

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMA
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atakan BARKINAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMA
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Atakan BARKINAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yıldız Yarah ÖZBEK

EYLÜL 2023

Atakan BARKINAY tarafından hazırlanan “SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMA ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması 04.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Doç. Dr. Yıldız YARALI ÖZBEK (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Nuray CANİKOĞLU Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMA ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(04/09/2023).

(imza)

Atakan BARKINAY





Aileme



TEŞEKKÜR

Öncelikle bana bu çalışmamda destek ve yol gösteren kişi olan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Yıldız Yaralı Özbek'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Ayrıca deneyleri yaptığım SARGEM laboratuvarlarında deney yaparken bana yardımcı olan SARGEM Öğretim Görevlisi Sayın Samet Usta'ya teşekkür ederim.

Son olarak bana her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan Annem ve Babama sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2021-7-24-47 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Atakan BARKINAY



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xv
SİMGELER	xvii
TABLO LİSTESİ	xix
ŞEKİL LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERHİDROFOBİK	3
2.1. Tanım.....	3
2.2. Doğada Süperhidrofobik Yüzeyler.....	3
2.2.1. Bitkilerde süperhidrofobik özellikler.....	3
2.2.2. Hayvanlarda süperhidrofobik yüzeyler.....	6
2.3. Süperhidrofobik Yüzeyler	9
2.3.1. Islanabilirlik	9
2.3.2. Temas açısı	10
2.3.3. Yüzey pürüzlülüğü.....	12
2.3.4. Temas açısı histerezisi	13
2.3.5. Yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi	15
2.4. Süperhidrofobik Yüzeylerin Kullanım Alanları.....	19
2.4.1. Korozyon direnci olarak kullanma	19
2.4.2. Buğu önleyici olarak kullanma	22
2.4.3. Buzlanma karşıtı olarak kullanma	22
2.4.4. Güneş enerjisinde kullanımı	23
3. SOL-JEL	25
3.1. Tanım.....	25
3.1.1. Sol	25
3.1.2. Jel	25
3.2. Tarih	26
3.3. Yöntem	26
3.4. Sol-Jel Proses Adımları	27
3.5. Sol-Jel Bileşenleri.....	29
3.5.1. Öncüller	29
3.5.1.1. Metal alkoksitler.....	30
3.5.1.2. Metal tuzları	30
3.5.2. Çözücüler	30
3.5.3. Katalizörler.....	31
3.6. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları	31
3.6.1. Silika alkoksitler	31

3.6.1.1. Öncüller.....	33
3.6.1.2. Katalizörler.....	33
3.6.1.3. Alkokso grubu / H ₂ O oranı.....	34
3.6.1.4. Çözücüler.....	34
3.6.1.5. Elektrotlar.....	35
3.6.2. Metal alkoksitler.....	35
3.7. Jelleşme.....	42
3.7.1. Jelleşme zamanı.....	42
3.7.2. Viskozite.....	44
3.7.3. Sol yapısı.....	44
3.7.4. Klasik veya ortalama alan teorisi.....	46
3.7.5. Sızma teorisi.....	48
3.8. Yaşlanma.....	49
3.8.1. Polimerizasyon.....	49
3.8.2. Sineriz.....	50
3.8.3. Kabalaşma.....	51
3.8.4. Faz dönüşümleri.....	52
3.9. Kurutma.....	53
3.9.1. Sabit hız periyodu (SHP).....	53
3.9.2. Kritik nokta.....	54
3.9.3. Birinci düşen hız periyodu (BDHP).....	55
3.9.4. İkinci düşen hız periyodu (İDHP).....	56
3.9.5. Diğer kurutma yöntemleri.....	57
3.9.5.1. Süper kritik kurutma (SKK).....	57
3.9.5.2. Dondurarak kurutma.....	59
3.10. Sinterleme.....	59
3.10.1. Amorf malzemeler.....	59
3.10.2. Kristalin malzemeler.....	60
3.10.3. Sinterleme ve kristalizasyon arasındaki farklar.....	61
3.11. Sol-Jel Kaplama Teknikleri.....	63
3.11.1. Daldırılmalı kaplama (Dip coating) tekniği.....	63
3.11.2. Döndürmeli kaplama (Spin coating) tekniği.....	65
3.11.2.1. Biriktirme.....	65
3.11.2.2. Döndürme.....	66
3.11.2.3. Ayrılma.....	66
3.11.2.4. Buharlaştırma.....	66
3.11.2.5. Matematiksel denklemler.....	66
3.12. Kullanım Alanları.....	67
3.12.1. Kaplama.....	67
3.12.1.1. Yansıma önleyici kaplama.....	67
3.12.1.2. Fotokromik filmler.....	67
3.12.1.3. Elektrokromik filmler.....	68
3.12.1.4. Korozyon kaplaması.....	68
3.12.2. Kompozit.....	69
3.12.3. Toz.....	69
4. DENEYSEL PROSEDÜR.....	71
4.1. TiO ₂ Sol-Jelin Üretimi.....	71
4.2. Yüzey Modifikasyonu.....	72
4.3. Karakterizasyon.....	75
5. DENEY SONUÇLARI.....	77

5.1. Yüzey Açısının Ölçümü	77
5.2. XRD Analizi Sonuçları.....	82
5.3. SEM Analizi Sonuçları.....	86
5.4. Raman Analizi Ölçümü	107
5.5. FTIR Analizi Sonuçları	111
5.6. UV Absorpsiyonu Ölçümü	115
5.7. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü	121
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	135
KAYNAKÇA	137
ÖZGEÇMİŞ.....	149





KISALTMALAR

BDHP	: Birinci Düşen Hız Periyodu
DSSKK	: Düşen Sıcaklıklı Süper Kritik Kurutma
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
FV	: Fotovoltaik
GSMH	: Gayri Safı Milli Hasıla
İDHP	: İkinci Düşen Hız Periyodu
KANS	: Küçük Açılı Nötron Saçılımı
KAXS	: Küçük Açılı X-ışını Saçılımı
MTPE	: Milyon Ton Petrol Eşdeğeri
N	: Koordinasyon Sayısı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	: Elektron Mikroskobu Taraması
SHP	: Sabit Hız Periyodu
SKK	: Süper Kritik Kurutma
STA	: Su Temas Açısı
TA	: Temas Açısı
TAH	: Temas Açısı Histerisizi
TTT	: Zaman-Sıcaklık Dönüşümü
UV	: Ultraviole
YÖ	: Yansıma Önleyici
YSE	: Yüzey Serbest Enerjisi
YSSKK	: Yüksek Sıcaklıklı Süper Kritik Kurutma
XRD	: X-ışını Difraktometresi



SİMGELER

μm	: Mikrometre
γ	: Yüzey Gerilimi
r	: Pürüzlülük Parametresi
θ	: Temas Açısı
γ_S	: Yüzey Serbest Enerjisi





TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler ve deneysel parametreleri. 74





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Nano yapı oluşturan, yüzeyde 3-D epikutiküler balmumu tübüleriyle kaplı papilloz epidermal hücrelerin oluşturduğu mikro yapıdan oluşan Lotus (Nelumbo nucifera) yaprak yüzeyinin SEM mikrografları (üç büyütme ile gösterilmiştir) ve Lotus yaprağı üzerin	5
Şekil 2.2. (a) 150° daha yüksek statik temas açısına sahip Lotus yaprağı üzerinde su damlası boncukları. (b) Lotus etkisinin şematik gösterimi [10].	5
Şekil 2.3. Farklı büyütme de yüksek yapışma özelliğine sahip süper hidrofobik bir kırmızı gül yaprağının görüntüleri [11].	6
Şekil 2.4. Farklı ağustosböcekleri türlerinde bulunan nano yapıların görüntüleri [11].	7
Şekil 2.5. Yansıma önleyici güve gözlerinin ve farklı büyütmelerindeki görüntüler [11].	8
Şekil 2.6. Dikey yüzeylerde yürüyebilen, farklı büyütmelerde yüksek yapışma özelliğine sahip süperhidrofobik geko ayağının görüntüleri [11].	9
Şekil 2.7. Katı bir yüzey üzerindeki bir sıvının üç fazlı temas hattında etkiyen kuvvetler [16].	10
Şekil 2.8. Young'ın yarıçapı denkleminden pürüzsüz bir katı yüzey üzerindeki sıvı damlasının farklı ıslatma yüzeyleri [16].	11
Şekil 2.9. Farklı ıslatma modelleri [18].	12
Şekil 2.10. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi [17].	13
Şekil 2.11. Yüzey gerilimi, yüzeydeki sıvı moleküllerinin dengesiz kuvvetlerinden kaynaklanır [17].	15
Şekil 2.12. Sıvı moleküllerinin dengesiz kuvvetleri nedeniyle sıvı-katı ara yüzeyindeki yüzey geriliminin şematik gösterimi [16].	16
Şekil 2.13. Örnek bir Zisman grafiği [21].	17
Şekil 2.14. Elektrokimyasal korozyon sırasında tipik reaksiyon. Elektronlar anodik bölgelerden uzaklaştırılır ve katodik bölgelerde korozyon ürünleri olarak biriktirilir [24].	20
Şekil 3.1. Sol-jel prosesinin şematik gösterimi [41].	27
Şekil 3.2. Hidratlı silika tetranın yoğunlaşma reaksiyonu.	28
Şekil 3.3. Si-OH tetrahedranın polikondenzasyon reaksiyonu.	28
Şekil 3.4. Klasik sol-jel işlemi [44].	30
Şekil 3.5. Silika alkoksitlerin asit katalizli hidrolizi [48].	32
Şekil 3.6. Silisyum alkoksitlerin baz katalizli hidrolizi [48].	32
Şekil 3.7. Silisyum alkoksitlerin asit katalizli yoğunlaşması [48].	32
Şekil 3.8. Silisyum alkoksitlerin baz katalizli yoğunlaşması [48].	32
Şekil 3.9. Si(OR) ₄ hidrolizinin ve yoğunlaşma reaksiyonlarının bağıl hızlarının pH'a bağımlılığı [49].	33
Şekil 3.10. pH oranına göre Si-OH grubunun hidroliz hızı	34

Şekil 3.11. Her oksijen atomunun üç TiO ₆ oktahedranın bir parçası olduğu, köşeleri paylaşan SiO ₄ tetrahedralı amorf silikanın (a) ve rutilin (b) şematik yapıları [49].	36
Şekil 3.12. pH'ın sol-jel reaksiyonlarında partikül morfolojisine etkisi [52].	37
Şekil 3.13. Katyonların yük, pH ve hidroliz dengesi arasındaki ilişkisi [52].	38
Şekil 3.14. Olayon reaksiyonlarının çeşitleri [47].	40
Şekil 3.15. Bazı aqua-iyonların ayrışma hızı [47].	40
Şekil 3.16. Oksalasyonun gösterimi.	41
Şekil 3.17. Doymuş metallerdeki oksalasyon.	41
Şekil 3.18. Oksalasyondaki M-O-M bağının oluşumu.	41
Şekil 3.19. Asitler tarafından katalize edilmiş hidroksol ligandları.	41
Şekil 3.20. pH ile jelleşme süresi arasındaki ilişki [55].	43
Şekil 3.21. R oranı ve jelleşme süresi arasındaki ilişki [42].	44
Şekil 3.22. Temel KAXS diyagramı [58].	45
Şekil 3.23. KANS (küçük açılı nötron saçılımı) yönteminin temel prensibi [60].	46
Şekil 3.24. Bağ oluşturan polimer kümesinin Cayley ağacı olarak gösterimi.	47
Şekil 3.25. Kare kafes üzerindeki site sızması. $p=0.75$ için sınırsız bir küme vardır [47].	49
Şekil 3.26. Titanya jelinin büzülmeden sonraki hali [47].	50
Şekil 3.27. Mikrosineriz oluşumu: (A) Çözücüde bulunan serbest polimer ağı ve (B) Polimerlerin faz ayırma ağı [47].	51
Şekil 3.28. Boyun yarıçapı, r_n , negatiftir, çünkü eğriliğin merkezi katı fazın dışındadır: parçacığın yarıçapı, r_p , pozitifdir. Malzeme pozitif eğrilikte çözünme, negatif eğrilikte ise birikme gösterir. Boyun büyüdüğü zaman jel güçlenir [47].	51
Şekil 3.29. (a) asit katalizli, (b) baz katalizli ve (c) yüksek ve (d) düşük çözünürlük koşulları altında yaşlandırılan jellerin kurutulması [47].	52
Şekil 3.30. Çeşitli başlangıç kalınlıkları için jelin su içeriğine karşı alümina jelden su kaybı oranı ($\circ 7.5$; $\circ 3.0$; $\square 1.8$; $\diamond 0.8$ mm) [47].	53
Şekil 3.31. Sıvının (a) yayılan (temas açısı $\theta=0$) veya (b) ıslanan, ancak yayılmayan ($90^\circ > \theta > 0^\circ$) kuruyan gözenekli cismin yüzeyindeki dağılımı. Sıvının absorbe edilen filmdeki kimyasal potansiyeli menisküsün altındakine eşittir [47].	54
Şekil 3.32. Sıcaklık ve buhar basıncı bu yönde azaldığından, buhar fazında dışarıya doğru difüzyon vardır [47].	55
Şekil 3.33. Dışa yakın sıvının sarkaç halinde olduğu (cepler halinde izole edilmiş) ikinci düşen hız periyodunun şematik gösterimi [47].	57
Şekil 3.34. Süper kritik kurutmanın temel şeması [64].	57
Şekil 3.35. Yüksek sıcaklık süper kritik kurutmanın temel gösterimi [65].	58
Şekil 3.36. Tek kristal gözenek boşluğunu sürükleyen gözenekli bir jel ağında büyür [70].	61
Şekil 3.37. Kuru ve ıslak koşullar altında silika sinterleme (kesikli çizgiler) ve kristalizasyon (düz çizgi) işlemi [47].	62
Şekil 3.38. Daldırma kaplama yönteminin aşamaları [73].	63
Şekil 3.39. a) Kararlı hal daldırma kaplama işleminin şematik gösterimi (yapı gelişimleri ile birlikte) b) Daldırma kaplama sırasında sıvı akış modeli açıklaması.	64
Şekil 3.40. Döndürmeli kaplama işleminin adımları [75].	65

Şekil 4.1. Bu deneyde kullanılan malzemeler. Soldan sağa doğru; Etanol, Titanyum izopropoksit, TiO ₂ nanotoz, damıtılmış su, hidroklorik asit ve stearik asit.	71
Şekil 4.2. Bir beherde (sol) titanyum izopropoksit ve etanolün bir süre boyunca karıştırılması ve daha sonra (sağ) hidroklorik asit ve suyun eklenmesi sonucu nihai son.	72
Şekil 4.3. Süperhidrofobik sol-jel kaplamalarının üretiminin şematik gösterimi.	73
Şekil 5.1. a(1), b(2), c(3), d(4), e(6) ve f(8) numunelerinin ıslatma açısı ölçümleri.	78
Şekil 5.2. a(9), b(10), c(11), d(12), numunelerinin ıslatma açısı ölçümleri.	79
Şekil 5.3. a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerinin ıslatma açısı ölçümü.	80
Şekil 5.4. a(17), b(18), c(19) ve d(20) numunelerinin ıslatma açısı ölçümleri.	81
Şekil 5.5. a(21), b(22), c(23) ve d(24) numunelerinin ıslatma açısı ölçümü.	82
Şekil 5.6. 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.	83
Şekil 5.7. 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.	84
Şekil 5.8. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin XRD analizi örnekleri.	84
Şekil 5.9. 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.	85
Şekil 5.10. 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.	86
Şekil 5.11. 1 numaralı örneğin Sem ve EDS analizi a) yüzey görüntüsü ve 2 numaralı örneğin Sem ve EDS analizleri b) yüzey görüntüsü ve c) yüzey EDS sonuçları.	87
Şekil 5.12. 4 numaralı örneğin Sem ve EDS görüntüsü a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) map analiz sonuçları.	88
Şekil 5.13. 6 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	89
Şekil 5.14. 8 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	91
Şekil 5.15. 9 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, d) kesitin EDS sonuçları, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	92
Şekil 5.16. 11 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) kesit görüntüsü, b) kesitin EDS görüntüleri, c) kesitin EDS sonuçları ve d) kesitin map analizi.	94
Şekil 5.17. 13 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	95
Şekil 5.18. 15 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	97
Şekil 5.19. 10 numaralı örneğin a) yüzey görüntüsü ve b) kesit görüntüsü, 12 numaralı örneğin c) kesit görüntüsü, 14 numaralı örneğin d) kesit görüntüsü ve 16 numaralı örneğin e) kesit görüntüsü.	98
Şekil 5.20. 17 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) yüzey EDS görüntüsü ve c) yüzey EDS sonuçları.	99

Şekil 5.21. 19 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) yüzeyin EDS görüntüsü ve c) yüzeyin EDS sonuçları. 21 numaralı örneğin d) kesit görüntüsü, e) kesitin EDS görüntüsü, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	100
Şekil 5.22. 23 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	101
Şekil 5.23. 18 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi	103
Şekil 5.24. 20 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	104
Şekil 5.25. 22 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	105
Şekil 5.26. 24 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.	106
Şekil 5.27. 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.	108
Şekil 5.28. 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.	109
Şekil 5.29. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.	109
Şekil 5.30. 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.	110
Şekil 5.31. 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.	111
Şekil 5.32. 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.	112
Şekil 5.33. 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.	113
Şekil 5.34. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.	113
Şekil 5.35. 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.	114
Şekil 5.36. 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.	115
Şekil 5.37. a(2), b(4), c (6) ve d(8) numunelerinin UV absorpsiyonu.	116
Şekil 5.38. a(9), b(10), c(11) ve d(12) numunelerinin UV absorpsiyonu.	118
Şekil 5.39. a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerin UV absorpsiyonu.	120
Şekil 5.40. a(1), b(2), c(4), d(6) ve e(8) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü sonuçları.	122
Şekil 5.41. a(9), b(10), c(11) ve d(12) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.	125
Şekil 5.42. a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.	127
Şekil 5.43. a(17), b(18), c(19) ve d(20) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.	129
Şekil 5.44. a(21), b(22), c(23) ve d(24) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.	132

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMA ÜRETİMİ

ÖZET

Süperhidrofobik kaplamalar günümüzde güneş panellerinde, korozyon korumasında, buz fobiklik, buğu önleyici vb. alanlarda kullanılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün artması sonucu sıvı damlacıkları yüzeyin üzerinde kayar ve tozları yüzeyden zahmetsizce temizler. Bunun en büyük örneği güneş panelleridir. Süperhidrofobik yüzey sayesinde panellerin üzerindeki tozlar su yardımıyla temizlenir. Bir yüzeyin süperhidrofobik olması için 150° 'nin üzerinde bir temas açısına gerek duyulmaktadır. Normal bir yüzey ile süperhidrofobik bir yüzey arasındaki fark, süperhidrofobik yüzeyde hava cepleri olmasıdır ve damlaların bu ceplerin üzerinde kayması sonucu oluşur.

Sol-jel yöntemi; metal kaynağının uygun bir alkol içinde çözünmesi ve daha sonra su ve asit ilave ederek önce sıvı ve akışkan 'sol', daha sonra hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile yaşlanarak kıvamlı 'jel' yapısı oluşturmaya verilen isimdir. Sol-jel yöntemi yedi adımdan oluşur. İlk aşama karışma aşamasıdır. Bu aşama da uygun pH ortamında malzemeler karıştırılır. İkinci adım dökümdür. Bu aşamada sıvı sol bir kalıba dökülür. Üçüncü adım jelleşmedir. Sol içinde çapraz bağlanmalar meydana gelir ve buda solün viskozitesinin artmasına sebep olur. Dördüncü adım yaşlanmadır. Bu aşamada polikondenzasyon reaksiyonları devam eder ve jelin dayanıklılığı artar. Beşinci adım kurutmadır. Bu aşamada sıvı gözeneklerden uzaklaştırılır. Eğer dikkatli olunmazsa jelde çatlaklar olabilir. Altıncı adım dehidrasyon. Bu aşamada jelin içindeki -OH moekülleri uzaklaştırılır. Yedinci ve son adım ise yoğunlaşmadır. Bu aşamada yüksek sıcaklıklara çıkılır ve yüzey yapısı değiştirilir. Sol-jel yüzeylere iki şekilde uygulanır. İlk yöntem daldırma kaplama yöntemidir. Bu yöntemde kaplanacak malzeme jelin içine daldırılır ve sonra yavaşça çekilir. Çekilme esnasında üst tarafta bulunan jel kütlesi yerçekimi etkisiyle süzülerek aşağı düşer. Daha sonra ise kurutma işlemi yapılarak bu süreç bitirilir. İkinci adım ise döndürme kaplamadır. Bu yöntemde malzeme döndürülmek üzere bir cihaza konulur. Malzeme yüksek hızlarda dönerken üstüne sol-jel dökülür. Yüksek hızda döndürüldüğü için üstündeki artık jel ayrılır ve malzeme yüzeyinde ince bir film olarak kalır. Daha sonra kurutma işlemine yollanarak süreç tamamlanır. Sol-jel bir çok alanda kullanılır. Kaplama olarak güneş panellerinin yüzeyinde yansıma önleyici olarak ve fotokromik gözlüklerde kullanılır. Elektrokromik olarak akıllı camlarda kullanılır. Ayrıca korozyon korumasında ve toz olarak da kullanılır.

Bu çalışmada süperhidrofobik yüzey üretimi yapılmıştır. Üretim yöntemi olarak sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Güneş panelini temsil etmesi için soda-kireç camı kullanılmıştır. Ana malzeme ise titanyum kullanılmıştır. Süperhidrofobik malzeme olarak stearik asit kullanılmıştır. Örneklerin yarısı önce sol-jel kaplanarak, daha sonra stearik asit kaplanmıştır. Diğer yarısı ise sadece stearik asit ile kaplanmıştır. Analiz olarak yüzey açısı ölçümü, yüzey pürüzlülüğü, UV ölçümü, Raman, XRD, FTIR, SEM ve EDS analizleri uygulanmıştır.



PRODUCTION OF SUPERHYDROPHOBIC COATING BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Superhydrophobic coatings are currently used in solar panels, corrosion protection, ice phobicity, anti-fog, etc. As a result of increased surface roughness, liquid droplets slide on the surface and effortlessly remove dust from the surface. The biggest example of this is solar panels. Thanks to the superhydrophobic surface, the dust on the panels is cleaned with the help of water. For a surface to be superhydrophobic, a contact angle of over 150° is required. The difference between a normal surface and a superhydrophobic surface is that there are air pockets on the superhydrophobic surface and the drops slide on these pockets.

The ability of a solid surface to get wet is called the water contact angle (wca). This angle is called hydrophobic if it is greater than 90° and hydrophilic if it is less than 90° . A superhydrophobic surface is used when the contact angle is greater than 150° . In nature, animals and plants have superhydrophobic surfaces. This is to protect them from contamination and prevent water accumulation. In plants, it is mostly used to clean leaf surfaces. In animals, it is used for various purposes. For example, insects have this feature to prevent their wings from getting wet, while geckos have it for climbing on flat surfaces. The contact angle is defined as the angle formed by the intersection of the liquid-solid interface and the liquid-vapor interface. In 1805 Thomas Young described the equilibrium conditions on an ideal smooth surface. Young also defined hydrophilicity, hydrophobicity and superhydrophobicity with respect to the contact angle. In 1936, Wenzel related surface roughness and surface energy to the contact angle. Wenzel calculated only homogeneous surfaces. In 1944 Cassie and Baxter created another model for heterogeneous surfaces. In Cassie and Baxter's model, it is assumed that the liquid is represented only by roughness surfaces with the solid and that air pockets are trapped under the liquid. In this case, the air is considered to be trapped and part of the surface is not wetted by the liquid. Superhydrophobic surfaces are used for corrosion resistance, anti-fogging, anti-icing and in solar panels. As corrosion protection, the corrosion resistance mechanism of a superhydrophobic surface coating is mostly contributed to by the presence of air pockets between the substrate and the solution, providing an effective barrier against the movement of corrosive ions. as an anti-fog, it is known that fogging is prevented when the contact angle is less than 40° . Ice phobia refers to the low adhesion force between ice and a solid surface. The surfaces of solar panels often become covered with dust over time. Thanks to superhydrophobic surfaces, dust cannot adhere to the surface and the surface of the panel remains clean.

The sol-gel method is to use a compound containing a chemical component with high activity as a precursor, homogeneously mix these raw materials in the liquid phase, and apply hydrolysis and condensation chemical reactions to make a stable sol. The sol-gel process refers to the formation of a liquid suspension called 'sol', a stable colloid solution obtained by hydrolysis and partial condensation of precursors to form

metal-oxygen-metal bonds (M-O-M). At the same time, upon condensation, the sol particles form an inorganic 3D network called a 'gel'. Inorganic sols and gels are obtained by various techniques and are generally synthesized directly from chemical reactants dissolved in a liquid medium. A chemical reactant containing M cations is called a precursor. When the reaction starts, solvents may be required to homogenize the reaction mixture of alkoxide systems. The solvent's polarity, dipole moment, viscosity and protic and non-protic behavior change the reaction rates and indirectly the structure of the sol-gel coating. Acid and base catalysts can affect hydrolysis and condensation rates and change their structure. The basic definition of gelation is the growth of aggregates as a result of condensation or fragmentation of polymers. The clusters must then form and join together to be called a gel. The aging process is the time taken to wait for the chemicals in the gel to transform the gel into a stable structure. Sintering is a densification process driven by interfacial energy. The dip coating process consists of four stages: dipping the substrate into the solution, drawing the substrate, drainage during and after drawing, and evaporation and drying during and after drawing the substrate. Spin coating consists of four steps: deposition, spinning, separation and evaporation.

In this study, superhydrophobic surfaces were produced. Sol-gel method was used as the production method. Soda-lime glass was used to represent the solar panel. Titanium was used as the main material. Stearic acid was used as superhydrophobic material. Half of the samples were first coated with sol-gel and then with stearic acid. The other half was coated with stearic acid only. Surface angle measurement, surface roughness, UV measurement, Raman, XRD, FTIR, SEM and EDS analyses were performed.

Titanium sol-gel coated on soda-lime glass, stearic acid coated on top and finally stearic acid + TiO₂ nanoparticle coatings were made. The sol-gel samples were sintered at 500°C, while only one sample was sintered at 600°C. About half of the samples were uncoated with titanium sol-gel and these uncoated samples were coated with stearic acid and stearic acid + TiO₂ coatings. The other samples were first coated with titanium sol-gel and then top coated with the same treatments. Stearic acid was used for the hydrophobic coating. 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g and 0.4 g of stearic acid were used. TiO₂ nanoparticles were used at a constant 0.4 g.

