



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA DESTEKLİ SOL-JEL METODU İLE SÜPERHİDROFİLİK
BUĞULANMAYAN YÜZEY SENTEZİ**

**Sadık SATI
185107004**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**Dr.Öğr.Üyesi Hikmet OKKAY
Doç. Dr. Uğur CENGİZ**

HAZİRAN, 2021



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA DESTEKLİ SOL-JEL METODU İLE SÜPERHİDROFİLİK
BUĞULANMAYAN YÜZEY SENTEZİ**

**Sadık SATI
185107004**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**Dr.Öğr.Üyesi Hikmet OKKAY
Doç. Dr. Uğur CENGİZ**

HAZİRAN, 2021

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, tez danışmanım ve değerli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Hikmet OKKAY'a, eş danışmanım Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e ve desteklerinden dolayı Polimer Mühendisliği Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI'ya, teşekkür ederim.

Çalışmalarım ve hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan, sevgili annem Ayşe SATI, babam Adnan SATI ve ablam Gizem SATI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 2020/YL/0001).

Haziran 2021

Sadık SATI

Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1.TEZİN AMACI ve ÖNEMİ.....	1
2. GİRİŞ.....	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	7
3.1 Süperhidrofiliklik.....	7
3.2 Süperhidrofobiklik.....	8
3.3 Temas Açısı.....	9
3.4 Buğulanma.....	10
3.5 Kendi Kendini Temizleme.....	11
3.6 Sol-Jel Yöntemi.....	12
3.6.1 Sol-Jel Yönteminin Tarihsel ve Ekonomik Gelişimi.....	12
3.6.2 Sol-Jel Kimyası.....	13
3.6.2.1 Sol-Jel yöntemlerinde organik öncüler (başlatıcılar).....	15
3.6.2.2 Jelleşme.....	21
3.6.2.3 Kurutma.....	22
3.6.3 Yüzey Kaplama Yöntemi.....	23
3.6.3.1 Kaplama ve ince film.....	23
3.6.3.2 Döndürme (spinning) tekniği ile film kaplama.....	24



3.7 Mikrodalga.....	25
3.7.1 Mikrodalga Kimyası ve Mikrodalga Etkileri.....	26
3.7.2 Mikrodalgaya Dayalı Isıtma Proseslerini Etkileyen Parametreler.....	27
3.7.2.1 Dielektrik ve manyetik özellikler.....	27
3.7.2.2 Yük (Malzeme miktarı).....	28
3.7.2.2.1 Penetrasyon derinliği.....	28
3.7.2.3 Aplikatörler (Uygulayıcılar).....	29
3.7.2.3.1 Tek modlu uygulayıcılar.....	29
3.7.2.3.2 Çok modlu uygulayıcılar.....	29
3.7.3 Farklı Çözücüler ile Mikrodalga Destekli Sentez.....	30
3.7.4 Açık Reaksiyon Sisteminde Mikrodalga Destekli Sentez.....	31
3.7.5 Kapalı Reaksiyon Sisteminde Mikrodalga Destekli Sentez.....	32
3.7.6 Sulu Çözeltide Nano Yapıların Mikrodalga Destekli Sentezi.....	33
3.7.7 Geleneksel Isıtma ve Mikrodalga ile Isıtmanın Karşılaştırılması.....	34
3.8 Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	36
4. MATERYAL ve METOD.....	39
4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	39
4.2 TMOS'un Sol-Jel Reaksiyonu.....	40
4.3 PVA-TMOS Kompozit Çözeltisinin Hazırlanması.....	41
4.4 Süperhidrofilik Yüzey Elde Edilmesi.....	42
4.5 Karakterizasyon.....	42
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	45
5.1 Mikrodalga Süresi Optimizasyonu ve TMOS üretimi.....	45



5.2 PVA-TMOS Tozunun Yapısal Karakterizasyonu.....	47
5.3 PVA-TMOS Filmlerinin Yüzey Karakterizasyonu ve Buğulanmama Özellikleri.....	53
5.4 PVA-TMOS İnce Filmlerin Mekanik Stabilesi.....	56
6. SONUÇ.....	58
KAYNAKLAR.....	60
DİPNOT.....	72





KISALTMALAR

ATR-FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CH₃	: Metil
C₂H₅	: Etil
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
HDTMOS	: Heksadesil Trimetoksisilan
ISO	: Uluslararası Standart Örgütü
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OR	: Alkoksit Grup
PVA	: Polivinil Alkol
-R	: Alkil Grup
RMS	: Yüzey Pürüzlülük Değeri
rpm	: Dakika Başına Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisyum
STA	: Eş Zamanlı Termal Karakterizasyon
TEOS	: Tetra Etil Orto Silikat
TGA	: Termogravimetrik Analiz Cihazı
TM	: Tetra Metil Orto Silikat, Metanol ve Su İçerikli Çözelti
TMOS	: Tetra Metil Orto Silikat
TMPV	: Tetra Metil Orto Silikat ve Polivinil Alkol Çözeltisi
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi
XRD	: X Işını Kırınım



ÇİZELGE LİSTESİ	Sayfa No
Çizelge 3.1: Sol jel işleminde kullanılan alkoksi öncüleri.....	20
Çizelge 3.2: 2.45 GHz ve 20 °C'de kayıp tanjant değerleri ve farklı çözücülerin kaynama noktaları.....	31
Çizelge 4.1: Metanolün özellikleri.....	39
Çizelge 4.2: Tetra metil orto silikat özellikleri.....	39
Çizelge 4.3: Polivinil alkol (PVA) özellikleri.....	39
Çizelge 4.4: TMOS-PVA sol-jel reaksiyonunun ağırlık içeriği.....	41
Çizelge 5.1: Kaplanmış kompozit yüzeyin su temas açısı, RMS değeri ve reaksiyon süresi.....	46
Çizelge 5.2: TM ve TMPV kompozit ince filmlerin çizilme testi.....	57



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Hidrofilik yüzeyde bir sıvı damlası.....	7
Şekil 3.2: Hidrofobik yüzeyde bir sıvı damlası.....	8
Şekil 3.3: Temas açısı (θ) ve sabit damla gösterimi.....	10
Şekil 3.4: Sol jel sentez yöntemleri.....	15
Şekil 3.5: Silika oligomerlerinin üretiminde TEOS'un hidroliz ve yoğunlaşma aşamaları.....	17
Şekil 3.6: Silika oligomerlerinin üretiminde TEOS'un yoğunlaşma aşamaları.....	18
Şekil 3.7: Sol-Jel yönteminde jelleşme oluşumu.....	21
Şekil 3.8: Döndürerek kaplamanın gösterimi.....	24
Şekil 3.9: Mikrodalga ile ısıtma proseslerini etkileyen parametreler....	27
Şekil 3.10: Mikrodalga enerjisi altında değişen su molekülleri.....	34
Şekil 3.11: Reaksiyon sisteminin iki farklı yöntemle ısıtılması.....	35
Şekil 4.1: Deney düzeneği.....	40
Şekil 4.2: PVA/TMOS kompozit solüsyonunun mikrodalga destekli sol-jel reaksiyonu ile gösterimi.....	41
Şekil 5.1: Kompozit yüzeyin AFM görüntüleri ve RMS değerleri.....	45
Şekil 5.2 (a): PVA-TMOS kompozit parçacığı NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.2 (b): PVA-TMOS kompozit parçacığı NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.2 (c): PVA-TMOS kompozit parçacığının FTIR spektrumu.....	49
Şekil 5.2 (d): PVA-TMOS kompozit parçacığının XRD spektrumu....	49
Şekil 5.3 (a): TMPV ₂₄ Tozunun Eş Zamanlı Termal Karakterizasyonu..	50
Şekil 5.3 (b): TMPV ₇₂ Tozunun Eş Zamanlı Termal Karakterizasyonu..	51
Şekil 5.3 (c): TMPV ₁₂₀ Tozunun Eş Zamanlı Termal Karakterizasyonu..	52
Şekil 5.4: TMPV kompozit filmlerin geçirgenliği.....	53
Şekil 5.5: TMPV kompozit yüzeyinin EDX Analizleri.....	54
Şekil 5.6: PVA konsantrasyon değişiminin su temas açısına etkisi.....	55
Şekil 5.7: TMPV kompozit filmlerinin zamana bağlı buhar - buğu önleyici testi.....	56



MİKRODALGA DESTEKLİ SOL-JEL METODU İLE SÜPERHİDROFİLİK BUĞULANMAYAN YÜZEY SENTEZİ

ÖZET

Bu çalışmada, düşük maliyetli tek adımlı mikrodalga destekli sol-jel tekniği ile optik olarak şeffaf ve mekanik olarak kararlı süperhidrofilik kompozit ince filmler üretilmiştir. Üretilen süperhidrofilik buğulanmayan yüzey, diğer geleneksel yöntemlere göre daha düşük enerji tüketimi ve daha yüksek verim ile üretilmektedir. Çalışma siloksan ve polimer içeren kompozit malzemelerin mikrodalga ortamında sentezlenmesi ve devamında cam yüzeylere kaplanması temel adımlarını içermektedir. Mikrodalga reaksiyon süresi, homo TMOS yüzeylerinin yüzey karakterizasyonu sonucu elde edilen verilere göre 17.5 dakika olarak optimize edilmiştir. PVA-TMOS kompozit filmlerinin ıslanabilirlik performansı ve buğulanmama davranışı, PVA içeriğinin değişimine göre araştırılmış, kompozit yüzeylerin statik temas açısı değerlerinin 30° ile 5° arasında değiştiği görülmüştür. Eğim açısı 9° olan süperhidrofilik yüzey, yeterli buğu önleyici performans göstermiştir. Kompozit yüzeyin mekanik dayanıklılığı da çizilme ve yapışkan bant testi ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte 100 gün boyunca zamana bağlı su temas açısı değerleri de ölçülen kaplamalardan, TMPV₉₆ olarak adlandırılan ve ağırlıkça % 0.096 PVA içeriğine sahip kompozit film kaplı şeffaf süperhidrofilik yüzeyin daha yüksek mekanik performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofilik, Sol-Jel, Mikrodalga, Temas Açısı, Buğulanmama



MECHANICALLY STABLE SUPERHYDROPHILIC ANTIFOG SURFACE BY MICROWAVE ASSISTED SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

In this study, optically transparent and mechanically stable of superhydrophilic composite thin films were fabricated via a low-cost one-step microwave-assisted sol-gel technique. The produced superhydrophilic non-fogging surface is produced with lower energy consumption and higher efficiency compared to other traditional methods. Furthermore to these advantages, it has provided comfort in daily life and industry as well as safety benefits. The study is novel in terms of synthesizing and coating siloxane and polymer-containing composite materials in microwave environment. The microwave reaction time was optimized according to surface characterization of homo TMOS surfaces. The reaction time was arranged as 17.5 minutes having low cost compared to the conventional sol-gel technic. The wettability performance and antifogging behavior of PVA-TMOS composite films were investigated according to variation of the PVA content. The static contact angle values of the composite surfaces were found to vary between 30° and 5°. Superhydrophilic surface having tilt angle is 9° showed a good antifogging performance. Mechanical durability of the composite surface was also characterized by scratching and adhesive tape test. In addition, the time depending water contact angle was also measured for 100 days. It is found that TMPV₉₆ composite film having 0.096 (wt, %) content of PVA showed higher mechanical performance with transparent superhydrophilic surface.

Keywords: Superhydrophilic, Sol-Gel, Microwave, Contact Angle, Antifog



1.TEZİN AMACI ve ÖNEMİ

Bu tez çalışması mikrodalga ortamında sol jel tekniği ile buğulanmayan, süperhidrofilik yüzeylerin sentezini içermektedir. Süperhidrofilik yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliği dışında ışığı yansıtmama ve buğulanmama gibi özellikleri mevcuttur. Bu bağlamda üretilen polimer-silika kompozit çözelti cam üzerine döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Hazırlanan kompozit filmlerin yüzey enerjileri ve su damlalarının yüzeye temas açıları tespit edilmiştir. Ayrıca pürüzlü yüzeylerin ortalama pürüzlülük değerleri belirlenerek, pürüzlülük ile su damlasının yüzeyde oluşturduğu temas açıları arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır.

Bu kapsamda tez çalışmanın amacı, kendi kendini temizleyen, ışık geçiren ve buğulanmayan yüzeyin mikrodalga destekli sol jel yöntemiyle sentezinin yapılmasıdır. Tez çalışmasının önemi ise, kullanılacak hidrofil silika kaplamaların yüzeydeki oranları ile ışık geçirme ve süperhidrofillik özellikleri optimize edilmesidir. Tez çalışmasında siloksan ve polimer içeren kompozit malzemenin mikrodalga ortamında tek adımda ve katalizör kullanılmadan kısa sürede sentezlenmesi ve kaplanması açısından önemli ve özgün olup, sentezlenen kompozitlerin cam yüzeylere kaplanmasıyla elde edilen kullanım kolaylığı ve konfor özellikleriyle otomotiv, tıp, optik ve güvenlik gibi oldukça geniş bir kullanım ve uygulama alanına hitap etmektedir.



2. GİRİŞ

Islanabilirlik, yüzeyin kimyasal bileşimi ve geometrik yapısı ile kontrol edilen katı yüzeyin önemli bir özelliğidir. Ayarlanabilir ıslanabilirliğe sahip yüzeyler, çok çeşitli pratik uygulamalarda mevcut potansiyelleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Islanabilirlik özelliği çökeltme işlemi, yapışma, seçici absorpsiyon, kendi kendini temizleme, buğulanmayı önleme, sıvıların mikro-akışkan cihazlarda taşınması, biyomedikal materyallerin hazırlanması ve geliştirilmesi için uygulanmıştır.

Su, damlacık biçiminden ziyade düz bir film gibi yüzey üzerinde yayılmaktadır. Yüzeydeki kir ve diğer boyama malzemeleri süper yayılma özelliği gösteren su tabakası ile kolayca yıkanabilir. Bu tür yüzeyler, tamamen su tutmayan bir özellik göstermeye eğilimlidir. Bu yüzeyin ıslanabilirliği, yüzeyin serbest enerjisine ve yüzeyin geometrik yapısına bağlıdır.

Havadaki su buharı, belirli sıcaklık ve nem değerlerinde katı bir yüzey üzerinde yoğunlaşarak katı yüzey üzerinde küçük su damlacıkları olarak yayılır. Su damlalarının yüzeyde yayılması, ışığın yansınması ve saçılması sonucu buğulanmaya neden olur [1]. Buğulanma, günlük hayatta sürekli karşılaşılan, çoğu zaman tehlikeli ve rahatsız edici duruma neden olan bir olaydır. Örneğin gözlük, ayna, mikroskop, araba camı, endoskopik cihaz gibi pek çok cihaz buğulanma sonucu işlev göremez hale gelebilmektedir. Bu sorunu çözmek için kullanılan yöntemlerden biri de yüzeyleri süperhidrofilik bir malzeme ile kaplamaktır. Süperhidrofilik yüzey, çok ince bir su filmi oluşturarak yüzeye yayılan su damlacıklarından dolayı mükemmel bir buğulanma önleyici etki gösterir [2,3]. Bir yüzeyin su ile temas açısı 10° 'den az ise süperhidrofilik kabul edilir. Yüzey hidrofilikliğini artırmak için iki yöntem mevcuttur. Bunlardan birincisi, yüksek yüzey serbest enerjisine sahip katı bir yüzey oluşturulmaktır. İkincisi ise yüzey pürüzlülüğünün sağlanmasıdır. Kısaca, hava kabarcıklarını yüzey içerisinde hapsedecek yüksek yüzey pürüzlülüğünü elde etmektir [4,5].

Son zamanlarda nanokompozit kaplamalar, organik polimer kaplamalar, yüzey aktif madde kaplamaları, hidrofilik özellik gösteren inorganik silika sol-jel kaplamaları ve buğu önleyici (anti buğu) kaplamalar üzerinde birçok çalışma yapılmıştır [1]. Nanokompozit hidrofilik buğu önleyici kaplama, yüksek mekanik özellikleri ve buğulanma önleyici özellikleri sayesinde etkili bir kaplama yöntemidir [6]. Bir yüzey üzerinde nanokompozit film oluşumu genellikle kimyasal buhar biriktirme yöntemi

[7], elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi [8], fotokatalitik litografi yöntemi [9] ve sol-jel yöntemleri [10-13] ile oluşturulur. Sol-jel yöntemi, diğer yöntemlere göre daha esnek olması ve istenen ürünün daha kolay şartlarda elde edilmesi sebebiyle süperhidrofilik kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [14,15].

Mikrodalga enerjisi, elektrik ve manyetik alan bileşenlerini içeren elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlarda kullanımı hızlı, basit ve enerji tasarrufu sağlayan özellikleri nedeniyle her geçen gün artmaktadır [12-16]. Mikrodalgaların elektrik ve manyetik alan etkisinin yarattığı çok hızlı hareketlilik, parçacığın ısınmasına neden olur. Parçacığı oluşturan moleküllerin bir arada olması, parçacığın bu harekete çok hızlı tepki vermesini engeller. Bu gecikme nedeniyle hareketi engelleyen karşı bir kuvvet oluşur. Oluşan bu kuvvet sürtünmeye sebep olur ve sonuç olarak partikül içerisinde belirli bir ısı oluşur. Bu durum, literatürde "mikrodalga ile dielektrik ısıtma" olarak adlandırılır. Mikrodalga ile dielektrik ısıtma, bazı sıvıların ve katıların elektromanyetik radyasyonu kimyasal reaksiyonları yönlendirmek için ısıya dönüştürme yeteneğini kullanır [17,18]

Bir malzemenin mikrodalga enerjisini ısı enerjisine dönüştürme yeteneği;

$$(\tan\delta)=\epsilon''/\epsilon \quad (1)$$

denklemiyle belirlenir; burada ($\tan \delta$) malzemenin dielektrik kayıp tanjant değerini sembolize eder ve ne kadar büyük olursa, o kadar yüksek mikrodalga enerjisini absorbe etme yeteneği olduğu anlamına gelmektedir. Denklemde, ϵ' moleküllerin elektrik alanı tarafından polarize edilme yeteneğini tanımlayan dielektrik sabitidir ve ϵ'' , elektromanyetik radyasyonun ısıya dönüştürülme verimliliğinin göstergesi olan dielektrik kaybıdır [19]. Bu nedenle, mikrodalga enerjisinden etkin bir şekilde yararlanmak ve etkili ısıtma sağlamak için yüksek ($\tan \delta$) değerli bir reaksiyon ortamı gereklidir [20]. Örneğin metanol, 0.659'luk bir kayıp $\tan \delta$ değeri ile iyi bir mikrodalga emici çözücü olarak düşünülebilir. Bu nedenle, mikrodalga destekli sol-jel işlemi, istenen özelliklere sahip ürünün, hızlı sentezine uygun bir alternatif olarak düşünülebilir.

Bu çalışmanın temel amacı, mikrodalga destekli sol-jel yöntemi ile tetra metil orto silikat-polivinil alkol (TMOS-PVA) kompozit kullanarak şeffaf ve buğulanmayı önleyici süperhidrofilik bir yüzey oluşturmaktır. Bu çalışmada tetra metil orto silikat ve polivinil alkol, buğulanmaya karşı direnç gösteren, yüksek mekanik özellik gösteren, süperhidrofilik yüzeyler üretmek için kullanılmıştır. Bu amaçla, hidrofilik

karakterinden dolayı polivinil alkol tercih edilmiştir, çapraz bağlayıcı ajan olarak ise tetra metil orto silikat kullanılmaktadır. Mikrodalga ısımasının jelleşme üzerindeki etkisi ve polimer kompozitin sonraki özellikleri de araştırılmış olup kaplamaların fiziksel özellikleri, mikro yapısı karakterize edilmiş ve mikrodalga işleminin farklı avantajları ortaya çıkarılmıştır.



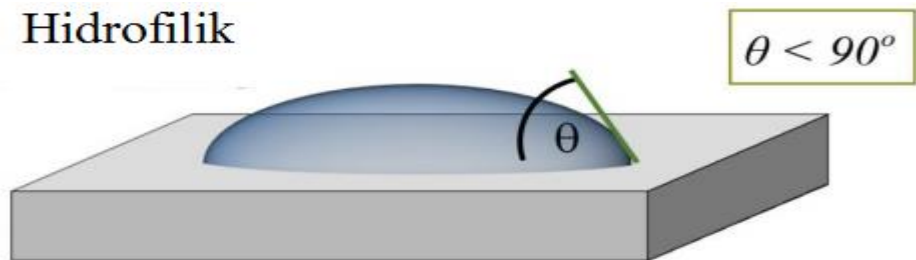


3. KURAMSAL TEMELLER

3.1 Süperhidrofiliklik

Islanabilirlik, düz yüzeyler için sıvı yüzey gerilimi ve yüzey serbest enerjisine bağlı temas açısı kullanılarak ölçülür. Yüzey pürüzlülüğü, bir yüzeyin ıslanabilirliğini etkileyen en önemli faktördür. Wenzel, temas açısındaki azalmanın, pürüzlülükte artışa neden olduğunu belirtti [21-23]. Bununla birlikte, Vogler, yüzeyler arasındaki itici kuvvetler nedeniyle hidrofobik ile hidrofilik sınırın 90° değil 65° olduğunu ve bazı deneysel sonuçların bu fikri desteklediğini belirtti. Sonuç olarak, pürüzlü bir yüzey oluşturmak, hem süperhidrofobik hem de süperhidrofilik yüzey modifikasyonu için çok önemlidir. Süperhidrofilik yüzeylerin imalatı için bir ilke geçerlidir. Bu ilke; 65° 'den daha düşük pürüzsüz yüzeylere sahip malzeme yüzeyinde uygun pürüzlülüğün oluşturulması gerekmektedir [24,25]. Süperhidrofilik yüzey, neredeyse 0° temas açısı değerlerine sahip aşırı su seven yüzeyler olarak tanımlanabilir. Literatürde, bazı yazarlar 10° 'den düşük su temas açısına sahip yüzeyler için süperhidrofilik yüzey tanımını belirtmişlerdir, ancak bazı araştırmacılar ise 5° 'den düşük açılara sahip yüzeyler için süperhidrofilik yüzey olarak tanımlamışlardır. Bunun bir sonucu olarak, süperhidrofilik yüzeyin 10° 'den daha düşük su temas açısı tanımlandığı açıktır [26-28]. Bu da süperhidrofilik bir yüzey, yani sıfır su temas açısını gösteren bir yüzey demektir. Örneğin, bir süperhidrofilik yüzey suya karşı karbon kirliliğine göre daha yüksek bir afiniteye sahiptir. Bu nedenle, yüzeye adsorbe edilen kirlilik, deterjan gerekmeden su ile kolayca temizlenebilir, bu da kendi kendini temizleyen bir yüzeye neden olur [29].

Yüzey ıslanabilirliği, fonksiyonel özellikleri korumak için yüzey kaplamalarında çok önemlidir [30]. Özel ıslanabilirliğe sahip fonksiyonel yüzeyler, uygulamalardaki avantajları nedeniyle büyük ilgi uyandırmıştır. Örneğin, hidrofilik veya süperhidrofilik kaplamalar buğulanma önleyici uygulamalar için avantajlıdır [31,32].

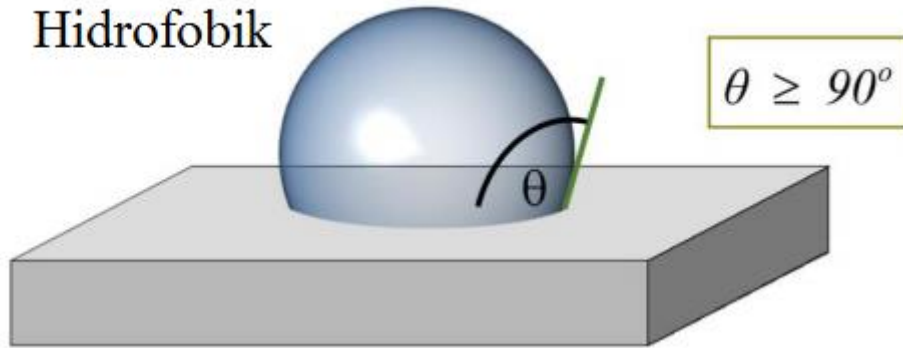


Şekil 3.1: Hidrofilik yüzeyde bir sıvı damlası [23]

3.2 Süperhidrofobiklik

Süperhidrofobiklik ilkeleri ilk olarak 1936'de Wenzel tarafından, daha sonra 1944'te Cassie ve Baxter tarafından belirtilmiştir. Wenzel, sıvı teması pürüzlü bir yüzeyin hatlarını izlediğinde, pürüzlülük etkisinin film oluşumuna ve temas açısına etki ettiğini belirtmiştir.

