştırıldıklarında sönmeye yalnızca yüksek sıcaklıklarda veya daha yüksek aktivatör derişimlerinde gerçekleşir. Evropiyum, terbiyum, seryum ve neodyum en çok kullanılan aktivatörlerdendir. İterbiyum, terbiyum ve praseodmiyum ise aynı zamanda duyarlılığı artırıcı yardımcı aktivatör olarak kullanılmaktadır [7].

Bu çalışmada CaAl₂O₄: Eu,Nd yapısında lantanit element katkılı nano fosfor bileşikler, yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin karayollarında uygulanabilirliği araştırılmıştır. Aynı zamanda Karayolları Genel Müdürlüğümüz ile KGM-ARGE/2013-16 Ar-Ge projesi olarak uygulama çalışmaları devam etmektedir [8,9].

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

XRD; SHIMADZU XRD-600 cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) SEM, FTIR (Perkin Elmer, TG, Floresans Spektrofotometre, Protherm Fırın $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ - Gaz girişli, programlanabilir.

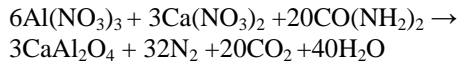
- Agat havan
- Porselen küvet
- UV Lambası

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- Üre $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- Alüminyum Nitrat Nona Hidrat
- Kalsiyum Nitrat
- Neodimyum Oksit
- Evropiyum Oksit

2.2. Yöntem

CaAl_2O_4 oluşturulacak şekilde $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşan karışım üzerine, molar olarak değişik oranlarda lantanitler eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar beher içinde ısıtmaya devam edilmiştir. Yapı içerisinde kullanılan birinci lantanit elementinin yayıncı, ikinci lantanit elementinin tuzaklama merkezi olarak işlev gördüğü düşünülmektedir. Karışım tepkime için $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik fırın içerisine konulmuştur.



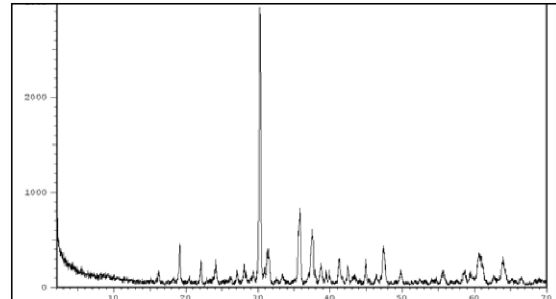
Tepkime normal atmosferde elektrikli fırında $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 dakikada gerçekleştirilmiş ve daha sonra elde edilen ürün, indirgen atmosfer ortamda tekrar $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir (N_2/Ar).



Şekil 1. Ürünlerin fırın içerisinde oluşumu

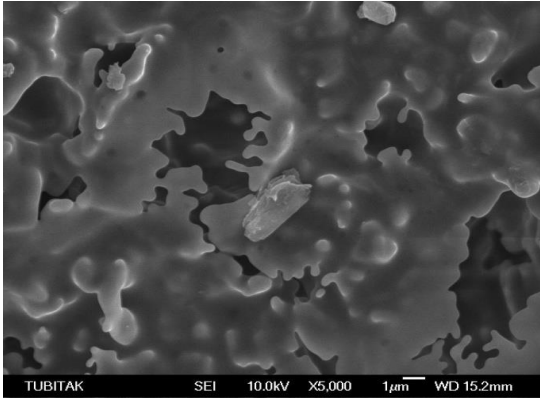
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Şekil 2'den de görüldüğü gibi örnek fosfor bileşiklerin 550° 'de yanma sıcaklığında oluşan XRD pikleri karakterize edilmiş ve yapının tamamının CaAl_2O_4 yapısına dönüştüğü belirlenmiştir. CaAl_2O_4 baskın yapıda, saf monoklinik formda olup, safsızlık açısından çok az $\text{Al}(\text{OH})_3$ tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada bütün fosfor örneklerin ana faz CaAl_2O_4 yapısına dönüştüğü şekilden açıkça görülmektedir. Yapı içerisinde $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ten başka safsızlık görülmediği için, lantanit elementlerin faz oluşumuna herhangi bir katkısının olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli büyütme ölçeklerinde tozların SEM görüntüleri alınmıştır.