Contact angle measurement is the measurement of the angle formed by dropping water drops on surfaces. According to contact angle measurements, normal sol-gel coatings showed hydrophilic properties. The contact angle of the sample sintered at 600 °C is 34.8°, while the contact angle of the sample sintered at 500 °C is 55°. The contact angles of the hydrophobic contents were observed between 98°-100°. The combination of stearic acid + TiO₂ made the coating superhydrophobic. Sol-gel coated 0.1 g stearic acid was 138.5°, while 0.1 g stearic acid without sol-gel was 135.7°. Sol-gel coated 0.4 g stearic acid was 143.9°. This shows that the contact angle increases when the amount of stearic acid increases. XRD is an analysis technique in which the structure of materials is learned using x-rays. Looking at the XRD results, the ordinary glass sample gave more or less the same value as the other samples (except TiO₂ nanoparticles) and sol-gel coatings. Titanium sol-gel was sintered at 500°C. At this temperature titanium is in the anatase phase and is given in the peaks. The samples with nanoparticles gave sharper and clearer peaks. SEM analysis is used to visualize surface images at high magnification using an electron beam. SEM analysis showed that sol-gel coatings have cracks. The coating is clearly visible in cross-sectional images. In samples with nanoparticles, the grains come together and this causes the formation of a superhydrophobic surface. Raman analysis measures the vibration of

molecules at different wavelengths and shows the reactions that occur. Raman results are in parallel with XRD results. Sol-gel coatings give the same peak as each other. The stearic acid coating had no effect on this. The samples with nanoparticles showed sharper and clearer peaks. In FTIR analysis, infrared rays are directed at the bonds in the material and data is generated based on the absorption of the molecular bonds. In FTIR analysis, O-H, Ti-OH, Ti-O and Ti-O-Ti bands are seen respectively. There is only Ti-O-Ti band in samples with nanoparticles. This may be due to the nanoparticles. UV absorption analysis is the measurement of the reduction of the beam of light transmitted through the material. In the UV absorption test, the values of the samples sintered at 500° and 600° temperatures are the same. When we look at the hydrophobic coatings, the permeability decreases when the stearic acid content increases. Non-sol-gel coated samples are slightly better in permeability than sol-gel coated samples. Surface roughness analysis is the measurement of the three-dimensional topography of the surface. The surface roughness test shows that sol-gel coatings are smoother. The roughness parameter is 0.371 μm . Therefore, the contact angle of these samples is low. It is about 0.224 μm and finally in the case of superhydrophobic coatings the roughness increases much more, measuring 3.7 μm .



1. GİRİŞ

Dünya, güneşten elektromanyetik radyasyon biçiminde her gün 4000 trilyon kWh enerji almaktadır. Bu değer, dünyanın toplam enerji tüketiminin yaklaşık yüz katıdır. Dünya atmosferinin dış katmanlarındaki güneş ışınlarının ortalama ışıma gücü yaklaşık olarak $1.36 \text{ kW} / \text{m}^2$ 'dir [3]. Dünyanın yörüngesi eliptik olduğu için, güneşten dünyaya olan mesafe yılın belli zamanına bağlı olarak biraz değişir ve gerçek dünya dışı ışık şiddeti tüm yıl boyunca $\pm \%3,4$ oranında değişir. Dünya atmosferine sürekli bir şekilde çarpan güneş ışığının yaklaşık miktarı $1.75 \times 10^5 \text{ TW}$ 'dir. Atmosferik bulut örtüsünden $\%60$ 'lık bir geçirgenlik söz konusu olduğunda, $1.05 \times 10^5 \text{ TW}$ 'lık bir enerji sürekli olarak yeryüzüne ulaşır. Dünya yüzeyinin sadece $\%1$ 'indeki ışıma $\%10$ 'luk bir verimlilikle elektrik enerjisine dönüştürüldüğü zaman, 105 TW 'lık bir kaynak imkanı sağlanırken, 2050 için toplam küresel enerji ihtiyacı ise yaklaşık 25-30 TW olacağı tahmin ediliyor [1,2].

Güneşten gelen enerji yalnızca yeryüzündeki yaşamı sürdürmez, aynı zamanda fosil yakıtları veya biokütle, rüzgâr ve okyanus enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları da içinde olmak suretiyle insanlar tarafından kullanılan hemen hemen tüm enerji türlerinin kaynağıdır [3]. Tarih boyunca insanlar güneşten gelen ısıyı tahılları kurutma, yemek pişirme, suyu ve evleri ısıtmak için kullanmışlardır. Güneş termal enerjisi kavramının kullanımı 1767'de İsviçreli bilim adamı Horace de Saussure'un dünyadaki ilk güneş kolektörünü veya "sıcak kutusunu" icat etmesi sonucu kullanılmaya başlandı. Ünlü gökbilimci Sir John Herschel'sa, 1830'larda Güney Afrika'ya düzenledi seyahat sırasında yemek pişirmek için güneş enerjili sıcak kutuları kullandı. Güneş enerji kolektörleri, evler de kullanılmak için ısıtma suyu ve konut ısıtma sistemleri de dahil olmak üzere birçok uygulama için güvenilir ve aynı zamanda düşük maliyetli enerji kaynağı sağlamak üzere hemen hemen her iklim koşulların da güneş termal enerjisini toplayabilme yeteneğine sahiptir. Çamaşırhaneler ve gıda işleme şirketleri gibi diğer çeşitli endüstri kuruluşları da güneş enerjisini kullanırlar. Son yıllarda, tesisler buhar türbinlerini kullanmak suretiyle elektrik üretmek için de güneş termal enerjisini kullanmaya başladılar. Buhar, güneş enerjisinin bir su kazanına yoğunlaştırılmasıyla üretilir [4].

Bir güneş enerji sisteminin performansı (ister termal ister FV kolektör kullanılıyor olsun), örtü camının güneşten gelen radyasyonu toplama yüzeyine iletme kabiliyetinin yanında güneşten gelen radyasyonun yoğunluğu, soğurmanın eğim açısı gibi diğer faktörlerden fazlasıyla etkilenir. Bahsedilen bir diğer faktör ise, toz birikimine bağlı olarak geçirgenliğin kademeli olarak ortadan kalkmasıdır [5]. Monte edildikleri yere bağlı olarak toz fırtınalarına ve organik topraklara maruz kalabilme ihtimali vardır ve yüzeydeki kir tabakası doğrudan güneş panelleri ve santralin güç çıkışını azaltır. Toprak miktarının yüksek olduğu bölgelerde, yüzeydeki kirlenme sonucunda yıllık güç kaybı %50'ye kadar çıkmaktadır. Bu durum, elektrik üretimi için istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle güneş panellerin de bulunan kapak camının temizlenebilme kabiliyetinin sağlanması gerekmektedir. Yüzeyin kendi kendini temizlemesi, su itici (hidrofobik) veya su dağıtıcı (hidrofilik) özellikleriyle sağlanır [6].

Bu çalışmada süperhidrofobik yüzey elde etmek amaçlanmıştır. Güneş panelini temsilen soda-kireç camı kullanılmıştır. Kaplama olarak sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Ana kaplama malzemesi titanyumdur ve hidrofobik malzeme olarak stearik asit kullanılmıştır. Başta temas açısı ölçümü olmak üzere çeşitli analiz yöntemleri ile test edilmiştir.

2. SÜPERHİDROFOBİK

2.1. Tanım

Hidrofobik sözcüğü, υδρο (hidro) = su ve φοβος (fobik) = su iten yüzeylere verilen isim olan οφος (fobik) = korkan/iten birleşik Yunanca ‘υδροφοβος’ kelimesinden gelmektedir. Katı bir yüzeyin ıslanabilme yeteneğini belirlemek için kullanılan parametre, sıvının yüzey üzerindeki θ temas açısıdır. STA (su temas açısı) $> 90^\circ$ ’den büyük ise yüzey hidrofobik olarak kabul görür (STA $< 90^\circ$ ’den küçük ise yüzey hidrofilik kabul edilir, yani su çeker) [6]. Süperhidrofobik bir yüzeyde oluşan temas açıları, suyu iten bir yüzey olarak son derece yüksektir ve bunlar genellikle 150° ’in üzerinde su temas açısına sahip yüzeyler olarak tanımlanır, bir diğer görüş olarak ise temas açısı 140° olarak benimsenmiştir [7].

2.2. Doğada Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğada bulunan süperhidrofobik yüzeyler, çevre koşulların da daha iyi hayatta kalmalarını olanak sağlamak için su aktif özellikleri ile mimesileri bulunan bazı bitki türlerinde, böcek türlerinde ve hayvan türlerinde bulunmaktadır. Doğada bulunan süperhidrofobik katmanların esas amaçları; su birikimini önlemek, yabancı maddelere karşı düşük bir yapışmaya sahip olmak, kirleticileri yüzeylerinde kapsüllemek için damlacık yuvarlanmasını kolaylaştırmak ve bazen mikrobiyal büyümeyi engellemektir [8].

2.2.1. Bitkilerde süperhidrofobik özellikler

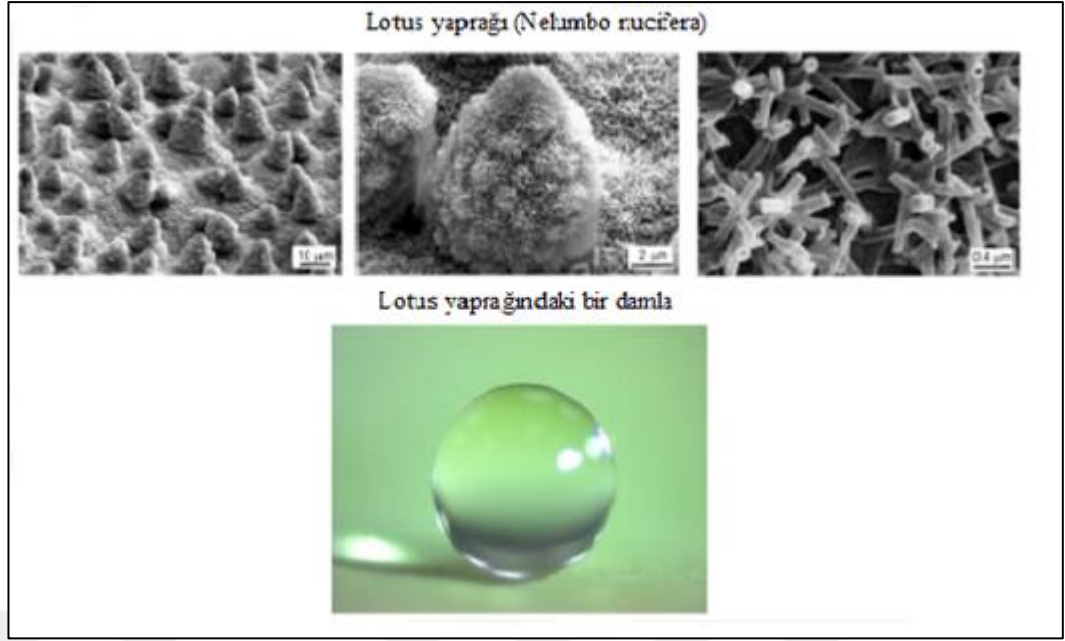
Bitkilerin yüzey yapısını, kimyasal istikrarını ve ıslanma davranışları hakkındaki ilk açıklamalar Holloway’in (1969, 1970, 1971) ilk çalışmalarında verilmiştir. 1990’lı yıllarda hem biyologlar hem de malzeme bilimcileri doğal süperhidrofobik yüzeyleri incelemeye başlamışlardır. İnceledikleri bitkiler ise Nelumbo nucifera (Lotus) ve Colocasia esculenta (Gölevez) gibi suyla yüksek temas açlarına sahip su itici bitki yapraklarıydı [8,9].

Neinhuist ve Barthlott (1997), 200’den fazla hidrofobik bitki türünün yüzey yapılarını araştırmışlardır ve bunların çoğunun, dışbükeyden papilloz epidermal hücrelere kadar

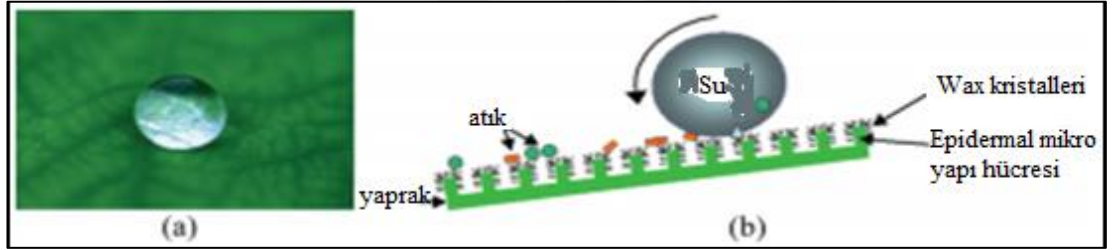
oluşan hiyerarşik yüzey yapıları ile farklı üç boyutlu epikutiküler balmumlarının çok yoğun bir düzenlemesinin sonucu olduğuna vardılar [9]. Yaprak yüzeyi, papilla veya mikro yarıklar oluşturan papilloz epidermal nedeniyle oldukça pürüzlü bir yapıdır. Mikro ölçekli pürüzlülüğe ek olarak, papillanın yüzeyi de pürüzlüdür ve uzun zincirli hidrokarbonlar ile hidrofobik olan üç boyutlu epikutiküler mumlardan oluşan nano ölçekli pürüzler vardır. Lotus mumları tübüller halinde bulunmaktadır, ancak diğer yapraklarda da mumlar, trombositler veya diğer morfolojiler şeklinde bulunur [8].

Lotus yapraklarının süperhidrofobikliği ve kendi kendini temizleme özelliği, dışbükey hücreli papillaların tepesinde bulunan rastgele yönlendirilmiş hidrofobik balmumu ile oluşturduğu hiyerarşik bir yüzey yapısının oluşması sonucu olduğu bulunmuştur [9]. Hiyerarşik yapı, damlatılan bir su damlacığının en düşük temas alanına yol açan bir hava cebi oluşumunu sağlar (Şekil 2.1.). Papiller, saç benzeri yapılar veya nano yapı pürüzlülüğü olarak da adlandırılan çok yoğun epikutiküler balmumu tabakası (balmumu kristalleri) ile üst üste biner. Epikutiküler mumların kendileri de hidrofobik özelliklere sahiptir ve mikro ve nano yapı pürüzlülüğü sayesinde su damlacıkları ile yaprak yüzeyi arasındaki temas alanının azalmasına neden olur.

Temas açısı histerezisi, eğim açısı ve yapışma kuvvetlerinin azalmasına sebep olur. Bir Lotus yaprağının statik temas açısı ile temas açısı histerezisi sırasıyla yaklaşık 164° ve 3° 'dir. Yapraklardaki su damlacıkları, kirletici partikülleri yuvarlanır iken yaprakların yüzeylerinden uzaklaştırarak kendi kendini temizlemesi sağlar. Yüzey hafif bir açıyla bile eğilse, su damlacıkları yapraklardan yuvarlanmaya başlar ve böylece kendi kendini temizleme etkisini gösteren yüzeydeki kirleri toplayıp temizler (Şekil 2.2.) [8,10].



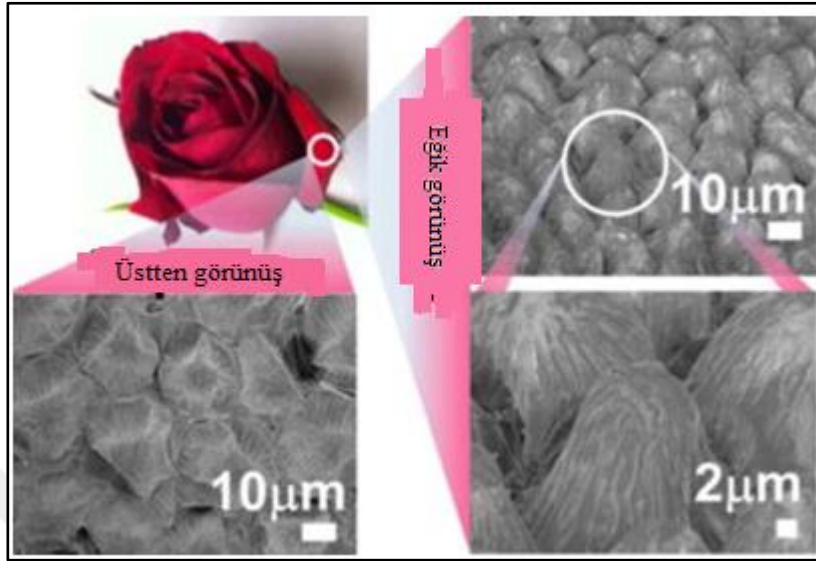
Şekil 2.1. Nano yapı oluşturan, yüzeyde 3-D epikutiküler balmumu tübüleriyle kaplı papilloz epidermal hücrelerin oluşturduğu mikro yapıdan oluşan Lotus (*Nelumbo nucifera*) yaprak yüzeyinin SEM mikrografları (üç büyütme ile gösterilmiştir) ve Lotus yaprağı üzerin



Şekil 2.2. (a) 150° daha yüksek statik temas açısına sahip Lotus yaprağı üzerinde su damlası boncukları. (b) Lotus etkisinin şematik gösterimi [10].

Kırmızı güllerin taç yapraklarında yüksek yapışma özelliklerine sahip süperhidrofobik özelliklerin bulunduğu bildirilmiştir (Şekil 2.3). Mikro papila olarak da isimlendirilen konik hücrelerin boyutu 16 µm çapında ve 7 µm yüksekliğindedir [11]. Yüksek bir su temas açısı elde edilebilir, fakat buna rağmen, su ve altlık yüzeyi arasındaki temas alanı büyüktür ve bu nedenle yüksek bir yapışma kuvveti ortaya çıkar; bu sebeple su damlacığı hareketsiz kalır. Pürüzlü bir yüzeye su emprenye edilmesi, malzemenin özelliklerine ve yüzey geometrisine bağlıdır. Gül yaprağı yüzeyindeki su damlacıkları küresel formdadır ve taç yaprağı ters çevrilse bile hareket etmeden kalır. Buna "petal efekti" denir. Bir gül yaprağının yüzeyi, mikro ölçekli papilalardan oluşan hiyerarşik bir yapıya sahiptir ve her bir papila nano katmanlara sahiptir. Papilalar temas açısı

histerisini kontrol eder ve nano katmanların yaprakların süperhidrofobik olmasına yol açar [12].



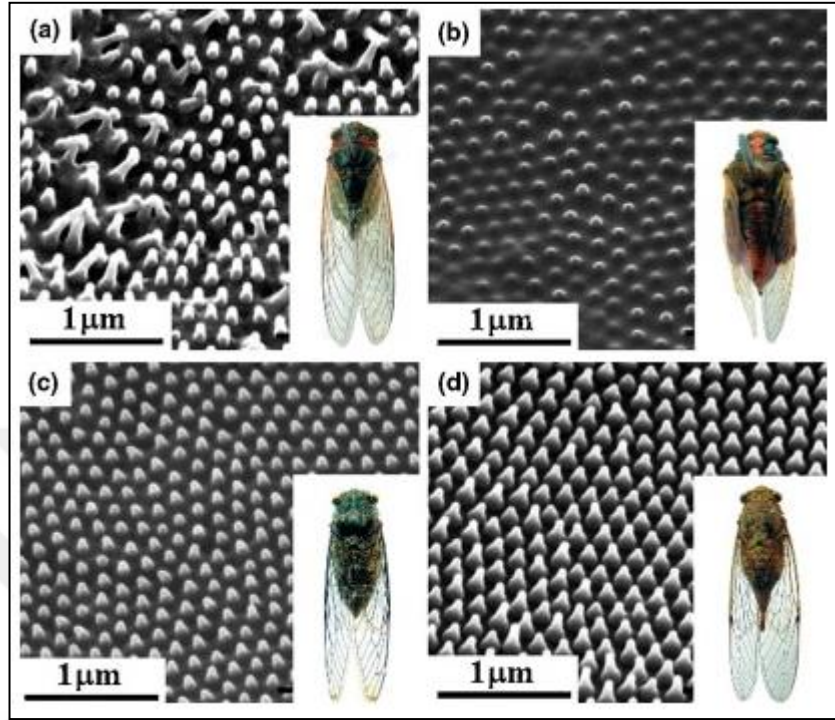
Şekil 2.3. Farklı büyütmeler de yüksek yapışma özelliğine sahip süper hidrofobik bir kırmızı gül yaprağının görüntüleri [11].

2.2.2. Hayvanlarda süperhidrofobik yüzeyler

Birçok böcek, yağmur ve böceklerin karşılaşılabileceği diğer su kaynakları tarafından ıslanmaya karşı çok az koruma sağlayan bir ortamda yaşadıkları için ıslanmayan yüzeylere sahiptir. Kelebekler, büyük bir kanat alanı/vücut kütle oranına sahiptir ve kirlenmeden kaynaklanan ek ağırlık (su ve/veya partiküller), bu böceklerin uçuş yetenekleri üzerinde potansiyel olarak zararlı bir etkiye sahip olabilir. Kanatlarının süperhidrofobik özelliği olması, kanat ölçeklerinde bulunan mikro ve nano yapıların kombinasyonunun bir sonucudur [13].

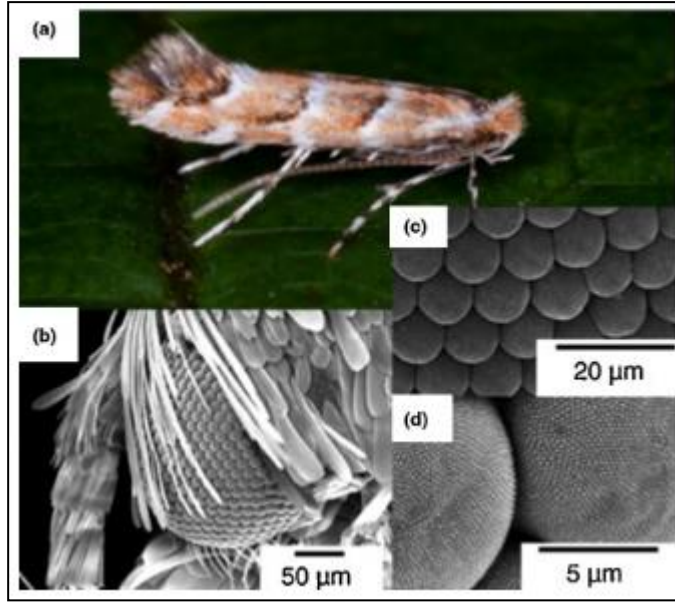
Ağustos böceğinin kanatlarının yüzeyindeki periyodik nano yapıların varsayılan fonksiyonları ile birlikte fonksiyonel verimlilikleri atomik kuvvet mikroskobu ile araştırılmıştır. Parçacık yapışma verileri, kanatlar da ıslanma önleyici özelliklere sahip düşük yüzey enerjili bir membranın var olduğunu göstermiştir. Kanatlar da ayrıca yansıma önleyici özelliklerin yanı sıra, güçlü mekanik özelliklerinin de var olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ağustosböceği kanatlarının ıslanmama özelliği, genel olarak yükseklik ve mikron altı aralıkta çıkıntılar içeren nano yapılanmaya bağlanmıştır. Sun ve ark. 15 Ağustos böceği türünü analiz etti (Şekil 2.4). Nano kubbelerin homojen farklılıkların yanı sıra çaplarında ($\emptyset$), yüksekliğinde (h) ve aralıklarında (s) farklılıkların olduğunu gözlemlediler. En yüksek su itici özellikler $\emptyset = 141$ nm, h =

391 nm ve $s = 46$ nm olan *Terpnosia jinpingensis* için elde etmişlerdir. Bununla birlikte, bu yüzeylerde biriken bir su damlacığı, yüzeyde tutturulmuş bir şekilde kalmıştır, bu da yüksek yapışma kuvveti olduğunu gösterir [11,13].



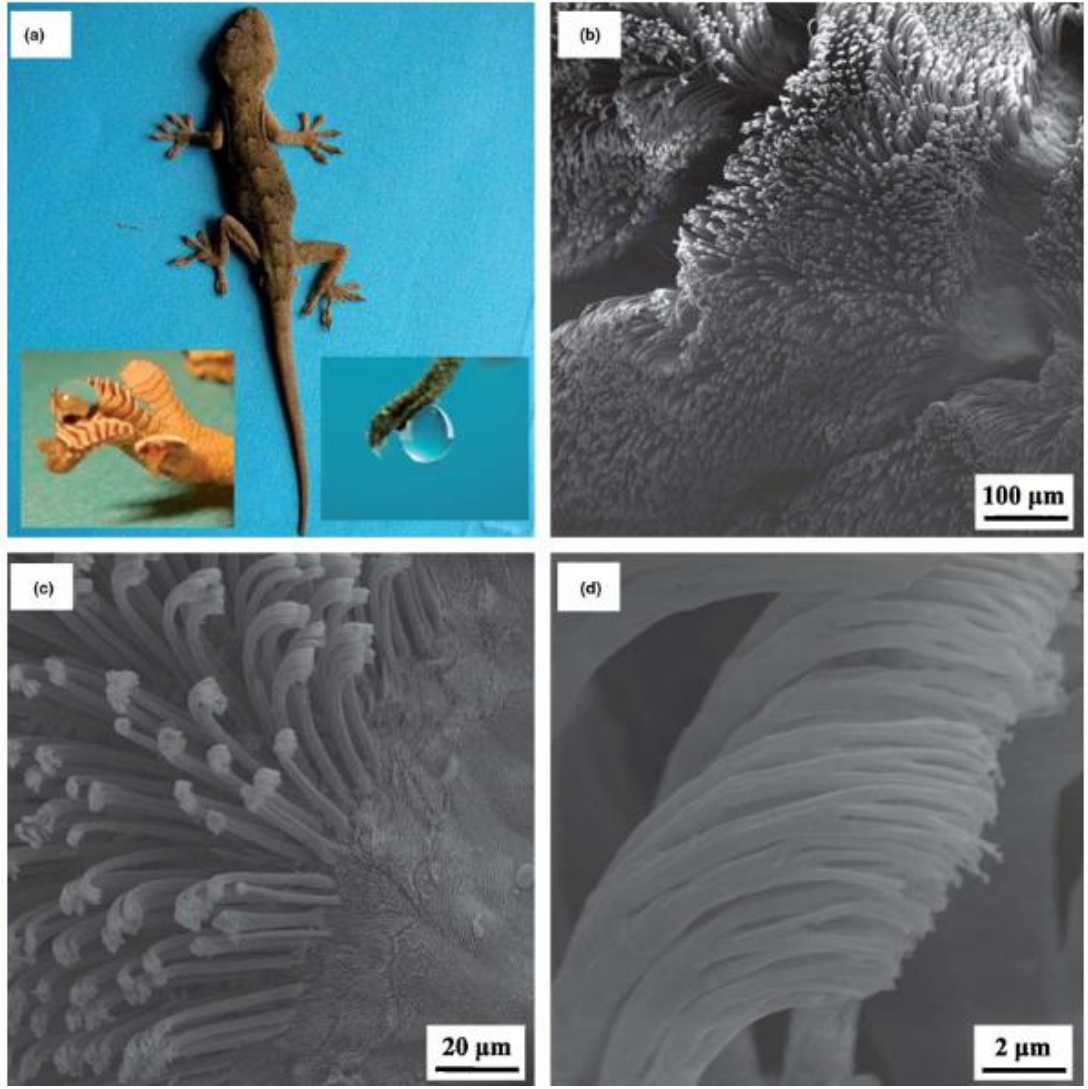
Şekil 2.4. Farklı ağustosböcekleri türlerinde bulunan nano yapıların görüntüleri [11].

Doğada hem mikro hem de nano ölçekte yüksek sıralı yapıların yansıma önleyici olduğu kadar buğulanmayı önleme özellikleri de olduğu görüldü. *Cameraria ohridella* gibi sinek ve güve gözlerinde yansıma önleyici özelliklerin bulunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.5). Bernhard ve Miller (1962), güve gözlerinde bulunan faset lenslerin dış yüzeyinin korneal meme uçları olarak isimlendirilen bir dizi kutiküler çıkıntıdan oluştuğunu anlamışlardır. Nano boyutta, fasetler, 200 nm çapında ve 70-80 nm yüksekliğine sahip periyodik çıkıntı yapılarını içerir. Korneal meme başı dizisinin optik etkisi sonucu, faset lens yüzeyinin yansımada ciddi bir azalma ortaya çıkmaktadır [11,14].