Hidrofobiklik genellikle bir yüzeye temas eden bir su damlasının temas açısının ölçülmesiyle belirlenir. Yüzey ve su hattı arasındaki temas hattı üzerindeki damlacık ile ölçülen açı yüzeyin ıslanabilirliğinin bir göstergesidir (damlanın büyüklüğü sonucu etkileyebilir). Damla düşme hacmi arttıkça üretilen açı (ilerleyen açı) ile damlanın yayıldığı açı (daralma açısı) arasında fark vardır. Temas açısı histerezi olarak adlandırılan bu fark, yüzeyin “yapışkanlığının” bir ölçüsünü vermektedir. Bu fark büyüdükçe (daha büyük histerisiz) yüzeye daha fazla su damlası yapışır. Süperhidrofobik yüzeylerde genellikle düşük histerezis istenir, çünkü su damlacıkları son derece kolay bir şekilde yuvarlanır. Teorik denge açıları ilerleyen ve azalan açıları arasında yer alır, bazen damla titreşerek belirlenir [33,34].



Şekil 3.2: Hidrofobik yüzeyde bir sıvı damlası [23]

Süperhidrofobik yüzeyler son zamanlarda çok fazla dikkat çekmiştir. Çünkü kendi kendini temizleme, anti-korozif, sürtünme azaltma, yağ-su ayrımı gibi farklı alanlarda kullanılabilirler. Bu nedenle, 1990'lı yıllarda süperhidrofobik yüzeyler alanında çeşitli uygulamaları nedeniyle birçok araştırma çalışması başlamıştır. Bir süperhidrofobik yüzey, su temas açısının 150° 'den daha büyük bir yüzey ve su damlacıklarının yüzeyden kaydığı bir yüzey olarak tanımlanmaktadır.

Bir yüzeyin hidrofobikliği, sıvı ile katı yüzey arasındaki açı olan su temas açısına göre ölçülür. Bir yüzeyin su temas açısı 0° (tamamen su ile ıslatılmış bir yüzey) ile

180° (su ile ıslanmayan bir yüzey) arasında değişir. Ayrıca, süperhidrofobik bir yüzeyin küçük bir temas açısı histerezi ve düşük bir kayma açısı olmalıdır. Bir süperhidrofobik yüzeyin davranışı, küçük kayma açısı ve küçük temas açısı histerezisine atfedilir. Kayma açısı, su damlasının kaymasına neden olması için eğilmesi gereken en küçük açı olarak tanımlanır. Bir süperhidrofobik yüzeyin temas açısı histerezi 10°'den az olmalıdır. Ancak, iki farklı yüzeyin benzer su temas açılarına sahip olabileceği, fakat çok farklı su temas açısı histerezisine sahip olabileceği unutulmamalıdır. Bu, bir yüzeyin süperhidrofobikliğini sınıflandırmak için tek başına su temas açısının kullanılamayacağını gösterir [35-40].

3.3 Temas Açısı

Bir yüzeyin süper ıslatma özelliklerini açıklamanın en kolay yollarından biri, yüzey üzerinde duran su damlacıklarının temas açısıdır. Temas açısı, katı, sıvı ve gazın temas noktasındaki sıvı-katı arayüzü ile eğrinin teğet çizgisi arasındaki açıdır [23]. Bir yüzeyin ıslanma davranışı temel olarak, katı substrat ile sıvı (γ_{SL}) arasındaki substrat ile gazlı atmosfer/buhar (γ_{SV}) arasındaki ve sıvı ile gazlı atmosfer (γ_{LV}) arasındaki ara yüzey enerjilerinin ilişkisi ile belirlenir. Bu miktarlar ile yüzeydeki bir damlacığın temas açısı θ arasındaki ilişki Young denklemiyle açıklanmaktadır.

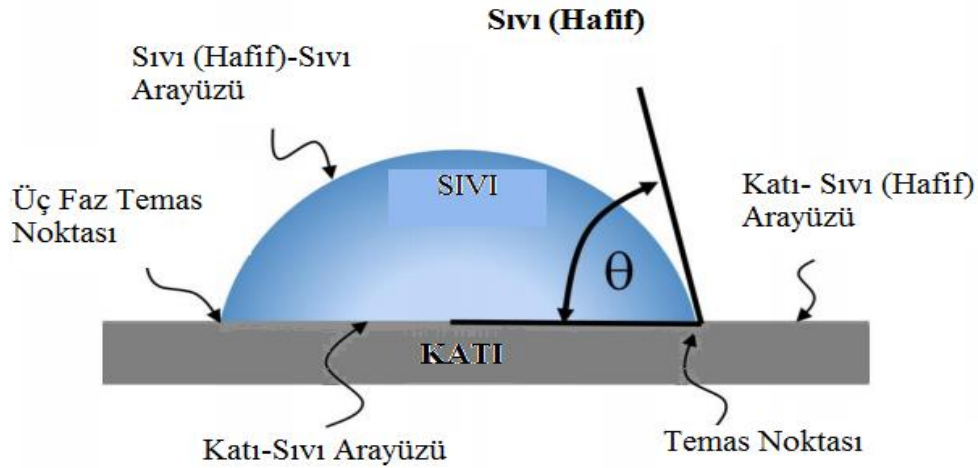
$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

θ_e , denge temas açısıdır. γ_{SV} , γ_{SL} ve γ_{LV} , sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arasındaki arayüz enerjisidir. Hidrofilik durum için, $\theta_e < \pi/2$ 'dir. Katı yüzeyler genellikle pürüzlüdür. Bu yüzeyler dalgalanma, gözenek ve yüzey kusurları taşır. Katı yüzeyin pürüzlülüğünü 'r' ile ifade edilir (toplam yüzey alanının öngörülen yüzeye oranı), genel topografya θ_e^r Wenzel denklemi [21] ile verilen bir denge temas açısı ile sonuçlanır:

$$\cos \theta_e^r = r \cos \theta_e \quad (3)$$

Düz yüzey için "r" = 1'dir ve yukarıdaki Denklem (3) geçerlidir. Pürüzlü yüzeyler için "r" > 1'dir. Analitik olarak, bu ilişki $-1 \leq r \cos \theta_e \leq 1$ durumu ile sınırlıdır ve "r" çok büyük olduğunda, bu ilişkinin $-1 \leq \cos \theta_e^r \leq 1$ nedeni için geçerli olmadığını ima eder. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü katı yüzeylerdeki sıvının ıslatma (hidrofilik) kabiliyetini artırabilir [21-23]. Young'ın düz/pürüzsüz yüzeydeki temas açısı 90°'den

az olduğunda, pürüzlülük görünen yüzeyin temas açısını azalarak süperhidrofilik/süper ıslatma durumuna geçilebileceğini belirtmiştir. Wenzel denklemi ayrıca, $dE < 0$ 'a karşılık gelen, $\theta_e > 1/r$ 'ü karşılayan tüm kısmi ıslatma sıvıları için tam ıslatmanın elde edilebileceği öngörülmektedir [33,34].



Şekil 3.3: Temas açısı (θ) ve sabit damla gösterimi [23].

3.4 Buğulanma

Bir yüzeyin sıcaklığı çevresinden daha düşük olduğunda, çevredeki nem molekülleri, görünür ışıkları dağıtan ve yüzeyin bulanık görünmesini sağlayan küçük su damlacıkları olarak yüzeyde yoğunlaşacaktır. Bu olay, yüzey sıcaklığının suyun çığ veya donma noktasından daha düşük olmasına bağlı olarak buğulanma veya donma olarak bilinir. Buğulanma ile birlikte buzlanma da günlük yaşamımızda sıklıkla görülür. Bu istenmeyen durum banyo aynalarında, gözlüklerde, yüzme gözlüklerinde, ön camlarda, kamera merceklerinde vb. günlük yaşamımızla yakından ilgili olan eşyalarda sıklıkla görülür. Yüzey buğulanması, kızılötesi mikroskoplar veya bronkoskoplar gibi optik ve analitik cihazların hassasiyetini azaltabilir. Güneş pilleri gibi yüksek enerji girişinin gerektiği uygulamalarda buğulanma, ışık geçirgenliğini ve enerji verimliliğini azaltabilir.

Buğu önleyici yüzeylere duyulan ihtiyaç, yüksek nem altında görüntüleme zorluğuna yanıt olarak ortaya çıkmıştır. Deniz gözlüğü böyle bir senaryo için bariz bir örnektir. Bağlı nem, sıcaklığın güçlü bir fonksiyonu olduğundan, sıcaklık dalgalanması bağlı nemi etkilemektedir. Örneğin mercek gibi katı yüzey üzerinde bulunan buhar, doyma sınırına kolayca ulaşabilir. Buna bağlı olarak, katı yüzey üzerinde küçük damlacıklar

şeklinde yoğunlaşma meydana gelebilir. Şeffaf olan katı yüzeyler buğulanacak ve optik netliğini kaybedecektir. Son yıllarda, buğu önleyici yüzeylerin gerekliliği, proton elektrolit membran yakıt hücrelerinin katot mikrokanaallarındaki iki fazlı akışın görüntülenmesi gibi mikro ve nanofluidik uygulamalarla vurgulanmıştır [41]. Buğulanmamanın (antifog) temel konsepti, su damlacıklarının yüzeyde bir su filmi oluşturacağı ve böylece ışığın su mikro damlacıklarından saçılmadan doğrudan iletebileceği bir hidrofilik yüzey oluşturmaktır [42].

Bir hidrofilik yüzeyin hazırlanması genellikle üç kategoriye ayrılır: Bunlardan birincisi; hidrofilik maddeler, kimyasal bağ oluşumu olmadan fiziksel olarak polimer matrisine sokulur. Genellikle, çözelti veya eriyik harmanlama gibi basit işlemler ile etkili bir buğulanmayan yüzey elde etmek mümkündür. Bununla birlikte, hidrofilik maddeler temizlik sırasında kaplama yüzeyinden uzaklaşabilir ve bu nedenle uzun süreli sabit bir ıslatılabilirlik garanti edilemez [43]. Bir diğer yöntem ise kimyasal modifikasyondur ve yüzey üzerinde gerçekleştirilir. Hidrofilik yüzey oluşturma ile alakalı üçüncü yani son yöntem ise hidrofilik bileşenler kaplama formülüne dahil edilir, bu daha sonra yüzeyde bir buğulanmayan yüzey oluşturmak için foto veya termal olarak sertleştirilir. Birinci yöntemden farklı olarak, hidrofilik malzemeler matrise kimyasal olarak çapraz bağlanır. Ayrıca üçüncü metod, hemen hemen her tür substrat malzemesine uygulanabilir olsa da (plastikler özellikle uygundur), kaplama tabakası ve substrat arasındaki arayüz, hidrofilik grupların emiliminden dolayı su dayanımına duyarlıdır [44-47].

3.5 Kendi Kendini Temizleme Özelliği

Süperhidrofilik yüzeyler ayrıca kendi kendini temizleme ve kirlenmeyi önleme avantajları sağlar. Su ve süperhidrofilik yüzeyler arasındaki güçlü yapışma özelliği mevcuttur. Su, kirleticiler ve substrat arasında yer alan kir, birikinti ve sıvı kirleticilerin altına nüfuz etme eğilimindedir. Başka bir deyişle, su bir çatlak tabakası oluşturur ve yüzeyi kaygan hale getirir ve bu durum kirleticiler ve substrat arasındaki yapışmayı büyük ölçüde azaltır. Bu mekanizma hidrofobik olduğunda süperhidrofilikliğin süperhidrofobiklikten daha avantajlı olduğu anlamına gelir. Süperhidrofilikliğin kendi kendini temizlemeyi nasıl uyguladığını gösteren bir örnek olarak, substratların plazma tedavisini düşünebiliriz. Bazı kaplama işlemlerinde substratlar, alt tabakanın yüzey enerjisini ve pürüzlülüğünü artırarak yapışmayı arttırmak için kaplamanın uygulanmasından önce plazma ile işlenir. Bununla birlikte, yapışmadaki bu gelişme aslında kaplama kararsızlığını artırabilir. Örneğin, organik

kaplamalar genellikle düşük sürtünmeye sahip renkli misinalar üretmek için kullanılır ancak kaplamalar genellikle yıpranır. Plazma tedavisi aslında bu sorunu daha da kötüleştirecektir. Bu, süperhidrofilik bir yüzey oluşumundan kaynaklanır. Plazma muamelesi, organik kaplamalar ve substrat arasındaki yapışmayı arttırmasına rağmen, substratın süperhidrofilikliği suyun yer değiştirmesine sebep olacağından suyun kaplama altına nüfuz edebileceği anlamına gelir. Plazma ile muamele edilmiş hatlar suyla temas ettiğinde, kaplamalar kendi kendini temizleme mekanizması nedeniyle soyulma ya da dökülme eğilimi gösterebilir [48].

3.6 Sol-Jel

3.6.1 Sol-Jel Yönteminin Tarihsel ve Ekonomik Gelişimi

Sol-jel terimi ilk önce Graham ve ekibi tarafından 1864'te ileri sürülmüştür. Graham tetra etil orto silikatın (TEOS) asidik koşullar altında hidrolizinin SiO_2 'yi “cam benzeri bir malzeme” formunda ürettiğini gözlemlemiştir [49]. Bu noktadan itibaren ve sonraki yıllarda gelişimine devam etmiş olup, dünya çapında birçok araştırmacı tarafından çeşitli ilerlemeler kaydedilmiştir. Özellikle, Mobil Yağ Şirketi tarafından 1992 yılında gözenekli yapıya sahip silisli materyalin geliştirilmiştir ve şablon olarak bir sürfaktan yardımıyla sentez gerçekleştirilmiştir [50]. Homojen dağılmış gözenekli, yüksek yüzey alanlarına sahip mezo-gözenekli malzemelerin endüstriyel ve teknolojik gelişimleri ile açılan yol sayesinde petrol rafinerisinde de sol-jel yönteminin kullanımı başlamıştır [49].

Son yıllarda sol-jel kimyası konusuna kayda değer şekilde artan ilgi vardır ve 1980'lerin sonlarından itibaren sol-jel yöntemi sürekli ve kapsamlı şekilde araştırılmış olup çeşitli üretken alanlarda uygulanabilir olduğu gözlenmiştir. Yeni materyallerin geliştirilmesi için önemli bir araç haline gelmiştir. Sol-jel işleminin geleneksel malzemeler ve teknolojilere göre önemli avantajları mevcuttur. Yüksek performanslı ve fonksiyonel malzemelerin üretim maliyetlerini azaltmanın temel unsurları olan düşük sentez sıcaklıkları ve nihai ürünlerin yüksek saflığıdır [51].

Pazarın dünya çapında sol-jel ürünlerine yönelik talebin 2017'de 2,2 milyar dolar olduğu tahmin edilmektedir (2011'de 1,4 milyar dolar olduğu tahmin edilmektedir). Sol-jel yöntemi çoğunlukla silika bazlı malzemeler ve sıvı formülasyonlar (nano kaplamalar için) kullanılmaktadır [51]. Aslında, en önde gelen sol-jel uygulamaları kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Örnek verecek olursak yansıma önleyici camlar (müze ve vitrin camları), showroomlar, silikon güneş pilleri, kromat dönüşüm kaplamalarının yerini almak için tehlikeli olmayan anti-korozif sol-jel kaplamalar,

televizyon ekranları için sol-jel optik kaplamalar ve genel olarak koruyucu kaplamalardır. Bununla birlikte, örneğin optik, optomekanik endüstrisinde ve kozmetik endüstrisinde genişleyen uygulamalar mevcuttur. Bunların yanı sıra biyotıp uygulamalarının sol-jel ürünlerinin pazarını artırdığı gözlemlenmiştir. Aslında, sol-jel teknikleriyle hazırlanan silisli düzenli mezopoz desteklerden yapılan kontrollü ilaç dağıtımı için nanokartörler, ilaçların veya teşhis ajanlarının verimli bir şekilde uygulanması için uygun araçlar oldukları için son yıllarda çok daha fazla ilgi gördü. Ayrıca hedef bölgelere direkt etki ettiğinden ve aynı zamanda sistemik ilaç toksisitesinin sağlıklı dokulara olumsuz yan etkilerini azaltmıştır [52].

3.6.2 Sol-Jel Kimyası

Sol-jel yöntemleri tipik olarak, temel ağ oluşturma ajanı olarak tetraetil ortosilikatın kullanımını içermektedir. Tetraetil ortosilikatın kullanmanın ilk nedeni, orta düzeyde reaktiviteye ve yüksek derecede kontrole sahip sağlam ağların oluşumunun, pH, sıcaklık ve katkı maddeleri gibi sentez koşullarındaki basit değişikliklerle sağlanmış olmasıdır [53-55]. Örneğin, silika bazlı cam ağlar bu özelliklere sahiptir ve bu nedenle en başarılı biyoaktif substratlardan bazıları için bir temel sağlamıştır [56-58]. Düşük sıcaklıklarda işlenebilen sıvı faz reaksiyonları sebebiyle organik moleküller, polimerler ve biyomoleküller sol-jel yöntemiyle uygulanabilirlikleri mevcuttur [54,55]. Çözelti-jelleştirme yani sol-jel prosesiyle elde edilen silika ve katkılı silika malzemeler de etkileyici bir uygulama alanına sahiplerdir ve oldukça işlevsel malzemelerdir. Sol-jel yöntemi kimyanın en temel iki kuralını kullanır. Bunlar; sentez ve analizdir. Sentez işlemleri diğer yöntemlere göre kolay koşullar altında gerçekleştirilebilir. Bu nedenle çeşitli boyutlarda, şekillerde, formatlarda ve uygulamalarda ürünler elde etmek için kullanılmaktadır.

Tamamen fiziksel perspektiften bakıldığında, sol-jel yöntemi çok avantajlıdır çünkü farklı konfigürasyonlarda çok bileşenli malzemeler (monolitler, kaplamalar, köpükler ve lifler), toz ara maddeler olmadan veya vakum yöntemleri gibi pahalı işleme teknolojilerine gerek kalmadan uygulanabilirler [54,55,59]. Elde edilebilen malzemelerin çeşitliliği, sol-jel yöntemini optik, elektronik, yarı/süper iletkenler ve biyomalzemeler dahil olmak üzere çeşitli araştırma alanlarında önemli bir sentez yolu haline getirmiştir. Bu durumda, yöntemlerin malzemenin nihai kimyasal bileşimi üzerinde diğer yöntemlere kıyasla hiçbir etkisi yoktur. Ayrıca malzemenin elde edilme şekli ile ayrıca fayda sağlamaktadır.

Sol-jel yöntemleri aynı zamanda camların, seramiklerin, ince filmlerin veya elyafların çözültiden tozsuz işlenmesini sağlar. Öncüler (başlatıcılar) moleküler düzeyde karıştırılır ve malzemeler geleneksel hazırlama yöntemleriyle mümkün olandan çok daha düşük sıcaklıklarda oluşturulabilir. Sol-jel yönteminin en önemli avantajlarından biri aynı zamanda hibrit organik-inorganik malzemeleri sentezleme olanağıdır. İnorganik ve organik ağların kombinasyonları, geniş bir uygulama yelpazesi için farklı özelliklere sahip yeni mühendislik malzemelerinin tasarımını kolaylaştırır. Örneğin biyomedikal uygulamalar her zaman yeni biyomalzemelerin tasarımını gerektirir. Bu avantaj sol-jel kimyası ve biyokimyanın birleştirilmesiyle sağlanabilmektedir. Jel türevi malzemelerin yüzey kimyası, mikro/nano gözenekleri ve geniş yüzey alanı nedeniyle gelişmiş biyoaktiviteye sahip matris içerisindeki biyokimyasal etkileşimleri incelemek ve kontrol etmek için mükemmel sistemlerdir [57].

Sol-jel yöntemi ince film işleme, düşük sıcaklıkta işleme, imalat kolaylığı, hassas mikro yapısal ve kimyasal kontrol gibi bir dizi önemli avantaj sunar. Sol-jel türevi film veya tabaka sadece iyi derecede biyolojik uyumluluk sağlamakla kalmaz, aynı zamanda yüksek yüzey alanı özelliği (adsorbe edilmiş ilaçların bir taşıyıcısı olarak kullanılabilir) de sağlamaktadır.

Sol-jel mikrokapsülleme teknolojisinin, geniş uygulama alanı olduğu bilinmektedir [27,60,61]. Burada önemli olan, hem hidrofilik hem de hidrofobik moleküllerin kapsüllenmesi ve kontrollü salımı için silikanın kullanılmasıdır. Bu sebeple, sol-jel yöntemi ile üretilmiş biyoaktif malzemelerin büyük potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

Malzemeleri üretebilen çok çeşitli sentez yöntemleri mevcuttur ve sol-jel bu yöntemlerden sadece birisidir. Sol-jel yöntemleri iki farklı aşama içermektedir.

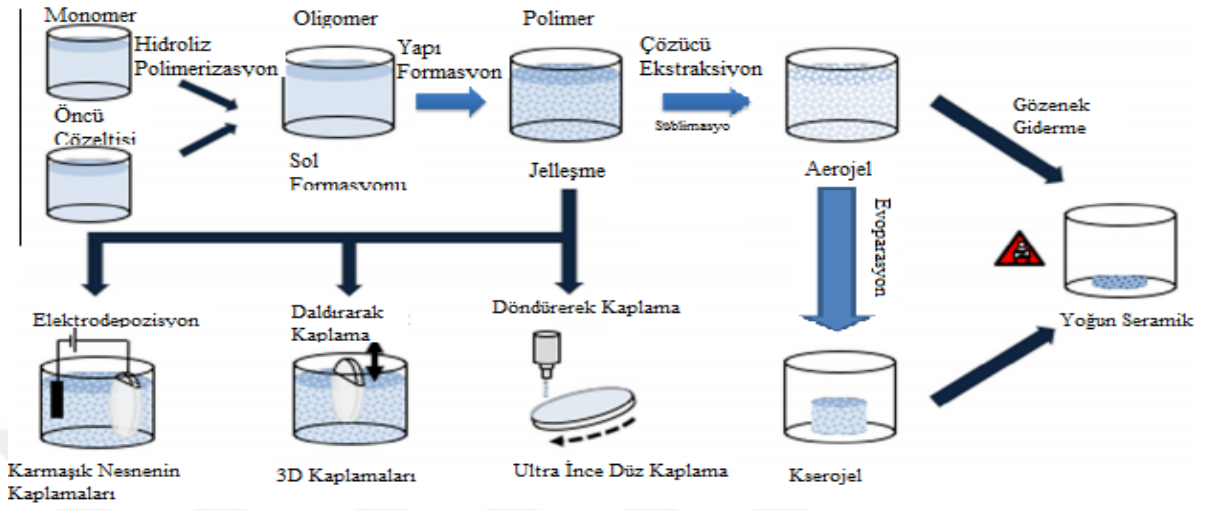
Bunlar;

-çözelti,

-jelleşme

safhalarıdır. Adından da anlaşılacağı gibi sol, katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonudur. Jel ise ikincil yani, genellikle sıvı faz boyunca sürekli var olan katı faz partiküllerinin birbirine bağlı olduğu bir ağıdır. Sol-jel, jel gelişimi sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlardan korunur ve çeşitli varyasyonlar uygulanabilir. Örneğin, öncüleri değiştirmek, jelleşme için tanınan süre, katalizörler, çözme derecesi, jelleşme koşulları ve jelin kendisinin fiziksel olarak işlenmesi gibi

şartlarda değişiklikler meydana getirilebilir. Sol-jel süreçleri, çözeltilerin jelleşmesi yoluyla katı malzemelerin oluşumuna izin vermek ile beraber yararlı morfoloji üretmek için kullanılmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Sol-jel sentez yöntemi

Şekil 3.4 sol-jel prosesini sembolize etmiştir. Spesifik olarak uygulamaya bağlı olan aşamalar uzatılabilir, değiştirilebilir veya çözme ve jelleşme haricinde tamamen kaldırılabilir durumdadır.

3.6.2.1 Sol-Jel yöntemlerinde organik öncüler (başlatıcılar)

Sol-jel reaksiyonların tipik öncüleri, metal alkoksitler veya klorür tuzlarıdır fakat aynı zamanda başka tipte öncüler de kullanılabilir. Silika göz önüne alındığında, en sık kullanılan silikon içeren öncüler Si'nin (OR) 4 tipi dallı alkoksitleridir (burada OR alkoksit gruplarını belirtir) [62].

Genellikle alkil kısımları (-R), sırasıyla tetra metil orto silikat veya tetra etil orto silikat veren metil (CH₃) veya etil (-C₂H₅) gruplarıdır. Bunların yanı sıra, örneğin sodyum silikat çözeltisi gibi alkoksitten türetilmiş diğer öncüler de kullanılır [63].