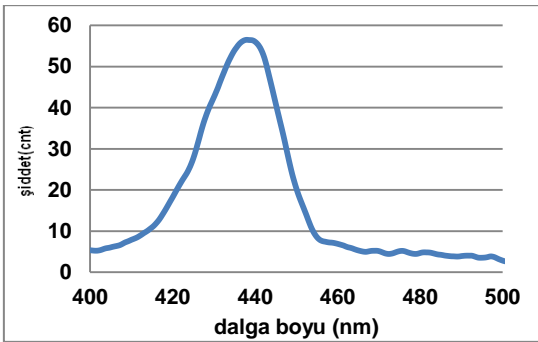


Şekil 2. CaAl_2O_4 : Eu, Nd XRD desenleri

Örneklerin bütün SEM mikro yapılarına bakıldığında (Şekil 3) tipik yanma tepkimesinin doğasından kaynaklanan oluşumlar gözlenmiştir. Yanma alevinde kütle akışı ve sıcaklığın düzensiz dağılımına bağlı olarak, uniform olmayan taneler ve yapının düzensiz şekillerde olduğu görülmüştür. Başlangıç tepkimesinde kullanılan nitratlar ve yakıtların yanması sonucu, NO_x , NH_3 , CO_2 gibi yanma gazlarının çıkışı, gözenekli ve boşluklu bir yapının oluşumuna yol açmıştır (Şekil 4). Ayrıca bu durum, yüzeyde çatlaklara da neden olmuştur. Bu gözenekli toz, çok gevrek bir yapı oluşturduğundan öğütme açısından önemli bir avantaj sağlamıştır [10].

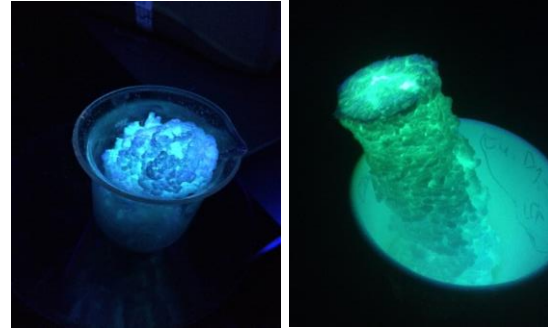


Şekil 3. CaAl_2O_4 : Eu, Nd SEM görüntüsü



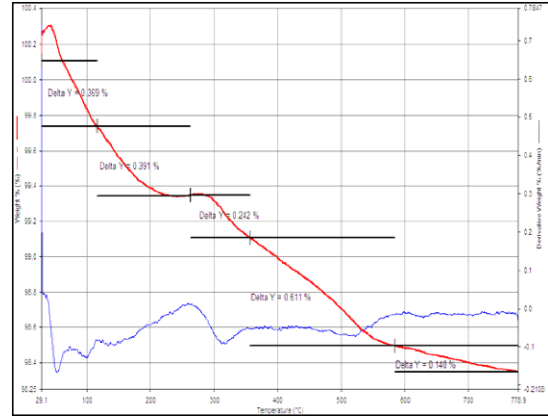
Şekil 4. CaAl_2O_4 : Eu, Nd emisyon piki

320 nm dalga boyunda uyarılan maddenin oldukça şiddetli bir pik verdiği gözlenmektedir. Gün ışığı ile uyarılabilen bu bileşikte, ışımaya uzun bir süre devam etmiştir. Emisyon (yayınım) pikine bakıldığında ışımının renginin mavimsi yeşil bölgede olduğu görülmektedir (Şekil 5).

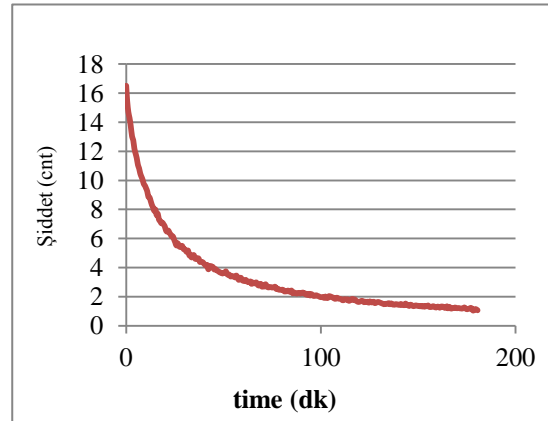


Şekil 5. CaAl_2O_4 : Eu, Nd karanlık odada mavimsi-yeşil ışınması

Şekil 6'da DTA eğrisine bakıldığında, kristal yapıda çok küçük safsızlıklardan dolayı parçalanma görülmüş olup, asıl kristal yapı korunmuştur.