Şekil 2.5. Yansıma önleyici güve gözlerinin ve farklı büyütmelerindeki görüntüler [11].

Gekolar, yüksek katı-katı yapışma özelliğine sahip ayakları tabanları sayesinde dikey yüzeylere kolayca tırmanabilirler. Bu davranış, ayaklarında setae adı verilen iyi sıralanmış mikroskobik tüylerin varlığı ile açıklanmaktadır (Şekil 2.6). Uzunlukları 20-70 µm ve çapları 3-7 µm'dir. Bununla birlikte, her setae yüzlerce nanometrelik spatulaya (çap olarak 100-200 nm) ayrılmıştır. Bu setaelar, aynı zamanda adezyonu da etkileyebilecek α - ve β -keratinlerinden oluşmaktadır. Bu sebeple, yüksek yapışma, pürüzlü ayağın yüzey alanı tarafından artırılan Van der Waals bağları ile kılcal kuvvetler sebep olmaktadır. Geko ayak parmağındaki yastığının yaklaşık 150°'lik su temas açısı ve 2°-3° temas açısı histerezisi vardır. Yüzeyde asılı duran su damlacıkları çok kolay bozulduğu ve gözle gözlemlemek zor olduğu için, setae yapılarının ve spatülün yönlülüğünün su damlacıkları için anizotropik bir yuvarlanma yönü oluşturduğuna dair bazı işaretler vardır, ancak bunu gözlemlemek oldukça zordur çünkü yüzeyde asılı duran su damlacıkları çok kolay bir biçimde bozulur [11,15].



Şekil 2.6. Dikey yüzeylerde yürüeyebilen, farklı büyötmelerde yüksek yapışma özelliğine sahip süperhidrofobik geko ayağının görüntöleri [11].

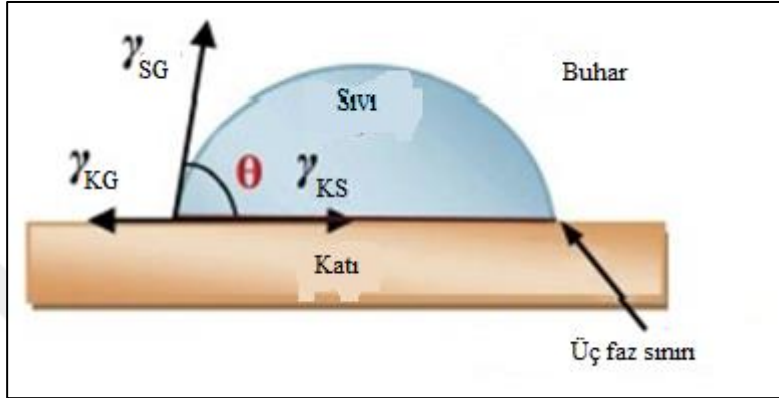
2.3. Süperhidrofobik Yüzeyler

2.3.1. Islanabilirlik

Islanma, yalnızca sistemin serbest enerjisi azaldığı zaman oluşur. Serbest enerji ne kadar düşük olursa ıslatma işlemi de bir o kadar kaliteli olur. Islanmanın ardından, damlacıkta bulunan moleküller, katının yüzeyindeki yüzey gerilimini azaltılmasında rol alacak şekilde hareket ederler. Süperhidrofobik yüzeyler söz konusu olduğunda ise, sıvı moleküller, maruz kaldıkları sıvı ve katı yüzey arasındaki etkileşimleri yüzünden daha güçlü bir şekilde birbirlerine çekilirler. Islanma meydana gelmediği sürece, sıvı, küresel damlalar halinde yoğunlaşma eğilimi altındadır [16].

2.3.2. Temas açısı

Temas açısı, sıvı-katı ara yüzü ile sıvı-buhar ara yüzünün kesişmesiyle oluşturulan açı olarak tanımlanır. Bir sıvı damlacığının yaptığı temas açısı (TA) hem yüzey enerjisini hem de yüzey geriliminin belirlenmesinde rol oynar. Değeri, üç fazlı sınırlarda katı faz yüzeyi ile katı, sıvı ve gaz fazları arasında bulunan temas noktasındaki sıvı damlacığının tanjantı ile belirlenebilir (Şekil 2.7) [16,17].



Şekil 2.7. Katı bir yüzey üzerindeki bir sıvının üç fazlı temas hattında etkiyen kuvvetler [16].

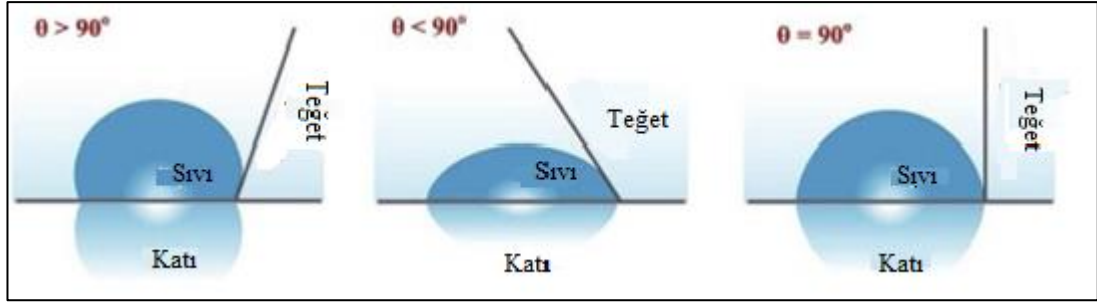
Sıvı damlacık çevresi, S-L, S-G ve L-G olmak üzere üç ayrı ara yüz oluşturan üç faz, yani katı (S), sıvı (L) ve gaz (G, genellikle buhar fazı olarak adlandırılır) sınırıyla tanımlanır. 1805'te Thomas Young, ideal bir pürüzsüz yüzey üzerinde oluşan denge koşullarını şu şekilde tanımladı:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.1)$$

burada, γ yüzey gerilimi, S-G ara yüzünde γ_{SG} , L-S ara yüzünde γ_{LS} ve L-G ara yüzünde γ_{LG} 'dir. Pratikte, TA ve sıvı yüzey gerilimi kolaylıkla ölçülebildiği için, bu denklem (Denklem (2)) olarak basitleştirilmiştir:

$$\gamma = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (2.2)$$

Young denkleminde ve ölçülen STA'dan, bir yüzeyin ıslatma davranışı genellikle üç kategoriye göre şu şekilde sınıflandırılır (Şekil 2.8): Hidrofilik bir yüzey, $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ olduğu bir STA'ya sahiptir. Bir hidrofobik yüzey $90^\circ < \theta \leq 150^\circ$ içinde bir STA'ya sahiptir ve STA $150^\circ < \theta \leq 180^\circ$ aralığında olduğunda, süperhidrofobik yüzey olur. [16].



Şekil 2.8. Young'ın yarıçapı denkleminde pürüzsüz bir katı yüzey üzerindeki sıvı damlasının farklı ıslatma yüzeyleri [16].

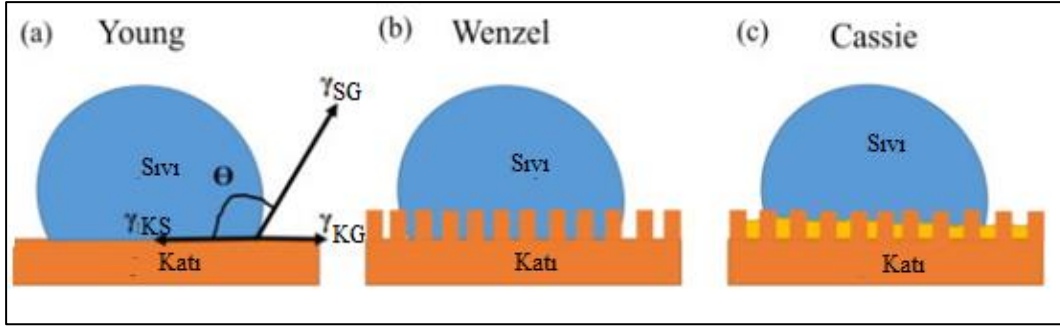
Gerçek yüzeyler genellikle farklı yüzey koşullarına sahip olduğundan ve katının yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirliğin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığından, pratikte temas açısı durumlarının çoğu Young denklemiyle tam olarak açıklanamaz. 1936'da Wenzel, yüzey pürüzlülüğünün ve yüzey enerjisinin temas açısı ile ilişkilendirildiği bir denklem önermiştir:

$$r(\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LG} \cos \theta_{\omega}^* \quad (2.3)$$

burada θ_{ω}^* , Wenzel'in yüzey pürüzlülüğünden etkilenen temas açısıdır ve r , bir pürüzlülük parametresidir. Değiştirilmiş Wenzel denklemi:

$$\cos \theta_{\omega}^* = r \cos \theta \quad (2.4)$$

Wenzel denkleminde sıvının yüzey pürüzlülüğünde var olan oluklara geçtiği varsayılır (Şekil 2.9), bu sebeple Wenzel denklemi homojen ıslatma düzeni ile ilgilidir. Wenzel denklemi, hidrofilik malzemelerden süperhidrofobik özellikler ve hatta oleofilik malzemelerden süper oleofobik özelliklerin nasıl elde edildiğini açıklayamaz. Wenzel denklemi, pürüzlülüğün, yüzeyin doğasının sonucu olarak ıslanabilme ve ıslanmayı önleme özelliğini değiştirdiğini gösterir. Bu nedenle düz yüzeyin temas açısı 90° 'den büyük olduğundaysa yüzey pürüzlülüğü temas açısını arttırır ve θ açısı 90° 'den az ise yüzey pürüzlülüğündeki artış temas açısını azaltır. Wenzel modeli sadece örnektir ve homojen ara yüzey alanları için uygulanabilir denklemler homojen olmayan yüzeylere uygulanamaz. Bu bağlamda, 1944'te Cassie ve Baxter heterojen yüzeyler için başka bir model yarattılar. Modelleri iki bölümden oluşmaktadır. Birinci kısım, yüzey fraksiyonu, f_1 ve θ_1 temas açısını içerir ve diğer kısım f_2 ve θ_2 içerir:



Şekil 2.9. Farklı ıslatma modelleri [18].

$$\cos\theta = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (2.5)$$

burada θ , Cassie ve Baxter modelindeki temas açısı ve f_1 , temas açısı θ_1 ($f_1 + f_2 = 1$) olan yüzey alanının fraksiyonudur. Cassie ve Baxter'ın modelinde sıvının katı ile sadece pürüzlülük yüzeylerin de temsil edildiğini ve sıvının altında hava ceplerinin hapsedildiği varsayılmaktadır. Bu durumda havanın sıkıştığı, yüzeyin bir kısmının sıvı ile ıslatılmadığı düşünülür. Katı ve sıvı arasında sadece hava varsa, $\theta_2 = 180^\circ$ olacaktır. Bu nedenle, denklem (2.5) denklem (2.6) olarak yazılabilir:

$$\cos\theta_{CB} = f_s(\cos\theta_s + 1) - 1 \quad (2.6)$$

f_s , temas açısı θ_s olan kesirli katı yüzeydir [18].

2.3.3. Yüzey pürüzlülüğü

Bir yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özelliklerini artırma yöntemlerinden biri, yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktan geçer. Süperhidrofobik etkiyi açıklamak için iki temel yüzey pürüzlülüğü modeli kullanılmaktadır. Wenzel, pürüzlü bir yüzeye sahip bir sıvının temas açısının, pürüzsüz bir yüzeye ait olanlardan farklı olduğunu gösteren basit bir model oluşturmuştur. Cassie ve Baxter, literatürde yaygın olarak hava olarak isimlendirilen, su buharı içeren bir gaz fazının pürüzlü bir yüzeyin boşluklarında hapsolabileceği ve bununla zıt bir şekilde birleşik bir katı-sıvı-hava ara yüzüne yol açabileceğini gösterdi [16,19].

Wenzel denklemi, yüzey kimyasının etkisini göstermek için yüzeyde artan yüzey pürüzlülüğünü göz önünde bulundurarak bir pürüzlülük faktörü tanımlar. Wenzel durumundaki (θ_w) temas açısı Denklem 2.7'ye göre tanımlanır. $\theta > 90^\circ$ pürüzlülükteki artış θ_w 'yi artırırken, $\theta < 90^\circ$ için pürüzlülükteki artış θ_w 'yi azaltır:

$$\text{pürüzlülük faktörü } (r) = \frac{\text{gerçek yüzey alanı}}{\text{düzlemsel yüzey}} \quad (2.7)$$

Cassie-Baxter yasasına göre, su damlacıkları minik kürecikler oluşturur ve mikro yapılandırılmış ve nano yapılanmış lifli yüzeylerden daha da geliştirilmiş olan süper hidrofobikliği korumak için nano delikleri doldurmadan lifli yüzeyin tepesinde yer almaktadırlar. Denklem 1.8, Cassie-Baxter modelini temsil eder:

$$\cos\theta_c = \varphi_1\cos\theta_1 + \varphi_2\cos\theta_2 \quad (2.8)$$

burada θ_1 , bir yüzey φ_1 (faz 1'in yüzey fraksiyonu) tarafından yayılan altlık 1'in temas açısıdır ve θ_2 , bir yüzey φ_2 (faz 2'nin yüzey fraksiyonu) tarafından yayılan altlık 2'nin temas açısını ifade eder. Pürüzlülük önemli olduğu için, genellikle damlanın katı ve havanın bileşik bir yüzeye sahip olduğu varsayılır, bu nedenle $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ 'dir. Ek olarak, hava ortamlarından biri olduğu zaman, bu ortamla ilişkili temas açısı 180° 'dir:

$$\cos\theta_c = \varphi_1(\cos\theta_1 + 1) - 1 \quad (2.9)$$

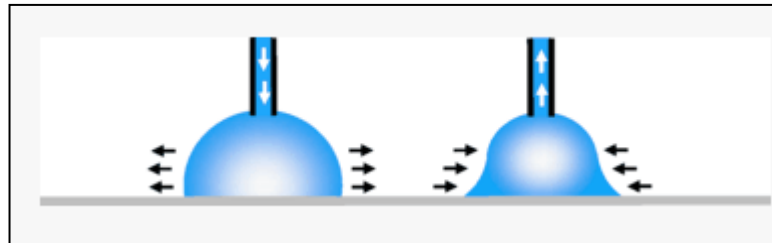
burada, φ_1 , malzemenin kapladığı alanın oranıdır. Denklem 2.9, küçük yüzey fraksiyonları φ_1 ve yüksek temas açıları θ_1 olan malzemelerin süperhidrofobik özelliklere sahip olduğu belirtir [16].

2.3.4. Temas açısı histerezi

Temas açısı histerezi, ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark olarak tanımlanır:

$$TAH = \theta_a - \theta_r \quad (2.10)$$

Özellikle sıvının genişmesi ve büzülmesiyle oluşan temas açıları, sırasıyla ilerleyen temas açısı θ_a ve gerileyen temas açısı θ_r olarak gösterilir (Şekil 2.10). İlerleme açısı ile gerileme açısı arasındaki farka histerezis denir.



Şekil 2.10. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi [17].

Temas açısı histerezi, katı bir yüzey boyunca bir damlacık akışı sırasında meydana gelen enerji kaybının bir ölçüsüdür. Düşük temas açısı histerezi, su damlalarının yuvarlanması için gerekli olan eğik açiyı ifade eder (yani, çok düşük su temas açısı

histerezi). Düşük su yuvarlanma açısı, mikro/nano kanallar ile kendi kendini temizleme özelliğine sahip yüzeyler gibi sıvı akış uygulamalarında önemi büyüktür.

Pürüzlülüğün bir fonksiyonu olarak temas açısı histerezi için basit bir ifade yoktur; ancak temas açısı histerezisinin pürüzlülük ile olan ilişkisi hakkında kesin sonuçlar çıkartılabilir. Temas esnasında yüzeyler için elde edilen enerjinin, sözde yapışma histerezi nedeniyle yüzeyleri ayırmak için yapılan yapışma kuvvetinden daha büyük olduğu bilinmektedir. Homojen olmayan yüzeyler için, temas hattının hareketine engel oluşturan bölgeler vardır. Örneğin, hidrofobik alanlar, ilerledikçe su hattının hareketini sabitleyecek ve gözlemlenen temas açısında bir artışa neden olacaktır; aynı alanlar, su geri çekildiği esnada su hattının büzülme hareketini ortadan kaldıracak ve böylece gözlemlenen temas açısının azalmasına yol açacaktır. Bir altlığın yüzeyi pürüzlü ise, gerçek yüzey alanı düzlem yüzey alanından daha büyüktür ve Wenzel, belirli bir damla hacmi için pürüzlü yüzeyde toplam sıvı-katı etkileşiminin bir yüzeyinkinden daha büyük olduğunu iddia etmiştir. Pürüzsüz malzeme 90° 'den daha büyük bir temas açısı yaparsa, yüzey pürüzlülüğünün varlığı bu açıyı daha da arttırır, ancak θ açısı 90° 'den küçükse, yüzey pürüzlülüğü açıyı azaltır. Wenzel, 1936'da sıvı damlacığının pürüzlü bir yüzey üzerindeki olukları tamamen doldurduğunu varsaymış ve yüzey pürüzlülüğünü temas açısı ile basit bir ifade ile ilişkilendirmiştir:

$$r^W = \frac{\cos \theta_e^r}{\cos \theta_e^s} = \frac{A^r}{A^s} \quad (2.11)$$

burada, r^W , sıvı/katı temasının (A^r) gerçek alanının sıvı/katı temasının (A^s) görünür, makroskopik düzlem alanına oranıdır ve θ_e^r , gerçek katı üzerindeki temas açısıdır ve θ_e^s , denge temasıdır. Wenzel, yayılmayı sağlamak için daha büyük bir net enerji azalması gerektiği için pürüzlü yüzeyin daha hızlı ıslandığını öne sürmüştür.

Cassie ve Baxter, 1944'te değişken aşamalarda ki heterojenliğe sahip birleşik düz katı yüzeyler için temas açısı histerezisini tanımlayan bir denklem ortaya koymuşlardır:

$$\cos \theta_e^r = \sum f_i \cos \theta_i \quad (2.12)$$

burada f_i , temas açısı θ_i olan yüzeyin alan kesridir. İki bileşenli bir yüzey için yukarıdaki denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$\cos \theta_e^r = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cos \theta_2 \quad (2.13)$$

Pürüzlü bir yüzeyde hava boşlukları mevcut olduğu vakitlerde, böyle bir yüzeydeki su damlasının temas açısının tahmini için Cassie-Baxter denklemi kullanılır. Havadaki

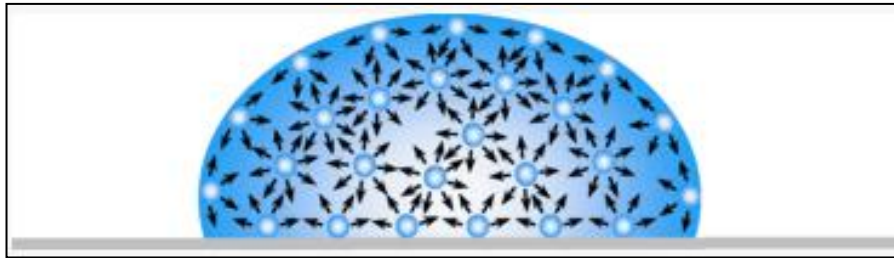
suyun temas açısı 180° 'ye eşit olduğunda, bu da ($\cos\theta_2 = -1$), böylece Denk. (2.14) şu şekilde gösterilir:

$$\cos\theta_e^r = f_s (\cos\theta_s + 1) - 1 \quad (2.14)$$

burada f_s , düz katı yüzey üzerinde temas açısına sahip katı/hava birleşik yüzeyindeki katı bileşenin alan fraksiyonudur. Cassie-Baxter denkleminin heterojen yüzeylerinin analizinde yararlı olduğu kanıtlanmıştır, ancak üç fazlı temas hattının oluklu dalgalanmasını ve heterojen sistemler için sıklıkla gözlenen temas açısı verilerinde oluşan dağılımı açıklayamaz [17,19,20].

2.3.5. Yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi

Genel olarak, bir sıvı damlacığının şekli sıvının yüzey gerilimi tarafından oluşturulur. Saf bir sıvıda, yığındaki her molekül komşu sıvı moleküller tarafından her yöne eşit olarak çekilir ve net sıfır kuvvetle sonuçlanır. Bununla birlikte, yüzeyde ortaya çıkan moleküller, dengeli bir net kuvvet sağlamak için her yönde komşu moleküllere sahip olamayabilir. Bunun yerine, komşu moleküller tarafından iç tarafa çekilirler ve bir iç basınç oluştururlar (Şekil 2.11). Sonuç olarak, sıvı, en düşük yüzey serbest enerjisini korumak için bilerek yüzey alanını daraltır. Yüzeyi daraltan bu moleküller arası kuvvete 'yüzey gerilimi' denir ve sıvı damlacıklarının şekline etki eder. Teoride, yerçekimi gibi dış kuvvetler damlacığın şeklini bozar; sonuç olarak, temas açısı, yüzey gerilimi ve dış kuvvetlerin (genellikle yerçekimi) bir kombinasyonu ile oluşur [17].



Şekil 2.11. Yüzey gerilimi, yüzeydeki sıvı moleküllerinin dengesiz kuvvetlerinden kaynaklanır [17].

Yüzey enerjisi (γ), yüzey biriminin iki farklı fazı arasında yer alan ara yüz, bu fazların hacmini değiştirmeden genişletmek için gereken enerji olarak kabul edilir. Yüzeye yakın moleküller hacimle aynı ortamda yer almazlar ve bulk fazındaki moleküllere kıyasla daha az molekülle temas halindedirler ve yüzeydeki moleküllerden daha fazla potansiyel enerjiye sahiptir (Şekil 2.12). Katılar, daha yüksek enerji bölgelerini en aza

indirmek için yüzey alanlarını küçültme eğilimindedirler. Bunun sonucunda yüzey alanı/hacim oranı minimum olan küre şeklinde bir sıvı damlası gözlenir. Yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi genellikle aynı boyuta sahiptir. Yüzey geriliminin boyutu, hem uzunluğa bölünen bir kuvvettir (N/m veya g/s^2) hem de yüzey enerjisi olan birim alana göre yapılan bir iştir (J/m^2 veya g/s^2) [16].



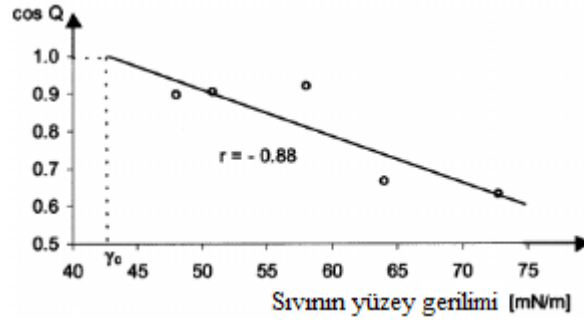
Şekil 2.12. Sıvı moleküllerinin dengesiz kuvvetleri nedeniyle sıvı-katı ara yüzeyindeki yüzey geriliminin şematik gösterimi [16].

Bir sıvının yüzey enerjisinin ölçümü kolaydır çünkü yüzey gerilimi ile aynıdır. Yüzey enerjisi göreceli bir değerdir çünkü doğrudan ölçülemez ve bilinen yüzey gerilimine sahip sıvılarla bir dizi sıvı/katı temas açılarından yola çıkılarak hesaplanmaktadır. Katının yüzey enerji değeri seçilen sıvıya göre değişiklik gösterir. Bu nedenle, yüzey enerji değeri metodolojiye bağlıdır ve sadece aynı ölçüm için karşılaştırılabilir [16]. Yüzey enerjisini ölçmek için birçok yöntem vardır.

Temas açısı araştırmasındaki en önemli tarihsel olay, birçok farklı düşük enerjili katı üzerinde çeşitli homolog sıvı deneyleri ile temas açılarını ölçmeyi başaran W. A. Zisman'ın yapmasıydı. Yönteminde, farklı sıvıların θ temas açılarının kosinüsü, Denklem (2.15)'e göre sıvıların γ_L yüzey gerilimine karşı ölçülür ve çizilir (Şekil 2.12).

$$\cos\theta = 1 - b(\gamma_L - \gamma_S) \quad (2.15)$$

burada b, regresyon çizgisinin eğimidir.



Şekil 2.13. Örnek bir Zisman grafiği [21].

Zisman, yüzeyi tamamen ıslatan bir referans sıvısının yüzey gerilimi ($\gamma_L = \gamma_c$) olarak tanımlanan kritik yüzey enerjisi (γ_c) kavramını tanıtmıştır. Referans sıvıların deneysel olarak belirlenen değerleri düz bir çizgide yer alıyorsa, yüzeyin tam ıslanabilir özelliği $\cos\theta = 1(\theta=0)$ 'a ekstrapolasyonla elde edilir. Zisman'ın temel çalışması ardından iki büyük düşünce şekli gelişmiştir:

- İki sıvı temas açısı yöntemine bölünebilen yüzey serbest enerji bileşeni yaklaşımı, örneğin; geometrik/harmonik ortalama denklemi ve üç sıvı temas açısı yöntemi, örneğin; asit-baz yaklaşımı;
- Bir sıvı temas açısı yöntemi olarak da adlandırılan durum denklemi yaklaşımı [21].

Owens-Wendt yöntemi (ayrıca Kaelble-Owens-Wendt yöntemi olarak da bilinir), yüzey katmanlarında yer alan iki maddenin molekülleri arasında oluşan etkileşimlerin eşit olduğunu iddia eden Bethelot hipotezi temelindeki dispersiyon ve polar yüzey serbest enerjisi (YSE) bileşenlerinin belirlenmesinden oluşur. Her bir madde, içindeki moleküller arası etkileşimlerin geometrik ortalamasına denktir. Polar bileşen, polar, hidrojen, endüktif ve asit-baz etkileşimlerinin toplamı olarak alınır.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.16)$$

burada γ_s , YSE'dir, γ_s^d , YSE'nin dağılım bileşenidir ve γ_s^p , YSE'nin polar bileşenidir. YSE'yi belirlemek için, yüzey gerilimi ve YSE'nin polar ve dispersiyon bileşenleri bilinen iki ölçüsü belli sıvı (bipolar-su ve polar-diiyodometan) kullanılır. Damıtılmış su, polar bileşeni 51 mJ/m^2 ve toplam YSE $72,8 \text{ mJ/m}^2$ olduğundan oldukça polar bir sıvıdır. Diiyodometan YSE'nin bileşenleri şu şekildedir: polar— $2,4 \text{ mJ/m}^2$, dağıtıcı— $48,6 \text{ mJ/m}^2$. İncelenen malzemelerin γ_s^d ve γ_s^p bileşenleri şu şekilde hesaplanabilir:

$$(\gamma_s^d)^{0.5} = \frac{\gamma_d(\cos\theta_d+1) - \sqrt{(\gamma_d^p/\gamma_d^w)} \gamma_w(\cos\theta_w+1)}{2(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^w(\gamma_w^p/\gamma_w^d)})} \quad (2.17)$$

$$(\gamma_s^p)^{0.5} = \frac{\gamma_w(\cos\theta_w+1) - 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (2.18)$$

burada γ_s^d , incelenen malzemelerin YSE'sinin dağılma bileşenidir, γ_s^p , incelenen malzemelerin YSE'sinin polar bileşenidir, γ_d , diiyodometanın serbest YSE'sidir, γ_d^d , diiyodometan yüzey enerjisinin dağılma bileşenidir, γ_d^p , diiyodometanın polar bileşenidir. YSE, γ_w suyun YSE'sidir, γ_w^d suyun YSE'sinin dağıtıcı bileşenidir, γ_w^p su YSE'nin polar bileşenidir, θ_d diiyodometanın temas açısıdır ve θ_w suyun temas açısıdır [22].