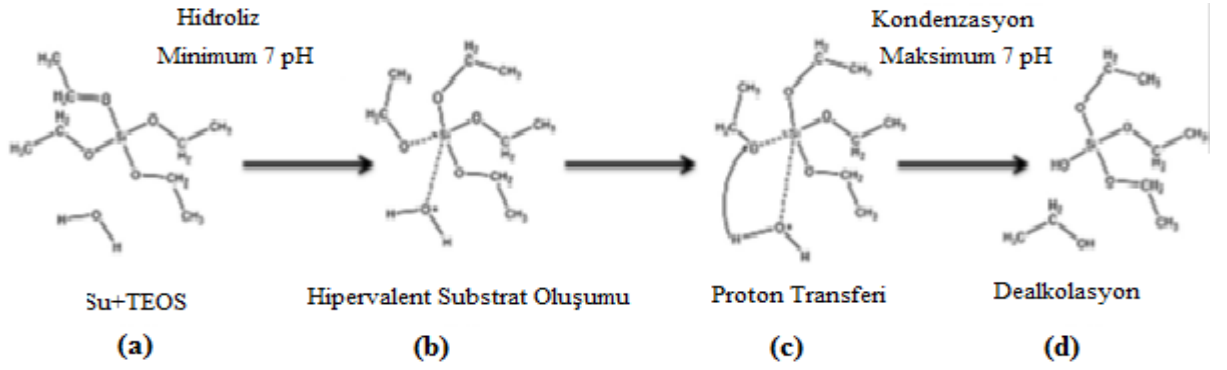
Su, sol-jel sentezleri için yaygın olarak kullanılan çözücüdür. Özellikle mezo-gözenekli ince filmler ve membranlar hazırlamak için sulu olmayan ortamlarda sol-jel reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi çok uygundur. İnorganik öncüler genellikle organik çözücü içinde çözülür ve stokiometrik miktarlarda su ile hidrolize edilir. Daha sonra, çözücü buharlaştıkça, silikat türlerinin şablondama düzeneği etrafında polimerizasyonu, katı bir hibrid nano yapı elde edilene kadar devam eder. Aşağıdaki reaksiyonlar, ikincil yan ürünler olarak alkoksitler, su ve alkol içeren eş zamanlı hidroliz, yoğunlaşma ve polimerizasyon reaksiyonlarının nasıl gerçekleştiğini kabaca açıklamaktadır [64].



Si atomları üzerindeki H₂O molekül çiftleri polarize Si-O bağları nedeniyle, silikon atomları, nükleofilik atak ve dolayısıyla hidroliz reaksiyonunun kinetiklerini belirleyen kısmi pozitif bir elektronik yük (δ^+) tutar [65]. Genel olarak, başlangıç öncüsündeki Si-O bağının düşük polaritesi nedeniyle hem hidroliz hem de polikondensasyon işlemleri oldukça yavaş olduğundan (TEOS'taki Si atomu 0.32 pozitif yük δ^+ taşır), bir katalizör gereklidir [51].

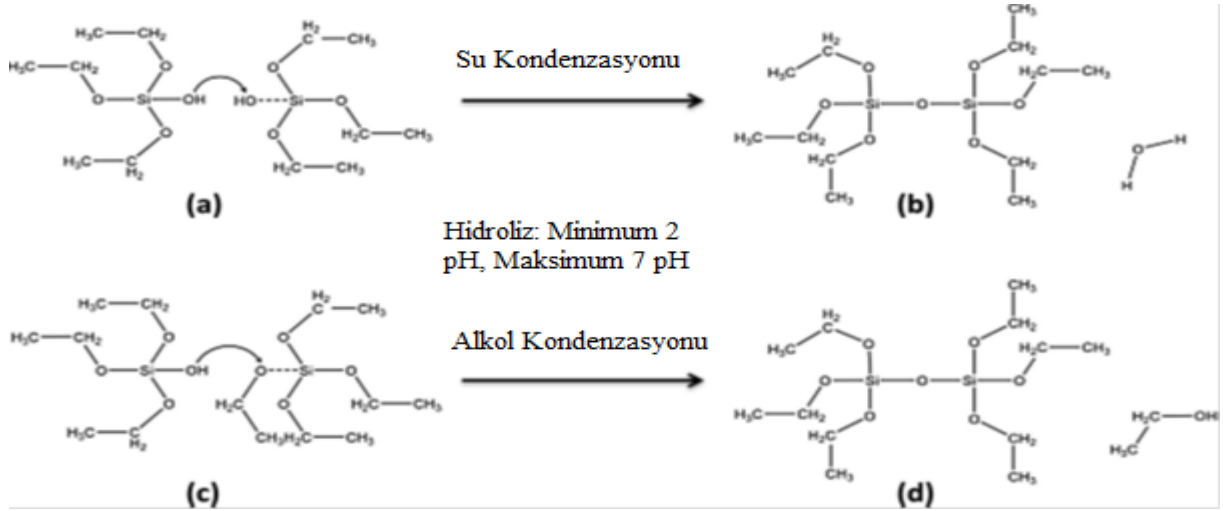
Sol-jel materyalin yapısı art arda ve/veya eşzamanlı hidroliz, yoğunlaşma ve bunların ters reaksiyonlarının (sırasıyla esterleşme ve depolimerizasyon) ürünü olması nedeniyle sırayla gelişir [66]. Ayrıntılı olarak, hidroliz hızı yoğunlaşma adımından daha hızlıysa silika polimerik dokulu jeller elde edilir: bu genellikle asidik katalizörler için geçerlidir. Literatürde, hidroklorik asit [67], hidroflorik asit veya karboksilik asitler [68] dahil olmak üzere çok çeşitli asitler yararlı katalizörler olarak test edilmiştir. Bunun tersine, proton alıcıları (bazlar) yoğunlaşma reaksiyonlarını hidrolizden daha fazla hızlandırır; bu nedenle, daha yoğun koloidal silika parçacıklarının ve/veya koloidal jellerin oluşumu tercih edilmektedir. Sulu NH₃ en sık kullanılan temel katalizördür [69].

Silikon alkoksitler, sol-jel hazırlama yöntemlerinde kullanılan ana ağ oluşturu maddeleri temsil eder [57,71,72]. Sol-jel işlemi, düşük sentez sıcaklıkları ve çok çeşitli alkoksit öncülerinin kullanışlılığı gibi faydalar sağlarken, alkoksitlerin maliyetinin yüksek olması en büyük sorundur [57,73]. Bununla birlikte, düşük sıcaklık sentezinin sağladığı verimlilik ve spesifik bileşimlerin elde edilebilirliği maliyet ile kıyaslandığında ağır basmaktadır. Şekil 3.5, alkoksi öncüsü olan tetra etil orto silikattan bazik silis cam ağının oluşturulma aşamaları ve hidroliz reaksiyonunu göstermektedir [57].



Şekil 3.5: Silika oligomerlerinin üretiminde TEOS hidroliz ve yoğunlaşma aşamaları
 (a) TEOS'a su girişi, (b) H₂O, silikon ile hipervalent bir substrat oluşturur, (c) protonun sudan bitişik alkoksi grubuna aktarımı, (d) ester bağının bölünmesi ve dağıtma.

Şekil 3.5'ten de anlaşılacağı gibi, işlem için su çok önemlidir. Polimerizasyonu kontrol etmek için ve jeli üretmek için kullanılan ortam bu nedenle büyük ölçüde susuz kalmalıdır. Bununla birlikte, hidroliz reaksiyonunun yayılmasına izin vermek için bir miktar su mevcut olmalıdır. Ester bağlarının hidrolizi başladığında, yoğunlaşma reaksiyonları, hidroliz sırasında kaybedilen suyu yenilemeden sürecin devam etmesine izin verecek kadar yeterli su üretebilmektedir [70]. Hidroliz ve yoğunlaşma, proses ve ağı yapısall gelişimi üzerinde ilk kontrolü sağlamak için kritik öneme sahip bir zincir reaksiyonu oluşturur. Polimerizasyonu geciktirme yeteneği sebebiyle, çözeltinin spesifik bileşiminin hem homojenliği hem de işlevselliğini sağlayacak şekilde uyarlanmasına izin verir.



Şekil 3.6: Silika oligomerlerinin üretiminde TEOS'un yoğunlaşma aşamaları

Silanol grupları arasında iki hidroliz TEOS molekülü (a ve b) üzerindeki ve bir silanol grubu ile bitişik bir alkoks grubu (c ve d) arasındaki yoğunlaşma, sırasıyla serbest H₂O ve etanol üretimiyle sonuçlanır.

Süreç ve ağın yapısal gelişimi üzerinde kontrol edilebilirlik, polimerizasyonu geciktirme yeteneği, son ürünün hem homojenliğini hem de sınırsız işlevselliğini sağlayacak şekilde uyarlanmasına izin verir.

Yine Şekil 3.5'e atıfta bulunulursa, hidrolizin kendisi tipik S_N2 reaksiyonu olarak meydana gelir, bu suretle H₂O ilavesi hipervalent substrat ile sonuçlanır. Substratın merkez atomu (örneğin, TEOS durumunda silikon) kısmi bir negatif yük alırken, H₂O'daki oksijen kısmen pozitif hale gelir. Sol-jel işleminde katalizörlerin rolü düşünüldüğünde bu nükleofilik eklemenin önemli çıkarımları vardır [74]. Yükteki varyasyon, bir protonun nükleofilden (H₂O) karşıt bir alkoks grubunun ester bağına aktarılmasıyla düzeltilen hipervalent substrat molekülünde kararsızlığa neden olur. Karşıt alkoks (yani ayrılan grup) ve substrat arasındaki tek r-bağının bölünmesi daha sonra nükleofilin kendisinden protonun eklenmesi ile gerçekleşir. Bu, substrat üzerinde mevcut bir HO grubunun ve alkoks ayrılan grubundan bir alkolün oluşumuyla sonuçlanır. Her iki reaksiyonun aynı anda meydana gelmesi, alkoksitlerin hidrolizini S_N2 reaksiyonları olarak tanımlar. Tersine, yoğunlaşma bu aynı mekanizma tarafından ilerlemez.

Şekil 3.6'da gösterildiği gibi, yoğunlaşma sırasında yalnızca bir reaksiyon meydana gelmektedir ve bu reaksiyon da substrattan bir HO- grubunun koptuğu reaksiyondur. Bu mekanizma bu nedenle bir S_N1 reaksiyonudur ve dehidratasyon veya alkol alma

şeklinde ortaya çıkabilir [75]. Birincisinin gerçekleşmesi için, iki HO- grubunun bir Si-O-Si bağının oluşumunda yer alması gerekirken, ikincisi protonun komşu bir substrat üzerindeki ayrılan gruba doğrudan transferinden kaynaklanır. Bu reaksiyonlardan anlaşılacağı üzere, pH değerinde azalma, ayrılan grupların protonlanması yoluyla hidrolizi teşvik edebilir (dolayısıyla söz konusu ligandın stabilitesini azaltır). Alternatif olarak, daha yüksek pH, -OH gruplarının deprotonasyonuna neden olur ve bu nedenle yoğunlaşmayı destekler [74]. Bununla birlikte, OH oldukça verimli bir nükleofilik türdür. -OH gruplarından elektron transferi ortamda bulunan H⁺ iyonları tarafından kolaylaştırılabilir. Bu ilişki, daha yüksek ve daha düşük pH'ın sırasıyla yoğunlaşma ve hidrolizi destekleyebileceği anlamına gelir. Silika bazlı sistemlerde reaksiyonlar, pH <2.5'te asidik kataliz ve pH > 2.5 olduğunda bazik kataliz ile ilerler ki bu durum, silisin izoelektrik noktası (pH=2.5) ile açıklanabilir [76,77]. Genel olarak hidroliz hızı, kuvvetli asidik koşullarda yoğunlaşmaya kıyasla hızlıdır. Bu nedenle, asidik koşullarda düşük pH'ta mezogözenekler (genellikle sol-jel silika malzemelerde oluşan bir gözenek yapısı) sıralı altıgen yapıdadır. Bu arada, pH 7'den pH 9'a kadar değişen nötr veya bazik koşullarda, yoğunlaşma hızı hidrolizinkinden daha hızlıdır. Bunun sonucu olarak yüksek pH değerine sahip jel benzeri yapılar tek aşamalı bir reaksiyonla hazırlanan malzemelere göre genellikle mezo gözenekler olmadan gerçekleşmektedir. Bu nedenle, sıralı mezogözenekli malzemeleri daha düşük asidik pH değerinde ve ardından daha yüksek pH değerinde iki aşamalı bir sol-jel yoluyla sentezlemek teorik olarak mümkündür. Ancak şimdiye kadar sıralı mezogözenekli yapının üretimi için iki aşamalı bir sol-jel reaksiyonu uygulanmamıştır. Çünkü reaksiyon mekanizması, güçlü asidik koşullar altında elde edilen en iyi sıralı silika yapılarıyla tam olarak açıklanamamıştır. Reaksiyon kinetiği izoelektrik noktada minimum düzeye gelmektedir [78]. Bu nedenle, alkoksi polimerizasyonunun teşvik edilmesi veya engellenmesi, optimal reaksiyon kinetiğini sağlayan pH aralığı seçilerek ilgili substrata uygun hale getirilebilir.

Çizelge 3.1: Sol jel işleminde kullanılan alkoksi öncüleri

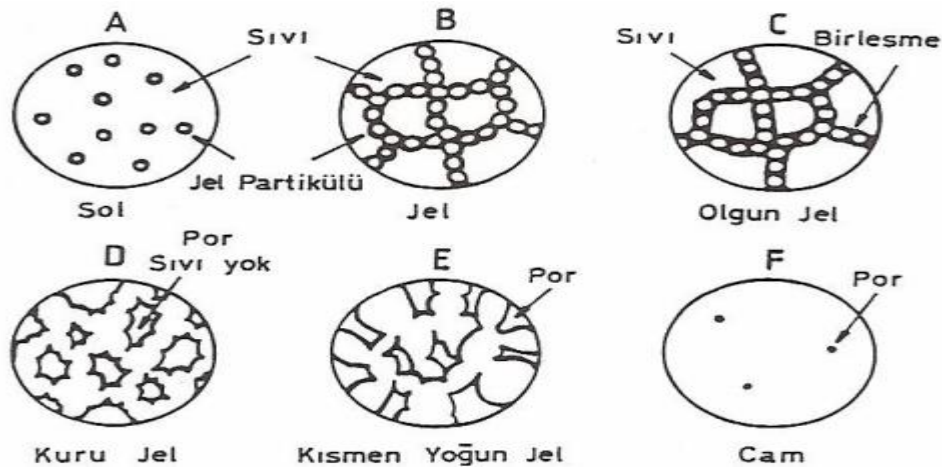
Öncü (Başlatıcı)	Ayrılan Grup (R-)
Tetra etoksi silan (TEOS)	$\text{CH}_2\text{-H}_3\text{-OH}$
Tetra metoksi silan (TMOS)	-CH_3
Di-Bütil Fosfat	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
Titanyum tetra isopropoksit	$\text{-CH-(CH}_3)_2$
Vanadyum	$\text{-C(CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{CH}_3\text{-OH}$

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarında yer alabilen bir dizi işlevselleştirilmiş grup olması şartıyla, benzer bir sonuç elde etmek için tetra etil orto silikat dışında birkaç başka silan oligomeri de kullanılabilir [57,79,80]. Silikata ek olarak, fosfat bazlı malzemeler, çeşitli geçiş metal elementleri [57,79,81-83] aynı amaç için kullanılabilir [82]. Ağ değiştiriciler (magnezyum ve kalsiyum gibi) ağa tuz formunda veya alkoksitler olarak dahil edilebilir [79]. Ancak, silikon ve fosfora kıyasla geçiş metal türlerinin daha yüksek elektronegatifliği, yoğunlaşma reaksiyonlarının istenen ağ bileşiminden dolayı son partikül yapısından olumsuz bir şekilde uzaklaşmasına sebep olabilir [76,84]. Sol-jel yöntemi geleneksel sentez yöntemleriyle mümkün olandan çok daha geniş bir malzeme yelpazesinin uygulanabilir üretimine olanak sağlamıştır. Bu faydalar, özel olarak tasarlanmış biyoaktif malzemelerin verimli ve etkili üretimini sağlamak için farklı kimyasallardan yararlanan bir dizi yöntemin geliştirilmesine yol açmıştır. Silikon gibi, fosfor ve vanadyum öncüleri de sol-jel prosesinde ağ oluşturucular olarak kullanılabilir [82,85,86].

Sol-jel oksidik materyaller elde etmenin en basit yolu olmasına rağmen, istenmeyen etkilerden kaçınmak için sentez sırasında dikkate alınması (izlenmesi) gereken birkaç parametre vardır. Sol-jel prosesi ile ilgili ana kaygılardan biri ısıtma işlemidir. Özellikle, soldan jele dönüşüm sırasında öncüler, hava veya inert gaz atmosferi altında gerçekleştirilebilen bir ısıtma aşaması gerektirir. Bu tür ısıtma işlemi, istenen son ürünün sabitlemek için çok önemlidir, ancak üniform olmayan ve kontrollü olmayan bir ısıtmanın neden olduğu bir dizi soruna yol açabilir (olası reaksiyonlar ve gaz halindeki yan ürünlerin geliştirilmesi) [87].

3.6.2.2 Jelleşme

Jelleşme, kolloidal sistemlerde taneciklerin etkileşimi sonucu meydana gelmektedir. Bu etkileşim sonucunda ürünün temel özelliklerini belirler. Metal-organik sistemlerde ise, jelleşme ardışık kimyasal tepkimelerle polimerik yapının oluşması ile meydana gelir. Polimerik ürün, hidroksil ve organik gruplarla çevrilen ve oksit camlarına benzeyen anorganik bir yapı içerir. Polimerik yapının büyüklüğü hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleriyle belirlenmektedir [88]. Çözeltideki polimerler, kondenzasyon tepkimeleriyle büyüdükçe bir demet çözeltiyi kaplayacak hale gelene kadar demetler genişlerler ve birbirlerine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin jelle geçişini gösterir (jel noktası) ve bu aşamada çözeltinin viskozitesi çok hızlı bir şekilde yükselir [89]. Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması Şekil 3.7’de görülmektedir. Jelleşme olayı hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin oluşması ile gerçekleşmektedir. Genelde sistemde oluşan tepkimeler daha karmaşık yapıda olup, aynı anda çeşitli tepkimeler oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan tepkimelerin kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının da kontrolü mümkündür. Tepkime hızına ve şekline bağlı olarak, oluşan jellerin ve dolayısıyla ürünün mikroyapısı kontrol edilebilmektedir [90].



Şekil 3.7: Sol-Jel yönteminde jelleşme oluşumu [83]

Jelleşmeyi sağlayan tepkimeler jel noktasında durmaz. Oligomerlerin bir bölümü difüze olma ve tepkime serbestliğine sahiptir; geçici polimer kümeleri ek kondenzasyon sağlayacak yeterli içsel hareketliliğe sahiptir. Bu nedenle, jelin elastisite modülü gibi bazı özellikleri jelleşme zamanından çok sonra bile değişmeye devam eder. Bu proses yaşlandırma olarak bilinmektedir.

Jelleşme, çözelti akışkanlığını kaybettiği ve elastik katı görünümünü aldığı zaman gerçekleşir. Geçici polimer kümeyi meydana getiren bağların zincirinde son bağın olduğu nokta, jel noktasıdır. Ağ, gözeneklerdeki sıvının akışını engeller; fakat, ekzotermik ya da endotermik bir tepkime gerçekleşmez ve sistemin kimyasal değişimi etkilenmez.

Jel ağının büzülmesi gözeneklerden sıvının atılmasıyla sonuçlanır. Bu prosesin jelleşmeyi de sağlayan aynı kondenzasyon tepkimesi ile gerçekleştiği düşünülür ve mikrobüzülmeden ayırt edilebilmesi için, makrobüzülme olarak adlandırılır. Mikrobüzülme, serbest sıvı bölgeleri oluşturarak polimerlerin birbiriyle kümeleşmesi sonucu gerçekleşen, faz ayrılması prosesidir. Sürükleyici kuvvet, polimerlerin kendi arasındaki çekim kuvvetinin, gözeneklerdeki sıvıyla olan çekim kuvvetinden daha fazla olmasından kaynaklanır. Organik polimerlerde mikrobüzülme, ayrılan fazlar ışığı dağıttığından bulanıklık yaratır. Bu bulanıklık, makrobüzülme yapıyı sıkıştırırken azalır. Kuru organik jellerdeki gözenekliliğin, mikrobüzülmeyle olduğu düşünülür. Ancak, inorganik jellerde oluşan gözenekliliğin sol de (çözeltide) oluşan polimer kümelerinin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir [91-93].

Makrobüzülme esnasında jel ağı daralır ve gözeneklerden sıvı atılır. Çoğu inorganik jelde, büzülme tersinmezdir ve jelde şişkinlik gözlenmez. Jeli bir sıvıdan öbürüne transfer etmek ya da sıcaklığı değiştirmek, büzülme hızını değiştirir; fakat, ters çevirmez. Bu gibi sistemlerde büzülme, genelde kondenzasyonla ya da hidrojen bağlarıyla yeni bağların oluşumuna neden olarak gerçekleşir [92].

3.6.2.3 Kurutma

Jel oluşumundan sonra en önemli adım, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Kurutma işleminde, hacim değişimi sonucu oluşacak gerilmelerin ve jel gözenekleri içindeki kapiler kuvvetlerin en alt seviyede olması gerekmektedir. Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesi olarak açıklanabilir. Kurutma sırasında jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir.

Gözenekli malzemenin kurutma prosesi birkaç aşamaya ayrılabilir. İlk olarak, katı jel buharlaşan sıvının hacmine eşit miktarda büzülür ve sıvı-buhar ara yüzeyi katı jelin dış yüzeyinde kalır. İkinci aşama, katı jel büzülemeyecek kadar sertleştiğinde ve yüzeyde havayla dolu gözenekler bırakacak şekilde sıvı içeri doğru çekildiğinde başlar. Hava gözeneklere dolarken bile, dışarıya sürekli bir sıvı film akışı olur.

Böylece buharlaşma katı jel yüzeyinden gerçekleşmeye devam eder. Kuruma, katı jeldeki sıvının buharlaşmasıyla ve buharın dışarıya difüzyonuyla devam eder.

Kurutma hızı tanecik boyutuna bağlıdır. Kurutma sırasında meydana gelen kırılmalar, kapiler kuvvetler nedeniyle oluşur. Jeldeki gözenek çapları nanometre boyutunda ise, gözenek içerisindeki sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacaktır. Bu nedenle, küçük gözeneklere sahip jeller daha çabuk kırılacaktır. Bunu önlemek için:

- Çok yavaş kurutma yapılarak meydana gelebilecek gerilmeler giderilebilir.
- Jelin gözenek boyutu artırılarak, meydana gelecek kuvvetler azaltılabilir.

Jelin kurutulması için üç farklı yöntem kullanılmaktadır:

- Yavaş kurutma,
- katkı maddeleri ilave ederek kurutma,
- süper kritik kurutma.

Jelin, çok düşük ısıtma hızında ve uzun bekleme sürelerinde çok yavaş bir şekilde kurutulmasıyla, meydana gelebilecek kırılmalar önlenir.

Jele değişik katkı maddeleri ilave edilerek, çözücünün gözeneklerdeki buhar basıncı, gözeneklerin boyut dağılımı ve kurutma gerilmeleri kontrol edilebilmektedir.

Kurutma işlemi için en etkili yöntem süper kritik kurutmadır. Bu kurutma yönteminde kullanılan çözücünün kritik sıcaklık ve basınç değerleri üzerindeki değerlerde jel metanol ile otoklavda ısıtılır. Daha sonra 3-4 saat süreyle vakumda bekletilir. Bu teknik ile % 84-91 gözenekliliğe ve 250-600 m²/g yüzey alanına sahip toz elde edilebilir. Bu yöntemde, sıvı-buhar ara kuvvetleri bulunmadığı için, kurutma sırasında kapiler kuvvetler etkili olamaz. Jel büzülme olmadan kurur ve kuruyan jel, başlangıç jeli ile aynı hacimdedir [92].

3.6.3 Yüzey kaplama yöntemi

3.6.3.1 Kaplama ve ince film

Sol jel yönteminde kurutma sırasında oluşan kuruma gerilimi sayesinde kolayca ince bir kaplama oluşturmak mümkündür. İnce film yaklaşık olarak 1nm ile 10µm kalınlığındadır [95,96]. Sol-jel yönteminde en önemli uygulamalarından birisi sıvı solların ya da çözeltinin ince film olarak kaplanmasıdır. Bu kaplama işlemi genel olarak daldırma (dipping), döndürme (spinning), püskürtme (spraying) tekniklerinden birisi ile yapılmaktadır [97]. Bunların dışında elektrik alandan ya da ısıtılmalardan kaynaklanan sol'lerin hareketlerinden faydalanılarak yapılan kaplama çalışmaları da mevcuttur. Bunlara ek olarak buharlaştırma (evaporation) benzeri

alışmalar da yapılmaktadır. Sol-jel yöntemi ile yapılan ince film kaplama işlemi daha az ekipman ve daha az maliyetle gerekleştittiği için teknolojiye ve araştırma çalışmalarında yaygın bir kullanıma sahiptir. Sol-jel yöntemi ile oluşturulan filmin özellikleri, gözeneklerin hacimleri ve boyutlarının kontrolü, yüzey dağılımları kolayca kontrol edilebilmektedir.