Şekil 6. CaAl_2O_4 : Eu, Nd DTA eğrisi



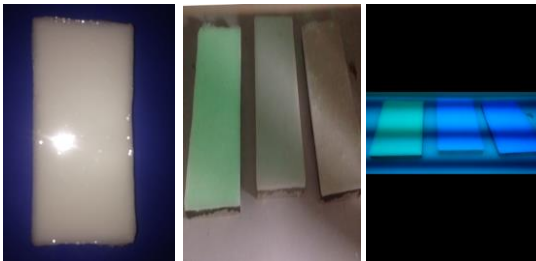
Şekil 7. CaAl_2O_4 : Eu, Nd sönüm süresi

Şekil 7’de aktivatörlerin katkı oranlarına göre, sönüm sürelerinde değişiklikler gözlenmektedir. Ancak, her şartlarda sentezlenen ürünün Nd ile ışımaya yaptığı gözlemlenmiştir. Uzun sönüm süresinin, daha derin tuzaktan kaynaklandığı düşünülmektedir [11].

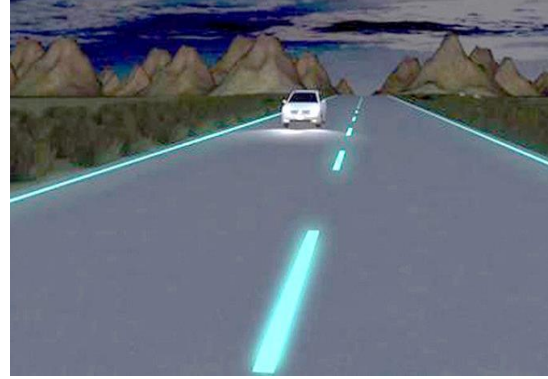


Şekil 8. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ fosforesans uygulamaya hazır hale getirilmiş örnek ürün

Toz halinde sentezlenen ürün, selfleveling epoksi kaplama şeklinde hazırlanmış ve kırılarak granül haline getirilmiştir (Şekil 8-9). Selfleveling su bazlı, yüksek oranda reçine esaslı, ortama herhangi bir etki yaratmadan yayılan madde olarak tanımlanmaktadır. Epoksi sıvı halden katı hale çok çabuk geçebilen termoset plastik bir malzemedir. İyi elektriksel, ısıl ve kimyasal direncinin olması şekillenme sonrası sertleşme sırasındaki büzülmenin düşük olması ve çeşitli yüzeylere yapışabilme gibi iyi özelliklere sahip olması, epoksinin birçok alanda kullanılmasına imkân verir. Bu çalışmada başarılı bir şekilde kullanılmıştır.



Şekil 9. Selfleveling epoksi uygulaması



Şekil 10. Gece görüş zorluğu olan bölgelerde örnek uygulama ön proje (Karayolları 5. Bölge Müdürlüğü)

Karayolları Genel Müdürlüğü ile seçilecek bir bölgede ortalama 10 km’lik bir alanda, Şekil 10’da görüldüğü üzere, yol işaret boyası olarak uygulama çalışması yapılacaktır.

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda, sentez yöntemi olarak en uygun yöntemin yanma yöntemi olduğu saptanmış ve bileşiklerin sentezi, en iyi kristal yapıyı oluşturan bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin en önemli özelliği çok büyük bir ekipman gerektirmemesi ve kolay bir süreç ile çok hızlı bir şekilde tepkimelerin gerçekleştirilmesidir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal ve karakteristik özellikleri, ışımaya şiddetleri ve süreleri ölçülmüştür. Işıma mekanizmasının, Eu^{2+} fosforesansının genellikle $4f \rightarrow 5d$ geçişinden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Eu^{2+} ’nın $4f$ elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, $5d$ elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir [12,13].