Fowkes yüzey enerjisi teorisi Young ve Young-Dupree denklemlerini birleştirir ve sıvı ve katı yüzey enerjisini polar ve polar olmayan (dağılımlı) bileşenlerine ayırır:

$$\frac{\gamma_l(\cos\theta+1)}{2} = (\gamma_l^d)^{1/2}(\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p)^{1/2}(\gamma_s^p)^{1/2} \quad (2.19)$$

burada γ_l^d ve γ_l^p sırasıyla sıvı dağıtıcı ve polar bileşenlerdir ve γ_s^d ve γ_s^p sırasıyla katı dağıtıcı ve polar bileşenlerdir. İlk olarak, polar olmayan bir aprotik sıvı, örneğin, diiyodometan ($\gamma_l^p = 0$) test edilir ve katı yüzey enerjisinin dağılma bileşeni, γ_s^d , Denklem 2.19'dan hesaplanır. İkinci olarak, polar protik bir sıvı, örneğin su test edilir. γ_s^d ve Denklem 2.19 kullanılarak katı yüzey enerjisinin polar bileşeni, γ_s^p hesaplanır. Fowkes teorisi, Denklem 2.20'de gösterildiği gibi toplam yüzey enerjisinin dağılma ve polar bileşenlerin toplamı olduğunu varsayar [23]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.20)$$

İki sıvı yöntemi Wu tarafından önerildi ve iki malzeme arasındaki moleküller arası enerjinin, bir dispersiyon bileşeninin ve bir polar bileşenin toplamından kaynaklandığı yaygın olarak kabul edildi. Yüzey serbest enerjisi (veya yüzey gerilimi) moleküller arası enerjiyle doğru orantılı olduğundan, yüzey serbest enerjisinin kendisi bir dağılım bileşeni γ_d ve bir polar bileşen γ_p 'in toplamı olarak düşünülebilir. Bir sıvı ve bir katı polimer arasındaki ara yüzey enerjisi (γ_{SL}), aşağıdaki gibi harmonik ortalama denklemi ile değerlendirilebilir:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 4\gamma_s^d\gamma_L^d\gamma_s^d + \gamma_L^d - 4\gamma_s^p\gamma_L^p\gamma_s^p + \gamma_L^p \quad (2.21)$$

veya geometrik ortalama denklemi ile:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\gamma_S^d \gamma_L^d + \gamma_S^p \gamma_L^p \quad (2.22)$$

Üç farklı katı polimer üzerinde harmonik ortalama, geometrik ortalama ve durum denklemi yaklaşımı kullanılarak yüzey enerji değerlerinin temas açısı ölçümü için kullanılan sıvılara bağlı olduğu bulunmuştur. Geometrik ve harmonik ortalama denklemlerini kullanarak yüzey serbest enerjisinin güvenilir değerlerini elde etmek için polar ve polar olmayan sıvı çiftleri kullanılır [21].

Neumann'ın durum denklemi teorisi, katı bir yüzey üzerinde bulunan sıvının temas açısını (θ) şu şekilde tanımlar:

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} e^{-\beta(\gamma_S - \gamma_L)^2} \quad (2.23)$$

burada γ_S katının serbest yüzey enerjisidir, γ_L sıvının serbest yüzey enerjisi, θ temas açısıdır ve β katı yüzeyle ilgili bir parametredir. Denklem 2.23'ün yeniden düzenlenmesi şu sonuçları verir [23]:

$$\ln \left[\gamma_L \left(\frac{1 + \cos\theta}{2} \right)^2 \right] = -2\beta(\gamma_S - \gamma_L)^2 + \ln(\gamma_S) \quad (2.24)$$

2.4. Süperhidrofobik Yüzeylerin Kullanım Alanları

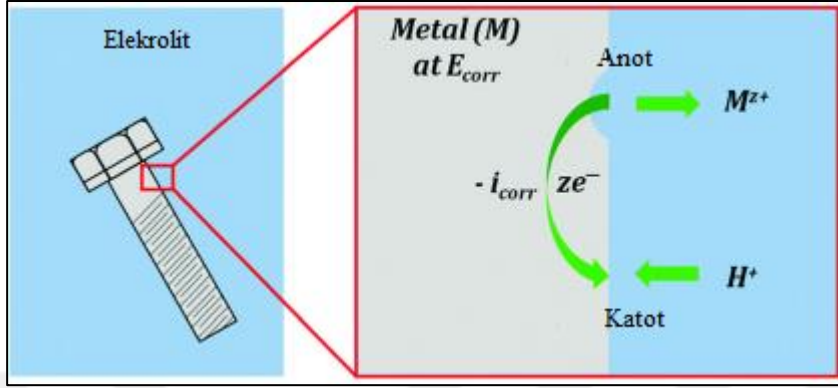
2.4.1. Korozyon direnci olarak kullanma

Korozyon, tipik olarak bir elektrotun (metal) bir elektrolit (su, nem ve atmosfer) ile fiziksel temasa girmesi sonucu meydana gelen kimyasal bir reaksiyondur. Korozyon sırasında, bir metal (M) saf durumundan daha kararlı oksitlenmiş duruma dönüşür. Bu, bir anodik oksidasyon (redoks) reaksiyonunu içerir. Oksidasyon reaksiyonu (2.25), yaygın indirgenme reaksiyonu, hidrojen (2.26) ve oksijen (2.27) varlığı ile birleştirilir [24,25].



burada e^- ve x sırasıyla elektronları ve reaksiyona katılan elektronların sayısını belirtir. Korozyon (veya redoks reaksiyonu) sırasında, metalin üzerinde yük birikmesini önlemek için metaldeki fazla elektronlar harcanır (Şekil 2.14). Demir veya karbon

çeliği gibi malzemeler için reaksiyonlar, doğal formda hiçbir malzeme kalmayacağı kadar devam eder. Bununla birlikte, titanyum gibi malzemeler için, ilk reaksiyondan sonra pasif bir oksit katman oluşur ve daha fazla reaksiyonun oluşmasını engeller, dolayısıyla genel korozyon bozulma sürecini engeller [24].



Şekil 2.14. Elektrokimyasal korozyon sırasında tipik reaksiyon. Elektronlar anodik bölgelerden uzaklaştırılır ve katodik bölgelerde korozyon ürünleri olarak biriktirilir [24].

Metallerin korozyonu, ABD ekonomisine cari fiyatlarla birlikte yılda yaklaşık 300 milyar dolara mal olmaktadır. Bu maliyetlerin yaklaşık üçte biri, korozyona dayanıklı malzemelerin daha geniş bir şekilde uygulanması ve korozyonla ilgili en iyi teknik bilimlerin uygulanmasıyla azaltılabilir niteliktedir [26].

Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca araştırmacılar, ağır metal kompozit içermeyen süper hidrofobik kaplamanın, korozyondan korumak için çeşitli malzeme yüzeylerini kaplamak için çok daha etkili bir yöntem olarak uygulanabileceğini bulmuşlardır. Bu yöntem hem temel araştırmalarda hem de teknolojik uygulamalarda çok etkili olmuştur ve süperhidrofobik yüzey kaplamanın korozyon direnci mekanizmasına çoğunlukla altlık ile çözelti arasındaki hava ceplerinin varlığı katkıda bulunur ve aşındırıcı iyonların hareketine karşı etkili bir engelleme sağlar (örnk; deniz suyundaki klorür iyonları) [27].

Ning ve ark. [28] çinko ve platin ile çalışmalar yapmıştır. Platinin kullanım sebebi, olağanüstü elektriksel özellikler ve yüksek stabilitenin olmasıdır. Çinko ise çeliğin kaplanması etkilidir ve son çalışmalarda platin ile birlikte kullanıldığında etkili bir süperhidrofobik kaplama olunabileceğini görülmüştür. Çinko alt tabakalar $PtCl_4$ çözeltisine daldırılır. Yapılan ölçümlere göre, oda sıcaklığında suyun TA 170° ölçülmüştür. Sıcaklık 80° 'ye çıkarıldığında 150° ölçülmüştür. Bunun sebebi ise;

sıcaklık artışı yüzünden hava ceplerinin bozulmasıdır. Kaplanmış ve kaplanmamış çinko alt tabakalar %3 NaCl çözeltisine daldırılıp 20 gün bekletilmiştir. Sonuçlara göre; kaplanmamış yüzey 1 gün sonra korozyona uğramaya başlamışken, süper hidrofobik yüzeyin TA 5 gün sonra 163° ve 20 gün sonra ise 152°'ye düşmüştür. Bu da bize süperhidrofobik kaplamanın korozyon direnci hakkında bilgi vermektedir.

Barkhudarov ve ark. [29] korozyon inhibitörü olarak alüminyum kullanmışlardır. Deney sol gel yöntemi ile yapılmış ve sol olarak TFPTMOS ve tetrametil ortosilikat (TMOS) kullanılmıştır. İşlem bitince 5000 Å kalınlığında alüminyum film elde edilmiştir. Numune yüzeyi daha sonra ağırlıkça %5 NaCl D₂O çözeltisine daldırıldı. Nihai sonuç; >160° TA sahip süperhidrofobik kaplamanın sıfır kaplanmış yüzeye oranla 10 kat daha fazla korumaya sahip olduğu gözükümüştür.

Kuang ve ark. [30] elektro biriktirme yöntemiyle magnezyum alt tabaka üzerine süper hidrofobik kaplama yapmıştır. Magnezyum alt tabakalar üzerine süperhidrofobik katmalı çift hidroksit (KÇH) eklenmiştir. Bunun için; magnezyum, asidik solüsyon olan 50 °C 0.025 M MnCl₂ ve HCO₃³⁻/CO₃²⁻ doymuş karbonat çözeltisine 2 saat boyunca daldırılmıştır. Daha sonra alkali çözeltisi için 0,5 M Na₂CO₃ ilave edildi. Biriktirme süresi 5dk, 10dk, 15dk ve 20dk olduğundan, karşılık gelen temas açısı değerleri sırasıyla 147.7°±3.8°, 150.7°±4.2°, 154.3°±3.1° ve 147.2°±3.6°'dir. 5dk, 10dk, 15dk ve 20dk'ya göre su yuvarlanma açıları sırasıyla 6.7°±1.1°, 5.9°±1.2°, 5.6°±0.8° ve 7.2°±1.0°'dir. Bunlar arasında çökeltme süresi 15dk olan numunenin E_{corr} değeri -1,59V'a ulaşan en yüksek, I_{corr} değeri ise 4×10⁻⁶ A·cm⁻²'ye ulaşan en küçük değerdir. Mg alt tabaka ile karşılaştırıldığında, süperhidrofobik kaplamanın I_{corr}'u 1 büyüklük sırası azalırken, polarizasyon direncinin değeri 10 kattan fazla artar. Bu nedenle, hazırlanan süperhidrofobik kaplamaların elektrolitte aşındırıcı iyonların nüfuzunu etkili bir şekilde engelleyebileceği sonucuna varılabilir.

Yang ve ark. [31] bakır alt tabaka üzerine elektro biriktirme yöntemi ile süper hidrofobik nikel film kaplama yapmışlardır. Numuneler, 30 saniye süreyle ağırlıkça %10 HCl içinde aktive edildi, damıtılmış su ile yıkandı ve ardından hemen galvanik banyoya yerleştirildi. İyon kaynağı olarak nikel klorür (NiCl₂.6H₂O, 19 g/L) ve yüzey kimyasal değiştiricisi olarak miristik asit (CH₃(CH₂)₁₂COOH, 22.8 g/L), 150 ml homojen elektrolitik çözelti hazırlanana kadar sürekli karıştırılarak susuz etanol içine döküldü. Bakır alt tabakanın TA'sı, tipik bir hidrofilik yapı gösteren yuvarlanma açısı (YA) varlığı olmaksızın 83.0 ± 3.5°'dir. Elektroliz süresi 1 dakikaya uzatıldığında,

$151.8 \pm 1.5^\circ$ TA ve $6.0 \pm 1.5^\circ$ YA ile süperhidrofobik filmin elde edilebileceği not edilebilir. Sonuçlar, TA'ların 10 dakikada reaksiyon süresinin uzamasıyla bir artış eğilimi sunduğunu ve TA'nın $3.0 \pm 0.5^\circ$ 'lik daha küçük bir YA ile $160.3 \pm 1.5^\circ$ 'ye kadar ulaşabileceğini ortaya koymaktadır. Süperhidrofobik nikel, elektro biriktirmeli nikel ve çıplak bakır alt tabaka ile sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre; süperhidrofobik nikelin korozyon direnci, çıplak bakır alt tabakanın korozyon direncinden 16 kat fazla olduğu sonuca varılmıştır. Bu da bize süperhidrofobik kaplamanın metaller üzerindeki etkisini gösterir.

2.4.2. Buğu önleyici olarak kullanma

Sis, havada dağılan parçacıkların sonucu olarak ortaya çıkar. Sis genellikle sıcaklık, nem veya yayılımdaki geçici değişiklikler nedeniyle su buharı yoğunlaştığı sırada oluşur. Sis oluştuğu yüzey, şeffaf yüzeylerin optik yeteneklerini azaltan ışığı dağıtabilir. Bu sebeple, ön camlarda, güvenlik gözlüklerinde, gözlüklerde kullanılan yüzeyler için buğulanmayı önleme esastır [32]. İlerleyen su temas açısı 40° 'den az olduğu sürece, hidrofilik veya süperhidrofilik yüzeylerin buğulanmayı önleyebildiği bilinmektedir, bu da nemin sürekli ince bir film halinde yoğunlaşmasını sağlar [33].

Varshney ve ark. [34] hidroklorik ve laurik asit kullanarak alüminyum yüzeylerin buğu önleme ve kendi kendine temizlenebilme özelliklerini test etmişlerdir. Alüminyum altlıklar, önce hidroklorik aside 5 ve 15 dakika boyunca daldırılmıştır. Daha sonra 30 dakika boyunca laurik aside daldırılmıştır. Nihai sonuçlarda süperhidrofobik kaplamanın buğu önleme de etkili olduğu görülmüştür.

2.4.3. Buzlanma karşıtı olarak kullanma

Buz fobisi, süperhidrofobikliğin etkili bir şekilde kullanılabileceği bir alandır. Örneğin, buz yapışması veya oluşumu, hava akışının aerodinamik özelliklerini değiştiren uçakların şeklini değiştirebilir. Bu nedenle buzlanma, uçakların güvenliğini etkiler. Buzlanmayı önleme sadece uçak uygulamaları için değil, aynı zamanda gemiler, rüzgar türbinleri, buzdolapları, klimalar vb. gibi diğer uygulamalar için de kullanılabilir [32].

Buz fobisi, buz ile katı yüzey arasında düşük yapışma kuvveti anlamına gelmektedir. Çoğu durumda, normal gerilme de kullanılmasına rağmen, kritik kayma gerilmesi de hesaplanır. Araştırmacılar, kayma mukavemeti 150 kPa ile 500 kPa arasında ve hatta 15,6 kPa kadar düşük olan yüzeyler “buz fobik” yüzeyler olarak

isimlendirilmektedirler [35]. Fakat süperhidrofobik yüzeyler her zaman buz fobik olarak kullanılamazlar. Bunun nedeni ise; buzlanma sırasında yüzey mikro yapısında kademeli olarak hasarlar meydana gelmektedir. Bu durumda, süperhidrofobiklik ile ilgili daha fazla araştırma yapılmalıdır [36].

Piscitelli ve ark. [37] küçük uçakların buzlanmasını önlemek için süperhidrofobik kaplama yapmışlardır. Test sonuçlarına göre; yüzey pürüzlülüğü ne kadar arttırılırsa arttırılsın, temas açısının değişmediği ve ölçülen değer olarak 158° de sabit kaldığı gözlenmiştir.

Farhadi ve ark. [38] birkaç farklı süperhidrofobik kaplamanın buz fobikliğini test etmişlerdir. Sonuçlara göre; süperhidrofobik kaplamanın etkisi buzdaki nemle ters bir şekilde düştüğü ve nemin kaplamanın etkisini azalttığını gözlemlemişlerdir.

2.4.4. Güneş enerjisinde kullanımı

Süperhidrofobik kaplamalar hem kentsel hem de kırsal bölgelerde bulunan güneş panellerinin verimliliği üzerinde hayati bir rol oynar. Fotovoltaik (FV) teknolojisi, güneşten gelen ışınları yakalamak ve elektrik enerjisine çevirmek için yarı iletken teknolojisini kullanır. FV sistemlerin verimlilikleri artmış olsalar da modül yüzeylerin de bulunan toz, toprak, kir, kar vb. dış etmenler verimliliği düşürebilir. Bu sebeple, ideal verimliliği muhafaza etmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [85].

Pavan ve ark. [86] İtalya’da iki fotovoltaik tesisi test amaçlı kullanmışlardır. Her iki tesiste bulunan panelleri ölçüm öncesi sonrası yıkamışlardır. Sonuçlara göre hem kir tipine hem de yıkama tipine göre oldukça değişken olduğu gözükümüştür. Kumlu alan da bulunan tesisteki verim kaybı %6,9 olurken, daha temiz bir yere inşa edilen tesisin verim kaybı ise sadece %1,1’dir. İlk tesiste kirleri çıkarmak için su ve fırça kullanılırken, ikinci tesiste sadece hava püskürtülmüştür.

Güneş panellerinin temizlenmesi büyük miktarda su ve insan gücüne gereksinim duyulmasına sebep olur. Aynı zamanda panel yüzeyi ovalandığı zaman yüzeyde çizikler oluşur ve ışığın yüzeyden yansımaya neden olur. Birçok araştırmacıya göre, su damlacıkları süperhidrofobik yüzeye düştüğü zaman yuvarlanarak düşer. Su damlacıkları yuvarlanma esnasında tozu ve kiri kendi içinde hapseder ve böylece yüzey temizleme maliyetleri önemli ölçüde azalır. Güneş panellerinin süperhidrofobik kaplamaları şeffaf olmalıdır [16].

Park ve ark. [86] şeffaf ve esnek polimetildisiloksan (PDMS) üzerine bir mikro kabuk dizisi oluşturmuşlardır. Bunun sonucunda 150°'lik bir temas açısı ile 20°'lik bir temas açısı histerezi elde edilmiştir ki bu da mükemmel bir süperhidrofobik yüzey olduğunu gösterir.

Ji ve ark. [87] tek adımlı hidrotermal yöntemle ürettivinitrietoksisilan kullanarak süperhidrofobik cam yüzeyler üretmişlerdir. Bu üretim sonucunda 155°'lik temas açısı olduğu gözlenmiştir. Toz çarpma deneylerinde ise, ışık geçirgenliğindeki azalmalar kaplanmış yüzey için %0,6'dan az iken kaplanmamış yüzeyde %1,5'ten fazladır.



3. SOL-JEL

3.1. Tanım

Sol-jel yöntemi, öncü olarak yüksek aktiviteye sahip kimyasal bileşen içeren bir bileşik kullanmak, bu hammaddeleri sıvı fazda homojen bir şekilde karıştırmak ve kararlı bir sol yapmak için hidroliz ve yoğunlaştırma kimyasal reaksiyonlarını uygulamaktır [39].

3.1.1. Sol

Sol, bir sıvı içindeki koloidal katı parçacıklarının kararlı bir süspansiyonu olarak belirtilebilir. Parçacık boyutu 1 ila 1000 nm arasındadır ve parçacıklar dispersiyon ortamında eşit olarak bulunur. Bir solun var olabilmesi için, etrafındaki sıvıdan daha yoğun olan katı parçacıkları, dağılmasından sorumlu kuvvetlerden etkilenmemesi için yeterince küçük olması gerekir. Temel olarak, bir koloidal sol içinde bulunan partiküller, partikül başına 10^3 - 10^9 atoma karşılık gelen 2 nm ile 0.2 μ m arasında bir boyuta karşılık gelir [39,40].

3.1.2. Jel

Jel, sıvı bir ortam da kararlı bir şekilde genişleyen ve sadece kabın boyutu ile sınırlı kalan, gözenekli, üç boyutlu olarak birbirine bağlı katı bir ağ olarak tanımlanır. Jelin akışkanlığı yoktur ve genellikle yüksek hacimli sıvı içerir. Dağınık fazın içeriği çok düşüktür ve genellikle %1 ile %3 arasında değişir.

Jellerin doğası, çok gözenekli bir katı ağ ile gözeneklerini dolduran sıvı veya gaz-sıvı bir ortam arasındaki karmaşık bir temas ve denge birlikteliği sonucu oluşur. Bu tür bir dengede, sıvı, jeli oluşturan ve hacim yüzdesinin büyük bölümünü oluşturan katı ağ yapısını emprenye eder.

Jel oluşumunun sebebi, üç boyutlu ağ yapısında ortamın ağ ile çevrelenmiş olması ve serbestçe akamamasından dolayı yarı katı bir yapı oluşmasından kaynaklanır. Ağı oluşturan polimer bileşiği ya da lineer koloidal partiküller belirli bir esnekliğe sahip olduğundan, tüm jel de aynı esnekliğe sahiptir. Jel oluşumu için şartlar, ilk olarak polimer veya koloidal parçacıkların doğrusal bir yapıya sahip olması gerektiğidir ve ikinci olaraksa konsantrasyon, sıcaklık ve sürenin kombinasyonu sonucu belirlenir.

Konsantrasyon ne kadar büyük olursa, sıcaklık da o kadar düşük olur ve bekleme süresinin uzaması jel oluşumunu kolaylaştırır.

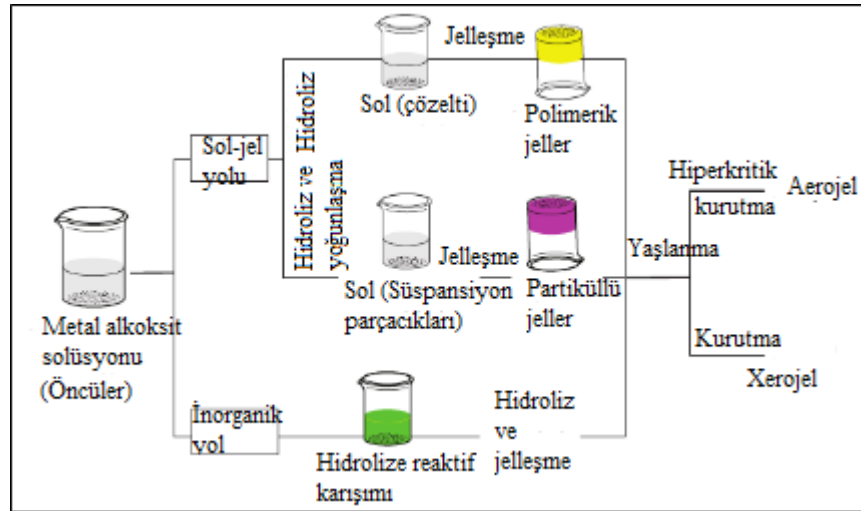
Sıvı çoğunlukla sudan oluşursa, bunun karşılığında jel genellikle aquajel veya hidrojel olarak tanımlanır. Aquajel, bıçakla kesilebilen yumuşak bir malzemedir. Öte yandan, sıvı faz büyük ölçüde alkolden oluşursa, jele alkojel denilir. Son olarak, sıvının çoğu çıkartılırsa ve jelin içinde kalıntı izleri kalırsa, elde edilen kuru forma, kurutma yöntemine bağlı olarak kserojel veya arojel denir [39,40].

3.2. Tarih

Silisik asit ile esterin yavaş hidrolizi sonucu ortaya çıkan şeffaf malzemeyi ilk keşfeden kişi 1845 yılında Ebelmen olmuştur. 1930 yılında Shott Company'den Geffcen ve Berger, daldırma kaplama yöntemi ile endüstriyel camların üzerinde oksit kaplama için metal öncülerinin çeşitli kombinasyonlarını kullanmışlardır. 60'ların başında H. Schroeder titanyum bütoksit kullanarak cam kaplamaların kırılma indislerini düzelmek için şeffaf kaplamalar geliştirmiştir. Seramik materyalin ve kuvarsın düşük sıcaklıklar da sentezi için çalışmalar aynı dönem yayınlanmıştır. Dislich, düşük sıcaklıklarda sol-jel işlemiyle elde edilen oksit tozlarının banyolarını ısıtarak bor silikat camlarını sentezlemiştir [87].

3.3. Yöntem

Sol-jel prosesi, metal-oksijen-metal bağlarını (M-O-M) oluşturabilmek için öncülerin hidrolizi ve kısmi yoğunlaşması sonucu elde edilen stabil bir kolloid solüsyon olan 'sol' adı verilen sıvı süspansiyonun oluşumuna verilen addır. Aynı zamanda, yoğunlaşma üzerine sol partikülleri 'jel' adı verilen inorganik bir 3 boyutlu ağ oluşturur. Kapsüllenmiş sıvı jelden çıkartılır, böylece kserojel ve arojel dahil olmak üzere delikli ve katı malzemeler oluşturulur (Şekil 3.1) [41].

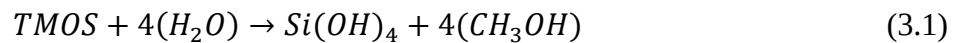


Şekil 3.1. Sol-jel prosesinin şematik gösterimi [41].

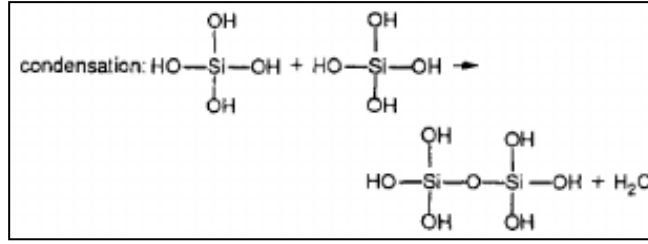
3.4. Sol-Jel Proses Adımları

Sol-jel ürünlerini yapmak için üç farklı yöntem kullanılır: yöntem 1, koloidal tozları ile oluşan bir çözeltinin jelleştirilmesi; yöntem 2, alkoksit veya nitrür öncüllerinin hidrolizi ve polikondenzasyonu ve ardından jellerin hiper kritik kuruması; yöntem 3, alkoksit öncüllerin hidrolizi ile birlikte polikondenzasyonu, ardından ortam atmosferi altında yaşlandırma ve kurutma. Genelde, yöntem 1 ve 3'ün adımları birleştirilir ve yedi farklı aşama elde edilir [42].

Adım 1: Karıştırma. Yöntem 1'de, kolloidal parçacıklarının bir çözücü olarak suda, çökmesini önleyen bir pH'ta fiziksel olarak karıştırılmasıyla bir kolloidal çözelti meydana gelir. Yöntem 2 ve 3'te, R'nin CH₃, C₂H₅ veya C₃H₇ olduğu Si(OR)₄ gibi bir sıvı alkoksit öncüsü olan su (denklem 3.1) ile karıştırılarak hidrolize edilir.