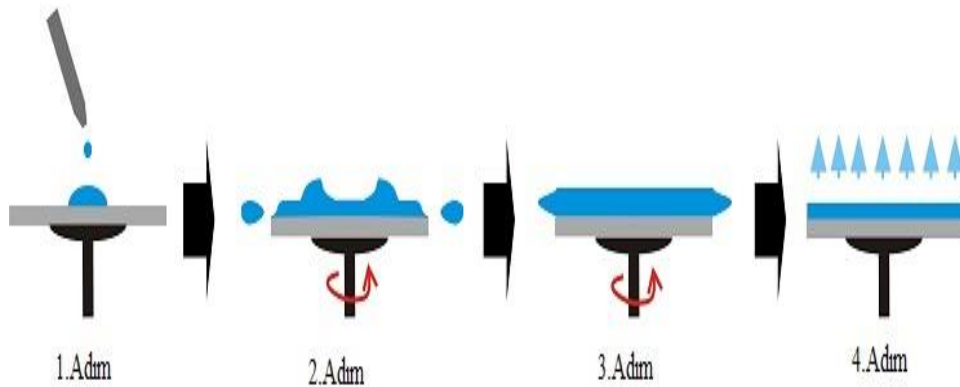
Elde edilen film özellikleri çözeltinin oluşum şartlarına bağlı olduğundan, çözeltinin hazırlanma sürecinde şartların kolayca değiştirilerek kontrolün sağlanabilmesi ve incelemenin yapılabilmesi bu yöntemin tercih edilen bir yöntem olmasını sağlamıştır [98].

3.6.3.2 Döndürme (spinning) tekniği ile film kaplama

Döndürerek ince film kaplama olayı temelde dört aşamadan meydana gelmektedir.

Bu aşamalar;

- Çözeltinin kaplama yapılacak yüzey üzerinde konulması (deposition)
- Hızlı döndürme işlemi (spin-up)
- Döndürme işleminin durdurulması (spin-off)
- Buharlaştırma (evaporation) basamaklarından oluşmaktadır.



Şekil 3.8: Döndürerek kaplamanın gösterimi

Birinci aşamada çözelti, kaplama yapılacak yüzey üzerine konulduğunda film kalınlığına göre aşırı miktardadır. İkinci aşamada hızlı döndürme işlemiyle bu fazlalıklar çözeltinin kaplanacağı yüzeyden sıvının viskozitesi ve döndürme hızı gibi etkilere bağlı olarak dışarıya doğru dağılırlar. Üçüncü aşamada istenen süre desabit açısal hızla dönme sağlanır. Bu aşamada artık homojen ince film oluşumu gerçekleşir. Son kısım olan buharlaştırmada ısıl işleminde, alttaş ısıl işleme tabi

tutulduğunda, kaplanmak istenen malzemenin buharlaşma sıcaklığından daha düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olan diğer maddeler ortamdaki uzaklaştırılır ve sonuç olarak yüzeyde sadece olması istenen malzeme ile kaplı bir film elde edilmiş olur.

3.7 Mikrodalga

Mikrodalga ile ısıtma etkisi, 1945 yılında Raytheon Co.'da Amerikalı bir mühendis ve mucit olan Percy LeBaron Spencer tarafından yanlışlıkla keşfedilmiştir. Mikrodalgaların radar uygulamaları üzerinde çalışırken, cebinde bir çikolata çubuğunun eridiğini görmüştür. Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda kızılötesi ve radyo frekansı arasında bulunan, frekansları 0.3 ile 300 GHz arasında değişen ve dalga boyları 1 mm ile 1 m arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Laboratuvarlarda ve evlerde mikrodalgaların ısıtma işlemi için yaygın olarak kullanılan frekansı 2.45 GHz'dir (yaklaşık 12.24 cm dalga boyu).

Mikrodalga ısıtma teknolojisi, geleneksel ısıtma yöntemlerinin gerektirdiği saatler hatta günler yerine; hızlı kimyasal reaksiyonlar, hızlı malzeme sentezi gerçekleştirebilen alternatif ısı kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca çok fazla saflaştırma işlemi gerektirmeyen ve daha temiz ürünler sağlamaktadır. Sıvı fazdaki inorganik nano yapı malzemelerin mikrodalga destekli sistemler ile hazırlanması çok daha hızlı ve güvenilirdir [100,101].

Günümüzde mikrodalga destekli sentezle ilgili birçok deney ev tipi mikrodalga fırınlarda yapılmıştır. Mikrodalga gücü, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı gibi deneysel parametreler ev tipi mikrodalga fırınlarda kesin olarak bilinmemektedir. Bu belirsizlikler, sentez üzerinde kontrolün tam olarak sağlanamaması ve deneylerin tekrarlanabilirlik eksikliğine yol açmıştır. Bu nedenle, ticari olarak temin edilebilen, yerleşik manyetik karıştırıcılara sahip, özel olarak tasarlanmış mikrodalga reaktörlerin kullanılması, çeşitli probalar ve sensörler ile doğrudan sıcaklık ve basınç kontrolü sağlamıştır. Mikrodalga kimyasını bilinen sıvı faz sentez teknikleriyle birleştirmek mümkündür ve olası kombinasyonlar, sıvı fazda inorganik nanoyapıların hazırlanması için benzersiz ve heyecan verici fırsatlar sunmaktadır [102].

3.7.1 Mikrodalga Kimyası ve Mikrodalga Etkileri

Mikrodalga kimyası, mikrodalga ışınlamasını kimyasal reaksiyonlara uygulama bilimidir. Mikrodalga ile ısıtmada iki ana mekanizma çok önemlidir. Bunlar;

-dipolar polarizasyon,

-iyonik iletimdir.

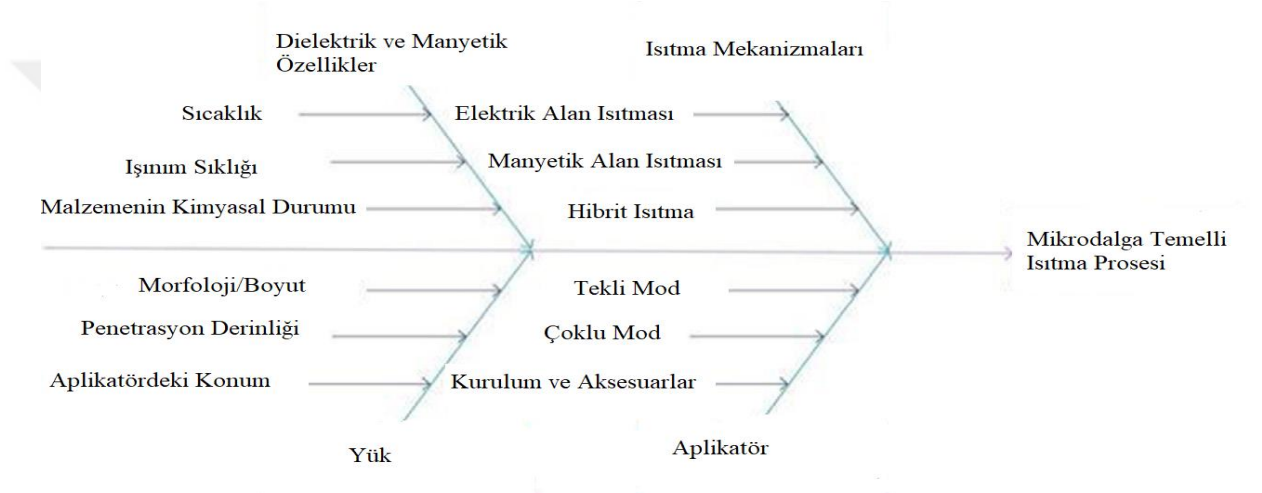
Mikrodalgalar genellikle polar moleküller veya iletken iyonlar gibi hareketli elektrik yükleri içeren materyali bir çözücü veya bir katı içinde ısıtmaktadır. Mikrodalgayla ısıtma sırasında, su molekülleri gibi polar moleküller, hızla değişen alternatif elektrik alanıyla yönlenmeye çalışırlar; dolayısıyla ısı, moleküllerin dönmesi, sürtünmesi ve çarpışması ile üretilir (dipolar polarizasyon mekanizması). İyonlar söz konusu olduğunda, çözeltide bulunan herhangi bir iyon, elektrik alanın yönüne bağlı olarak çözelti boyunca hareket edecektir. Bu hareketlilik sürekli dalgalanmaya sebep olduğundan dolayı iyon çözelti boyunca sürekli değişen yönlerde hareket ederek sürtünme ve çarpışma nedeniyle sıcaklık artışına neden olur. Yarı iletken ve iletken ürünlerin içlerindeki iyonlar veya elektronlar, elektrik akımı oluşturduğunda ısınır ve malzemenin elektriksel direnci nedeniyle enerji kaybolur (iyonik iletim mekanizması).

Mikrodalga ısıtma teknolojisi, geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla daha kısa reaksiyon süresi ve daha yüksek reaksiyon hızı, seçicilik ve verim ile hızlı hacimsel ısıtma için alternatif bir ısı kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, mikrodalga ile ısıtma, kimyasal reaksiyonların hızlı gerçekleşmesine ve dolayısıyla hızlı malzeme hazırlanmasını sağlar. Geleneksel ısıtma yöntemlerinin gerektirdiği saatler, hatta günler yerine çok kısa zaman aralıklarında, genellikle dakikalar içinde reaksiyonun gerçekleştirme olasılığı doğmuş, düşük maliyeti ve düşük enerji sarfıyatı sağlamıştır. Bunun aksine, geleneksel ısıtmada genellikle reaktörün çeperlerini ve ardından reaktanları konveksiyon veya iletim yoluyla ısıtan bir elektrikli fırın veya yağ banyosu kullanımı gerekmektedir. Reaktör, termal enerji harici ısı kaynağından çözücüye ve reaktanlara transfer etmek için aracıdır. Bu yüzden reaktör içerisindeki ürünün çekirdeğinin hedef sıcaklığa ulaşması çok daha uzun sürer. Bu yöntem termal olarak verimsiz ve istenmeyen reaksiyonlara yol açar, bu da ölçek büyütme üretiminde ciddi sorunlara neden olabilir. Buna karşılık, mikrodalga ile ısıtmada, tüm fırını veya yağ banyosunu ısıtmadan hedef malzemeleri ısıtabilir, bu da zaman ve enerji tasarrufu sağlar [101].

3.7.2 Mikrodalgaya Dayalı Isıtma Proseslerini Etkileyen Parametreler

Mikrodalgaya dayalı sistemi optimize edebilmek ve kontrol edebilmek için parametreleri oluşturmak, faktörleri belirlemek ve bunları anlamak çok önemlidir. Mikrodalgalar elektromanyetik radyasyonlar olduğundan, ısıtma işlemi malzemelerin dielektrik ve manyetik özelliklerinden etkilenir. Mikrodalga ile ısıtmayı etkileyen dört önemli parametre vardır. Bunlar;

- dielektrik ve manyetik özellikler,
- ısıtma mekanizmaları,
- mikrodalga ısıtmaya maruz kalan yük
- malzemeleri ısıtmak için kullanılan aplikatörler.



Şekil 3.9: Mikrodalgaya dayalı ısıtma proseslerini etkileyen parametreler

3.7.2.1 Dielektrik ve manyetik özellikler

Mikrodalgaların elektromanyetik doğası gereği elektrik ve manyetik alanların mikro seviyelerdeki elektronları, iyonlar ve moleküller ile etkileşime girmektedir. Mikrodalga ısıtma sistemini anlamak için sayısal bir çalışma kullanılmıştır [103]. Bu çalışma dielektrik özelliklerin ısıtma üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Isıtma yeteneğini karakterize eden dielektrik (ϵ^*), karmaşık geçirgenlik olarak bilinir ve bir denklem ile ifade edilir[104]. Bu denklem;

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (7)$$

burada gerçek terim, enerji, enerjiyi depolama yeteneğini ölçerken, hayali terim ϵ'' , depolanan enerjiyi yararlı ısıya dönüştürme yeteneğinin ölçüsüdür.

Hayali terimin ve gerçek terimin oranı, malzemenin mikrodalga tabanlı ısıtma için uygun olup olmadığını değerlendiren kayıp tanjant olarak bilinir [105,106].

Denklem (8) geçirgenliği gerçek ve hayali terimlerle ifade eder.

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (8)$$

Karmaşık geçirgenliğin gerçek terimi, manyetik geçirgenlik olarak bilinirken, hayali terim manyetik kayıp faktörü olarak adlandırılır. Manyetik özellikler, belirli bir malzemeye karşılık gelen rezonans frekanslarına bağlı kayıplardan dolayı ısınmaya neden olur. Örneğin, bir su molekülünün rezonans frekansı 2.45 GHz'dir [108]. Hem karmaşık geçirgenlik hem de manyetik geçirgenlik değişkendirler. Frekans, sıcaklık ve malzeme bileşiminden etkilenirler. Sıcaklık artışı, dielektrik sabiti ve karmaşık geçirgenliğin hayali kısmı belirli frekansta artar ve frekanstaki artışla birlikte düşer [109].

Bir numunenin kimyasal yapısı, mikrodalga ısıtma oranını etkileyen başka bir faktördür. Maddedeki bileşim, yapı ve safsızlıkların etkisinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Deneysel araştırma, mikrodalga emiliminin, mikrodalgalarla maruz kalan malzemenin kimyasal durumuna bağlı olduğunu ve dolayısıyla ısıtma verimliliğinde önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur [110].

3.7.2.2 Yük (Malzeme miktarı)

Mikrodalgada yük, haznenin içinde ısıtılan malzeme miktarını ifade edmektedir. Bu parametre seçimini etkileyen faktörler; boyut, penetrasyon derinliği ve malzemenin elektriksel iletkenliğine bağlıdır [104].

3.7.2.2.1 Penetrasyon derinliği

Mikrodalganın çalışmasını etkileyen parametrelerden biri penetrasyon derinliğidir. Diğer tüm parametreleri sabit olan bir malzeme, boyutlar değiştiğinde mikrodalga ortamında farklı davranır. Penetrasyon derinliği “elektrik alan bileşeninin yüzeydeki elektrik alan yoğunluğunun büyüklüğünün 1/e katına düştüğü derinlik” olarak tanımlanmaktadır [111]. Matematiksel olarak Denklem. (9):

$$d = \frac{\sqrt{2\epsilon}}{\omega \sqrt{\epsilon''_t \mu''_t}} [(1 + \tan^2 \delta_\epsilon \cdot \tan^2 \delta_\mu + \tan^2 \delta_\epsilon + \tan^2 \delta_\mu)^{1/2} \tan^2 \delta_\mu + \tan^2 \delta_\epsilon]^{1/2} \quad (9)$$

burada $\tan \delta_\mu = \mu''_t / \mu'_t$ ve $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''_t / \epsilon'_t$.

Penetrasyon derinliğinin büyüklüğü, şeffaf, reflektör ve soğurucu olarak sınıflandırmak için kullanılır. Doğal özellikleri nedeniyle, düz karbonlu çelikler, alaşımlı çelikler, alüminyum ve bakır gibi geleneksel olarak işlenmiş malzemeler düşük penetrasyon derinliğine sahiptir. Bu nedenle mikrodalgalar bu malzemeleri etkili şekilde ısıtmaz. Bunlar, saydam malzemeler olarak adlandırılır. Bu durum,

mikrodalga tabanlı işleme teknolojilerindeki yavaş ilerleme hızının bir nedeni olarak gösterilebilir. Denklem (9), frekansın penetrasyon derinliği ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Endüstriyel ısıtma için frekans bandı 915 MHz, 2,45 GHz, vb. gibi belirli değerlerle sınırlı olduğundan, penetrasyon derinliği aplikatörün belirli bir çalışma frekansı için sabitlenir.

3.7.2.3 Aplikatörler (Uygulayıcılar)

Aplikatörler, mikrodalga işlemenin gerçekleştirildiği bölmelerdir. İki farklı aplikatör tipi vardır bunlar;

- tek modlu uygulayıcılar
- çok modlu uygulayıcılardır.

Aplikatör tipinin, ürün boyutu ve mikrodalga ısıtma verimliliği üzerinde doğrudan etkisi vardır [112].

3.7.2.3.1 Tek modlu uygulayıcılar

Bu aplikatörler tek modlu mikrodalga frekansında çalışır. Radyasyonlar dalga kılavuzları aracılığıyla yayılır. Bu dalga kılavuzları, elektrik geçişi için kullanılan elektrik kablosuna benzer iletim ortamıdır ve dairesel veya dikdörtgen kesitli olabilir. Dikdörtgen dalga kılavuzlarında, sınır koşullarına bağlı olarak enine elektrik modu veya enine manyetik dalga yayılım modu mevcut olabilir. Bu uygulayıcılar, yük boyunca alanın öngörülebilirliği nedeniyle mikrodalga işlem parametreleri üzerinde daha iyi kontrol sağlar. Tek modlu aplikatörlerle ilgili zorluk, güç kaybını önlemek için sistem bileşenlerinin doğru seçimi ve hassas empedans eşleştirmesidir. Mikrodalga, magnetron tarafından üretilir ve elektrik iletim hatlarına benzer şekilde dalga kılavuzları olarak bilinen bir iletim hattının içine yerleştirilen bir dizi bileşenden geçer. İzolatör, jeneratörü, yansıyan mikrodalga iletimini kaynağa geri göndermekten korur [113].

3.7.2.3.2 Çok modlu uygulayıcılar

Çok modlu aplikatörler, magnetron gibi bir mikrodalga kaynağından yayılan çoklu mikrodalga radyasyon modlarını barındıracak şekilde tasarlanmıştır. Bu, enerjinin daha büyük bir boşlukta dağılımına yol açar. Sonuç olarak, bu aplikatörlerde elde edilen enerji verimliliği, tek modlu aplikatörlerde elde edilene kıyasla daha düşüktür. Çok modlu aplikatörlerde işlenen malzeme için, ısıtmadaki tekdüzelik yük döndürülerek veya bir mod karıştırıcı kullanılarak elde edildiğinden yükün konumu önemsizdir.

Çok modlu aplikatörler, mikrodalga işlemi için en yaygın kullanılan aplikatör çeşididir. Ev tipi fırınlar, çok modlu bir cihazın en iyi örneğidir [108]. Bir grup araştırmacı çok modlu bir mikrodalga ısıtma performansını önceden tahmin edebilmek ve kontrol edebilmek için simülasyonlar kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar ve simülasyon sonuçları kıyaslandığında bir uyum göze çarpmıştır. Bu simülasyon sonuçları, ısı kayıpları ve aplikatördeki sıcaklık dağılımının yanı sıra elektrik ve manyetik alanların dağılımını ortaya çıkarmıştır. Böylece, endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli fırınların geliştirilmesinde mikrodalga tabanlı ısıtmanın deneyleri ve simülasyonu kullanılarak elde edilen olumlu sonuçlar kullanılabilir hale gelmiştir [114].

3.7.3 Farklı Çözücüler ile Mikrodalga Destekli Sentez

Çözücüler, sıvı fazda mikrodalga destekli sentezde önemli rol oynarlar. Bu nedenle çözücüler, mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak inorganik nano yapıların üretimi için çok önemli bir faktördür [99]. Bir çözücünün en önemli özelliklerinden biri polaritesidir. Çözücü ne kadar polar olursa, mikrodalga enerjisi ile etkileşimi o kadar yüksek olur. Bu durum sıcaklığın ve reaksiyon hızının artmasına sebep olur. Mikrodalgaların ısıtma hızı ve verimliliği büyük ölçüde reaksiyon sisteminin özelliklerine bağlıdır. Mükemmel mikrodalga emici çözücülerin kullanılması, ısıtma oranlarının artmasına neden olur. Mikrodalgalı ısıtmada kullanılan çözücüler, kayıp tanjantlarına ($\tan \delta$) göre yüksek ($\tan > 0.5$), orta ($\tan \delta \approx 0.1-0.5$) ve düşük ($\tan \delta < 0.1$) olarak sınıflandırılabilir [115].

Çizelge 3.2, 2.45 GHz ve 20°C sıcaklıkta kayıp tanjant ($\tan \delta$) değerlerini ve bazı tipik çözücülerin kaynama noktalarını göstermektedir [115,116]. İnorganik nanoyapıların mikrodalga destekli yöntem ile sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan çözücüler su ve alkollerdir ve mikrodalga destekli sentez için verimli çözücülerdir. Etilen glikol yüksek bir kaynama noktasına (~198°C) ve indirgeme kabiliyetine sahiptir. Bu özellik sayesinde açık bir reaksiyon sisteminde inorganik nanoyapılar sentezlenirken yüksek sıcaklıklara ulaşılmasına izin verir.

Çizelge 3.2: 2.45 GHz ve 20 °C'de Kayıp Tanjant Değerleri ($\tan \delta$) ve Farklı Çözücülerin Kaynama Noktaları [115,116]

Çözücü	Kaynama Noktası (°C)	Kayıp Tanjant ($\tan \delta$)
Etilen Glikol	198	1.350
Etanol	78	0.941
Metanol	65	0.659
Asetik Asit	118	0.174
Su	100	0.123
Klorobenzen	131	0.101
Aseton	57	0.054
Toluen	111	0.040
Hekzan	68	0.020

Çoğu çözücünün dielektrik özellikleri sıcaklıkla birlikte önemli ölçüde değişir [120]. Örneğin etanolün oda sıcaklığında kayıp değeri $\tan \delta = 0,941$ 'dir ve iyi mikrodalga enerjisi emicisidir. Bununla birlikte, etanolün tanjant değeri 100 °C'de 0.270'e düşer ve 200 °C'de 0.080'e düşer. Etanol gibi organik çözücüler, dipolar polarizasyon mekanizması ile mikrodalgada ısıtılır ve mikrodalgaları absorbe etme yetenekleri azalır [107].

Tek çözücülü mikrodalga destekli senteze ek olarak, karışık çözücüler de mikro yapıların oluşumu üzerinde kolay kontrol özelliği ile mikrodalga destekli sentezde sıklıkla kullanılmaktadır. Karışık çözücü reaksiyon sistemlerinde, farklı tipte çözücüler seçilebilir ve çözücülerin hacim oranları değiştirilebilir; yani ürünün kimyasal bileşimini, yapısını, boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek için deneysel parametreler ayarlanabilir. Polar bir çözücü ve polar olmayan bir çözücü içeren ikili bir çözücü sisteminde mikrodalga ısıtma ile farklı sıcaklıklar elde edilebilir. Örneğin, su ve kloroform sistemindeki mikrodalga destekli faz transfer reaksiyonu için, su fazı 100 °C'ye ulaşabilirken, kloroform kaynama noktasının (-61 °C) altında kalır ve böylece düşük sıcaklığını korur [116].

3.7.4 Açık Reaksiyon Sisteminde Mikrodalga Destekli Sentez

Sıvı fazdaki inorganik nano yapıların mikrodalga destekli sentezinde kimyasal reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirmek için atmosferik basınç altında ve

açık reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmektedir. Açık reaksiyon sistemindeki mikrodalga destekli sentezin avantajları, kapalı reaksiyon sistemine göre nispeten basit, güvenli ve düşük maliyetli olmasıdır. Çeşitli çözücüler arasında, etilen glikol (kaynama noktası -198 °C) ve glisel (kaynama noktası -290 °C) gibi yüksek kaynama noktalarına sahip polioller, mikrodalga destekli hazırlama işlemini açık reaksiyon sisteminde gerçekleştirmek için uygun çözücülerdir.

Açık bir reaksiyon sisteminde sentez gerçekleştirebilmek için sıcaklıklar, oda sıcaklığı ile çözücünün kaynama noktası arasında seçilmektedir. Örneğin, çözücü olarak su kullanılırsa reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığından -100 °C'ye kadar ayarlanabilir hale gelmektedir. Çözücü olarak etilen glikol kullanılırsa reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığından -198 °C'ye kadar genişletilebilir. Açık bir reaksiyon sisteminde çözücü olarak glisel kullanıldığında, reaksiyon sıcaklıkları oda sıcaklığından -290 °C'ye kadar değişebilir, hatta bu değer kapalı bir reaksiyon sistemindeki birçok geleneksel hidrotermal /solvotermal reaksiyon sıcaklığından yüksek olabilir [118].

3.7.5 Kapalı Reaksiyon Sisteminde Mikrodalga Destekli Sentez

Mikrodalga, kapalı bir reaksiyon sisteminde basınçlı koşullar altında kimyasal reaksiyonları ve malzeme sentezini hızlandırmak için ideal bir yöntemdir. Kapalı bir reaksiyon sisteminde, basınçlı koşullar altında, su veya organik bir çözücü içindeki reaksiyonun sıcaklığını, çözücünün geleneksel kaynama noktasından daha yüksek bir seviyeye çıkarmak mümkündür.