Bu şekilde sentezlenen örnekler Şekil 8’de görüldüğü gibi, uygulama için daha kolay ve pratik olması sebebiyle polimer içerisinde dağıtılmıştır. Bu polimer yapı daha sonra kurutulmuş ve kırıcılardan geçirilerek uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Yol mühendisliğinde kullanılabilirliği yanında, lüks otel havuzlarının aydınlatmaları için, havuzların içlerinde ışıklandırma yerine, desen

uygulaması yapılarak çok büyük enerji tasarrufları da sağlanabilecektir [14-16].

5. KAYNAKLAR

1. Bing, W., Zhiyun, Z., Zhongyuan, L., 2006. The Influence of Temperature on the Afterglow Feature of SrAl₂O₄ Eu, Dy Phosphors, Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed. 21, 120-122.
2. Yesilay Kaya, S., Karasu, B., Kaya, G. and Karacaoglu, E., 2010. Influences of Eu³⁺ and Dy³⁺ Contents on the Properties of Long Afterglow Strontium Aluminate Phosphors, Advances in Science and Technology 62, 88-94.
3. Yesilay Kaya, S., Karasu, B., 2012. Glass and Ceramics with Phosphorescent Ability, Ceramics Technical 34, 94-99.
4. Zhao, C., Chen, D., 2007. Synthesis of CaAl₂O₄:Eu,Nd Long Persistent Phosphor by Combustion Processes and its Optical Properties, Materials Letters, 61, 3673-3675.
5. Yiqing, L., Yongxiang, L., Xiong, Y., Wang, D., Yin, Q., 2004. SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphors Derived from a New Sol-gel Route, Micro Electronic Journal, 35, 379-382.
6. Luitel H.N., Preparation and Properties of Long Persistent Sr₄Al₁₄O₂₅ Phosphors Activated by Rare Earth Metal Ions March 2010. Department of Energy and Materials Science Graduate School of Science and Engineering, Saga University, 145.
7. Yesilay Kaya, S., Karasu, B., Kaya, G., Karacaoglu, E., 2010. Effects of Firing Temperature and Time on the Luminescency of Phosphors in Strontium Aluminate System Co-doped by Eu₂O₃ and Dy₂O₃ and Prepared by Solid State Reaction Processing, Advances in Science and Technology 62, 82-87.
8. Mc Kittrick, J., Combustion Synthesis Department of Mechanical and Aerospace Engineering (MAE) University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA.
9. Patil, K.C., Aruna, S.T., Mimani T., 2002. Combustion Synthesis: an update, Solid-State and Material Science, 6, 507-512.
10. Luitel, H.M., Watari, T., Torikai, T., Yada, M., 2009. Luminescent Properties of Cr³⁺ Doped Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu/Dy Blue-green and Red Phosphor, Optical Materials, 31, 1200-1204.
11. Kaya Yesilay S., Karacaoglu E., Karasu B., 2012. Effect of Al/Sr Ratio on the Luminescence Properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphors, Ceramics International, 38, 5, 3701-3706.
12. Blasse, G., Wanmaker, W.L., Tervrugt, J.W., Bril A., 1968. Philip. Res. Repts. 23,189.
13. Yamzaki, K., Nakabayashi, H., Kotera, Y., Ueno, 1986. A., J. Electrochem. Soc., 133, 657.
14. Zhang, J., Zhang, Z., Tang, Z., Wang, T., 2004. A New Method to Synthesize Long After Glow Red Phosphor, Ceramic International, 30, 225-228.
15. Yuanhua, L., Zhongtai, Z., Tang, Z., Zhang, J., Zheng, Z., Lu, X., 2001. The Characterization and Mechanism of Long After Glow in Alkaline Earth Aluminates Phosphors Co-doped by Eu₂O₃ and Dy₂O₃, Materials Chemistry and Physics, 70, 156-159.
16. El Kazazz, H., Karacaoglu, E., Karasu, B., Agatekin, M., 2011. Production of Violet-blue Emitting Phosphors Via Solid State Reaction and Their uses in Outdoor Glass Fountain, Journal of American Science 7(12), 998-1004.