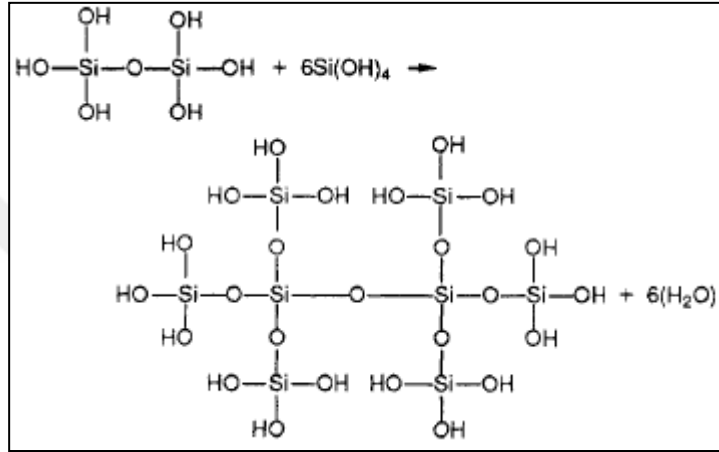


Hidratlı silika tetrahedra, bir yoğunlaşma reaksiyonu ile (Şekil 3.2) etkileşime girerek $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ bağlarını meydana getirir.



Şekil 3.2. Hidratlı silika tetranın yoğunlaşma reaksiyonu.

Ek $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ tetrahedranın bağlantı noktası, bir polikondenzasyon reaksiyonu (Şekil 3.3) olarak oluşur ve en sonunda bir SiO_2 ağı ile sonuçlanır.



Şekil 3.3. Si-OH tetrahedranın polikondenzasyon reaksiyonu.

Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları, karıştırma devam ettikçe TMOS + H_2O çözeltisi içinde çok sayıda alanda başlar. Bir bölgede yeterli miktarda birbirine bağlı Si-O-Si bağı oluşturulduğu zaman, bunlar kolloidal (mikrometre altı) partiküller veya bir sol olarak meydana gelir [42,43].

Adım 2: Döküm. Sol düşük viskoziteli bir sıvıdır ve bu özelliği sayesinde bir kalıba dökülebilir. Jel döküm kalıbına kolay bir şekilde yapışabilir, bu yüzden uygun bir kalıp seçilmelidir [42,43].

Adım 3: Jelleşme. Kolloidal ve yoğun silika parçacıkları üç boyutlu bir ağ oluşturmak için birbirleri bağ oluşturur. Jel ağının fiziksel özellikleri yoğunlukla partiküllerin boyutuna ve jelleşmeden önceki çapraz bağlanmanın miktarı ile ilişkilidir. Jelleşme işleminde, viskozitede bir artış olur ve daha sonra döküm kabının şekli ile sonuçlanır. Zaman içinde, viskozitedeki kontrollü değişikliklerle, jelleşme meydana gelirken, aynı zaman da lifler bükülür [42,43].

Adım 4: Yaşlanma. Sinerez olarak da isimlendirilen bir jelin yaşlanması, dökülen karışımın saatler ile günler boyunca tamamen sıvıya daldırılmış halde tutulmasını anlatır. Yaşlanma da bölgesel çözelti ve jel ağının yeniden çökmesi sonucunda polikondenzasyon devam eder, böylece partiküller arası boyunların kalınlığı artar ve gözeneklilik azalır. Bununla birlikte jelin gücü artar ve kururken çatlamaya karşı dayanıklı bir ürün meydana gelir [42,43].

Adım 5: Kurutma. Kurutma anında sıvı, birbirine bağlı gözenek ağından çıkartılır. Gözenekler küçük olduğu zaman (<20 nm) kurutma yapılırken büyük kılcal gerilimler oluşabilir. Kurutma işlemi, sürfaktanlar eklenirse sıvı yüzey enerjisi azaltılırsa veya çok küçük gözenekler ortadan kalkarsa (yöntem 1), katı-sıvı ara yüzeyini önleyen hiperkritik buharlaştırmasını (yöntem 2) kontrol etmedikçe, bu gerilimler jellerin çatlamasına sebebiyet verir. Aerojel kuruduktan sonra düşük yoğunla sahip hale gelir. Cam levhalar arasına yerleştirildiği zaman ve çok iyi bir ısı yalıtımına sahip olur [42,43].

Adım 6: Dehidrasyon veya Kimyasal Stabilizasyon. Yüzey silanol (Si-OH) bağlarının gözenek ağından çıkarılması sonucunda kimyasal yönden kararlı ve ultra gözenekli katı bir malzeme ile sonuçlanır [42].

Adım 7: Yoğunlaştırma. Gözenekli jelin yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasına yoğunlaşma denir. Gözenekler ortadan kaldırıldığı zaman yoğunluk erimiş kuvars veya silikaya eşit olur. Yöntem 3 ile yapılan jel silikanın saflığı ve diğer parametreleri, diğer yöntemlerle üretilen silikalara kıyasla daha üstündür. Yoğunlaşma sıcaklığı; gözenek boyutuna, bağlantı sayısına ve yüzey alanına bağlıdır [42,43].

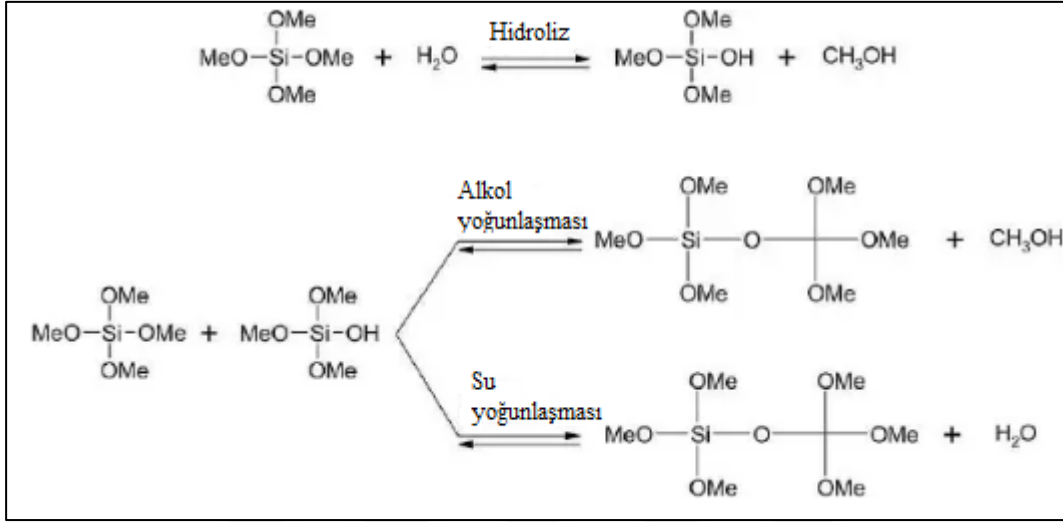
3.5. Sol-Jel Bileşenleri

3.5.1. Öncüller

İnorganik sollar ve jeller çeşitli tekniklerle elde edilirler ve genel anlamda, sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal reaktanlardan doğrudan sentezlenir. M katyonu içeren bir kimyasal reaktan öncül olarak adlandırılır. İki tür öncül vardır; Metal alkoksit ve metal tuzları [40].

3.5.1.1. Metal alkoksitler

Metal tuzları ile birlikte sol-jel öncüllerinin ana maddesinden biri de metal alkoksitlerdir. Kimyasal formülleri $M(OR)_n$ 'dir ve bu da ROH alkol grubu ile katyon M atomunun birlikte olduğunu gösterir.



Şekil 3.4. Klasik sol-jel işlemi [44].

Yukarıdaki şekil 3.4'te görüldüğü üzere; alkoksil grupların hidroksil gruplarıyla etkileşimi ve sonra da hidrolize alkoksitlerin yoğunlaştığı görülür. Polimer zincirlerin uzaması sonucunda sol oluşturan nano partiküllerin oluşumu sağlanır. Sol partiküllerin zincirleri arasındaki bağ oluşumuyla jel oluşumu olarak fiziksel olarak makro bir yapının ortaya çıkmasına yol açar [40,44].

3.5.1.2. Metal tuzları

Genel formülü M_mX_n 'dir. Burada M metali ve X ise bir anyonik grubu temsil eder ve m ile n stokiometrik katsayıyı gösterir. Metal tuzları genelde iyonik yapıya sahiptir. Alüminyum klorür (AlCl_3) gibi klorürlerin yanı sıra sülfatlar, oksisülfatlar, nitratlar ve laktatlar gibi organik tuzları da içerir [40].

3.5.2. Çözücüler

Reaksiyon başladığı zaman, alkoksit sistemlerin reaksiyon karışımını homojenleştirme için çözücüler gerekli olabilir. Çözücünün polaritesi, dipol moment, viskozitesi ve protik ile protik olmayan davranışlar reaksiyon hızlarını ve dolaylı olarak sol-jel kaplamanın yapısını değiştirir. Polar ve protik çözücüler (H_2O , alkol vb.), hidrojen köprüleri ve $(\text{Si(OR)}_x(\text{OH})_y)_n$ gibi polar türlerini stabil hale getirir. Polar olmayan çözücüler (dioksan ve tetrahidrafuran) bazı zamanlar organotrialkoksisilanlar

(R'Si(OR)₃) yada tam hidrolize edilmemiş alkoksit sistemlerini stabil hale getirmek için kullanılır [45].

Su, sol-jel prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) nazaran moleküler yapıya ve kimyasal tepkimelere daha fazla etki eder. Stokiyometrik olarak daha az su verilirse reaksiyon yavaşlatılabilir. Sol-jel prosesinde su miktarı su/alkoksit miktarı ile değerlendirilir [46].

3.5.3. Katalizörler

Asit ve baz katalizörleri hidroliz ve yoğunlaşma hızlarını etkileyip yapılarını değiştirebilir. Asitler, negatif yüklü alkoksit gruplarını protonlar ve iyi ayrılan gruplar oluşturarak reaksiyon kinetiğini artırır ve proton transferi ihtiyacını kaldırmaya yardım ederler. Farklı alkoksit ligandların protanasyon kolaylıkları yoğunlaşma yolunu etkiler.

Asitli katalizörler, reaksiyon zincirlerinin ortasından değil, daha çok uçlarda yoğunlaşır. Böylece daha uzun, daha az dallanmış polimerler meydana gelir. Bunun sonucunda düşük alkoksit/su değerlerine sahip bileşenler ile birleştirilen asit katalizörlerin genelde monolitik jeller ya da döndürülebilir sollarla sonuçlanır.

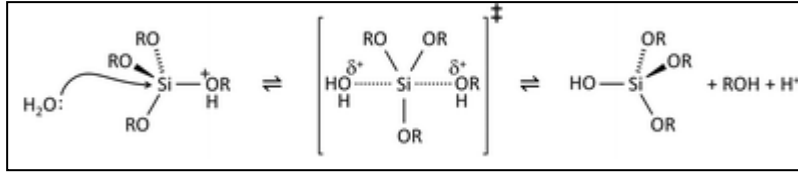
Baz katalizörler ise asit katalizörlerinin tam tersi olarak reaksiyon zincirinin uçlarından çok orta kısma doğru yoğunlaşır. Bu da daha komplike, daha dallı türlerin oluşmasını sağlar [47].

3.6. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları

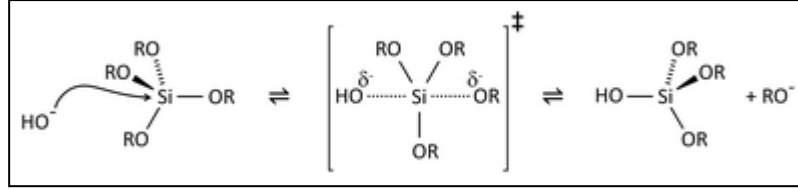
3.6.1. Silika alkoksitler

Silika bazlı malzemelerin temel sol-jel prosesi, Si-OR- ve Si-OH- içeren türlerin yoğunlaşma reaksiyonları ile siloksan yapısına çevrilmesidir. Kararlı bir jel için, siloksan bağlarının (Si-O-Si) sayısını maksimuma çıkarmayı ve silanol (Si-OH) ve alkoksit (Si-OR) gruplarının minimum seviyeye gelmesi gerekir [49].

Hidroliz, hem asit (Şekil 3.5) hem de baz (Şekil 3.6) katalizli sistemlerde bir alkoksit grubunun bir pentakoordinat geçiş durumuna sahip bir hidroksil ile değiştirilmesiyle sonuçlanır.

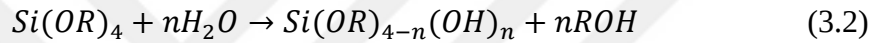


Şekil 3.5. Silika alkoksitlerin asit katalizli hidrolizi [48].



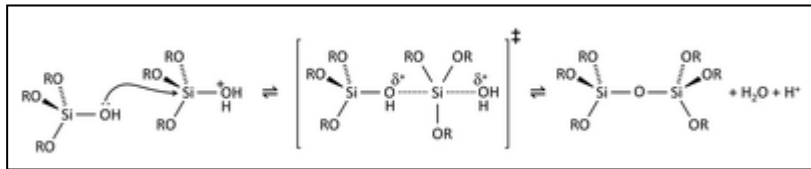
Şekil 3.6. Silisyum alkoksitlerin baz katalizli hidrolizi [48].

Şartlar ve Si/H₂O oranına göre, bir veya daha fazla alkoksi grubu hidrolize olabilir (denklem 3.2).

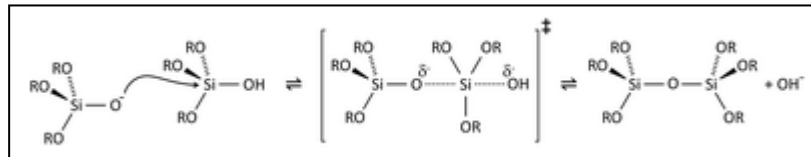


Hidroliz adımlarının hızı, OH⁻'ye karşı -OR gruplarının bağlı elektron çekme veya itme gücüne bağlıdır. Sonuç olarak hidroliz reaksiyonlarında asit kullanıldığı zaman daha yavaş, bazik koşullar altında ise daha hızlıdır [48].

Yoğunlaşma, yine hidrolize benzer şekilde oluşur ve asit (Şekil 3.7) veya baz (Şekil 3.8) katalizörleri ile siloksan bağlarının (diğer metaller için metaloksan bağlarının) meydana gelmesiyle oluşur.



Şekil 3.7. Silisyum alkoksitlerin asit katalizli yoğunlaşması [48].



Şekil 3.8. Silisyum alkoksitlerin baz katalizli yoğunlaşması [48].

Yoğunlaşmanın devam etmesi, en azında bir silisyum merkezinde silanol gerektirdiği için meydana gelen hidrolizin derecesine bağlıdır. Çoklu yoğunlaşma adımları, kolloidal jelin meydana gelmesi için çapraz bağlanmış 'sol' içinde küçük ve dallanmış aglomeralar ile sonuçlanır. Asidik koşullarda ilk hidroliz adımları en hızlı gerçekleştiği

zamandır ve yoğunlaşma hidroliz bitmeden başlar. Yoğunlaşma terminal silanollerde oluşur ve sol ve ağ benzeri yapılara zincir şeklinde yapıların meydana gelmesini sağlar [48].

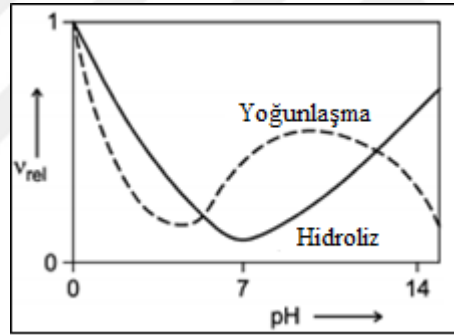
Hidroliz ve yoğunlaşmayı etkileyen en önemli parametreler şunlardır:

3.6.1.1. Öncüller

Silisyum alkoksitlerin Si-OR grubu, yoğunlaşma reaksiyonundan önce mutlaka hidrolize edilmelidir. Alkokso grubunun zincir uzunluğunun artması alkoksisisilanların hidroliz hızının düşmesine neden olur [49].

3.6.1.2. Katalizörler

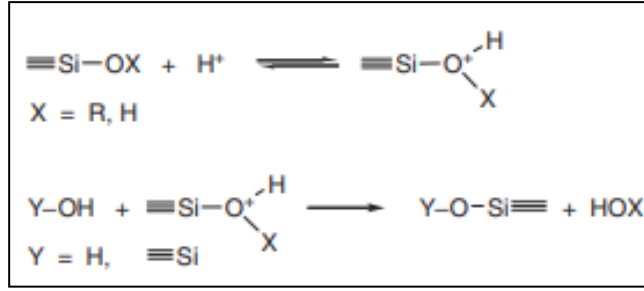
Silisyum alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları hızları birbirlerinden farklıdır ve bu yüzden birbirlerinden ayrı pH değerlerine sahiptir. Hidroliz reaksiyonun minimum hızı pH 7, yoğunlaşma için ise pH 4.5 civarındadır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Si(OR)₄ hidrolizinin ve yoğunlaşma reaksiyonlarının bağıl hızlarının pH'a bağlılığı [49].

Hidroliz için en çok mineral asitleri ve amonyak kullanılmasıyla birlikte asetik asit, KOH, aminler, KF, HF, titanyum alkoksitler, vanadyum alkoksitler ve oksitler de kullanılır. pH <5 olduğu zaman hidroliz gerçekleşir ve yoğunlaşma hızı belirlenir. Bu sırada reaktif Si-OH grubu bulunduran çok sayıda monomer veya oligomer meydana gelir. pH >5 olduğu zaman hidroliz hızı belirlenir ve hızlı yoğunlaşma nedeniyle hidrolize olmuş türler hemen tüketilir.

2'den düşük pH olduğu zaman, silisik asit türleri pozitif bir şekilde yüklenir. Şekil 3.10'a göre yoğunlaşmanın hızı H⁺ konsantrasyonuna bağlıdır. Güçlü alkali koşullarda, çözeltilerde anyonik türler bulunur. Bu sebeple, partiküllerin Si-O-Si parçalanma veya çözünme hızı yüksek pH ile artar [47,49].



Şekil 3.10. pH oranına göre Si-OH grubunun hidroliz hızı

3.6.1.3. Alkokso grubu / H₂O oranı

Tetralkoksisilanların sol-jeli için gereken reaksiyon, Si(OR)₄'ü SiO₂'ye dönüşmesi için gereken iki suya (R_w =2) ihtiyaca olduğunu gösterir. Si(OR)₄'ün hidrolizi sırasında, eğer yoğunlaşma yapılmayacaksa, dört suya ihtiyacı var (R_w=1). Su oranının arttırılması (R_w değerinin azaltılması) genelde Si-O-Si gruplarında silanol oluşumunu etkiler [49].

3.6.1.4. Çözücüler

Çözücüler genel olarak, hidroliz reaksiyonlarının ilk aşamalarında sıvı-sıvı faz ayrılmasını önlemek ve silikat ve su konsantrasyonunun jelleşme kinetiğini etkilediği için konulur. Çözücüler; polar, polar olmayan, protik veya aprotik olarak sınıflandırılırlar. Çözücülerin birkaç önemli özelliği (1) polarite, (2) dipol moment ve (3) kararsız protonların mevcudiyetidir.

Polarite, polar ve polar olmayan çözücülerin çözme gücünü belirler. Sol-jel yönteminde kullanılan polar, tetrafonksiyonel silikatları çözmek için kullanılan polardan daha çözücü (su, alkol, formid) polarlar kullanılmaktadır. Dioksan ve tetrahidrofuran (THF) gibi zayıf polar çözücüler hidrolize edilmemiş sistemlerde kullanılırlar. Metoksietanol ve etoksietanol gibi hem polar hem de apolar olan eter alkoller çözeltide polar ve apolar türlerin dağılımı olduğunda kullanılır.

Dipol moment, bir türün üzerinde bulunan yükü çevreleyen türlerin alabileceği uzunluğu gösterir. Dipol moment ne kadar düşükse, uzunluk o kadar büyük olur. Elektrostatik olarak stabilize edilmiş sistemlerde (elektrostatik stabilizasyon, düşük dipol momentine sahip sistemlerde daha etkilidir) ve yüklü bir katalitik türün, örneğin H₃O elektrofilinin OH nükleofilisinin, yüklerine bağlı olarak potansiyel reaksiyon bölgelerine çekilir veya itilir ve bu mesafe göz önüne alınmalıdır.

Kararsız protonların varlığı, anyonların veya katyonların hidrojen bağı ile nasıl bir şekilde çözülüp çözülmediğini gösterir. Hidroliz, hidroksil ($pH > 7$) veya hidronyum iyonları ($pH < 7$) tarafından katalizlendiği zaman, hidroksil veya hidronyum iyonlarına hidrojen bağı yapan çözücü moleküller, sırasıyla bazik veya asidik ortamda katalitik aktiviteyi azaltırlar. Bu sebeple, hidroksil iyonlarına hidrojen bağı yapmayan aprotik çözücüler, hidronyum iyonlarına ise elektrofilik yapma özelliği sayesinde protik çözücüler eklenir.

Yoğunlaştırma mekanizmasında, protonlu ya da protonsuz silanoller yer alır. Protik çözücüler, nükleofilik protonsuz silanollerle hidrojen bağı yapar. Aprotik çözücüler ise, elektrofilik protonlanmış silanollerle hidrojen bağı oluşturur. Bu sebeple, protik çözücüler baz katalizli yoğunlaşmayı geciktirir ve asit katalizli yoğunlaşmayı kolaylaştırır [47].

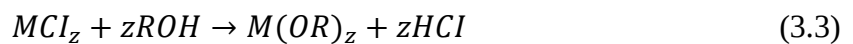
3.6.1.5. Elektrotlar

Kolloidal çözeltide elektrolit konsantrasyonu artarsa, elektriksel çift katmanı sıkıştırır. Çünkü yüzey yükünü dengeleyen yük sayısı, parçacığı dengeleyen daha küçük hacimde bulunur. İtici bariyer etkisi azalırken partiküller arasındaki çekme kuvveti değişmez ve bu da kolloidali daha yoğun hale getirir. Bu sebeple elektrolitler jelleşme üzerinde kuvvetli bir etkiye sahiptir. İyonik türlerin diğer kaynağı ise asit ve bazların katalize olması için gereken karşıt iyonlarıdır. Amonyak baz katalizi için kullanılır çünkü iyonik değildir. Asitler daha kararsızdır çünkü karşıt iyonlar kaçınılmaz bir şekilde eklenir ve reaksiyon hızı ile jelleşmeyi etkiler [49].

3.6.2. Metal alkoksitler

Metal alkoksitler, R'nin alkil ($R = CH_3, C_2H_5$), z'nin ise metal atomunun oksidasyonu sonucu $M(OR)_z$ oluşumu ile sonuçlanan metal alkoksitlerin polikondenzasyonu ile oluşur.

Örnek olarak metal klorürün alkol ile reaksiyonu verilebilir [50]:

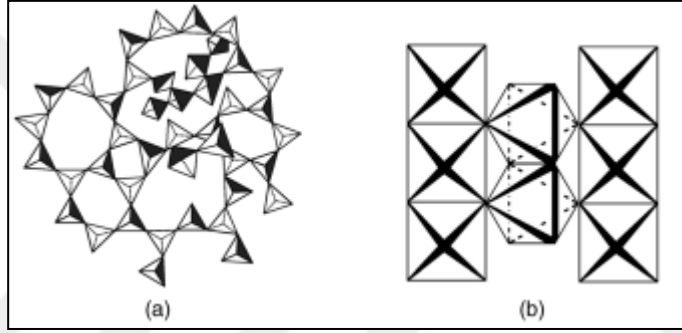


Silisyum ve geçiş metalleri arasında sol-jel kimyası olarak bakıldığında iki önemli fark vardır:

- Metaller silisyumdan daha elektropozitifdir ve bu nedenle nükleofilikliğe karşı daha duyarlıdır.

- Silisyumun değerlik sayısı 4'tür ve valans sayısına eşittir. Metaller, özellikle geçiş metallerinin koordinasyon sayısı, valans sayısından büyüktür.

Her iki atomda +4 değerliktedir. Aynı zamanda silisyum her zaman 4 koordinatlıdır (SiO₄ tetrahedradır) ve titanyum ise 6 koordinatlıdır (TiO₆ oktohedradır). SiO₄'ü kararlı hale getirmenin yolu köşelerinden bağlamaktır (SiO₄/2 çünkü oksijen atomları iki silisyum atomu arasında köprü yapar). TiO₂ için, MO₂ stokiyometresine göre, her oksijen atomunun üç titanyum atomuna bağlanması gerekir (TiO₆/3). Rutil yapıda, oktohedraller üç koordinatlı oksijen atomları köşelere bağlanır (Şekil 3.11). SiO₂ ile karşılaştırıldığında yapının düzenlenmesi için daha az serbestlik tanır. Bununla birlikte titanyum işlendiği zaman yarı veya mikro kristalli malzemeler meydana gelir fakat silisyum jeller her zaman amorfudur [49].



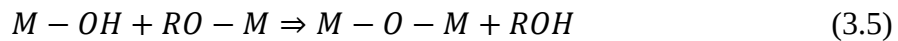
Şekil 3.11. Her oksijen atomunun üç TiO₆ oktahedranının bir parçası olduğu, köşeleri paylaşılan SiO₄ tetrahedralı amorf silikanın (a) ve rutilin (b) şematik yapıları [49].

Metal alkoksitlerin sol-jel işlemi iki adımda gerçekleşir:

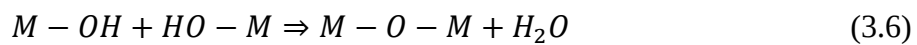
1) M-OH grubunun hidroliz işlemi



2) köprü oksijene yol açan yoğunlaşma reaksiyonu



ya da

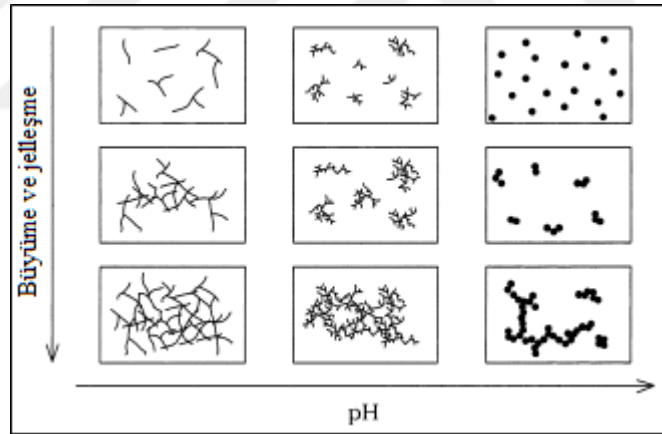


Metal alkoksitler suda çözünmez. Bu yüzden hidrolizden önce alkol içinde çözünmesi gerekir. Hidroliz sırasında, alkoksit grupları, su molekülündeki oksijen atomunun salınması ve nükleofilik yol ile bir metal alkoksitin değiştirilmesiyle meydana gelir.