Son yıllarda, yüksek sıcaklık ve basınçlarda kapalı reaksiyon sistemlerinde inorganik nanoyapıların hızlı hazırlanması için mikrodalga destekli hidrotermal veya solvotermal yöntemler yoğun olarak kullanılmıştır. Kullanılan çözücüye göre, kapalı sistemde, “mikrodalga destekli hidrotermal” ve “mikrodalga destekli solvotermal” yöntemler olarak sınıflandırılır. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemde su, mikrodalga ısıtma ile kapalı bir sistemde çözücü olarak kullanılmaktadır. Buna karşılık, mikrodalga destekli solvotermal yöntem, mikrodalga ısıtma ile kapalı bir sistemde organik bir çözücü veya karışık çözücüler kullanır. İnorganik nanoyapıların mikrodalga destekli hidrotermal veya mikrodalga destekli solvotermal sentezinin çarpıcı bir özelliği, geleneksel hidrotermal veya geleneksel solvotermal yöntemle karşılaştırıldığında hızıdır. Geleneksel hidrotermal veya solvotermal yöntemde, uzun bir süre gerekir. Bunun aksine, mikrodalga destekli hidrotermal veya mikrodalga destekli solvotermal sentezde hazırlık süresi günler alırken bu yöntem sayesinde

saatlere hatta dakikalara kadar indirilebilir. Örneğin, etanolün geleneksel kaynama noktası yaklaşık 78 °C'dir. Kapalı bir kaptaki mikrodalga ile ısıtmada, sıcaklığı hızla 164 °C'ye ve 12 atm'lik basınca yükseltilebilir. Bu sıcaklık ve basınç değerleri ile reaksiyon hızı yaklaşık bin kat artırılabilir. Bu durumu açık sistem ile karşılaştıracak olursak; reaksiyon sıcaklığı açık sistemde çözücünün kaynama noktasını dahi aşamaz [118].

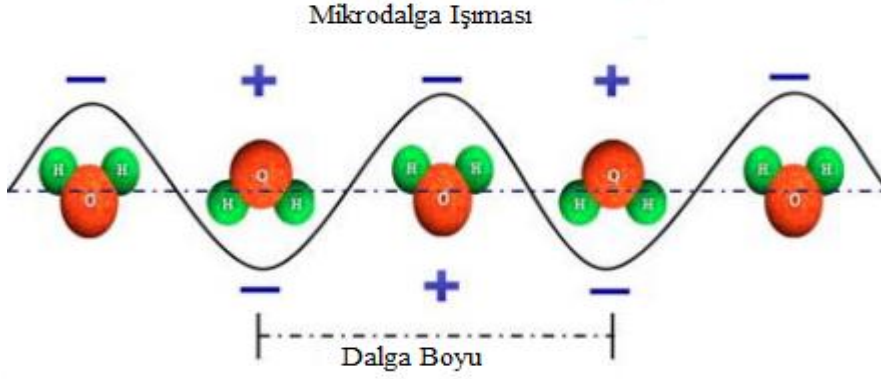
Kapalı bir reaksiyon sisteminde çözücüler, sıcaklıklarının ve basınç değerlerinin artırılmasıyla kaynama noktalarının üzerinde sıcaklıklarda işlem görebilmektedirler. Kapalı bir sistemde sıvı çözücüler içinde bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştirilmesi "solvotermal işleme" olarak adlandırılır. Eğer tek çözücü olarak su kullanılırsa "hidrotermal işleme" olarak adlandırılır. Hidrotermal veya solvotermal reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda reaktanların artan çözünürlük ve reaktivitesinden yararlanmaktadır. Solvotermal-hidrotermal işleme, birçok inorganik materyalin, geleneksel katı hal reaksiyonları için ihtiyaç duyulan sıcaklıkların altında hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Kapalı bir kaptaki basınçların önceden tahmin edilmesi ve güvenlik açısından deneyler sırasında basınçların izlenmesi gerekmektedir. Kapalı bir solvotermal-hidrotermal reaksiyon sisteminde basınç çok yüksekse, patlama meydana gelme ihtimali çok yüksektir [119].

3.7.6 Sulu Çözeltide Nano Yapıların Mikrodalga Destekli Sentezi

Su, inorganik nanoyapıların sentezi için en yaygın olarak kullanılan çözücüdür. Aslında, araştırmacıların yüzlerce yıldır kimyasal tepkimeleri gerçekleştirebilecekleri tek çözücü sudur [99]. Su ucuzdur, her yerde bulunur ve çevre dostudur. Doğal olarak bol su, toksik olmayan, aşındırıcı olmayan, yanıcı olmayan yapısı ve organik çözücülere kıyasla nispeten düşük buhar basıncı nedeniyle iyi bir sürdürülebilir alternatiftir. Su aynı zamanda polar bir çözücüdür ve iyi bir mikrodalga emicidir [120].

Su moleküllerinin mikrodalga ısıtma mekanizmasının basitleştirilmiş bir şematik gösterimi Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Mikrodalgayla ısıtma sırasında, polarize su molekülleri, hızla değişen alternatif elektrik alanına yönelmeye çalışırlar. Dolayısıyla ısı, su moleküllerinin dönmesi, sürtünmesi ve çarpışması ile üretilir. Çözücünün mikrodalga enerjisini absorbe etme kabiliyeti ($\tan \delta$) moleküllerin gevşeme sürelerine bağlıdır. Bu gevşeme süreleri fonksiyonel grupların yapısına ve molekülün hacmine bağlıdır. Hidrojen bağlayabilen fonksiyonel gruplar, gevşeme süresi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Çözücü sıcaklığı arttıkça çözücülerin gevşeme

süreleri azalır. Su, 20 °C'de 9×10^{-12} saniye gevşeme süresine sahiptir; yani, gevşeme frekansı yaklaşık olarak 18 GHz'dir ve mikrodalga enerjisinin termal enerjiye en etkili dönüşümü bu frekans bölgesinde gerçekleşmektedir [118].



Şekil 3.10: Mikrodalga enerjisi altında değişen su molekülleri [118].

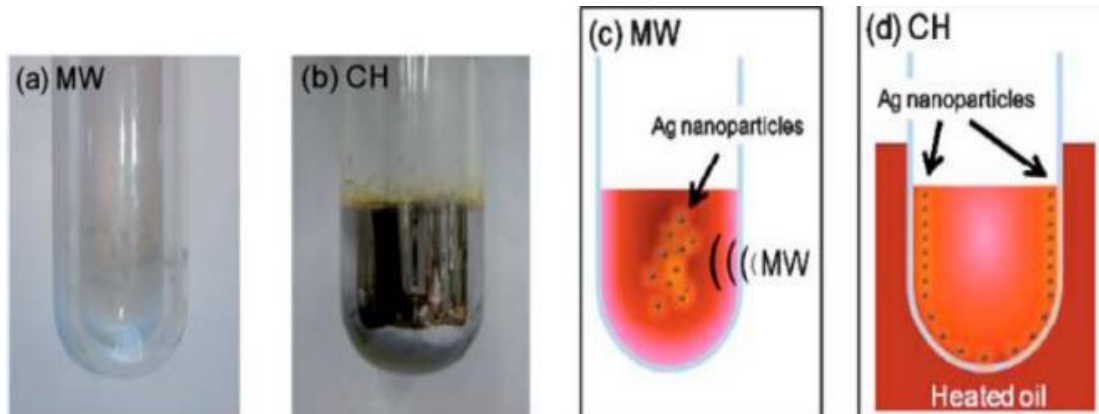
İyonik tuzlar su ile çözüldüğünde suyun yapısı değişir ve düşük konsantrasyonlarda suyun gevşeme süresi azalır. İyonlar suyun sahip olduğu bir hidrojen bağının kopmasına neden olmaktadır. İyonlarla koordineli olan bu su molekülleri rotasyonel olarak sabitlenir, ancak koordine edilmeyen moleküller, güçlü moleküller arası hidrojen bağlama etkisi gösteremezler ve sonuç olarak serbest durumda daha düşük gevşeme sürelerine sahip olurlar. Konsantre tuz çözeltilerinde çok sayıda iyon mevcut olduğundan suyun gevşeme süresi, saf sudan daha yüksektir [118].

3.7.7 Geleneksel Isıtma ve Mikrodalga ile Isıtmanın Karşılaştırılması

Mikrodalga enerjisi, ürünün kimyasal reaksiyon hızını, seçiciliğini ve verimini artırabilir. Mikrodalga ile sentez, geleneksel sentez ile karşılaştırıldığında reaksiyon hızında artış görülmektedir. Mikrodalgaların kinetik, hızlı ısıtma ve kısa reaksiyon süresi nedeniyle enerji tasarrufu sağladığı iyi bilinmektedir. Bu bilgilere ilaveten mikrodalga ile ısıtma yönteminde mikrodalga alan homojenliği, reaktör boyutu, mikrodalga gücü, ısıtma hızı, ısıtma sıcaklığı ve reaksiyon sistemlerinin hacmi, vb. gibi sorunlarla karşılaşmaktadır [121]. Mikrodalga enerjisinin reaksiyon karışımı içindeki dağılımı, kullanılan reaktörün yapısı ve konfigürasyonu tarafından belirlenir. Örneğin, çok modlu mikrodalga fırının çekirdeklenme ve kristalleşme oranları, daha üniform mikrodalga alanına sahip tek modlu mikrodalga fırından daha yüksektir [102].

Konvansiyonel ısıtma ile mikrodalgalı ısıtma farkını araştırmak için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma için ev tipi tek modlu mikrodalga kullanılmıştır. 195 mL damıtılmış su, 90 °C sıcaklıkta 5 dakika ısıtıldı, 23 °C'den 90 °C'ye yaklaşık enerji tüketimi 93 kJ olup, sıcaklığı 90 °C sıcaklıkta 5 dakika boyunca sabit tutabilmek için harcanan enerji 32 kJ olarak tespit edilmiştir. Toplam enerji tüketimi ise 125 kJ'dür. Konvansiyonel ısıtma ile toplam enerji tüketimini karşılaştırmak için, 195 mL su fırında 23 °C'den 90 °C'ye ısıtıldı ve 90 °C sıcaklıkta 5 dakika sabit tutulmuştur. Konvansiyonel ısıtma için 648 kJ ve 5 dakika bekletilme enerjisi olarak 144 kJ harcanmıştır. Bu sistem için harcanan toplam enerji 792 kJ olarak tespit edilmiş olup geleneksel ısıtma sistemi, mikrodalga ısıtma sisteminin enerji tüketiminden 6 kattan fazlasını tükettiği anlaşılmıştır [122].

Bu konu hakkında bir diğer çalışma ise homojen akış tipi bir mikrodalga reaktör sistemi kullanarak gümüş nanopartiküllerinin sürekli üretimidir. Gümüş nanopartikül dispersiyonlarının aynı reaktan konsantrasyonunda, aynı reaksiyon sıcaklığında ve aynı süreyi kullanarak iki yöntem hazırladılar. 10 mL.saat⁻¹ akış hızında, mikrodalga ısıtma ile elde edilen dağılımın UV-vis absorpsiyonun tepe yoğunluğu, geleneksel ısıtmanın neredeyse iki katı olup, bu değer mikrodalga ısıtma sisteminin daha verimli gümüş nanopartikül ürettiğini göstermektedir [124].



Şekil 3.11: Reaksiyon sisteminin iki farklı yöntemle ısıtılması [126]

(a) 4 dakika mikrodalga ile ısıtma; (b) 4 dakika yağ banyosu ısıtması. (c) 4 dakika mikrodalga ısıtmasından sonra; (d) 4 dakikalık yağ banyosu ısıtmasından sonra

Mikrodalgayla ısıtma ve geleneksel ısıtma arasındaki farklar, Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Gümüş sulu çözeltisinin 4 dakika süreyle mikrodalga ısıtması, reaktörde hafif sarı renkli bir çözelti oluşturmuştur (Şekil 3.11(a)). Reaktör

duvarlarına adsorbe olan gümüş nanopartikülleri, suyla basit bir yıkamayla kolayca çıkarılabilmektedir. Bunun aksine, gümüş filmi geleneksel ısıtma ile 4 dakika süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda iç reaktör duvarlarını kaplar (Şekil 3.11(b)). Hem mikrodalga hem de geleneksel ısıtma ile karıştırılmayan koşullar altında gümüş nanopartiküllerinin başlangıç sıcaklık dağılımları ve oluşumu Şekil 3.11(c) ve 3.11(d)'de gösterilmektedir. Şekil 3.11(c)'de gösterildiği gibi mikrodalga radyasyonunun sağladığı sıcaklık gümüş sulu çözeltisi üzerinde dielektrik kaybına ve çözeltinin yükselmesine neden olur, ardından reaktör duvarları yoluyla ısı kaybına sebep olur. Sonuç olarak, reaktörün iç duvarlarının yakınındaki sıcaklık, reaktörün merkezindekinden daha düşüktür. Yani, gümüş nanopartiküllerinin mikrodalga destekli işleme hazırlanması, sıcaklık gradyanı nedeniyle reaktörün merkezinin dışına doğru yani iç reaktör duvarlarına ilerlemiştir. Bunun tersine, yağ banyosundan gelen ısı en çok reaktör duvarlarında belirgindir ve daha sonra termal iletim ve konveksiyon yoluyla çözeltiye iletilmiştir, bu da nanopartiküllerin daha yüksek konsantrasyonuna bağlı olarak reaktör iç duvarlarında bir gümüş filminin oluşmasına yol açmıştır [123].

3.8 Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Howarter ve ekibi hidrofilik malzemeleri, poli etilen glikol ve silan tipi bağlayıcı kullanarak cam yüzeye kaplamışlardır. Bu yöntemle hem iyi yapışma hem de hidrofiliklik elde edilmiştir. Bununla birlikte yüzey, hidrofilik maddenin mevcudiyeti nedeniyle çok yumuşak hale gelmiştir. Bu yumuşaklığın sonucunda küçük mekanik darbeler bile görünür çizik izlerine neden olmuştur [45,46].

Sol-jel yöntemi ile şeffaf ve mekanik olarak sağlam bir süperhidrofilik silika kaplamayı, öncül olarak tetraetoksisilan ve katalizör olarak hidroklorik asit kullanarak kalsinasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında, kalsine edilme sıcaklığı, 56°C olan saf kaplamaya kıyasla, 400°C'nin üzerinde olduğunda silis kaplanmış yüzeyin su temas açısı yaklaşık olarak 0° olmuştur [125].

Simonsen ve arkadaşları OH gruplarının mikrodalga destekli sol-jel yöntemiyle üretilen TiO₂ filmlerinin fotokatalitik aktivitesi ve foto indüklenmiş hidrofilikliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu araştırma mikrodalga destekli sol-jel tekniğinin, kristalizasyon için ısı işleme gerek kalmadan, homojen ve verimli TiO₂ filmler ürettiğini göstermiştir [126].

TiO₂ parçacığının silika kaplaması, foto-katalitik aktivitesini bastırmak için mikrodalga destekli sol-jel yöntemi ve geleneksel sol-jel yöntemi kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, katalizör varlığının ve reaksiyon süresinin yüksek silika miktarlarına ulaşmada önemli faktörler olduğunu göstermiştir. Geleneksel sol-jel yönteminde TiO_2 yüzeyinde yoğun bir SiO_2 tabakasının oluştuğunu, mikrodalga destekli sol-jel yöntemiyle hazırlanan numunede ise nükleasyon kaplamasının gözlemlendiğini göstermiştir. Bu numunelerin fotokatalitik aktiviteleri ve ultraviyole koruma yetenekleri değerlendirildiğinde, mikrodalga ortamında hazırlanan numune, geleneksel yöntemle hazırlanan numuneye göre daha yüksek foto-katalitik aktivite inhibisyonu ve daha iyi UV koruma yeteneği göstermiştir. Bu sonuçlar, kaplama yönteminin kaplanmış TiO_2 'nin foto-katalitik aktivitesini ve UV koruma kabiliyetini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur [127].

Hidrofobik silika nanopartiküller, iki aşamalı bir prosedür kullanılarak mikrodalga destekli sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir. İlk aşamada, tetraetil ortosilikattan farklı boyutta silika partikülleri oluşturuldu ve ikincisinde silika partikülleri, heksadesil trimetoksisilan (HDTMOS) kullanılarak hidrofobik hale getirildi. Mikrodalga ışıması altında, nispeten kısa reaksiyon sürelerinde yüksek dönüşüm dereceleri elde edildi. Silika nanopartiküllerini kaplamak yerine ikinci aşamada eklenen HDTMOS yenilerini oluşturdu ve bu nedenle nihai ürün iki modlu bir boyut dağılımı gösterdi. Sentezlenen tüm nanopartiküller, yüksek su temas açılarına (150°) ve düşük histerezis değerlerine yol açtı [128].

Sol-jel yöntemi Ti-alaşımli substrat üzerinde bakterisit (bakteri öldürücü madde) özelliklerin kontrollü salımı ile ince, emilebilir sol-jel filmlerin sentezini tanımlamışlardır. İşleme parametrelerinin bozunma ve ilaç salımı üzerindeki etkisini belirlemiştir. İki parametre arasında yakın bir korelasyon olması, sol-jel işleminin ilaç salınımını kontrol etmek için kullanılabileceğini ve biyomoleküller ile işlevselleştirmeyi kolaylaştıran bir dış yüzey sağladığını düşündürülmektedir [60].

Hoşcan, SiO_2 ve $SiO_2 - TiO_2$ ince filmlerini, cam altlıklar üzerine sol-jel yöntemiyle depolamıştır. Silika çözeltisi, tetra etil orto silikatın, titanya çözeltisi ise tetra butil orto titanatın etanol içinde hidroliz edilmesiyle oluşturulmuştur. İlk olarak SiO_2 ince filmlerin eldesi için, silika çözeltisi hazırlanmıştır. Silika çözeltisinde, etanolün alkoksit hacimsel oranı 4, suyun TEOS'a molar oranı ise 5 alınmıştır. HCl ise asit katalizi olarak çözeltiye eklenmiştir. Hazırlanan silika çözeltisi 20 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra %2, %3, %4, %5, ve %6 silisyum derişimli çözeltiler hazırlanmıştır. İstenilen derişimleri elde etmek için, gerekli miktarlarda etanol çözeltilere eklenmiştir. Oluşan yeni çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcıda

kariştirilmiştir. Camlar önce deterjan sonra deiyonize su ve daha sonra da etanolle temizlendikten sonra havada 15 dakika kurutulmuş ve daldırma aletiyle 10 cm/dk sabit hızda zeltilere daldırılmış ve yine aynı sabit hızla çekilmiştir. Kaplana camlar, etüvde 150  C sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Daha sonra camlar, kül fırınında 600 dereceye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 15 dakika tutulmuştur. Kl fırınından çıkan camlar soğuduktan sonra AFM cihazında incelenmek üzere kesilmiş ve her birinin kaplama sınırından numuneleri alınmıştır. Bu numunelerin AFM analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak düşük silisyum derişimli zeltilerle hazırlanan kaplamalarda kalınlık yüksek seviyededir. Silisyum derişimi arttıa film kalınlığı belirgin şekilde azalmaktadır [129].



4. MATERYAL ve METOD

4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Yapılan deneysel çalışmalarda Sigma Aldrich firmasına ait Metanol (MeOH), Acros Organics firmasından tetra metil orto silikat (TMOS), ve Merck'ten poli vinil alkol (PVA) satın alınmıştır. Deiyonize su (H₂O) distile su cihazından elde edilmiştir.

Çizelge 4.1: Metanolün özellikleri

Ürün Adı	Metanol
Kimyasal Formül	CH ₄ O
Molekül Ağırlığı	32 g/mol
Kaynama Noktası	64.7 °C
Erime Noktası	-97.6 °C
Yoğunluk	0.792 g/cm ³
Görünüm	Renksiz sıvı

Çizelge 4.2: Tetra metil orto silikat özellikleri

Ürün Adı	Tetra metil orto silikat
Kimyasal Formül	SiC ₄ H ₁₂ O ₄
Molekül Ağırlığı	152.25 g/mol
Kaynama Noktası	121-122 °C
Erime Noktası	4-5 °C
Yoğunluk	1.032 g/cm ³
Görünüm	Renksiz sıvı

Çizelge 4.3: Polivinil alkol (PVA) özellikleri

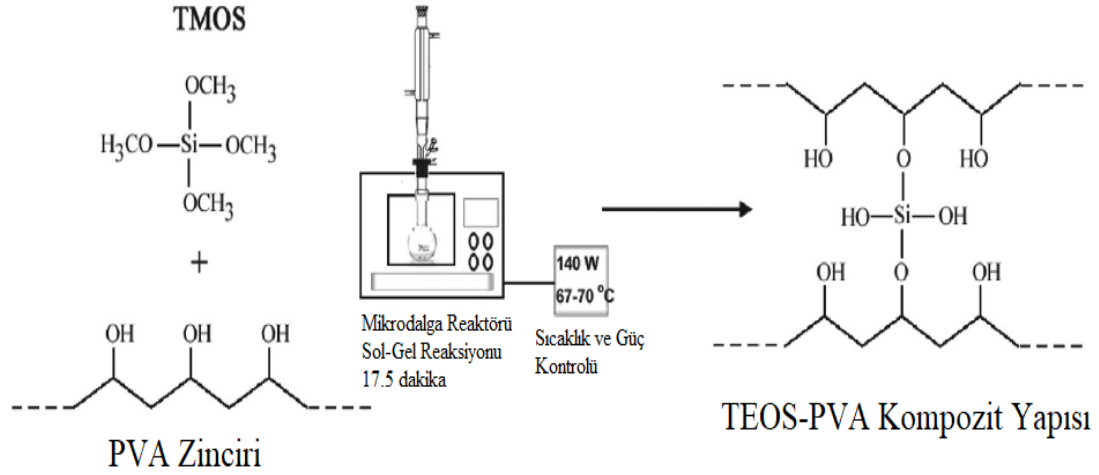
Ürün Adı	Polivinil alkol
Kimyasal Formül	(C ₂ H ₄ O) _n
Kaynama Noktası	340 °C
Erime Noktası	200 °C
Yoğunluk	1.19-1.31 g/cm ³
Görünüm	Beyaz

4.2 TMOS'un Sol-Jel Reaksiyonu

1.0:24.22:4.43 molar oranında tetra metil orto silikat, metanol ve sudan hazırlanan tetra metil orto silikat çözeltisi toplam hacim 25 mililitre olacak şekilde hazırlanmıştır ve 100 mililitrelik çift boyunlu cam balona (geri akış sistemi ile) yerleştirilmiştir. Karışım, mikrodalga gücü uygulanmadan önce çözeltinin homojen hale gelmesi için oda sıcaklığında 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Mikrodalga destekli sol-jel reaksiyonu, atmosfer basıncında 2,45 GHz mikrodalga frekansı ile çalışan laboratuvar kullanımı için modifiye edilmiş olan (LG, 1200W, 17L) ev tipi bir mikrodalga fırınında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, zaman ve mikrodalga gücü manuel olarak ayarlandı ve kontrol edildi. Hızlı (ani) ısınmayı önlemek ve hassas sıcaklık kontrolü sağlamak için mikrodalga 140 Watt gücünde sabit tutulmuştur. Reaksiyon, çözeltinin kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünün amacı reaksiyon için optimum mikrodalga süresini belirlemektir. Bu amaçla, çözeltiden her 3.5 dakikada bir örnek alındı ve toplam 21 dakika muamele edilmiştir.



Şekil 4.1: Deney düzeneği



Şekil 4.2: PVA/TMOS kompozit solüsyonunun mikrodalga destekli sol-jel reaksiyonu ile gösterimi

4.3 PVA-TMOS Kompozit Çözeltilisinin Hazırlanması

Çalışmanın bu bölümünde, çalışmanın ilk bölümünden elde edilen optimum mikrodalga süresi kullanılarak PVA/TMOS (TMPV) kompozit solüsyonları (25 mL) hazırlanmıştır. PVA çözeltisini hazırlamak için 5 gram PVA polimeri 80°C sıcaklıkta 20 dakika boyunca suda çözüldü [130]. PVA oranının kaplama üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, farklı PVA miktarları kullanılarak denemeler yapılmıştır, kompozit içerikleri Çizelge 4.4'te verilen TMOS, MeOH ve H₂O karışımı ile reaksiyona sokulmuştur. Her işlem mikrodalga fırında 140 W güçte 17.5 dakika süreyle uygulanmıştır.

Çizelge 4.4: TMOS-PVA sol-jel reaksiyonunun ağırlık içeriği

Kodlama	TMOS (%Ağırlık)	PVA (%Ağırlık)	CH ₃ OH (%Ağırlık)	H ₂ O (%Ağırlık)
TMPV ₂₄	15.9	0.024	76.2	7.8
TMPV ₄₈	15.9	0.048	76.2	7.8
TMPV ₇₂	15.9	0.072	76.2	7.8
TMPV ₉₆	15.9	0.096	76.2	7.8
TMPV ₁₂₀	15.9	0.12	76.2	7.8

4.4 Süperhidrofilik Yüzey Elde Edilmesi

Cam slaytların temizliği kaplamanın sağlıklı olması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda kromik asit kullanılmıştır. Cam slaytlar öncelikle kromik asit çözeltisi içerisinde belirli bir süre bekletilmiştir ve daha sonra dikkatlice temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Temizleme işleminden sonra kaplama gerçekleştirilmiştir. Kompozit çözelti, Laurell EDC-650-15B cihazı kullanılarak, döndürerek kaplama metodu ile kaplanmıştır. 60 saniye boyunca 1000 rpm'de 36x26 mm cam slaytlar üzerinde yaklaşık 1.5 mililitre kompozit çözelti damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış cam slaytlar gece boyunca 50 °C'de kurutulmuştur ve yüzey karakterizasyonu gerçekleştirilmeden önce desikatörde titizlikle muhafaza edilmiştir.

4.5 Karakterizasyon

Kaplama çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edilen kompozit tozun yapısı ATR-FTIR ile, katı çözelti için NMR ve XRD kullanılarak değerlendirilmiştir. ATR-FTIR, Nicolet IS50 Flex Gold Kızılötesi Spektrometre (Thermo Fisher Sci.) 650-4000 cm⁻¹ ölçüleri arasında gerçekleştirilmiştir. Kompozit toz, XRD (PANalytical) Cu-K α radyasyonu kullanılarak karakterize edildi ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$, 45 kV ve 40 mA), $2\theta=5-70^\circ$ dalga boyları arasında kullanılmıştır. XRD analizinden gelen tüm veriler X'Pert High-Score Plus yazılımı tarafından işlendi ve Si-CP-MAS NMR, JEOL ECZ500R'de bu yazılım gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmlerin temas açısı Attension Theta Lite Optical Tensiometer ile ölçüldü. Temas açısı değerleri 3 kez tekrar edilerek değerlendirilmiştir ve ortalama değer, standart sapmanın $\pm 2^\circ$ olacak şekilde kullanılmıştır. Filmlerin şeffaflık testi UV-vis spektroskopi ile yapıldı. İnce filmlerin yüzey pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskobu (AFM) Alpha 300A ile RMS değeri belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi, çok ince bir altın tabakası ile kaplandıktan sonra SEM (Hitachi Regulus 8230) ile karakterize edildi. Kompozit tozların termal karakterizasyonu, eşzamanlı termal analiz (TGA/DSC, Perkin Elmer STA 8000) kullanılarak analiz edilmiştir. Süperhidrofilik filmlerin kimyasal, mekanik stabilitesi, dayanıklılığı, kimyasal, yapışkan bant [131,132] ve sertlik testleri [132,133] kullanılarak araştırılmıştır. Yapışkan bant, kompozit ince filmlerin üzerine uygulanmıştır ve daha sonra çıkarılmıştır. Test edilen yüzeyin stabilitesi, temas açısı ve AFM ile karakterize edilmiştir. Sertlik testi, ISO standardı 15184'ü [132] onaylayan sertlik test cihazı (Model 291, Erichsen) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin buğu önleyici performansını görmek için yüzeyin buhar testleri gerçekleştirilmiştir [6]. Testler, 80 °C sıcaklıkta su üzerinde bir beher içinde gerçekleştirilmiştir. Su sıcaklığı, Heildoph sıcak plakaları ile düzenlenmiştir. Numuneler, kaplanmış yüzeyi aşağı bakacak şekilde beher üzerine yerleştirilmiştir. Kaplama yüzeyinde yoğunlaşan buhar belli bir süre gözlemlenerek 10 dakika süreyle fotoğraflanmıştır.

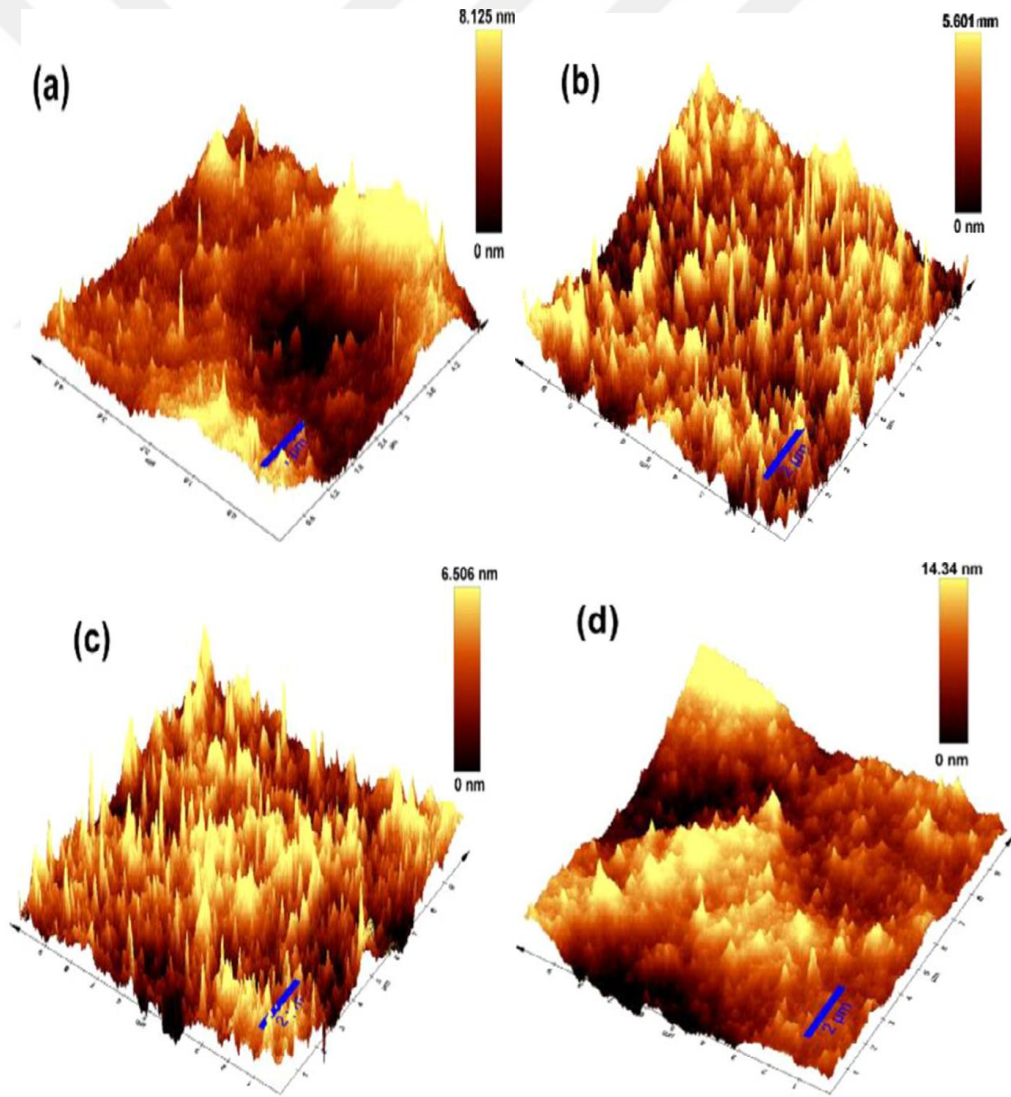


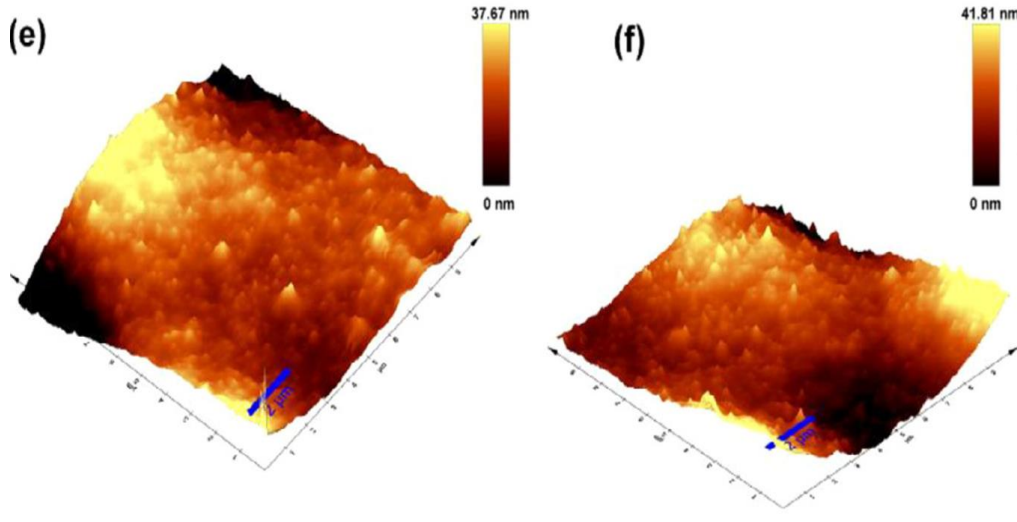


5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1 Mikrodalga Süresi Optimizasyonu ve TMOS Üretimi

PVA-TMOS (TMPV) kompozitleri, herhangi bir katalizör kullanılmadan mikrodalga destekli sol-jel reaksiyonu ile üretilmiştir. İlk olarak homo TMOS sol-jel ürünleri, mikrodalga reaksiyon süresi ayarlanarak üretilmiştir. Literatürde geleneksel sol-jel yöntemi ile sentezlenen TMOS yüzeyi yaklaşık 40° ile 45° arasında olduğu bildirilmiştir [137,138]. Mikrodalga reaksiyon süresine bağlı olarak TMOS homo polimer temas açısı değerlerinin 30° - 47° arasında olduğu bulunmuştur. Zaman optimizasyonu, ince film temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü (RMS) gibi değerlendirme sonuçları göz önüne alınarak ayarlanmıştır. AFM görüntüleri, reaksiyon süresindeki artışın yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olduğunu göstermiştir (Şekil 5.1).





Şekil 5.1: Kompozit yüzeyin AFM görüntüleri ve RMS değerleri

a)8.125 nm b)5.601 nm c) 6.606 d) 14.34 nm e)37.67 nm f)41.81 nm

Temas açısı sonuçlarına göre, mikrodalga reaksiyon süresinin 14 dakikaya çıkarılmasının etkisi olarak temas açısı 47°'den 33°'ye kadar düşürülmüştür. 14 dakika sonra, su temas açısı değerleri yaklaşık 30° değerinde sabit kalmıştır. Benzer şekilde, RMS değerleri ayrıca Çizelge 5.1'de verilen TMOS reaksiyon kinetiğine bağlı olarak mikrodalga reaksiyon sürelerine bağlı olarak değişmiştir.

Çizelge 5.1: Kaplanmış kompozit yüzeyin su temas açısı, RMS değerleri ve reaksiyon süresi

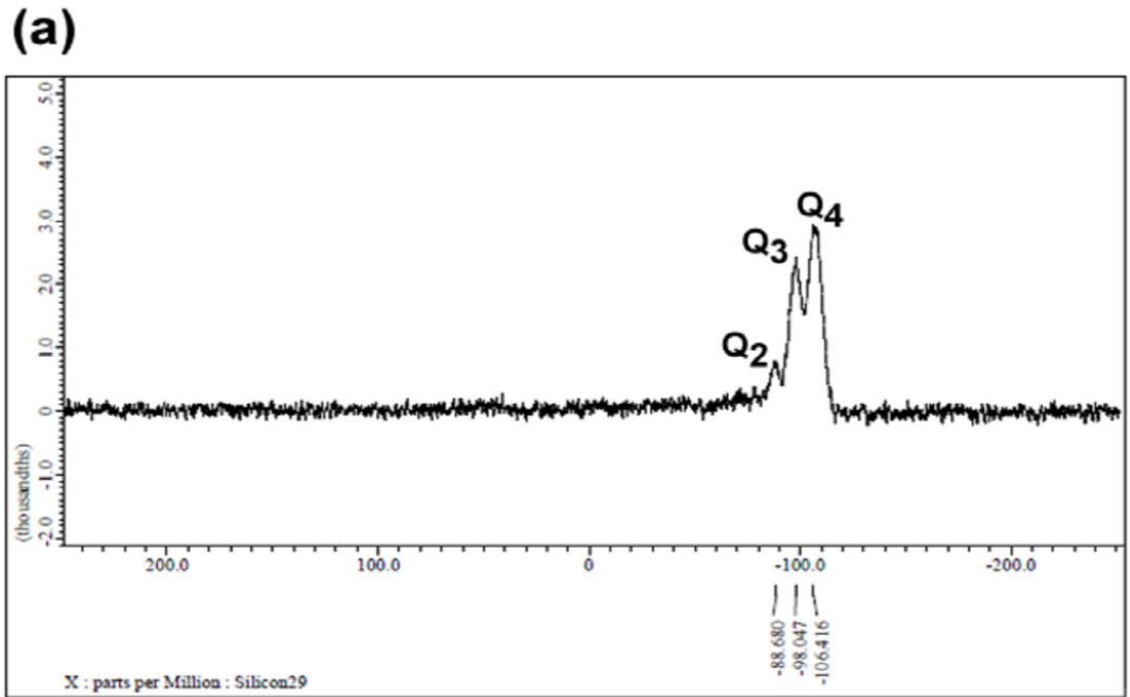
Kodlama	Mikrodalga Süresi (dk)	RMS Değeri (nm)	Su Temas Açısı (°)
TM _{3.5}	3.5	19.5	47
TM _{7.0}	7.0	28.0	38
TM _{10.5}	10.5	44.8	36
TM _{14.0}	14.0	70.0	33
TM _{17.5}	17.5	137	30
TM _{21.0}	21.0	157	32

Mikrodalga etkisi ile TMOS sol jel reaksiyonunun hızlanması, solventlerin buharlaşması nedeniyle TMOS konsantrasyonundaki artışa ve TMOS'un hidrolizi ile üretilen polar silanol gruplarının aktivasyonu ile alakalıdır [136]. Ayrıca reaksiyon ortamındaki metanolün yüksek $\tan \delta$ değeri nedeniyle, mikrodalga enerjisinin dielektrik ısıtma etkisi ile etkili ısıtma sağlanmıştır. Elde edilen temas açısı sonuçlarına

göre mikrodalga süresinin optimizasyonu 17.5 dakika optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

5.2. PVA-TMOS Tozunun Yapısal Karakterizasyonu

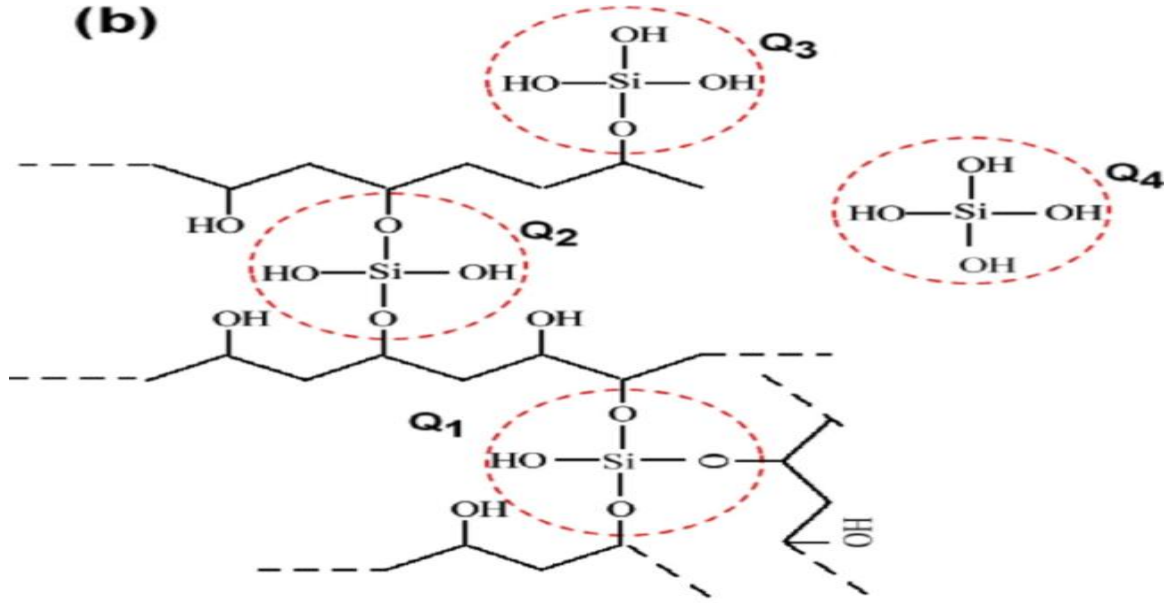
TMPV kompoziti, kompozitlerin PVA içeriği oransal olarak değiştirilerek 17.5 dakika reaksiyon süresinde ve 140 Watt mikrodalga gücünde üretilmiştir. Suyla uzaklaştırılan TMPV₉₆ tozlarını temsil edilen kompozit parçacıkları, Şekil 5.2'de verildiği gibi katı NMR, FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5.2 (a): PVA-TMOS kompozit parçacığı NMR spektrumu

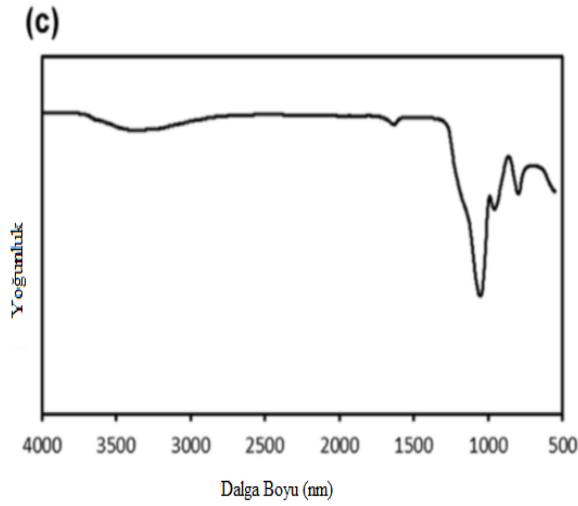
TMPV₉₆ hibrit yapısının ²⁹Si-CP-MAS, NMR spektroskopisi ve TMOS ile PVA arasındaki olası reaksiyon formunun gösterimi sırasıyla Şekil 5.2 (a) ve Şekil 5.2 (b)'de gösterilmiştir. Bu spektrumda, silika-karbonhidrat melezleri için Q_n değerleri, Q₄ (d:-106 ppm), Q₃ (d:-98 ppm), Q₂ (d:-89 ppm) zirve değerler olarak belirlendi; burada n, -Si-O-Si- köprüleridir (Q_n, köprü oluşturan oksijen ve '4-n' köprüsüz oksijen atomlarına sahip bir Si atomudur). En üst nokta, spektrumdaki Q₄ değerinde ölçülmüştür. TMOS reaksiyonu, PVA ile herhangi bir kimyasal bağ olmaksızın kendi kendine polimerizasyon şeklinde meydana gelmiştir ve TMPV yüzeyinde küresel aglomerik bir yapı oluşturmuşlardır. İkinci zirve, tek bir PVA zinciri grubu tarafından PVA ile TMOS arasında oluşan Q₃ için ölçülmüştür. En düşük değer

Q2'nin Si-NMR spektrumunda karakterize edilmiştir. Bu tepe muhtemelen çapraz bağlayıcı olarak TEOS ile iki PVA zinciri arasındadır (Şekil 5.2 (b)).

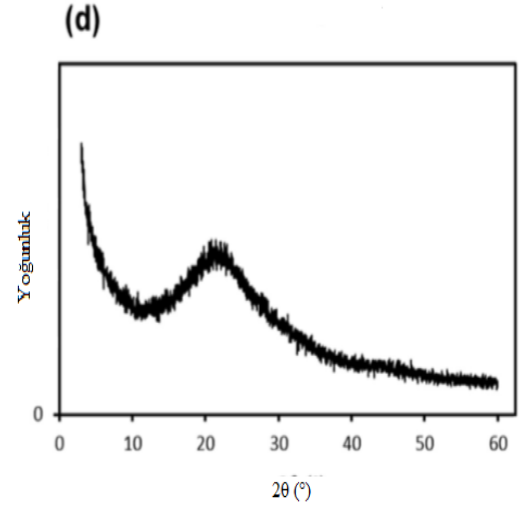


Şekil 5.2 (b): PVA-TMOS kompozit parçacığı NMR spektrumu

FTIR spektrumlarına göre, OH (PVA'dan) ve Si-OH'ın (TMOS'tan) varlığı, az miktarda artık su ve hidrojen bağları ile 3200 ila 3600 cm^{-1} arasında güçlü bir emme bandına sahiptir (Şekil 5.2 (c)) [6,139]. Si-O ve Si-O-Si gerilme titreşimi nedeniyle yaklaşık 1056 cm^{-1} gibi çok güçlü ve geniş bir soğurma zirvesi gözlenmiştir. Yaklaşık 957 cm^{-1} 'de gözlenen soğurma bandı Si-C bağlarından dolayı kaynaklanmaktadır [138] (Şekil 5.2 (c)). Amorf silis matrisi ile ilgili $2\theta=18^\circ-27^\circ$ aralığında geniş bir bant mevcuttur (Şekil 5.2 (d)). Bu zirveler, nano kompozit filmin ilk kurutulması sırasında kristal fazın oluşmadığını göstermiştir. Normalde, saf PVA için yaklaşık $2\theta=20^\circ$ değerinde tepe nokta olması beklenir, bu ortorombik kafes için karakteristik tepe noktasıdır [139,140]. Bununla birlikte, silis yapısının amorf, TMPV kompozit malzemelerde baskındır, bu nedenle PVA tepe noktaları, Şekil 5.2 (d))'de verildiği gibi 18° ile 27° arasında silis amorf bantta birleşmiştir.