Birçok metal tuzu hidrolitik seviyede stabil değildir (pH seviyeleri değiştiği zaman sulu çözeltide oksit/hidroksit çökelti oluşur). Bunun sebebi ise koordineli olan su moleküllerinin oksijenden metal atomuna yük aktarımı sebebiyle koordinesiz atomlara göre daha asidik olmasıdır [49,50,51].

Metal alkoksitlerin hidrolize karşı kimyasal reaktivitesi, yani koordinasyon sayısını (N) ve elektronegatifliğini arttırmasına, yani boyutuna bağlıdır. Genelde periyodik cetvelde aşağı inerken artar. Koordinasyon sayısı, geçiş metal alkoksitlerinin $M(OR)_z$ tipik özelliğidir. Bazı metal oksitlerin reaktivitesi, moleküler karışıklığı arttığında azalır. Örneğin, $Ti(OBu^n)_4$ genellikle TiO_2 'inin öncüsü olarak kullanılır [50].

Hidrolizin asit mi yoksa baz katalizli mi olduğu önemlidir. Örneğin; $Si(OR)_{4-n}(OH)_n$ düşük pH altında ($pH < 4$) olsun. Bu durumda -OR gruplarını daha iyi stabilize etmek için hidroliz hızı yoğunlaşma hızından her zaman yüksek olacaktır. Aynı zamanda n arttıkça yoğunlaşma hızı azalır. Sonuçta Si-O-Si bağları polimerizasyonun erken aşamalarında oluşur ve yaşlanma sırasında zincirler dallanır ve çapraz bağlanır. Asit ve baz katalizi arasındaki farklar şekil 3.12'de verilmiştir [52].



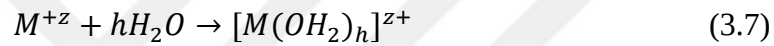
Şekil 3.12. pH'ın sol-jel reaksiyonlarındaki partikül morfolojisine etkisi [52].

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarındaki en büyük sorunlardan biri reaksiyon hızının kontrolüdür. Çoğu metal alkoksit öncüsü için bu reaksiyonlar çok hızlıdır ve nihai malzeme de yapısal morfolojik kayıplar meydana gelir. Aynı zamanda, metal alkoksitlerin reaktivite farklılıkları yüzünden sol-jel prosesini homojen halde tutmayı zorlaştırır. Öncülerin reaktivitelerini ayarlamak için çeşitli yollar vardır. Şelatlayıcı ligand olarak kullanılan ve öncüllerin reaktivitesini değiştiren karboksilik asitler, β -diketonlar veya fonksiyonel alkoller gibi organik katkı maddeleri kullanılabilir. Diğer yöntem ise, kimyasal ve fiziksel işlemlerde suyun yavaş salınımıdır [51].

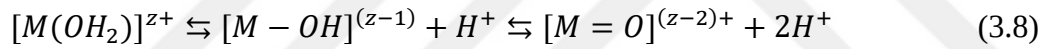
Silika alkoksitlerde olduğu gibi, M-OR gruplarının hidrolizi, metal alkoksitlere su verilerek M-OH grubuna oluşturur. Birçok metal alkoksitin suya karşı reaktivitesi yüksektir ve bunun sonucunda kendiliğinden çökeltiler oluşur. Alkoksisilanların reaktivitesi katalizör gerektirirken, metal alkoksitlerde ise çökelti yerine jelleşme için ayarlanır [49].

Geçiş metallerinin düşük elektronegatif değerleri sebebiyle, alkoksit komplekslerinin hidrolize karşı stabilite oranı düşer. Örneğin: dört koordinatlı tetraetoksi bileşiğinin ($M(OEt)_4$) metalinin kısmi yük değeri, δ , Si= +0.32, Ti= +0.63 ve Zr= 0.74'tür. Bu değerler, hidroliz sırasında geçiş durumunu stabilize etmek için kullanılır. Titanyum ve Zirkonyum'un hidroliz hızı, kompleksleri su ve oksijenden korumaya iter.

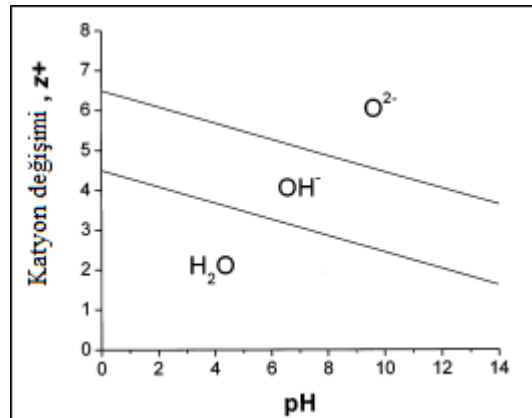
Sulu çözeltilerde, $+z$ yüklü bir M metali, su molekülleri bağ orbitallerinden boş dorbitallere aktararak metale koordine olur:



h, kationun koordinasyon sayısıdır. Elektron transferi suyun O-H bağlarını zayıflatır ve pH'a bağlı olarak çeşitli hidrolizler indüklenir [52]:



Sulu çözeltilerin daha az kullanıldığı reaksiyonlarda, denklem 3.8'nin pH açıklaması şudur: asidik koşullar dengeyi sola kaydırır ve ligandların oluşumunu sağlarken, bazik koşullarda dengeyi sağa kaydırır okso ligandların oluşumunu destekler. Ayrıca metaller de bulunan yüksek pozitif yüklerin O-H bağlarını zayıflatma ve okso ligandların oluşumunu konusunda göz önüne alındığında, metal üzerindeki yük, pH üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu etki Şekil 3.13'de gösterilmektedir.

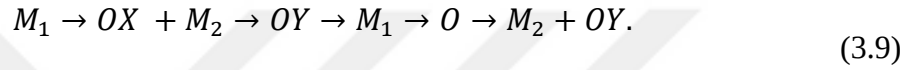


Şekil 3.13. Kationların yük, pH ve hidroliz dengesi arasındaki ilişkisi [52].

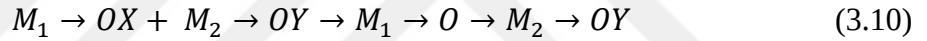
Bu diyagram bize, düşük değerklikli katyonların ($z < 4$) hidrolizinde aquo (H_2O), hidrokso (OH^-) ve aquo-hidroksonun sağlandığını, diğer yandan ise, yüksek katyon aralığında ($z > 5$) okso (O^{2-}) ve okso-hidroksonun oluşumunu açıklar. Tetravalen metalleri ise sınırda yer alır ve pH'a göre herhangi bir kompleks oluşturabilir [47,52].

Metal alkoksitlerin yoğunlaşması, bir M-OH grubunun nükleofilik saldırı altına girmesi sonucu oluşur ve bir bakımdan silika alkoksitlerin yoğunlaşmasına benzer. Ayrıca, nükleofilik oranının yüksek olması sebebiyle asit veya baz katalizörüne ihtiyaç duymazlar.

Yoğunlaşma, metalin koordinasyon durumuna göre iki şekilde ilerleyebilir. Tercihe bağlı koordinasyon sayısına ulaşıldığında nükleofilik ikame (S_n) ile yapılır:

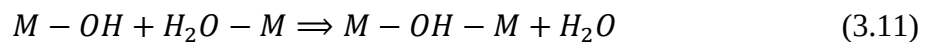


Eğer istenilen koordinasyon sayısı sağlanamazsa nükleofilik ekleme (A_n) ile yerine getirilir:

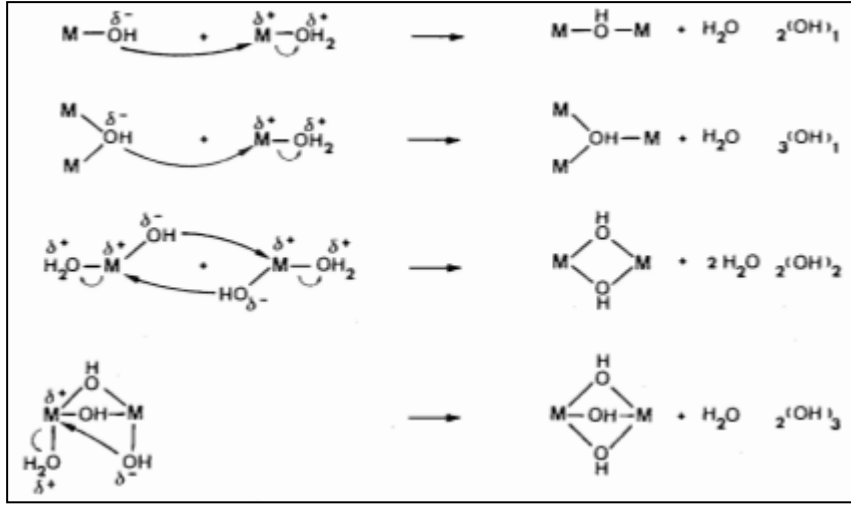


Kısmi yük modeline göre, oksi-iyonların $[MO_n]^{(2n-z)-}$ sahip olduğu oksi-ligandlar iyi nükleofililerdir, ancak zayıf gruplara sahiptir. Bu nedenle, yoğunlaşma, yalnızca reaktan türlerinden en az biri doymamış olduğunda (koordinasyon sayısı, oksidasyon durumundan, z , daha az olduğu zaman) meydana gelir. Aqua iyonlarında bulunan aqua ligandlar $[M(OH_2)_n]^{z+}$ iyi gruplardır ama zayıf nükleofiliğe sahiptir. Bu sebeple yoğunlaşma olmaz. Ara pH ve maddede bulunan hidrokso iyonları ise hem iyi nükleofili (O veya OH) hem de iyi ayrılan gruplara (H_2O veya OH) sahiptir. M'nin koordinasyon yapısında OH bulunduğu on yoğunlaşma başlar [47, 49].

Olasyon, iki metal merkez arasında bir hidroksi köprüsü ("ol" köprüsü) oluşturulduğu bir yoğunlaştırma işlemidir. Hidrokso-aqua öncüleri için, hidroksi grubunun nükleofil ve beraberinde H_2O 'nun ayrıldığı bir S_n mekanizmasıdır.

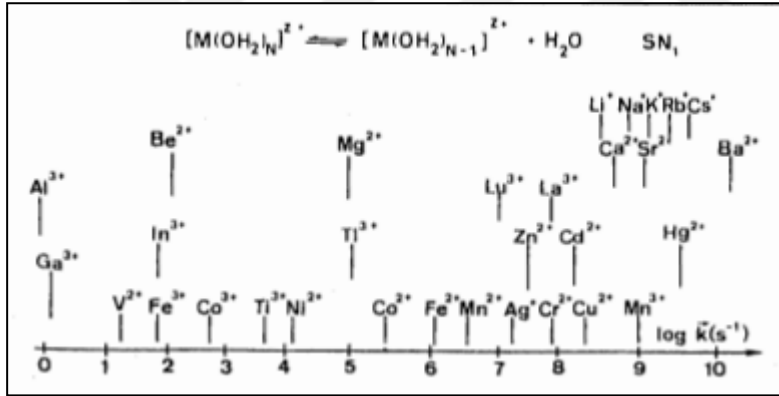


Birçok sayıda OH köprüsü oluşturulabilir. Köprülerin sayısını ise, $_x(OH)_y$, tek OH ile köprü yapan M metalinin sayısını belirten x , ve metal merkezleri arasında ki sayı ise y ile gösterilir ve bu durum Şekil 3.11'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Olayon reaksiyonlarının çeşitleri [47].

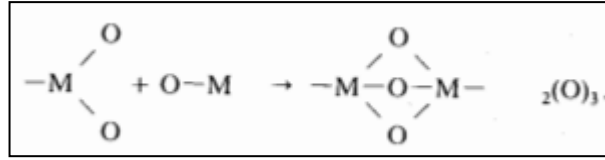
H₂O ayrıldığı için olayon kinetiği, boyutuna, elektronegatifliğine ve aqua liganların kararsızlığına bağlıdır. Genel olarak, yük ne kadar düşük ve buna kıyasla boyut ne kadar büyük olursa, olayon oranı o kadar büyük olur (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Bazı aqua-iyonların ayrışma hızı [47].

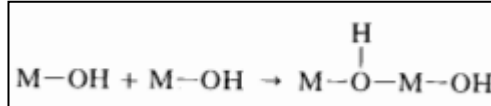
Başlangıçta, öncülün nükleofilik durumuna bağlı olarak, belirli pH sınırlarında dimerler (Mn²⁺, VO²⁺, Fe³⁺, Ti³⁺, Cu²⁺) ya da tetramerler (Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Co³⁺) ile sınırlıdır [47].

Oksolasyon, iki metal merkez arasında bir okso (-O-) olduğu bir yoğunlaşma reaksiyonudur. Doymamış metal koordinesinde, hızlı oluşan kinetik (>10⁵M⁻¹S⁻¹) ve nükleofilik ekleme (A_n) sonucu kenar veya yüzey paylaşımli çokyüzlü oluşumu ile sonuçlanır:

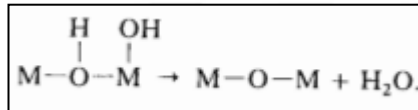


Şekil 3.16. Oksalasyonun gösterimi.

Doymuş metaller için oksolasyon, oksihidroksi öncülleri arasındaki iki adımlı bir S_n reaksiyonu (Şekil 3.17) ve M-O-M bağı oluşturmak için su eliminasyonunu içerir (Şekil 3.18):

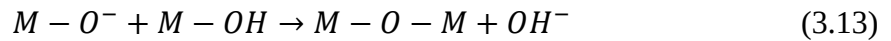
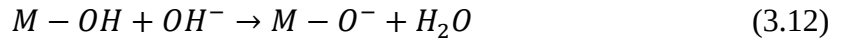


Şekil 3.17. Doymuş metallerdeki oksalasyon.

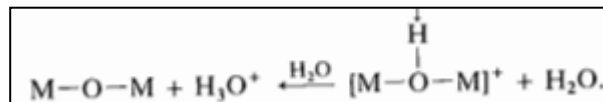
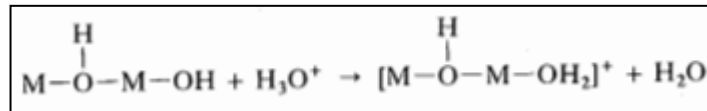


Şekil 3.18. Oksalasyondaki M-O-M bağının oluşumu.

İlk adım (Şekil 3.17), hidroksö ligandlarını deprotone eden bazlar eklenir ve katalize edilir:



İkinci adım (Şekil 3.18), hidroksö ligandları protonlayan asitler tarafından katalize edilir:



Şekil 3.19. Asitler tarafından katalize edilmiş hidroksö ligandları.

Oksalasyon ile karşılaştırıldığında, daha geniş pH skalasında oluşur, ancak iki aşamalı olması sebebiyle kinetik yavaştır ve asla kontrollü difüzyon gerçekleşmez [47].

3.7. Jelleşme

Jelleşmenin temel tanımı, kümelerin, polimerlerin yoğunlaşması veya parçalanması sonucu büyümesidir. Daha sonra, jel adının verilebilmesi için, kümelerin bağlantı oluşturup birleşmesi gerekir. Jel olduğu zaman, solun içinde ana kümeye bağlanmayan kümeler oluşmuştur. Zaman ilerledikçe bu kümeler ağa bağlanır ve jelin sertliği artar [47].

Jel noktası, katı kütlenin tamamen birbirine bağlı olduğu nokta olarak tanımlanır. Yayılan kümeyi oluşturmak için iki büyük küme arasında son bağlantı oluşturulduğu zaman jel görülür. Bu bağın jel noktasından önce veya sonra oluşan bağlardan tek farkı sürekli katı oluşturarak elastikiyet sağlamasıdır [47,53].

3.7.1. Jelleşme zamanı

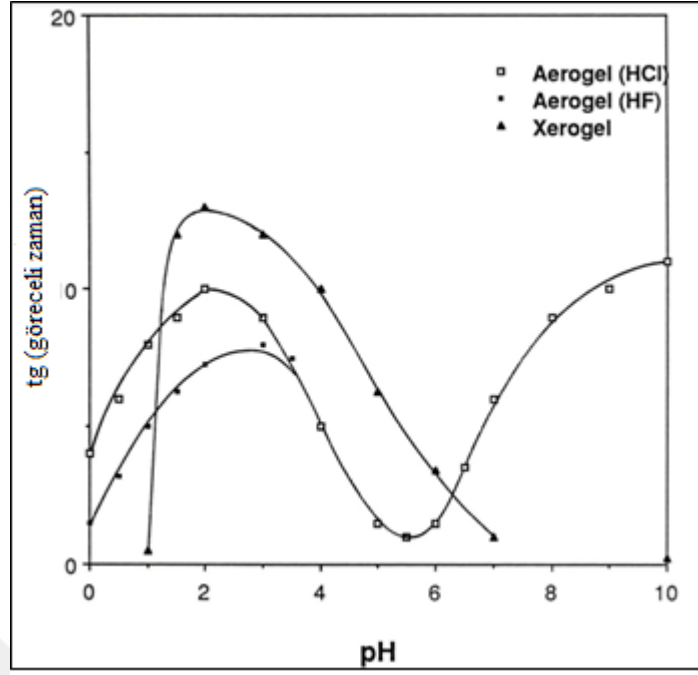
Jelleşme süresi, t_{jel} , belirli bir viskozite değerine, η , karşılık gelmesiyle belirlenir. Fakat sorun şudur ki; viskozite artış hızı ortama göre değişir ve bu değer t_{jel} 'den saniyeler önce de olabilir, saatler sonra da gözlenebilir [47]. T_{jel} 'i ölçmenin en kesin yolu Sacks ve Sheu [54] tarafından keşfedilmiştir. İlk olarak dar aralığa sahip bir viskozimetre kullanarak kesme modülü G' 'yi buldular. Sol'un içindeki silindir, ω frekansında ve küçük bir γ genliğinde salındığı sırada kesme genliği bulunur. Karmaşık kesme modülü formülü ise şudur:

$$G = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (3.14)$$

burada G' depolama modülü ve G'' ise kayıp modüldür. Depolama modülü, sol-jelin elastik bileşenleri sayesinde oluşurken, kayıp modül ise viskozdan gelir. Sistemde depolanan enerji genellikle kayıp tanjant olarak tanımlanır [42]:

$$\tan\delta = G''/G' \quad (3.15)$$

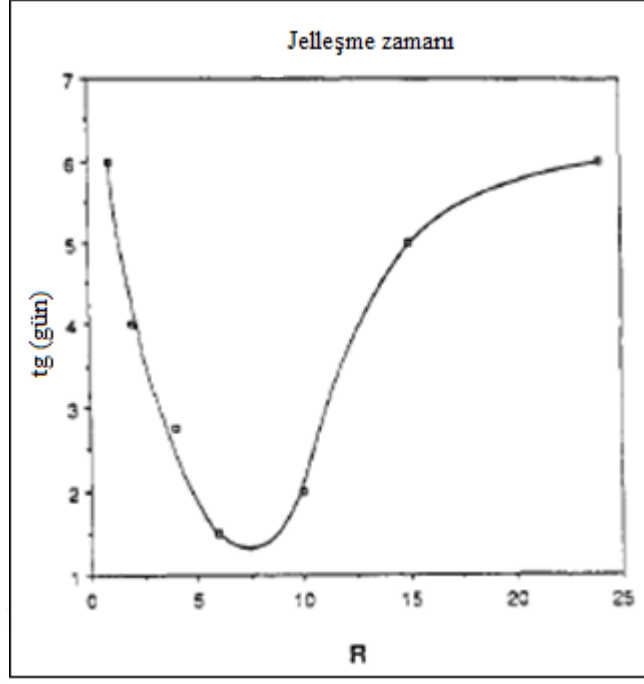
Jelleşme süresinin pH ile ilişkisi tam olarak belirlenmemiştir ancak t_{gel}/pH eğrilerinin çan şeklinde olduğu gözükmektedir. Bunun sebebi ise, metal alkoksitlerin çok asidik veya çok bazik olması nedeniyle jelleşme anında olur. Bu davranış, eğrinin maksimum pH 2 ve minimum 5-6 pH ile "S" şekline sahip olup silika solunun kararsızlaştırılması sonucu hazırlanan jellerden farklıdır (Şekil 3.20) [55].



Şekil 3.20. pH ile jelleşme süresi arasındaki ilişki [55].

Jelleşme süresi çözücünün konsantrasyonuna bağlı olduğu için alkoksi grubunun etkisini çözücünün etkisinden ayırmak zordur. Bununla birlikte, eğilim ne kadar uzun ve çözücü molekülü ne kadar büyükse jelleşme süresi o kadar uzar. Ayrıca, alkoksi grubu ne kadar büyük ve uzunsa jelleşme süresi o kadar uzar [42].

Su miktarının hidroliz için jelleşmede büyük önemi vardır. Colby ve ark. [56], R oranı 2 (su mol/alkoksit mol) olan ve t_{gel} süresi 7 saattir (katalizör olarak HF ve sıcaklık 70°C) ve $R=8$ için 10 dakikaya düşer. Sonuca göre su miktarının artması, jelleşme süresini de arttırır. Şekil 3.21'de gösterildiği üzere R değeri, kimyasallar, katalizörler ve sıcaklık gibi etmenlere bağlıdır [42].



Şekil 3.21. R oranı ve jelleşme süresi arasındaki ilişki [42].

Polimerizasyon reaksiyonları için, t_{jel} termal olarak aktivite edilir ve bu silika alkoksit çözeltilerin hidrolizlerin de gözüktür. Mackenzie [54], metanol jeli içerisinde TEOS çözeltisinin 4 °C sıcaklıkta HF varlığında 49 saatte yaparken, 70 °C sıcaklıkta ise 0.3 saatte oluştuğu görmüştür [42].

3.7.2. Viskozite

Bir solun viskozitesi, parçacıkların boyutuna göre değişir. Moleküller ne kadar büyükse, viskozite de o kadar artar. Örneğin, asit katalizli silika sol-jel örnekleri, nötr veya baz katalizli örneklerle kıyasla viskozitesi daha yüksektir.

Su varlığının viskoziteye etkisi karmaşıktır. Genel olarak: düşük su içeriğinde, H_2O miktarı arttığı zaman viskozite artar. Bu durum maksimum seviyeye ulaşana kadar devam eder ve sonra su konsantrasyonunun artması için azalır [55].

3.7.3. Sol yapısı

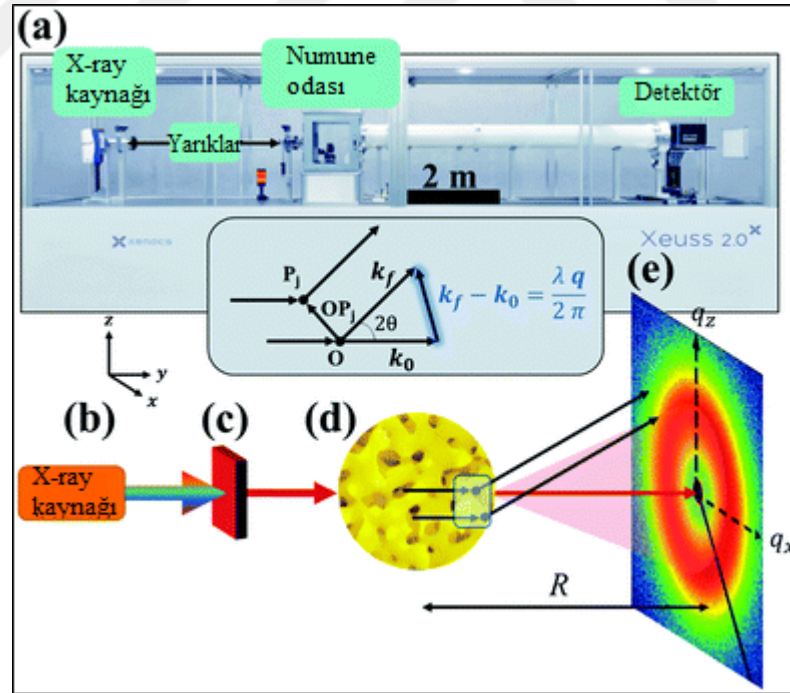
Sol-jel sistemi, birbirleriyle çok az etkileşime giren küçük parçacıkların olduğu sol yapısından, tüm hacmi kaplayan tek bir molekül olan jele dönüşür. Sonuç olarak jelleşme sırasında karakter analizi yapılması önemlidir.

Sol-jellerin jelleşme sırasında nanometrik olarak takip edilebileceği birkaç teknik vardır. İlki, küçük açılı X-ışını saçılımı (KAXS), ikincisi, küçük açılı nötron saçılımı

(KANS), üçüncüsü ışın saçılımı ve sonuncusu ise transmisyon elektron mikroskopudur [42].

Küçük açılı x-ışını saçılımı (KAXS), bir numuneden çıkan x-ışınlarının elastik açısının çok düşük açılarla (tipik olarak 0.1 ile 10°) ölçüldüğü bir tekniktir. Bu açıların değeri ile nanopartikül ve mikro ve makro moleküllerin yapısı ile ilgili bilgi verir [57].

Şekil 3.22’de KAXS cihazının temel diyagramını gösterir. a) laboratuvar kurulumunu, b) noktasında dalga boyu kaynağı olan polikromatik ve odaklanmamış X-ışınları üretilir. c) noktasından çıkan ışınlar çeşitli monokromasyon ve ışın kolimasyon aletleri kullanılır. Işınlar c) noktasından çıktıktan sonra, X-ışını numuneyi d) bölgesinde bombalar ve bunun sonucunda üç şey olabilir: malzeme tarafından saçılabilir, iletilebilir ve emilebilir. Hem saçılan hem de iletilen X-ışınları, şekilde görüldüğü üzere numune-detektör mesafesini, R, kat eder ve e) noktasında etkileşime girer. Yaygın olarak 2B alan detektörü kullanılır. R arttırıldığında zaman, erişilebilir saçılma açılarının aralığı düşürülür ve karşılıklı boşluk arasındaki ters orantılık sebebiyle daha büyük boşluklara sebep olur [58].



Şekil 3.22. Temel KAXS diyagramı [58].

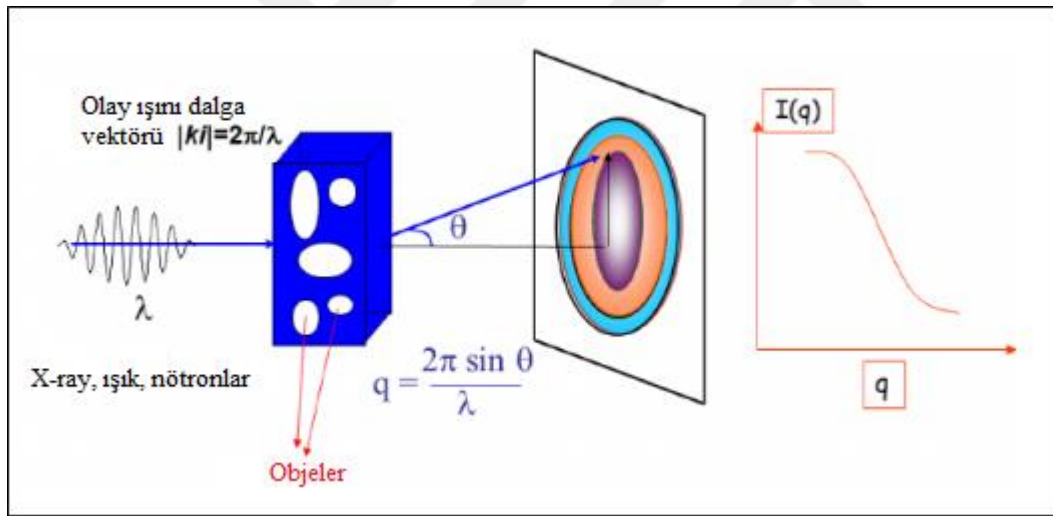
Saçılma olayı, saçılan nesnenin boyutu ile ilişkili saçılma açısının ters olması ile ilgili bir karşılıklı yasa ile karakterize edilir. Bu yasa Bragg yasasıdır ve temel formülü: $d =$

$2\pi/q$. KAXS deneylerinde, saçılma yoğunluğunu, saçılma vektörü q 'ya karşı ölçer ve formülü ise:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3.16)$$

burada θ , radyasyonun saçıldığı açının yarısıdır ve λ gelen radyasyonun dalga boyudur [59].

KANS (küçük açılı nötron saçılımı) yönteminde, elektronlar tarafından saçılan X-ışınlarının aksine, nötronlar atom çekirdeği tarafından saçılır ve saçılma kontrastı, nötron saçılma uzunluğuna bağlıdır. Bu yöntem, boyutları 1-100 nm boyutlarında ki küçük parçacıkların karakterizasyonuna olanak sağlar. Nötron radyasyonu, birbirlerine komşu atomların (Fe, Cr, Mn, Ni...) ve daha küçük elementlerin (C, N, O, H) karşıtlık sağlar. Tekniğin prensibi Şekil 3.23'de gösterildiği gibidir: numuneye monokromatik bir nötron demeti gönderildiği zaman, iletilen demet genişler ve bu genişleme ortalama parçacık boyutuyla ters orantılıdır [59,60].



Şekil 3.23. KANS (küçük açılı nötron saçılımı) yönteminin temel prensibi [60].

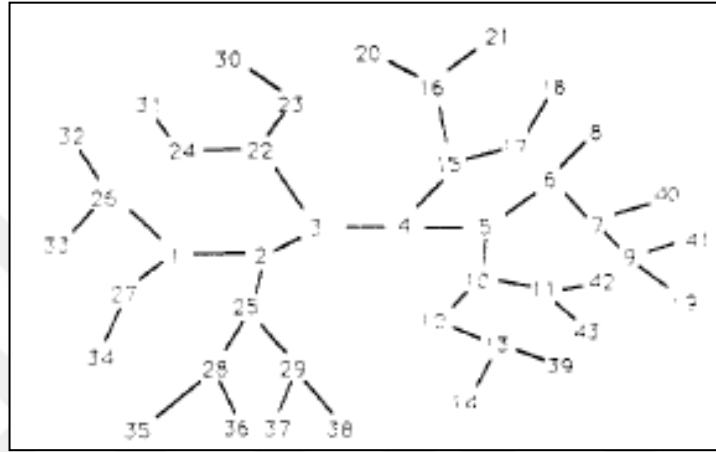
3.7.4. Klasik veya ortalama alan teorisi

Flory-Stockmayer [61] teorisine göre; her iki bağ rastgele oluşur ve döngüsel bağları, dışlanmış hacim etkilerini ve sterik engelleri göz ardı eder. Örneğin, monomerlerden kaynaklanan bir z bağının diğer $z-1$ bağlarının oluşma olasılığından bağımsız olarak her zaman p 'dir. Örneğin, aktif bir bağın monomer A'yı monomer B ile, başka bir monomer B'yi monomer C ile bağlamasına ve sonra A ile C arasında üçüncü bir bağ oluşur ve bu üçlü bağın döngüyü kapatmasına izin vermez. Bu duruma göre, Flory ve

Stockmayer teorisi, iki farklı molekülün aynı yerde olamayacağını veya doldurdukları hacim nedeniyle bağ oluşumunu etkilediğini hesaba katmaz [62].

Bu modelin temel yapısı ağaca benzer ve Cayley ağacı veya Bethe kafesi olarak adlandırılır. Şekil 3.24’de görüldüğü üzere, jel oluşturan bir polimer kümesi için Cayley ağacı gösterilmektedir. Bu ağaçta, her bir numaralı bağ bölgesinde oluşabilecek maksimum bağ sayısı, z :

$$z=3$$



Şekil 3.24. Bağ oluşturan polimer kümesinin Cayley ağacı olarak gösterimi.

Diğer polimerler farklı değere sahip olabilir. Örneğin, silisik asidin değeri $z=4$ ’tür ve silikonun bulunduğu her yerde dört bağ yapabilir.

$z=3$ olan modelde, her bir bölgede oluşan bağın olasılığı, P , ölçülebilir:

$$P = \frac{\text{bağların sayısı}}{\text{düğüm bağlarının toplam sayısı}} \quad (3.17)$$

$$P = n/Nz \quad (3.18)$$

burada n = düğüm bağlarının sayısını, N = kümelerin sayısını ve z = polimerin boyutluluğunu gösterir. Şekil 3.24’de verilen örneğe göre:

$$N = 43, z = 3, n = 81 \quad (3.19)$$

Buna göre bazı tahviller iki kere sayılmıştır. Örneğin, a) düğümü 34 tek bağa, b) düğümü 27 çift bağa ve c) düğümü ise 1 adet üçlü bağa sahiptir. Her küme için bağlantı olasılığı:

$$P = n/Nz; P = 81/[(43)(3)] = 0.6 \quad (3.20)$$

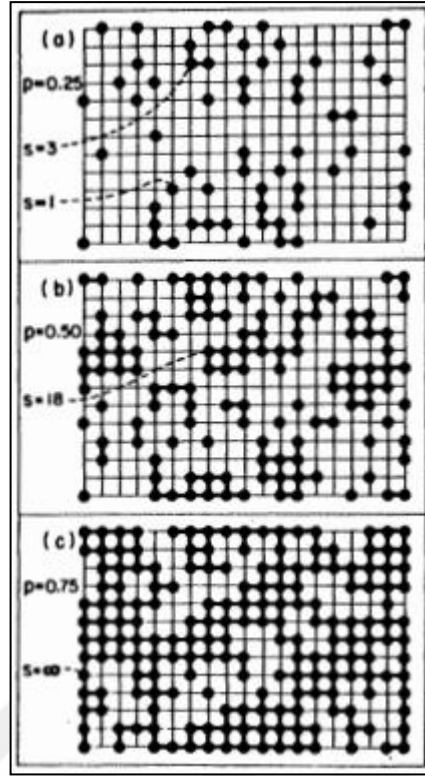
Bu örneğin sonucunda tanımlanan jel oluşur çünkü küme sürekli birbirine bağlıdır. Kümenin jel olabilmesi için düğüm başına en az iki bağlantı olmalıdır. Bu durumda jelin oluşumu için kritik olan P_c 'yi tanımlar [42]:

$$P_c = 1/(z - 1) \quad (3.21)$$

3.7.5. Sızma teorisi

Sızma teorisi, sonsuz bir kafes üzerinde bulunan en yakın iki bölge arasındaki her bir bağın, olasılık p ile rastgele oluşumunu içerir. Teorinin dezavantajı ise, polimerlerin süzülme veya boyut dağılımı gibi özellikleri için analitik çözümlere yer vermemesidir [47, 62].

Şekil 3.25, bir kafes üzerindeki süzülme gösterir. Boş ızgaralardan başlayarak sitelere (ızgara çizgilerinin kesişimi) daireler eklenir; iki komşu sitenin doldurulması sonucu bir bağ ile birleşir. Alan süzme ismi verilen bu süreçte, n_s frekansına sahip olan s boyutuna sahip kümeler üretir; doldurulmuş sitelerin oranı p arttığında küme boyutu, s_{av} artar. $p=0.50$ olduğu zaman (Şekil 3.25b), küme boyutları oldukça çeşitli hale gelir, ancak bunların hiçbiri bir jele benzer değildir. Sızma eşiği p_c , kümenin ilk görüldüğü an ($s_{av} \rightarrow \infty$) p 'nin kritik eşiği değeri olarak adlandırılır. Şekil 3.25c'de $p > p_c$ 'dir. Jelleşme için daha uygun ve farklı bir model, bölgelerin başlangıçta monomerlerle doldurulduğu ve bağların rastgele doldurulduğu bağ sızmasıdır [47].



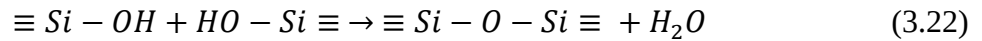
Şekil 3.25. Kare kafes üzerindeki site sızması. $p=0.75$ için sınırsız bir küme vardır [47].

3.8. Yaşlanma

Yaşlanma prosesi, jel içerisindeki kimyasalların, jeli kararlı bir yapıya dönüştürmesini beklemek için geçen süreye denir. Yaşlandırma prosesi, polimerizasyon, sineriz, kabalaşma ve faz dönüşümleri olarak ayrılır [46].

3.8.1. Polimerizasyon

Polimerizasyon, yoğunlaşma reaksiyonları sonucunda jeldeki ağ yapısının artmasıdır.

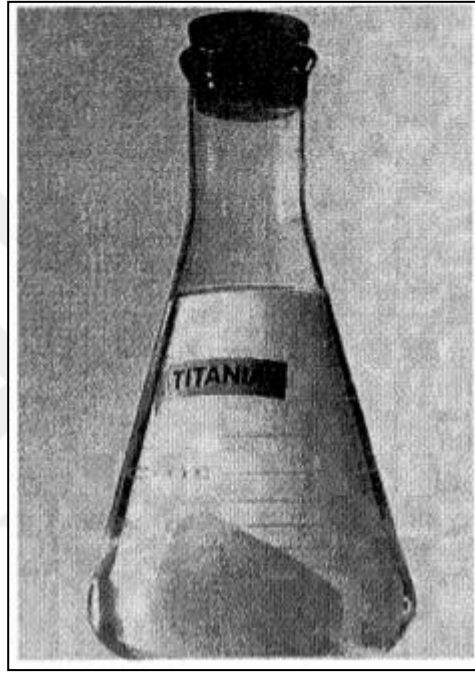
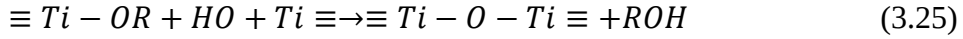
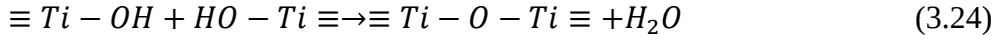


Nükleer manyetik rezonans (NMR) ve Raman spektroskopisi çalışmaları sonucu, silika jellerin yoğunlaşmasının, karasız hidroksil gruplarının konsantrasyonu nedeniyle jelleşmeden çok sonra da devam eder. Reaksiyon hızı, sıcaklığa ve çözeltinin konsantrasyonu ile pH oranına bağlıdır. Yeni köprü bağları oluşur ve reaksiyonlar sonucu ağ sertleşir. Yoğunlaşma ile birlikte, yaşlanma daha fazla hidrolize neden olur [47]:



3.8.2. Sineriz

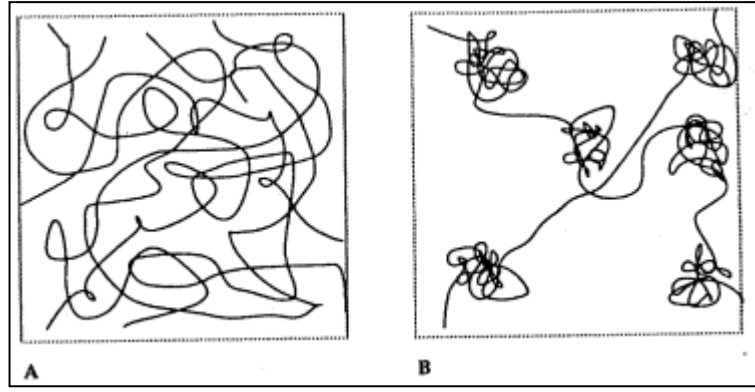
Sineriz, jel ağındaki gözeneklerden sıvı boşaltımı sonucu oluşan büzülmedir. Bunun sebebi ise yoğunlaşma reaksiyonları sonucu olduğuna inanılır. Şekil 3.26'da titanya jelinin sineriz işlemi verilmiştir. Jel başlangıçta bütün hacmi doldurup şekilde ki konuma gelmiştir. Büzülme ise, aşağıdaki reaksiyonlar tarafından üretilir:



Şekil 3.26. Titanya jelinin büzülmeden sonraki hali [47].

Denklem 3.25'te görüldüğü üzere, başlangıç düzeyinde her mol alkoksit için iki mol su sağlanmıştır. Sonuçta, su veya peroksit (H_2O_2) ilavesi sinerizi hızlandırır. Partikül jeller için daha farklı sineriz mekanizmaları vardır. Burada jelleşme, solu stabil tutan itici çift tabaka çöker ve sineriz Van der Waals kuvvetleri tarafından oluşturulur. Ne kadar fazla elektrolit eklenirse o kadar fazla büzülme olur [47].

Şekil 3.26'da görülen olay makrosineriz olarak adlandırılır ve Şekil 3.27'de görülen mikrosinerizden farklı yapar. Mikrosineriz, polimerlerin bir araya gelip faz ayrımı oluşturan ve serbest sıvı bölgeleri yaratan bir prosestir. İtici güç ise polimerin kendisinden daha büyük olan afinitesidir. Organik yapılarda, mikrosineriz, makrosinerizi sıkıştırır ve bunun sonucunda bulanıklık azalır (ayrı faz saçılım ışığı nedeniyle) [46,47].



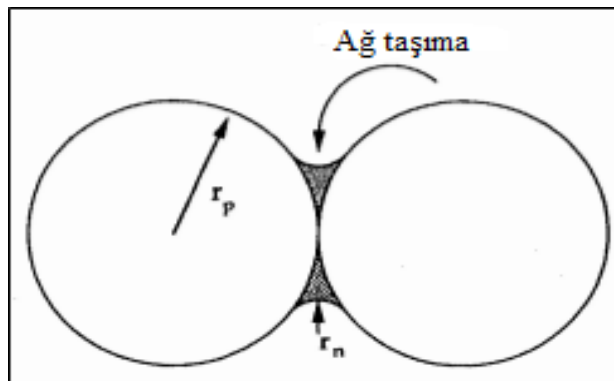
Şekil 3.27. Mikrosineriz oluşumu: (A) Çözücüde bulunan serbest polimer ağı ve (B) Polimerlerin faz ayırım ağı [47].

3.8.3. Kabalaşma

Kabalaşma veya olgunlaşma, farklı eğrilik yarıçaplarına sahip yüzeyler arasındaki çözünürlük, s , farklılıkları sonucu yönlendirilen yeniden bir çözünme ve çökeltme sürecidir, r :

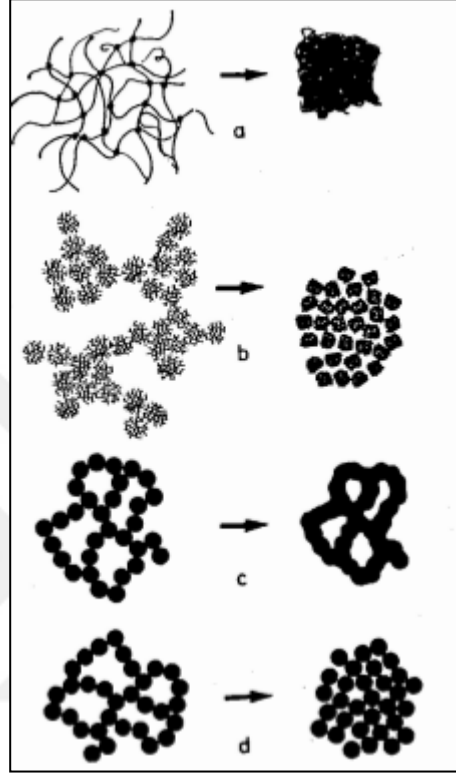
$$s = s_0 \exp (2\gamma_{SL} V_m / R_g T r) \quad (3.26)$$

burada, s_0 , katı fazın çözünürlüğüdür, γ_{SL} , katı-sıvı ara yüzey enerjisi, V_m , katının molar hacmi, R_g , ideal gaz sabiti ve T , sıcaklıktır. Şekil 3.28’de gösterildiği gibi, partiküller pozitif eğrilik yarıçapına sahiptir ($r > 0$) ve bu nedenle, daha fazla çözünürler. Bu nedenle, çözünen küçük parçacıklar daha büyük parçaların üzerine çöker. Parçacıklar arasındaki boyunlar negatif yarıçapa sahiptir ($r < 0$) ve bu yüzden çözünürlükleri düşüktür ve bu kısımda malzeme birikir. Çözünme-çökeltme sonucu, katı fazın eğriliği azalır (küçük gözenekler dolar) ve böylece ara yüzey alanı azalır ve gözenek boyutu artar.



Şekil 3.28. Boyun yarıçapı, r_n , negatiftir, çünkü eğriliğin merkezi katı fazın dışındadır: parçacığın yarıçapı, r_p , pozitiftir. Malzeme pozitif eğrilikte çözünme, negatif eğrilikte ise birikme gösterir. Boyun büyüdüğü zaman jel güçlenir [47].

Kabalaşma hızı, sıcaklık, pH, konsantrasyon ve çözücü türü gibi etmenlerden etkilenir. Kurutma sırasında meydana gelen büzülme Şekil 3.29'da gözüktüğü üzere, ağın sertliğine bağlıdır. Jel, yüksek çözünürlük altında yaşlandırıldığı zaman, ağ, kurutma sırasında kılcal kuvvetler tarafından basınca direnir. Böylece, daha güçlü ağ yapısı meydana gelir ve kurutma sırasında olabilecek çatlamaların önüne geçilir [46,47].



Şekil 3.29. (a) asit katalizli, (b) baz katalizli ve (c) yüksek ve (d) düşük çözünürlük koşulları altında yaşlandırılan jellerin kurutulması [47].

3.8.4. Faz dönüşümleri

Yaşlanma sırasında çeşitli faz dönüşümleri meydana gelir. Örneğin, silika alkoksitlerin baz katalizli hidroliz işleminde, reaksiyona girmemiş izole bölgeler olabilir. Suyu batırıldığında alkoksitin damlacıklara ayrılmasından dolayı beyaz ve opak hale gelir. Bir diğer örnek, $\text{Al}(\text{NO})_3$ 'den yapılan alümina jelden nitrat kristallerinin veya bir $\text{Na}_2\text{O-Zr}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ jelinden zirkonya kristallerin çökmesi gibi.

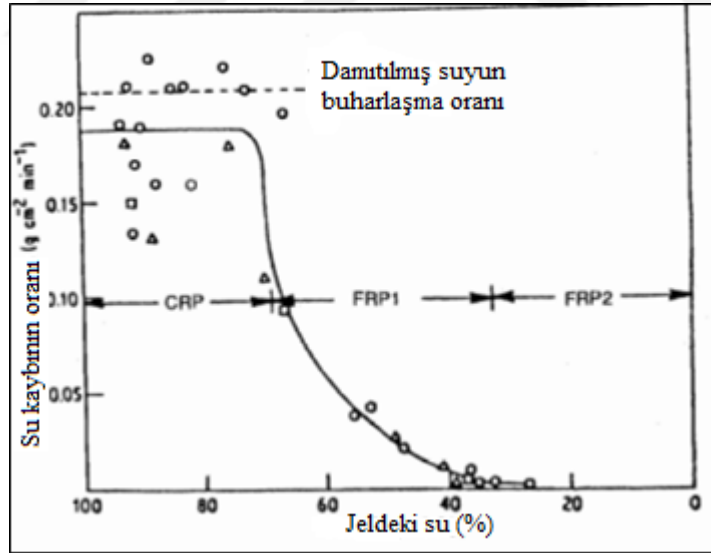
Sulu oksitlerin birçok jeli olduğu andan itibaren amorfür, yaşlanma sonucunda yapı çözünme ve yeniden çökme yoluyla yeniden düzenlenerek kristal bir yapı oluşur. Örneğin, sulu alümina sollarının yaşlanma işlemi, alüminyum hidroksitin kristalleşmesi ile oluşur. Yine aynı şekilde, amorf zirkonya jeller, ancak ZrCl_2 çökeltirirse yapılır, ancak çözelti 90-116 °C yaşlandırılırsa ZrO_2 'nin kristal parçacıkları ile sonuçlanır [47].

3.9. Kurutma

Sol-jel malzemelerin kurutma işlemi birkaç adımdan oluşur: İlk adım, gövde buharlaşma sonucunda sıvının hacmi kadar küçülür ve sıvı-buhar ara yüzeyi gövdenin dışında kalır. İkinci adım, jel büzülme için çok katı hale gelir ve sıvı, arkasında sıvı gözenekleri bırakarak çekirdeğe çekilir. Son aşamada, sıvı, cepler içinde izole hale gelir ve kurutma sıvının gövde içinde buharlaşması ve buharın dışarıya difüzyonu ile devam eder [47].

3.9.1. Sabit hız periyodu (SHP)

Suyun jelin içinden uzaklaştırıldığı ve büzülme miktarının fazla olduğu ilk ve en önemli aşamadır. Aynı zamanda sabit hız periyodunda (SHP) kurutma yüzeyinin birim alandaki kurutma hızı zamandan bağımsızdır. Kurutmadan önce, taneler ince bir su filmi ile birbirleriyle ayrılırlar. Kurutma sırasında su jelden ayrılır ve taneler birbirine yaklaşır. Bunun sonucunda jel yapısı büzülür. Buharlaşma hızı, Şekil 3.30'da verildiği üzere, alümina jelin kurutulması ile ilgili veriler verilmiştir. Kum yatakları kurudukça su parçacıkların şekline uyum sağlar ve ıslanan alan jel yüzeyinin düzlemsel alanından daha büyüktür ve bu yüzden buharlaşma hızı yüksektir [47,63].



Şekil 3.30. Çeşitli başlangıç kalınlıkları için jelin su içeriğine karşı alümina jelden su kaybı oranı ($\circ$ 7.5; $\square$ 3.0; $\diamond$ 1.8; $\circ$ 0.8 mm) [47].

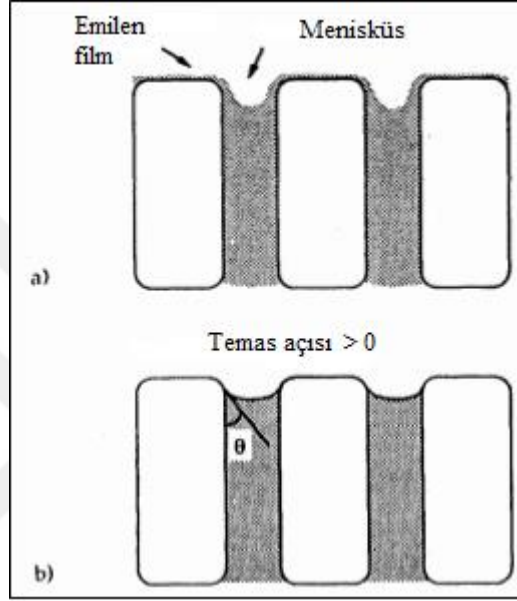
Şekil 3.31'de bir sıvının nasıl yayıldığını gösterir. Absorplanan filmdeki suyun potansiyeli, μ , içbükey menisküste bulunan potansiyele eşittir. Ayırma ve kılcal kuvvetler nedeniyle μ dökme sıvıdan daha azdır ve bu sebeple buhar basıncı (p_v) düşürülür:

$$p_V/p_0 = \exp (\Delta\mu/R_g T) \quad (3.27)$$

burada p_0 , dökülen sıvının buhar basıncıdır (düzlemsel bir sıvı yüzeyinde), R , ideal gaz sabiti, T sıcaklıktır. Buharlaşma hızı V_E , p_V ile ortam buhar basıncı, p_A arasındaki farkla orantılıdır:

$$V_E = k(p_V - p_A) \quad (3.28)$$

burada k , bir sabittir ve çevresel etkilere bağlıdır [47].



Şekil 3.31. Sıvının (a) yayılan (temas açısı $\theta=0$) veya (b) ıslanan, ancak yayılmayan ($90^\circ>\theta>0^\circ$) kuruyan gözenekli cismin yüzeyindeki dağılımı. Sıvının absorbe edilen filmdeki kimyasal potansiyeli menisküsün altındakine eşittir [47].

Sabit kurutma aşamasında, su geçiş hızı, buharlaşmadan fazladır. Böylece jelin yüzeyi ince bir su filmiyle kaplı olur. Tüm gözenekler sıvıyla dolu olduğu zaman jelin hacim değişikliği buharlaşmaya eşit olur. Jel buharlaştıkça uzaklaşan su miktarı artar ve daha katı bir hale gelir. Katılaşmanın devam etmesi için daha fazla kuvvet gerekir, bu sebeple menisküs açısı derinleşir ve basınç artar. Suyun yarısı buharlaştığı zaman, esasen partiküller birbirleriyle temas halindedir ve kurutmanın ikinci aşamasına geçilir [63].

3.9.2. Kritik nokta

Jel küçüldükçe, gözeneklerde bulunan gerilim artar ve gözeneklerde bulunan sıvının buhar basıncı aşağıdaki formüle göre azalır:

$$p_v = p_0 \exp\left(-\frac{PV_m}{R_g T}\right) \quad (3.29)$$

burada V_m sıvının molar hacmidir ve P sıvının içinde bulunan çekme kuvvetidir. Denklem 3.29'daki denklem sonucunda buharlaşma devam eder aşağıdaki denklem ortaya çıkar.

$$p_A < p_0 \exp\left(-\frac{2V_m \gamma_{LV} \cos(\theta)}{R_g T_a}\right) \quad (3.30)$$

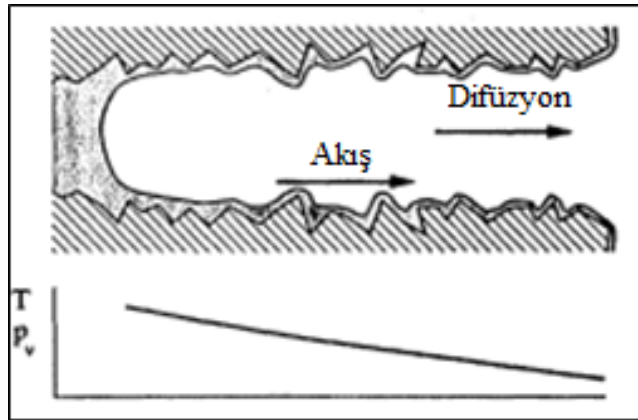
burada P_A ortam buhar basıncı ve γ_{LV} ise sıvı-buhar ara yüz enerjisidir. Eğer ağ uyumlu kalırsa ve $P_A = 0$ olursa, gözenekler tamamen çökene kadar büzülmenin devam etme ihtimali vardır. Ancak iş pratiğe döndüğü zaman, ağ küçüldükçe sertleşmeye başlar ve bir yerden sonra kılcal basınca dayanabilir noktaya gelir.

Büzülme, katı fazın hacim oranı, p_c , veya gözeneklilik $1-p_c$ olarak tanımlanabilen sert noktası için kritik noktada durur. Daha fazla büzülme ihmal edilebilir ve bu durumda, kurutulmuş jelin nispi yoğunluğu, p_0 , p_c 'ye eşittir.

Kritik noktanın ötesinde oluşan buharlaşma doymamış gözenekler oluşturur. Kıl veya jellerde, kritik noktada yüzeyde bulanık gözükür. Bunun sebebi, doymuş cisim, sıvı ve katının kırılma indislerinin benzer olması sebebiyle yarı saydam veya saydamdır ancak havanın daha düşük indisli olması sebebiyle ışığın saçılmasına neden olur [47].