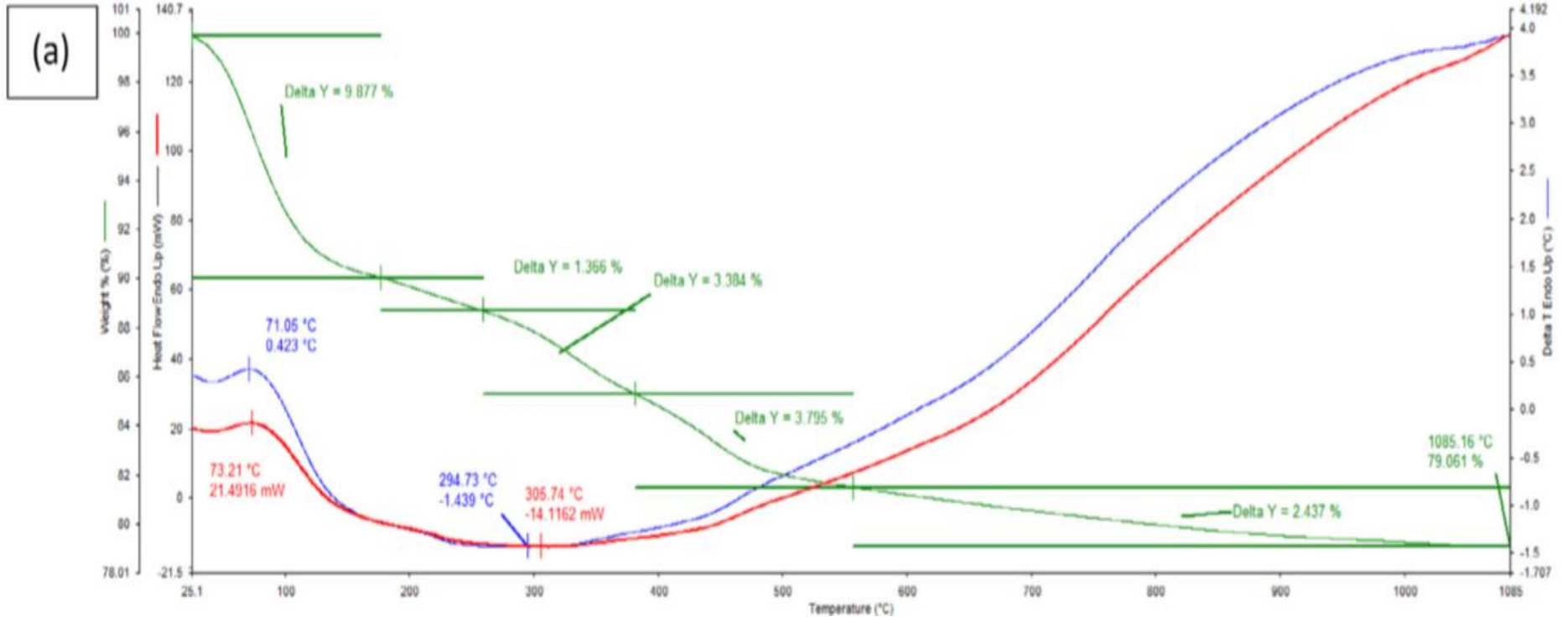


Şekil 5.2 (c): FTIR spektrumu

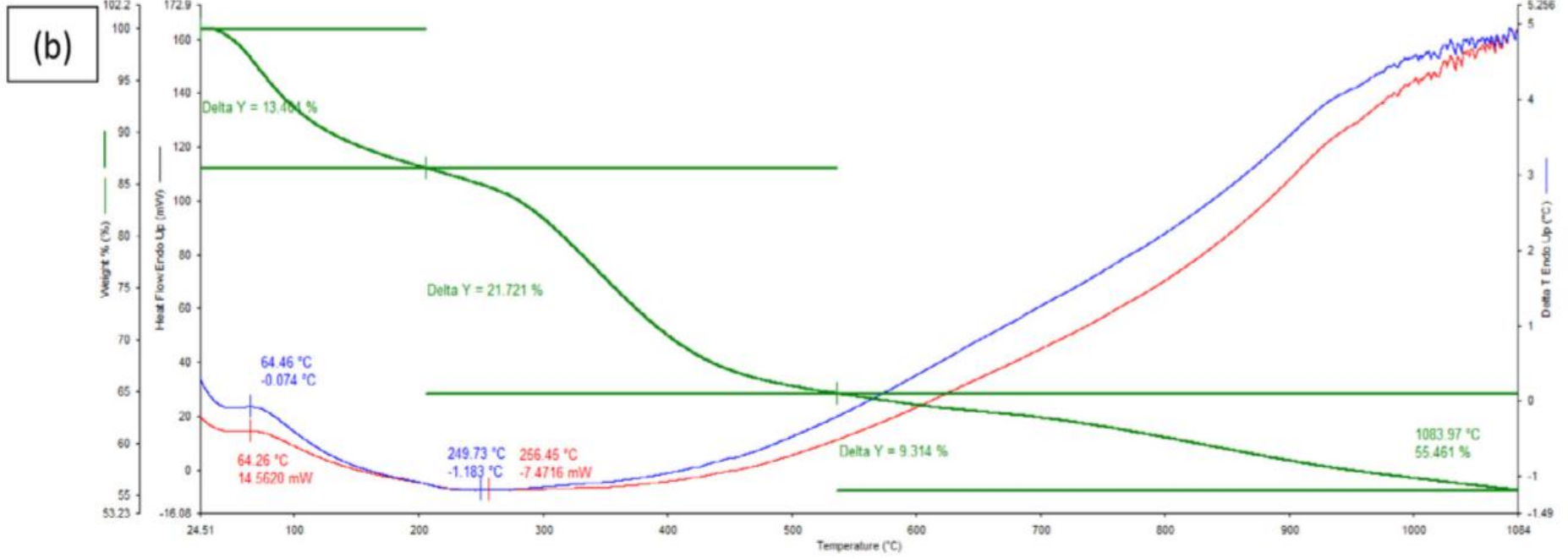


Şekil 5.2 (d): XRD spektrumu

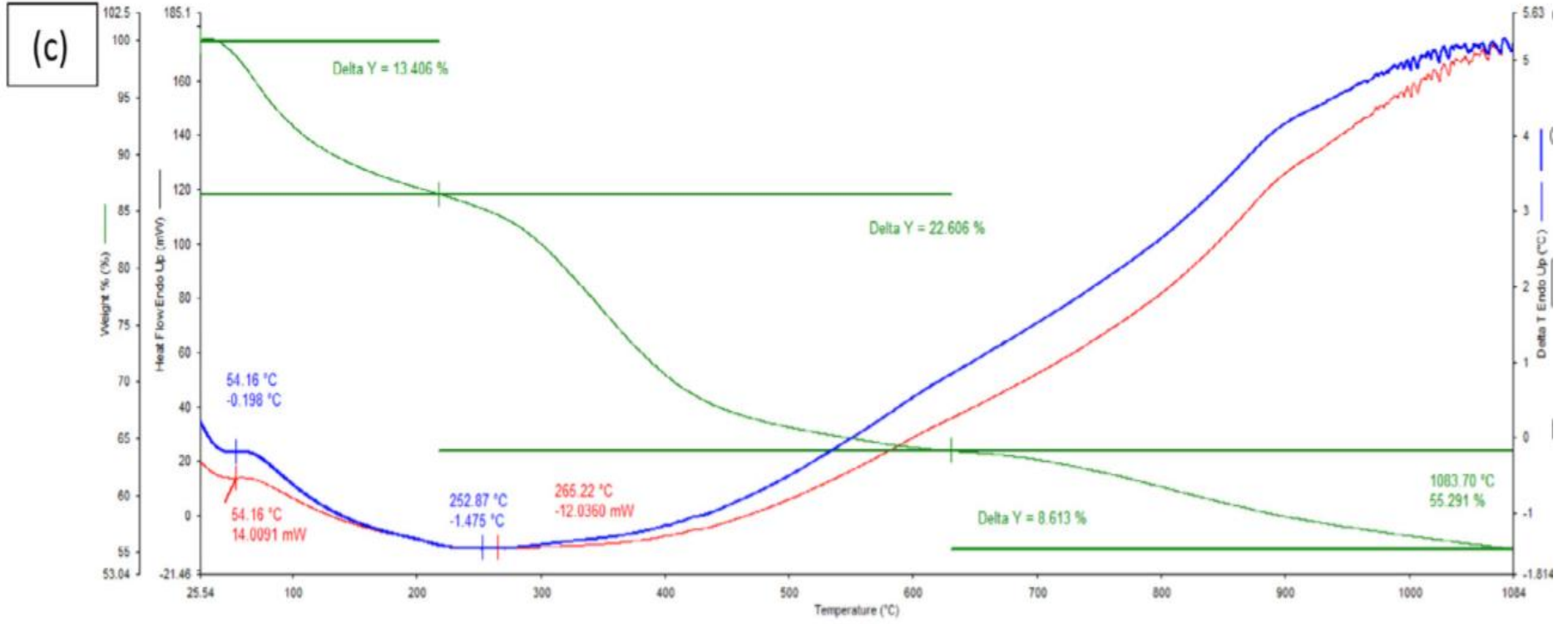
Şekil 5.3 (a,b,c) termal davranışın, PVA zincirlerinin silis ağını desteklediğini göstermiştir. İlk olarak grafiklerin DSC kısmı, TMPV tozlarının silis içeriğindeki artışın, PVA zincirlerinin hareketliliği, silika ağının azalması ve artması nedeniyle kompozit tozların Tg (camsı geçiş sıcaklığı) değerlerinin 73°C'den 54°C'ye düşmesine neden olduğunu göstermiştir. TGA grafiği, PVA zincirleri içersinde oluşan silika ağını da desteklemektedir. İlk ağırlık kaybı yaklaşık %10 ila %20'dir ve ham numunelerdeki nem, zincirler arası su veya çözünmemiş ürünler ile ilgilidir. Ek olarak, termal taramanın sonunda, TMPV₂₄'ün yaklaşık %80'i, TMPV₇₂ ve TMPV₁₂₀ ağırlığının yaklaşık %55'i 1100 °C'de kalmıştır.



Şekil 5.3 (a): TMPV₂₄ Tozunun Eş Zamanlı Termal Karaterizasyonu (STA)



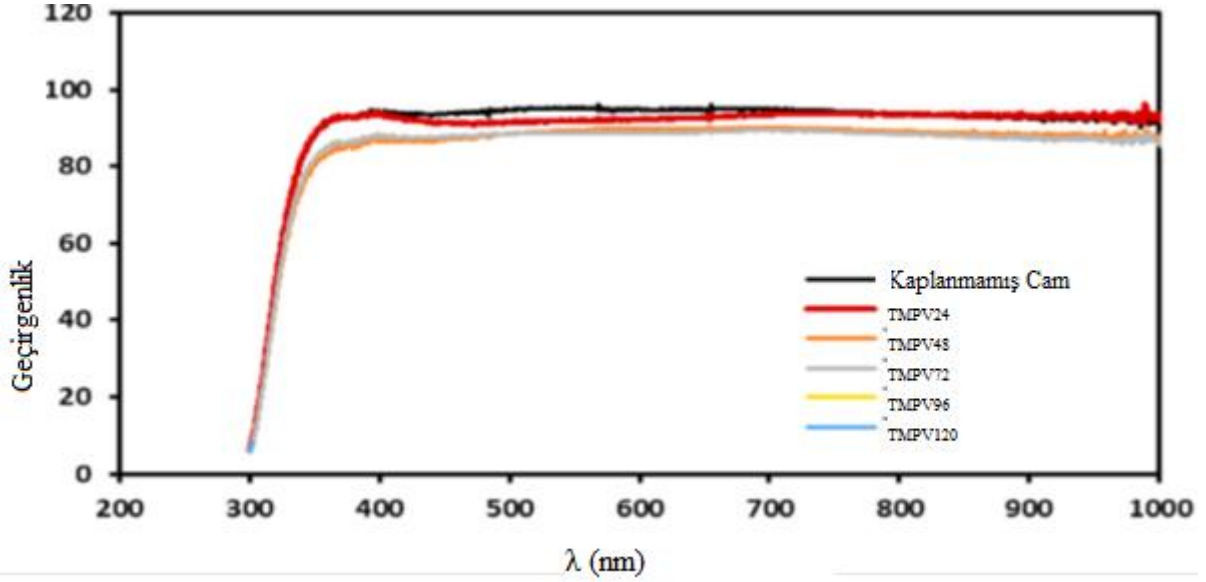
Şekil 5.3 (b): TMPV₇₂ Tozunun Eş Zamanlı Termal Karakterizasyonu (STA)



Şekil 5.3 (c): TMPV₁₂₀ Tozunun Eş Zamanlı Termal Karakterizasyonu (STA)

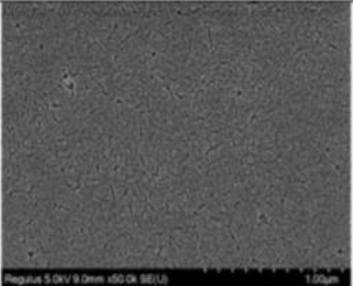
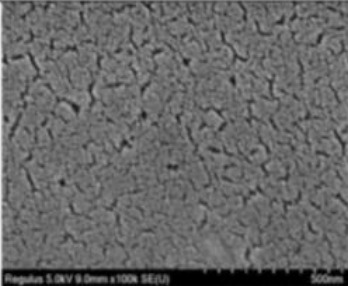
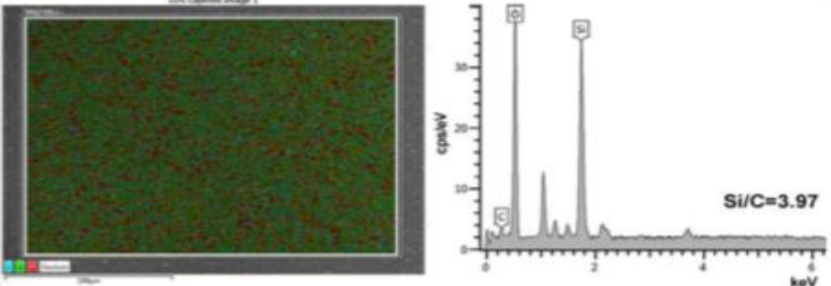
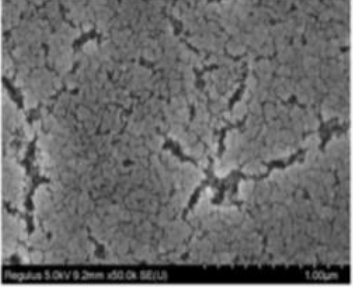
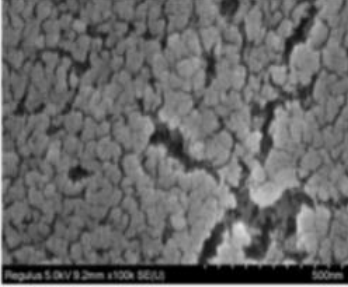
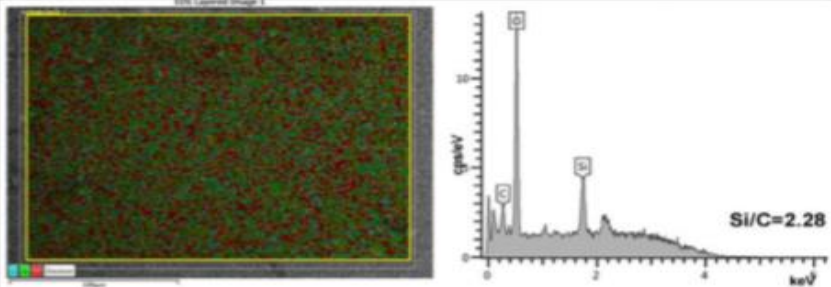
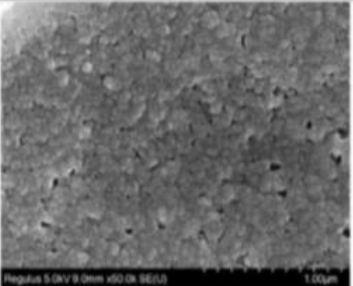
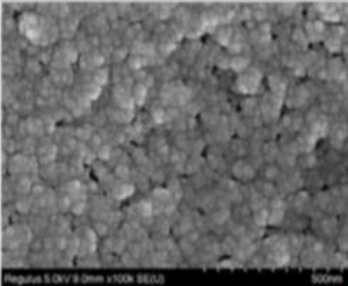
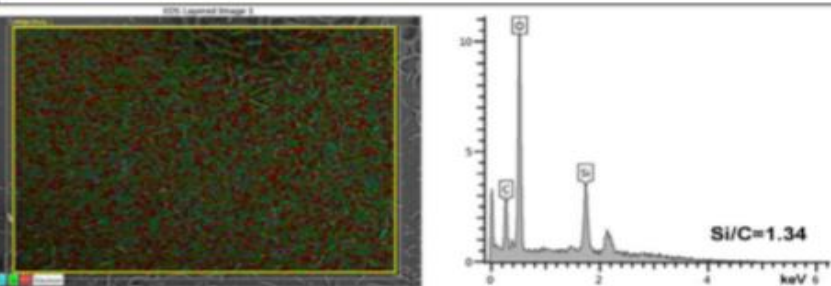
5.3 PVA-TMOS İnce Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu ve Buğulanmama Özellikleri

TMPV kompozit solüsyonları, 17.5 dakika ve 140W güçte mikrodalga destekli sol-jel reaksiyonu ile elde edilmiştir. Kompozit solüsyonun şeffaf ince filmleri döndürerek kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Farklı PVA içeriğine sahip kaplanmış TMPV ince filmlerin şeffaflığı Şekil 5.4'te gösterilmektedir.



Şekil 5.4: TMPV kompozit filmlerin geçirgenliği

Dalga boyu arttıkça geçirgenlik seviyesinin arttığı yani şeffaflığın arttığı fakat 350 nm'den sonra kaplamaların geçirgenlik seviyelerinin sabitleştiği görüntülenmiştir. PVA miktarı arttıkça geçirgenlik seviyesinde ufak oranlarda da olsa azalma gözlemlenmiştir.

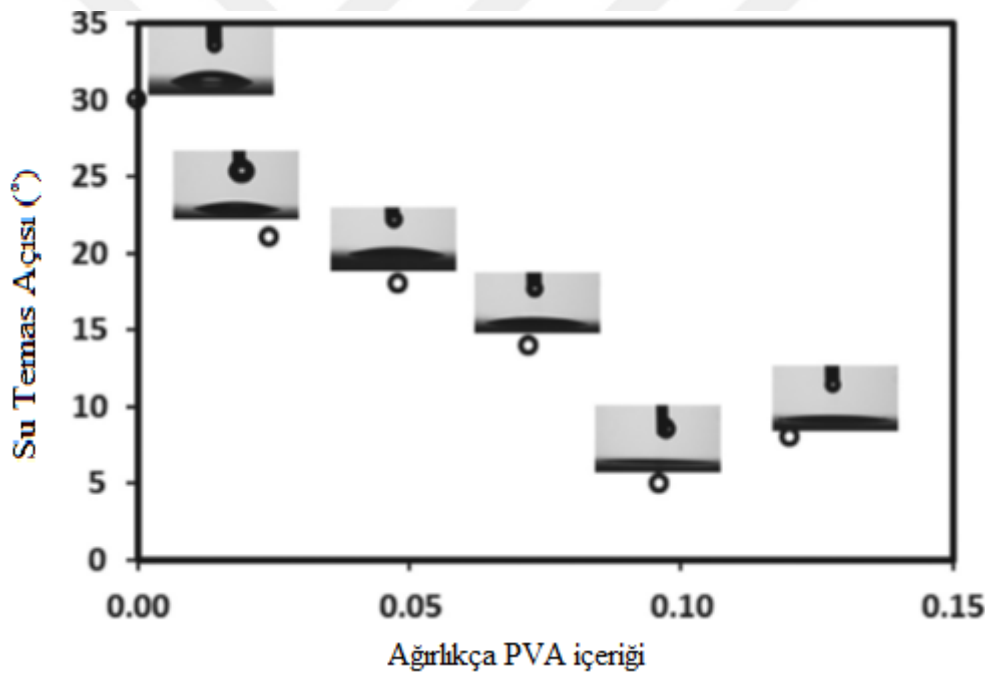
Code	50000x	100000x	EDS mapping
TMPV ₂₄			
TMPV ₇₂			
TMPV ₁₂₀			

Şekil 5.5: TMPV kompozit yüzeyinin EDX Analizleri

Kompozit filmlerin SEM görüntüleri ve EDX haritalaması Şekil 5.5'te verilmiştir. Bu veriler, tüm kompozit filmlerin şeffaf olduğunu göstermiştir. Ek olarak, kompozit filmlerin PVA içeriğinin artmasının, yüzey pürüzlülüğünün artmasına ve yüzeyin Si/C oranının 3.97'den 1.34 seviyelerine gelmesine sebep olmuştur.

Yüzey üzerinde Si atomları yeşil nokta olarak haritalanmıştır ve kompozit yapının PVA içeriği artırılarak yeşil noktalar yani Si atomları azaltılmıştır. Buna ek olarak, Si/C oranı da elementel EDX analizlerinde hesaplanmış ve PVA içeriğindeki artış Si/C oranının düşmesine neden olmuştur (Şekil 5.5).

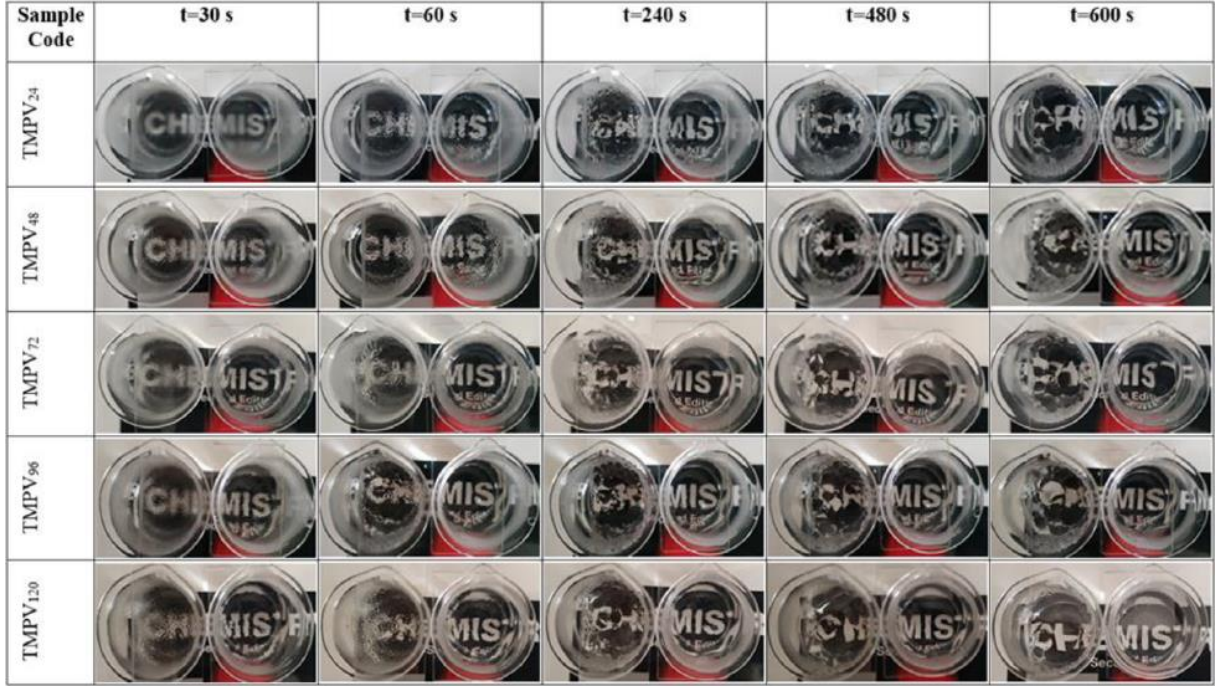
Şeffaf TMPV filminin su temas açısı sonuçları, temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kompozit çözeltinin içerisindeki PVA artışı, su temas açısının ve kompozitin PVA miktarının yaklaşık 0.10 (% ağırlıkça) olduğunda, elde edilen süperhidrofilik yüzeyin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: PVA konsantrasyon değişiminin su temas açısına etkisi

Buna ek olarak süperhidrofilik TMPV₉₆ ve TMPV₁₂₀ yüzeylerinin dinamik temas açısı değerleri de sırasıyla 9° ve 18° olarak ölçülmüştür. PVA içeriğine ve buhara maruz kalma süresine bağlı olarak TMPV kompozit filmlerin buğulanma önleyici davranışı Şekil 5.7'de gösterilmektedir. Bu şekil, kompozit ince filmlerin PVA içeriğindeki artışın yüzeylerin buğulanmaya karşı performansının artmasıyla sonuçlandığını göstermiştir. TMPV₂₄ ve TMPV₄₈ kompozitleri için değerlendirecek olunursa, yüksek su temas açısı değerleri sebebiyle

30 saniyede bile buğulanma meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Ancak TMPV₇₂ ince filmin buğulanma davranışı 30 saniye sonrasında başlamaktadır. 10 dakika sonunda, TMPV₂₄, TMPV₄₈ ve TMPV₇₂ ince filmlerinin 80°C su buharında kısmen şeffaf olduğu gösterilmiştir. TMPV₉₆ ve TMPV₁₂₀ kompozit filmlerin buğulanmaya karşı performansı incelendiğinde başarılı buğulanma performansı tespit edilmiştir. Her iki kompozit film, süperhidrofilik karakterden dolayı 80°C su buharı ile temasında 10 dakika kadar şeffaf kalmayı başarmıştır.



Şekil 5.7: TMPV kompozit filmlerin zamana bağlı buhar- buğu önleyici testi

[kaplanmamış yüzey (sol) ve kaplanmış yüzey (sağ)]

5.4 PVA-TMOS İnce Filmlerin Mekanik Stabilitesi

Kompozit filmlerin mekanik davranışı yapışkan bant testi ile ölçülmüştür [131-133]. Ayrıca kompozit filmler üzerine 5 µL su damlacıkları damlatıldıktan sonra 100 gün boyunca su temas açısının zamana bağlı dayanıklılığı belirlenmiştir. Herhangi bir temas açısı varyasyonunun, özellikle TMPV₉₆'nın bu durumdan hiç etkilenmediği gözlemlenmiştir. Sertlik testi, F'den 9H sertlik derecesine kadar ince filmleri çizmek için kullanılmıştır (Çizelge 5.2). 9H sertliğine sahip kalem TMOS içerikli TM'yi dahi çizememiştir. Bu nedenle TMOS ince film yüzeyinin 9H'den daha sert olduğu anlaşılmıştır. Buna ek olarak, TMPV₂₄ yüzeyi de çizilme hasarı olmadığı için 9H'den daha sert olduğu yorumu yapılmıştır. Bununla birlikte, kompozit filmlerin PVA içeriğindeki artışın, ince filmlerin daha yumuşak organik kısmına bağlı olarak, yüzey sertliğinin 9H'den F'ye düşmesine neden olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.2: TM ve TMPV kompozit ince filmlerin çizilme testi

+: kalemle çizilemeyen , -: kalemle çizilebilen

Kod	% PVA(Ağr)	9H	7H	4H	3H	F
TM	0	+	+	+	+	+
TMPV ₂₄	0.024	+	+	+	+	+
TMPV ₄₈	0.048	-	+	+	+	+
TMPV ₇₂	0.072	-	-	+	+	+
TMPV ₉₆	0.096	-	-	-	+	+
TMPV ₁₂₀	0.120	-	-	-	-	+

TMPV₉₆ ve TMPV₁₂₀'nin süperhidrofilik yüzeyindeki adezyon kuvveti de test edilmiştir. Bu testte süperhidrofilik yüzeylere yapışkan bant yerleştirilmiş ve ardından bant soyulmadan önce yüzeye 10 kPa basınç uygulanmıştır. Yapışkan bantın uygulama alanı yine temas açısı ölçümü ile karakterize edilmiştir. TMPV₉₆ ve TMPV₁₂₀'nin su ile temas açıları sırasıyla 3° ve 12° olarak bulunmuştur. Yapışkan bant ve çizilme testi, kompozit yüzeyin mekanik dayanıklılığının düşük PVA içeriği ile bağlantılı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, su temas açısı sonucu ile ilişkilendirildiğinde, süperhidrofilik ve buğulanmaya karşı yüzeyin, PVA miktarının en az olduğu TMPV₉₆ (% ağırlıkça 0.096) ile elde edildiği gösterilmiştir. Mekanik ve temas açısı sonuçlarına göre, daha yüksek mekanik stabiliteye ve süperhidrofiliteye sahip TMPV₉₆ kompozit film olarak tespit edilmiştir. TMPV₉₆, TMOS ve PVA'nın mikrodalga destekli sol-jel yöntemi ile sentezlendiği en verimli yüzey olarak görülmektedir.

Mekanik ve ıslatılabilirlik testinin bir sonucu olarak, PVA içeriğinin artmasının su temas açısının azalmasına neden olduğu ve buğulanmaya karşı iyi özellikler gösterdiği, ancak kompozit yapı içerisindeki PVA miktarı arttığında mekanik performansın düştüğü belirtilmiştir.

6.SONUÇ

Farklı ağırlık oranları ile polivinil alkol ve tetra metil orto silikat içeren mekanik olarak stabil, geçirgen buğulanmayı önleyen kompozit ince filmler, herhangi bir katalizör olmadan mikrodalga destekli sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Reaksiyon ortamındaki metanolün yüksek kayıp tanjant ($\tan \delta$) değeri nedeniyle, mikrodalga enerjisinin di-elektrik etkisi ile ısıtma sağlanmıştır. Optimum TMPV kompoziti 17.5 dakika reaksiyon süresinde ve 140 W gücünde elde edilmiştir. Kompozit filmlerin buğulanmama performansı ve mekanik davranışı, kompozit yapının polivinil alkol içeriğinin değişimi üzerine araştırılmıştır. Kompozit filmlerin polivinil alkol içeriğindeki artışın sadece su temas açısını 30°'dan 5°'ye düşürmekle kalmayıp aynı zamanda yüzey sertliğini 9H'den F'ye düşürdüğü tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra süperhidrofilik kompozit filmin temas açısı (TMPV₉₆ için) 9° olarak bulunmuştur. Süperhidrofilik yüzeyin mekanik ve yüzey özellikleri, TMPV₉₆ yüzeyinin endüstriyel uygulamalar için uygun olduğunu, yani kendi kendini temizleyen araba camları, gözlük camları, banyo aynaları, biyoteknoloji ve güneş pillerinin uygulamaları için uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Jiang YH, et al. Fabrication of new transparent and hydrophilic hybrid anti-fog coating from silane coupler modified by polyethylene glycols. *Chem Res Chinese Univ* 2017; 33(1):150–4.
- [2] Wang Y, et al. Robust yet self-healing antifogging/antibacterial dual-functional composite films by a simple one-pot strategy. *J Collo Interf Sci* 2019;540:107-14.
- [3] Liang T, et al. A facile approach to UV-curable super-hydrophilic polyacrylatecoating film grafted on glass substrate. *J Coat Technol Res* 2016;13(6):1115–21.
- [4] Otitoju TA, Ahmad AL, Ooi BS. Superhydrophilic (superwetting) surfaces: a review on fabrication and application. *J Ind Eng Chem* 2017;47:19–40.
- [5] Yin YH, et al. Efficient sol-gel synthesis of zwitterion functionalized titania fornano filtration membrane with enhanced selectivity and antifouling performance. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2020;111:252–60.
- [6] Kaya AST, Cengiz U. Fabrication and application of superhydrophilic antifog surface by sol-gel method. *Progress Organic Coat* 2019;126:75–82.
- [7] Liu H, et al. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir* 2004;20(14):5659–61.
- [8] Godeau G, Darmanin T, Guittard F. Switchable surfaces from highly hydrophobic to highly hydrophilic using covalent imine bonds. *J Appl Polymer Sci* 2016(11):133.
- [9] Lai YK, et al. Superhydrophilic-superhydrophobic micropattern on TiO₂ nanotube films by photocatalytic lithography. *Electrochem Commun* 2008;10(3):387–91.
- [10] Ashkarran AA, Mohammadizadeh MR. Superhydrophilicity of TiO₂ thin films using TiCl₄ as a precursor. *Mater Res Bull* 2008;43(3):522–30.
- [11] Ganjoo S, et al. Persistent superhydrophilicity of sol-gel derived nanoporous silica thin films. *J Phys D Appl Phys* 2009;42(2).

- [12] Liou HJ, et al. Preparation of nanostructured organic/inorganic polymer hybrid sand their humidity sensing properties. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2011;42(5):868–73.
- [13] Li HQ, et al. Vapor-liquid interfacial reaction to fabricate superhydrophilic and under water superoleophobic thiolene/silica hybrid decorated fabric for oil/water separation. *Appl Surface Sci* 2018;427:92–101.
- [14] Wu XH, et al. Mechanically robust superhydrophobic and superoleophobic coatings derived by sol-gel method. *Mater Des* 2016;89:1302–9.
- [15] Mozumder MS, et al. Recent developments in multifunctional coatings for solarpanel applications: a review. *Solar Energy Mater Solar Cells* 2019;189:75–102.
- [16] Meng LY, et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Mater Today Chem* 2016;1-2:63–83.
- [17] Wathey B, et al. The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery. *Drug Discov Today* 2002;7(6):373–80.
- [18] Lidstrom P, et al. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron* 2001;57(45):9225–83.
- [19] Mingos DMP, Baghurst DR. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem Soc Rev* 1991;20(1):1–47.
- [20] Dallinger D, Kappe CO. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. *ChemRev* 2007;107(6):2563–91.
- [21] H.Y.Erbil, C.E.Cansoy, Range of applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter equations for superhydrophobic surfaces, *Langmuir* 25(2009)14165-14145.
- [22] U. Cengiz, C.E. Cansoy, Applicability of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic fluoropolymer–silica composite films, *Appl. Surf. Sci.* 335 (2015) 99–106.
- [23] A.Marmur, D.dellaVolpe, S.Siboni, A.Amirfazli, J.Drelich, Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, *Surf.Innov.* 5(2017)3–8.
- [24] E.A.Vogler, Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 74(1998)69–117.

- [25] A.Çağlar, M.Yıldırım, U.Cengiz, İ.Kaya, Superhydrophobic-electrochromic PEDOT/PFHP bilayer surfaces, *Thin Solid Films* 619(2016)187–194.
- [26] K.E.Tetty, M.I.Dafinone, D.Lee, Progress in superhydrophilic surface development, *Mater. Express* 1 (2011) 89–104.
- [27] J.Drelich, A.Marmur, Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings, *Surf. Innov.* 2 (2014) 211–227.
- [28] F.C.Cebeci, Z.Wu, L.Zhai, R.E.Cohen, M.F.Rubner, Nanoporosity-driven superhydrophilicity: a means to create multifunctional antifogging coatings, *Langmuir* 22 (2006) 2856–2862.
- [29] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, “Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, No. 12, (1999), pp. 2188-2194.
- [30] T. Sun, L. Feng, X. Gao, L. Jiang, Bioinspired Surfaces with Special Wettability, *Accounts Chem Res*, 38 (2005) 644-652.
- [31] M. Faustini, L. Nicole, C. Boissière, P. Innocenzi, C. Sanchez, D. Grosso, Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol–Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells, *Chem Mater*, 22 (2010) 4406-4413.
- [32] H. Lee, M.L. Alcaraz, M.F. Rubner, R.E. Cohen, Zwitter-Wettability and Antifogging Coatings with Frost-Resisting Capabilities, *Acs Nano*, 7(2013) 2172-2185.
- [33] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, (1936), 28: 988~994.
- [34] Cassie, A.B.D. and Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, (1944) 40, 546-551.
- [35] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir* 25 (2009) 3240–3248.
- [36] N.J. Shirtcliffe, G. Mchale, M.I. Newton, Y. Zhang, Superhydrophobic copper tubes with reduction, *Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1316–1323.

- [37] N. Wang, L. Tang, Y. Cai, W. Tong, D. Xiong, Scalable superhydrophobic coating with controllable wettability and investigations of its drag reduction, *Colloids Surf. A* 555 (2018) 290–295.
- [38] N. Wang, L. Tang, W. Tong, D. Xiong, Fabrication of robust and scalable superhydrophobic surfaces and investigation of their anti-icing properties, *Mater. Des.* 156 (2018) 320–328.
- [39] R. Good, Contact angles and the surface free energy of solids, *Surf. Colloid Sci.* 11 (1979) 1–29.
- [40] N.J. Shirtcliffe, G. Mchale, S. Atherton, M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.* 161 (2010) 124–138.
- [41] Zhao, H.; Beysens, D. From droplet growth to film growth on a heterogeneous surface - condensation associated with a wettability gradient. *Langmuir* (1995), 11, 627–634.
- [42] Gao, X. F.; Yan, X.; Yao, X.; Xu, L.; Zhang, K.; Zhang, J. H.; Yang, B.; Jiang, L. The dry style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Adv. Mater.* (2007), 19, 2213–2217.
- [43] Plasman, V.; Caulier, T.; Boulos, N. Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films. *Plast. Addit. Compd.* (2005), 7, 30–33.
- [44] Cebeci, F. C.; Wu, Z. Z.; Zhai, L.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. Nanoporosity-driven superhydrophilicity: A means to create multifunctional antifogging coatings. *Langmuir* (2006), 22, 2856–2862.
- [45] Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. Self-cleaning and anti-fog surfaces via stimuli-responsive polymer brushes. *Adv. Mater.* (2007), 19, 3838–3843.
- [46] Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. Self-cleaning and next generation anti-fog surfaces and coatings. *Macromol. Rapid Commun.* (2008), 29, 455–466.
- [47] Nuraje, N.; Asmatulu, R.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. Durable antifog films from layer-by-layer molecularly blended hydrophilic polysaccharides. *Langmuir* (2011), 27, 782–791.
- [48] Zhang J, Pu G, Severtson SJ. Anti-oil-fouling superhydrophobic surfaces. *ACS Applied Material Interfaces.*(2010);2: 2880-2883

- [49] Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72.
- [50] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [51] Ciriminna, R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Béland, F., Ilharco, L. M., & Pagliaro, M. (2013). The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chemical Reviews*, 113(8), 6592–6620.
- [52] Costanzo, M., Carton, F., Marengo, A., Berlier, G., Stella, B., Arpicco, S., & Malatesta, M. Fluorescence and electron microscopy to visualize the intracellular fate of nanoparticles for drug delivery. *European Journal of Histochemistry*, (2016). 60(2).
- [53] Brinker CJ. Better ceramics through chemistry – an overview of sol–gel technology. *Abstr Pap Am Chem Soc* (1990);200-217
- [54] Rosenholm JM, Sahlgren C, Linden M. Towards multifunctional, targeted drug delivery systems using mesoporous silica nanoparticles opportunities&challenges. *Nanoscale* (2010);2:18 70–83.
- [55] Yang P, Gai S, Lin J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery. *Chem Soc Rev* (2012);41:36 79–98.
- [56] Avnir D. Organic chemistry within ceramic matrixes: doped sol–gel materials. *Acc Chem Res* (1995);28:328–34.
- [57] Ciriminna R, Fidalgo A, Pandarus V, Beland F, Ilharco LM, Pagliaro M. The sol–gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem Rev* (2013);113:6 592–620.
- [58] Hench LL. Sol–gel materials for bioceramic applications. *Curr Opin Solid State Mater Sci* (1997);2:6 4–10.
- [59] MacKenzie John D, Ulrich Donald R, Ultrastructure processing of advanced ceramics. New York: Wiley-Interscience; (1988). 1013 pp.
- [60] Radin S, Ducheyne P. Controlled release of vancomycin from thin sol–gel films on titanium alloy fracture plate material. *Biomaterials* (2007);28:1721–9

- [61] Ciriminna R, Sciortino M, Alonzo G, Schrijver A, Pagliaro M. From molecules to systems: sol–gel microencapsulation in silica-based materials. *Chem Rev* (2011);111:765–89.
- [62] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis *Materials Horizons* 3 (2016) 91–112
- [63] A.C. Pierre, A. Rigacci, SiO₂ aerogels, in: M.A. Aegerter, A. Rigacci (Eds.), *Aerogels Handbook, Advances in Sol-gel Derived Materials and Technologies*, Springer Science, New York (USA), (2011), 21–45.
- [64] Wan, Y., & Zhao. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews*, (2007). 107(7), 2821–2860.
- [65] Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, (1988). 18(4), 259–341
- [66] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, Plastic behaviour of aerogels under isostatic pressure *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 321–327
- [67] B. Zhou, J. Shen, W. Yuehua, G. Wu, X. Ni, Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane *Mater. Sci. Eng. C* 27 (2007) 1291–1294.
- [68] P. Mezza, J. Phalippou, R. Sempere, Sol–gel derived porous silica films *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 75–79.
- [69] C.R. Silva, C. Airoidi, Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol–Gel Process *J. Colloid Interface Sci.* 195 (1997) 381–387
- [70] Iler RK. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York, Chichester: Wiley; 1979.
- [71] Avnir D, Coradin T, Lev O, Livage J. Recent bio-applications of sol–gel materials. *J Mater Chem* (2006);16:1013–30.
- [72] Liu DM, Chen IW. Encapsulation of protein molecules in transparent porous silica matrices via an aqueous colloidal sol–gel process. *Acta Mater* (1999);47:4535–44.

- [73] Gash AE, Tillotson TM, Satcher JH, Poco JF, Hrubesh LW, Simpson RL. Use of epoxides in the sol–gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts. *Chem Mater* (2001);13:999–1007.
- [74] Livage J, Sanchez C. Sol–gel chemistry. *J Non-Cryst Solids* (1992);145:11–9.
- [75] Kakihana M. Invited review sol–gel preparation of high temperature superconducting oxides. *J Sol–Gel Sci Technol* (1996);6:7–55.
- [76] Lofgreen JE, Ozin GA. Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol–gel silica. *Chem Soc Rev* (2014);43:911–33
- [77] Choi DG, Yang SM. Effect of two-step sol–gel reaction on the mesoporous silica structure. *J Colloid Interface Sci* (2003);261:127–32.
- [78] Brinker CJ. Hydrolysis and condensation of silicates effects on structure. *J Non-Cryst Solids* (1988);100:31–50.
- [79] Jones JR. Sol–gel derived glasses for medicine. In: Jones JR, Clare AG, editors. *Bio-glasses: an introduction*. West Sussex, UK: John Wiley and Sons Ltd.; (2012). 29–44.
- [80] Talebian N, Kheiri M. Sol–gel derived nanostructured nickel oxide films: effect of solvent on crystallographic orientations. *Solid State Sci* (2014);27:79–83.
- [81] Nandy S, Kundu D, Naskar MK. Synthesis of mesoporous Stober silica nanoparticles: the effect of secondary and tertiary alkanolamines. *J Sol–Gel Sci Technol* (2014);72:49–55.
- [82] Pickup DM, Guerry P, Moss RM, Knowles JC, Smith ME, Newport RJ. New sol–gel synthesis of a (CaO)(0.3)(Na₂O)(0.2)(P₂O₅)(0.5) bioresorbable glass and its structural characterisation. *J Mater Chem* (2007);17:4777–84.
- [83] Hench LL, West JK. The sol–gel process. *Chem Rev* (1990);90:33–72.
- [76] Nabavi M, Doeuff S, Sanchez C, Livage J. Chemical modification of metal alkoxides by solvents – a way to control sol–gel chemistry. *J Non-Cryst Solids* (1990);121:31–4.

- [84] Colomban P. Gel technology in ceramics, glass–ceramics and ceramic composites. *Ceram Int* (1989);15:23–50.
- [85] Livage J. Vanadium pentoxide gels. *Chem Mater* (1991);3:578–93.
- [86] Abou Neel EA, Pickup DM, Valappil SP, Newport RJ, Knowles JC. Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses. *J Mater Chem* (2009);19:690–701.
- [87] H.J. Kitchen, S.R. Vallance, J.L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A.G. Whittaker, T.D. Drysdale, S.W. Kingman, D.H. Gregory, *Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing Chem. Rev.* 114 (2014) 1170-1206.
- [88] Yoldaş, B.E., Modification of Polymer-Gel Structures, *Journal of NonCrystalline Solids*, (1984) 63, 145-154.
- [89] Günay, V., Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glassceramic Matrix Composites, (1990) Doktora Tezi, The University of Sheffield, E
- [90] Şam, E.D., Camların Sol-Jel Yöntemiyle Silika Kaplanması, (2001) Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [91] Akıncı, V.H., Nadir Element Katkılı Seramik Malzemenin Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Cam Üzerine Kaplanmasının İncelenmesi, (1995) Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [92] Brinker, C.J, Scherer, G.W. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing, Eds., Academic Press, Boston. (1990)
- [83] Yang Z, Jiang Y, Xu HH, Huang YH. High-performance porous nanoscaled LiMn_2O_4 prepared by polymer-assisted sol–gel method. *Electrochim Acta* (2013);106:63–8.
- [94] Valliant EM, Romer F, Wang D, McPhail DS, Smith ME, Hanna JV, et al. Bioactivity in silica/poly(gamma-glutamic acid) sol–gel hybrids through calcium chelation. *Acta Biomater* (2013);9:76 62–71.
- [95] Michael, C., *Molecular Electronics : From Principles to Practice*, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2008.

- [96] Brown, R., RF/Microwave Hybrids: Basics, Materials and Processes, Kluwer Academic Publishers, Secaucus, NJ, USA, 2002.
- [97] Sheppard, L.M., Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films, *Ceram Bull*, 71(1), 85, 1992.
- [98] Woignier, T. ve Phalippou, J., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, 3581-3585.
- [99] Dallinger, D., & Kappe, C. O. Microwave-Assisted Synthesis in Water as Solvent. *Chemical Reviews*, (2007) 107(6), 2563–2591.
- [100] Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Yngvesson, K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. *Chem Phys Chem*, (2006) 7(2), 296–319.
- [101] Collins Jr, M. J. Future trends in microwave synthesis. *Future Medicinal Chemistry*, (2010) 2(2), 151–155
- [102] Bilecka, I., & Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, (2010) 2(8), 1358.
- [103] Reeja-Jayan B, Harrison KL, Yang K, Wang CL, Yilmaz AE, Manthiram A. Microwave-assisted low-temperature growth of thin films in solution. *Sci Rep* (2012);2:1–8,
- [104] Chandrasekaran S, Ramanathan S, Basak T. Microwave material processing – a review. *AI ChE J* (2012);58:330–63,
- [105] Chen LF, Chen LF, Ong CK, Ong CK, Neo CP, Neo CP, et al. Microwave electronics measurement and materials characterisation; (2004),
- [106] Angela A, DAmore M. Relevance of dielectric properties in microwave assisted processes. In: *Microw. mater. charact. InTech*; (2012)
- [107] Yoshikawa N, Ishizuka E, Taniguchi S. Heating of metal particles in a single-mode microwave applicator. *Mater Trans* (2006);47:898–902,
- [108] Vollmer M. Physics of the microwave oven. *Phys Educ* (2003);39:74–81
- [109] Solanki GK, Patel DB, Patel KD, Gosai NN, Gafur Mansur Y. Growth and dielectric properties of DVT grown single crystals. *Phys Chem* (2012);2:67–72,

- [110] Hua Y, Liu C. Heating rate of minerals and compounds in microwave field. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* (1996);6:35–40.
- [111] Sun J, Wang W, Yue Q. Review on microwave–matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials Basel* (2016);9,
- [112] Housová J, Hoke K. Microwave heating – the influence of oven and load parameters on the power absorbed in the heated load. *J Food Sci Czech* (2002);20:117–24.
- [113] Kim J, Mun SC, Ko HU, Kim KB, Khondoker MAH, Zhai L. Review of microwave assisted manufacturing technologies. *Int J Precis Eng Manuf* 2012;13:2263–72
- [114] Srinath MS, Murthy PS, Sharma AK, Kumar P, Kartikeyan MV. Simulation and analysis of microwave heating while joining bulk copper. *Int J Eng Sci Technol* (2012);4:152–8
- [115] Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, (2004) 43(46), 6250–6284.
- [116] Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., & Kappe, C. O. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, (2011) 50(48), 11312–11359.
- [117] Robinson, J., Kingman, S., Irvine, D., Licence, P., Smith, A., Dimitrakis, G., Kappe, C. O. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities- theory and experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2010) 12(18), 4750.
- [118] Gabriel, C., Gabriel, S., H. Grant, E., H. Grant, E., S. J. Halstead, B., & Michael P. Mingos, D. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, (1998) 27(3), 213
- [119] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, (2004) 104(9), 3893–3946.
- [120] Polshettiwar, V., & Varma, R. S. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, (2010) 12(5), 743.

- [121] Panzarella, B., Tompsett, G. A., Yngvesson, K. S., & Conner, W. C. Microwave Synthesis of Zeolites. 2. Effect of Vessel Size, Precursor Volume, and Irradiation Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, (2007) 111(44), 12657–12667
- [122] Katsuki, H., Furuta, S., & Komarneni, S. Semi-continuous and fast synthesis of nanophase cubic BaTiO₃ using a single-mode home-built microwave reactor. *Materials Letters*, (2012) 83, 8–10.
- [123] Horikoshi, S., Abe, H., Torigoe, K., Abe, M., & Serpone, N. Access to small size distributions of nanoparticles by microwave-assisted synthesis. Formation of Ag nanoparticles in aqueous carboxymethylcellulose solutions in batch and continuous-flow reactors. *Nanoscale*, (2010) 2(8), 1441.
- [124] Nishioka, M., Miyakawa, M., Kataoka, H., Koda, H., Sato, K., & Suzuki, T. M. Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system. *Nanoscale*, (2011) 3(6), 2621.
- [125] Ye, L., Zhang, Y., Song, C., Li, Y., Jiang, B. A simple sol-gel method to prepare superhydrophilic silica coatings. *Materials Letters* (2017), 188, 316–318.
- [126] Simonsen, M. E., Li, Z., & Søgaaard, E. G. Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO₂ film. *Applied Surface Science*, (2009) 255(18), 8054–8062.
- [127] Furusawa, T., Honda, K., Ukaji, E., Sato, M., & Suzuki, N. The microwave effect on the properties of silica-coated TiO₂ fine particles prepared using sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, (2008) 43(4), 946–957.
- [128] Santiago, A., González, A., Iruin, J. J., Fernández-Berridi, M. J., & Irusta, L. Preparation of superhydrophobic silica nanoparticles by microwave assisted sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2011) 61(1), 8–13.
- [129] Hoşcan M., Kandemirli F., Öztürk A., Uluadaoğlu E., 2007. Sol-Gel Metoduyla Ferroelektrik İnce Filmlerin Hazırlanması Mikroyapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- [130] Georgieva N, Bryaskova R, Tzoneva R. New Polyvinyl alcohol-based hybrid materials for biomedical application. *Mater Lett* (2012);88:19–22.

- [131] Budunoglu H, Yildirim A, Bayindir M. Flexible and mechanically stable antireflective coatings from nanoporous organically modified silica colloids. *J Mater Chem* (2012);22(19):9671–7.
- [132] Topcu ASK, Erdogan E, Cengiz U. Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid Polymer Sci* (2018);296 (9):1523–32.
- [133] Chen Z, et al. Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Mater Sci Eng Struct Mater Propert Microstruct Process* (2008);493(1-2):292–8.
- [134] Lavin P, Mcdonagh CM, Maccraith BD. Optimization of Ormosil films for optical sensor applications. *J Sol-Gel Sci Technol* (1998);13(1-3):641–5.
- [135] Rao AV, Pajonk GM, Haranath D. Synthesis of hydrophobic aerogels for transparent window insulation applications. *Mater Sci Technol* (2001);17(3):343–8.
- [136] Kajiwarra Y, Chujo Y. Microwave-enhanced hybridizations of biopolymers with silica: effective method for rapid preparation and homogeneous dispersion. *Polymer Bull* (2011);66(8):1039–50.
- [137] Yuan T, et al. Micro/nanoscale structured superhydrophilic and underwater superoleophobic hybrid-coated mesh for high-efficiency oil/water separation. *Polymers* (2020);12(6).
- [138] Latthe SS, et al. Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method. *J Sol-Gel Sci Technol* (2010);53(2):208–15.
- [139] Nakane K, et al. Properties and structure of poly(vinyl alcohol)/silica composites. *J Appl Polymer Sci* (1999);74(1):133–8.
- [140] Colvin BG. Crystal-structure of polyvinyl-alcohol. *Nature* (1974): 756-9.

DİPNOT

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Dergideki Bir Makale:

- [1] Hikmet Okkay, Sadık Satı, Uğur Cengiz, *Mechanically stable superhydrophilic antifog surface by microwave assisted sol-gel method*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 120, (2021), 360-367.