3.9.3. Birinci düşen hız periyodu (BDHP)

Büzülme durduğu zaman, daha fazla buharlaşma, Şekil 3.32'de gösterildiği gibi menisküs yüzeyine iter ve hava gözeneklere girdiği zaman yüzeyin saydamlığı azalır. Bu aşamada, buharlaşma hızı azalır ve yüzey sıcaklığı artar.



Şekil 3.32. Sıcaklık ve buhar basıncı bu yönde azaldığından, buhar fazında dışarıya doğru difüzyon vardır [47].

Buharlaşma bu aşamada hala daha dış yüzeyde gerçekleşir. Yüzey ortam sıcaklığının altında kalır. Akış, nen maddeleri kebilecekleri yzeeye doğru taşıdığı zaman homojen olmayabilir. Aynı zamanda doymamış gözenekler içinde az miktarda sıvı bulunur ve bu sıvı buharlaşır ve difüzyonla taşınır.

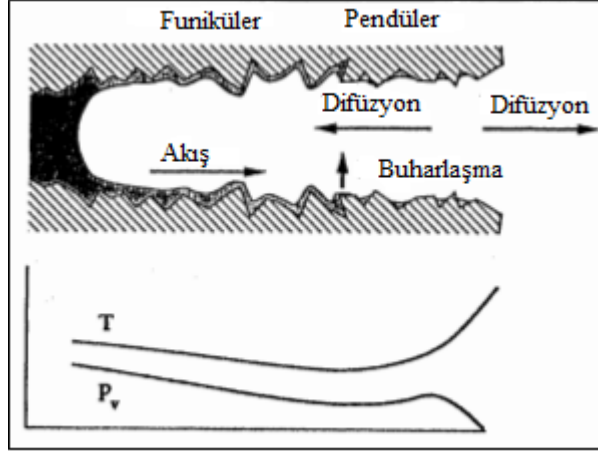
Buhar basıncı dış yüzeyde meydana gelir çünkü nemli gözeneklere kıyasla daha kolay olur ve Denklem 3.29, p_v eşitliğindeki gradyanın gözenekleri içindeki P' 'de bir gradyanla sonuçlanır. Bu nedenle füniküler sıvı, Darcy yasasına göre gerilimin en büyük olduğu yer olan dış yzeeye doğru akar.

Kılcal basınçtaki gradyan, sıcaklık gradyanından etkilenir, çünkü buhar basıncı yüzey gerilimi sıcaklığın fonksiyonudur. Bu faktörler, sıvıdaki gerilimi arttırır ve dış yzeeye akışı destekler, çünkü daha düşük p_v 'ye (daha düşük bir r vererek) ve daha yüksek γ_{LV} 'ye sahip olur [47].

3.9.4. İkinci düşen hız periyodu (İDHP)

Menisküs jelin iç yapısına geri çekilirken, dış yüzey, sıvı akmaya devam ettiği için ıslak kalmaya devam eder. Sıvı akışı buharlaşma hızıyla karşılaştırabilir olduğu müddetçe, füniküler durum korunur. Aynı zamanda, dıştan kurutma yüzeyine olan mesafe arttığı zaman kılcal basınç gradyanı azalır ve dolaylı olarak akışı da azalır. En sonunda yavaşlamaya başlar ve dış yzeeye yakın sıvı, ceplerde tutulur, böylece sıvı akışı durur ve sıvı jelden sadece difüzyonla çıkarılır. Bu aşamaya (buharlaşmanın iç yapıda meydana gelmesine) ikinci düşen hız periyodu (İDHP) denir.

Yüzeyin sıcaklığı ortamda bulunan sıcaklığa yaklaştığı, buharlaşma dış etkenlere (sıcaklık, nem, çekiş hızı, vb.) daha az duyarlı olur. şekil 3.33'de gösterildiği üzere, kurutulan bölgeler, füniküler sarkaç bölgelerinin sınırında buharlaşan füniküler sıvı akışı ile boşaltılır. Sarkaç bölgesinde, buhar izole sıvı cepleri ve adsorplanmış filmlerle denge halindedir ve buhar basıncı adsorpsiyon kuvvetlerinden fazlaca etkilenir [47].

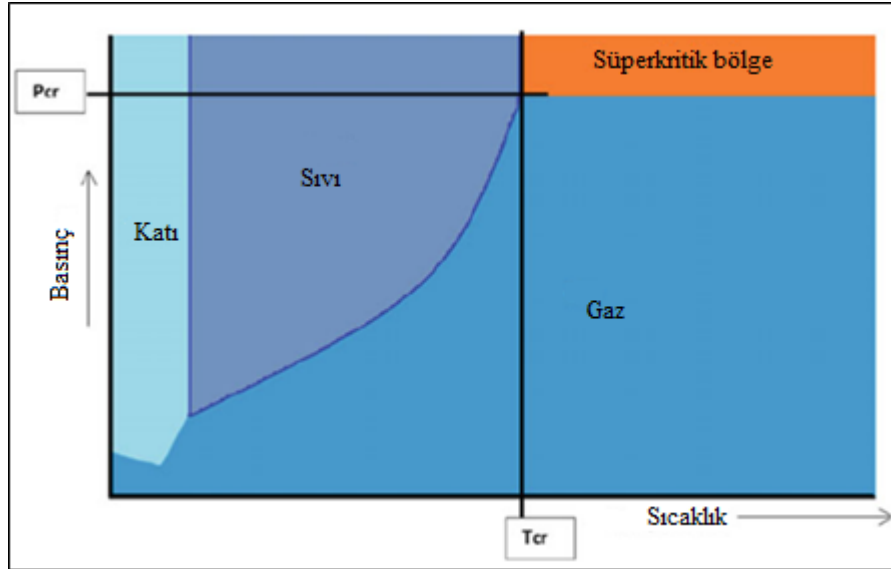


Şekil 3.33. Dışa yakın sıvının sarkaç halinde olduğu (cepler halinde izole edilmiş) ikinci düşük hız periyodunun şematik gösterimi [47].

3.9.5. Diğer kurutma yöntemleri

3.9.5.1. Süper kritik kurutma (SKK)

Süper kritik kurutma (SKK), sıvının jelden bir kontrol mekanizması ile kontrollü bir şekilde çıkarılmasına izin verilir ve bu sayede jellerin kırılması önemli miktarda azalır. Bu yöntem ile solvent dolu jeller aerojellere dönüştürülür. Şekil 3.34’de ıslak jeller kapalı kaplarda ısıtılır ve jelin gözenek sıvısında bulunan kritik basınç P_{cr} ve sıcaklık T_{cr} noktasına ulaşması istenir [64].



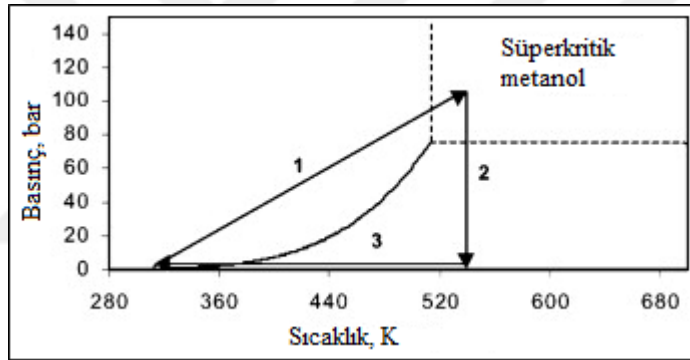
Şekil 3.34. Süper kritik kurutmanın temel şeması [64].

Süper kritik kurutma, temel olarak ikiye ayrılır: yüksek sıcaklık süper kritik kurutma (YSSKK) ve düşük sıcaklık süper kritik kurutma (DSSKK) [65].

Yüksek sıcaklıklı süper kritik kurutma (YSSKK)

Sıvı jelden buharlaşmaya başladığı an, yüzey gerilimi jelin iç gözeneklerinde menisküsler oluşturur. Buharlaşma devam ettikçe, gözenek çevresinde basınç oluşur ve jelin çökmesine neden olur. YSSKK yöntemi ilk olarak 1931’de Kistler tarafından uygulanmıştır. Bu yöntem Şekil 3.35’de gösterilmiştir. Bu proses üç adımda meydana gelir [65, 66].

1. Islak jeli yeterli bir miktarda çözücü ile otoklava konulur ve sıcaklık yavaş bir şekilde yükselir. Sıcaklık yükseldiği zaman basınçta yükselir. Sıcaklık ve basınç istenilen noktaya ulaşıldığı zaman bir süre stabil tutulur.
2. Jel daha sonra sabit sıcaklıkta yavaşça havalandırılır ve basınç düşmeye başlar.
3. Ortam basıncına ulaşıldığında oda sıcaklığına kadar soğutulur. Böylece, kurutma sırasında sıvı ve gaz arasındaki faz sınırı geçilmez.



Şekil 3.35. Yüksek sıcaklık süper kritik kurutmanın temel gösterimi [65].

Organik sıvılar da süper kritik kurutmanın, yüksek sıcaklıklarda jelin yapısında yeniden düzenleme reaksiyonlarına sebep olur. Bu koşullar altında, silika aerojel yüzeyi, yeniden esterlendiği zaman hidrofobik olur. Bunun nedeni ise, çözücünün jel yüzeyindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girip metoksil grupları oluşturmasıdır [64,65].

Düşük sıcaklıklı süper kritik kurutma (DSSKK)

Genel tanım olarak, CO₂ değişimi olarak da adlandırılan düşük sıcaklıklı süper kritik kurutma (DSSKK), ıslak jelin gözeneklerin de yer alan öncü çözücünün, CO₂ gibi bir ortam sıcaklık ve basınç gösteren bir sıvı ile yer değiştirmesini içerir [64].

Pajonk’un [67] araştırmaları sonucu, silika için, elde edilen aerogeller numune hacminin %90’ının üzerinde bir gözenek hacmine ve bazı durumlar içinse 1000 m²/g’i

aşan bir yüzey alanı vardır. CO₂ ile kurutulan jeller hidrofilik olma özelliğine sahiptir [64,68].

3.9.5.2. Dondurarak kurutma

Kriyojel veya dondurarak kurutma, prensipte, aerojel yöntemleri ile hazırlananlarla aynı tip katı malzeme oluşturur. Yüksek basınçlı kapta kurutma gerektirmez ve solvent olarak su kullanımına izin verilir. Çözücünün kristalleşmemesi için dondurma aşaması hızlı bir şekilde gerçekleştirilir ve bunun sonucunda ise yüksek oranda bölünmüş gözenekli katılar elde edilir [69].

3.10. Sinterleme

Sinterleme, ara yüzey enerjisi tarafından yönlendirilen bir yoğunlaştırma işlemidir. Malzeme, gözenekliliği ortadan kaldıracak ve katı-buhar ara yüzey alanını azaltacak bir şekilde viskoz akış veya difüzyon sayesinde hareket eder. Jellerde ise bu alan çok büyüktür, itici güç, taşıma işlemlerinin yavaş olduğu çok düşük sıcaklıklarda sinterleme işlemi için yeterince büyüktür [47].

3.10.1. Amorf malzemeler

Amorf malzemeler için, viskoz akış ile yoğunlaştırma difüzyonla yoğunlaştırmaktan daha hızlıdır. Bu hız, Frenkel tarafından ortaya konulan denklemle hesaplanır: jelin yüzey alanının azalması sonucu ortaya çıkan enerji, gözenekler küçüldüğü zaman viskoz akışta dağıtılan enerjiye eşittir:

$$\dot{E}_{akış} + \dot{E}_{yüzey} = 0 \quad (3.31)$$

Enerji salınım hızı ise aşağıda ki denklemde verilmiştir:

$$\dot{E}_{yüzey} = \gamma_{LV} dS/dt \quad (3.32)$$

burada γ_{LV} sıvı/buhar yüzey gerilimidir ve S ara yüzey enerjisidir. Enerji dağılım oranı ise:

$$\dot{E}_{akış} \propto \eta \dot{\epsilon}^2 \quad (3.33)$$

burada η , sinterleme gövdesinin viskozitesidir ve $\dot{\epsilon}$, bir gerinim oranıdır; yüzey alanın da belirli bir azalma miktarını belirten gerinim miktarı, geometrik ayrıntılarda gizlidir. Mikro yapının geometrisinde farklılık oluşturan viskoz sentezleme için çeşitli

modeller vardır. Ancak %20-80 arasında gözeneğe sahip olan yapılar için, bunların tümü yoğunluk değişim oranı (p) ve zaman (t) ile ilişkilidir:

$$dp/dt \approx \gamma_{LV} n^{1/3} \quad (3.34)$$

$$\approx \gamma_{LV} / (r\eta) \quad (3.35)$$

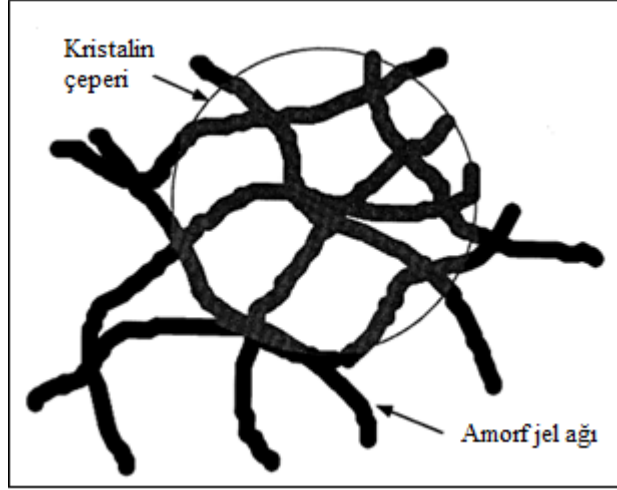
rada η , katının sahip olduğu birim hacimdeki gözenek sayısıdır. Denklem 3.35’de gösterildiği üzere, $\eta^{1/3}$ parçacık boyutunun (r) tersine eşittir. Buna göre, viskoz sinterme oranını belirleyen üç faktör vardır; yüzey gerilimi, viskozite ve partikül boyutudur.

Jeller, geniş yüzey alanı nedeniyle düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Ayrıca, OR grupları çok sayıda köprü oluşturmaya bağlar oluşturur ve katı fazın viskozitesini aynı bileşime sahip camın viskozite değerinin altına düşürür. Sinterleme sırasında bu gruplar elimine edilir ve viskozite artar [70].

3.10.2. Kristalin malzemeler

Kristal malzemeler difüzyon yöntemiyle sinterlenir ve malzemeler çeşitli yollarla taşınır: yüzey boyunca, kafes boyunca, tane sınırları ve buhar fazı boyunca. Sinterleme kinetiği, birkaç mekanizmanın birlikte çalışmasıyla gerçekleşir ve bunun sonucunda çok karmaşık hale gelir. Çok küçük partiküller için en verimli method yüzey ve tane sınırı difüzyonudur. Yoğunlaşma hızına en çok etki eden mikro yapısal faktörler parçacık boyutu ve paketlenme yoğunluğudur. Bunun sebebi ise, atomların tane sınırlarından gözeneklere kısa mesafeden geçmesidir.

Tane büyümesi difüzyon mesafesini arttırarak yoğunlaştırmayı geciktirir fakat en kötüsü ise, eğer tane gözenegin etrafında büyürse ve tane sınırıyla kesişmeyen bir gözenek hacmi bırakırsa zararlı olur. Bunun örneği Şekil 3.36’da görülür. Gözenekli ağın bir bölgesi boyunca yayılan gözenek tek bir kristalde hapsedilir; hiçbir tane sınırı bu bölgede kesişmez, böylece ortadan kaldırılması zor olur. Örnek olarak alümina jellerin α -fazında görülür [70].



Şekil 3.36. Tek kristal gözenek boşluğunu sürükleyen gözenekli bir jel ağında büyüme [70].

3.10.3. Sinterleme ve kristalizasyon arasındaki farklar

Yoğunlaştırma, difüzyondan daha çok viskoz akışla daha hızlı gerçekleşir ve sinterleme tamamlanana kadar kristalleşmeyi engelleme veya yoğunluk istenilen yere kadar kristal büyümesini önlemek avantaj sağlar [70].

Ian Thomas [71], sinterleme sırasında kristalleşme miktarı %5-10 arasında olduğu sürece aerogellerden yoğun çok bileşenli cam seramik yapılabileceğini görmüştür. Uhlmann [72], TTT (Zaman-Sıcaklık dönüşümü) diyagramlarını kullanarak bir eriyik kütleyi söndürerek cam üretmek için gereken kinetiği hesaplamada kullanır. Kristal çekirdeklenme (I_v) ve büyüme (μ) standart teoriler yoluyla, üretilen kristallerin hacim fraksiyonu, V , ise Avrami denklemi kullanılarak hesaplanabilir:

$$V = 1 - \exp(-\pi I_v \mu^3 t^4 / 3) \approx \pi I_v \mu^3 t^4 / 3 \quad (3.36)$$

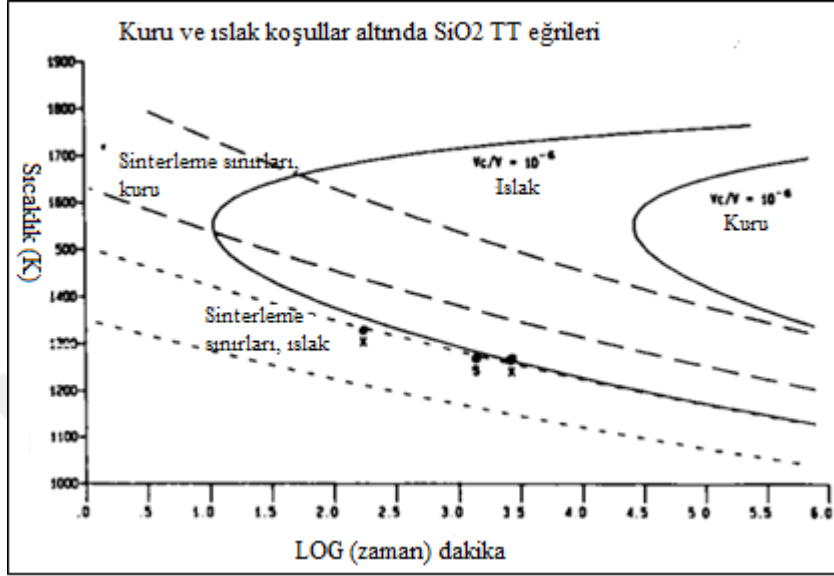
Bu denkleme göre, büyüme ve çekirdeklenme oranları sabittir. Çekirdeklenme hızı (saniye/birim hacim oranı) şu şekildedir:

$$I_v \propto \exp[-(W^* + \Delta G_n)/kT] \quad (3.37)$$

burada W^* çekirdeğin oluşumunu engelleyen termodinamik bariyerdir ve ΔG_n , sıvı-çekirdek ara yüzünde bulunan difüzyonun kinetik bariyeridir. Kristal büyüme hızı, aşırı soğutma sonucu artar. Bunun sebebi ise, termodinamik itici güç artar; sonra düşen sıcaklık nedeniyle atomik hareket azalır.

Örnek bir TTT diyagramı Şekil 3.37’de verilmiştir. Burada, I_v ve μ değerleri sinterleme sonucu elde edilen viskozite ve kuru silikanın sinterlenmesi sonucu oluşan

viskozite değerleri verilmiştir. Eğriler $V=10^{-6}$ kristallerin hacim fraksiyonunu temsil eder. Eğrinin solunda kalan zaman için $V<10^{-6}$ 'dır. Yüksek hidroksil içeriğine sahip camların viskozitesi o kadar düşüktür ki, kristalleşme derecesine ulaşma zamanı ~ 3.5 azalır.



Şekil 3.37. Kuru ve ıslak koşullar altında silika sinterleme (kesikli çizgiler) ve kristalizasyon (düz çizgi) işlemi [47].

Sinterleme eğrisi, eğer kristalleşme eğrisini geçmezse, gözlemlenebilir kristalleşme meydana gelmeden önce yoğunlaşma tamamlanabilir. Daha küçük gözenekli jeller (düşük kesikli çizgiler) daha hızlı sinterlenir, bu sebeple sinterlenmeden kristalleşme olma olasılığı oldukça düşüktür. Kristalleşme hızı jelin mikro yapısına bağlı değildir, bu sebeple gözenek boyutunun etkisi dönüşüm ve yoğunlaştırma oranlarının ayrılmasına izin verir.

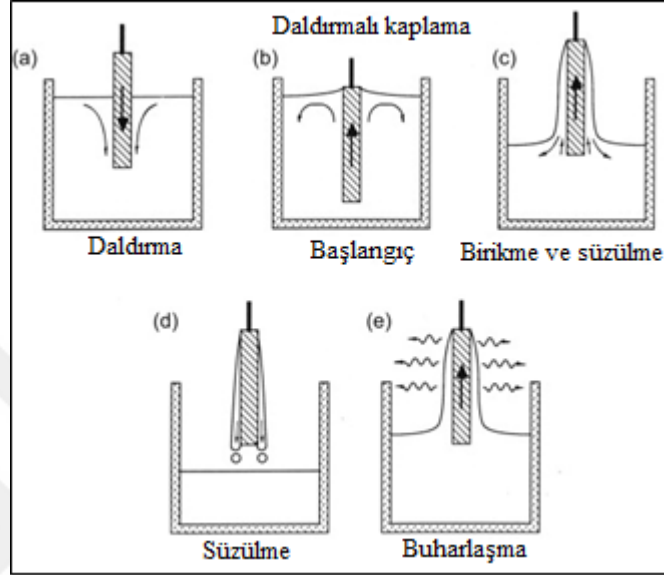
Sinterleme işlemi esnasında kristalleşme derecesinin kontrolü için mikro yapı, uygulanan basınç, safsızlıklar ve heterojen çekirdek gibi faktörler kullanılır. Gözenek boyutu azaldığı zaman, kristalleşmeyi etkilemez ve sinterleme hızlanır. Örneğin asit katalizli jeller, baz katalizli jellere kıyasla daha ince gözeneklere ve daha yoğun yeşil yoğunluğa¹ sahiptirler, bu sebeple asit katalizli jeller kristalleşmeden sinterlenebilirler [47].

¹ Yeşil yoğunluk, metal tozu hacminin basılı parçanın dış hacmine oranıdır.

3.11. Sol-Jel Kaplama Teknikleri

3.11.1. Daldırmalı kaplama (Dip coating) tekniği

Daldırmalı kaplama işlemi dört aşamadan oluşur: altlığın solüsyona daldırılması, altlığın çekilmesi, çekme esnasında ve sonrasında drenaj ve altlık çekme esnasında ve sonrasında gerçekleşen buharlaşma ve kurutma işlemi Şekil 3.38’de gösterilmiştir.

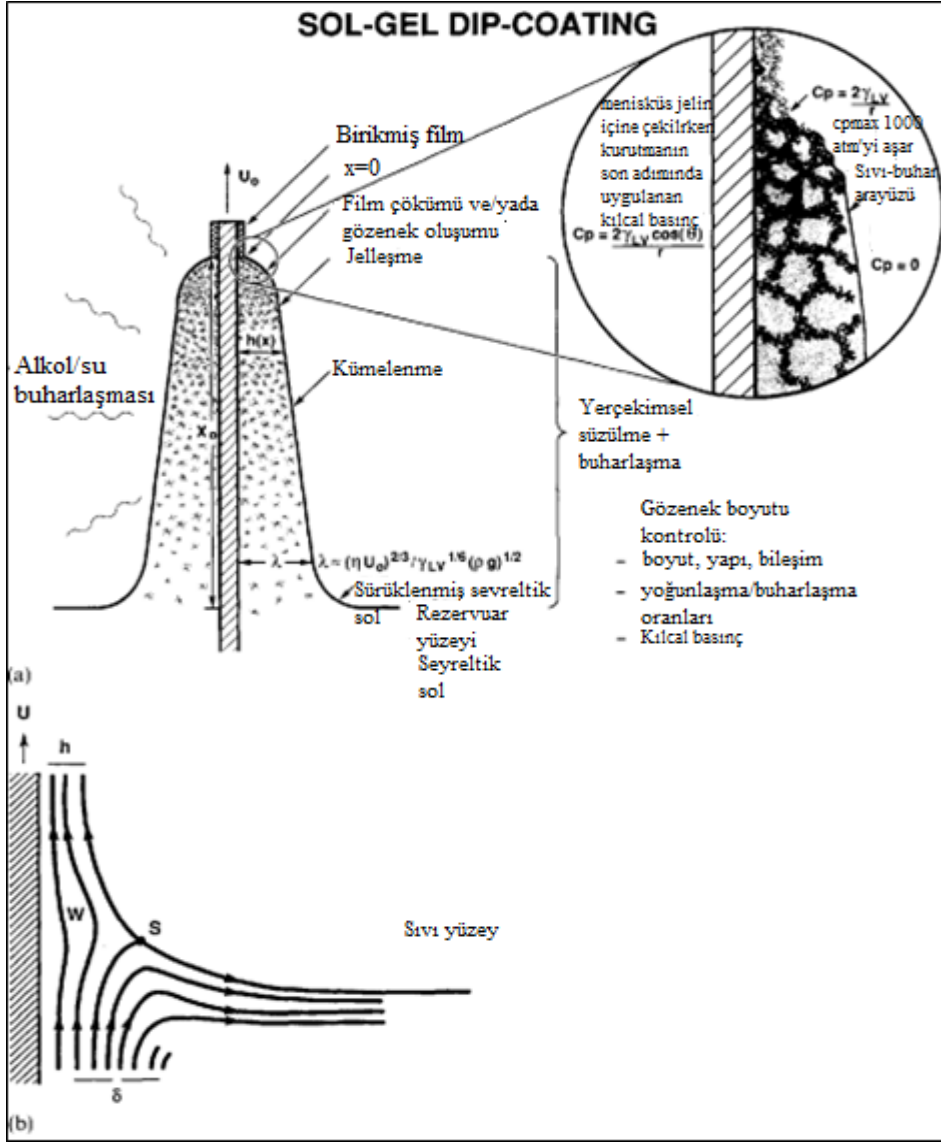


Şekil 3.38. Daldırma kaplama yönteminin aşamaları [73].

Kurutma işleminden sonra, ısıtma işlemi yapılır çünkü amaç dehidrasyon işlemi tamamlamak ve arta kalan organik maddeleri uzaklaştırmaktır. Bu işlem, kaplama-alt tabaka ara yüzeyinde elde edilmek istenilen kaplama yapısını, yapışma kuvvetini ve kohezyon kuvvetini elde etmek için sinterleme işleminin bir parçası olabilir.

Sınırlı kaplama kalınlığı sebebiyle (standart tabaka kalınlığı 0.5 μm 'dir ve daha fazla kalınlık için birkaç kat yapılabilir), jel yapısında buharlaşma ve sıvı faz kaybı, toplu malzemelere kıyasla (günler veya haftalar) çok kısa bir sürede (saniyeler içinde) oluşur. Bu hızlı kuruma, polimerik öncül-oluşturulmuş kaplamalar için ağ oluşum süresini kısıtlar ve böylece daha kısa ağlar daha düşük gözeneklerle oluşur ve kaplamalar daha sıkı paket halinde oluşur. Hızlı kurutma, sıvının daha hızlı buharlaşması sonucu daha az gözenekli yapılara yol açar [73].

Daldırma kaplamada, altlık, banyodan U_0 hızında dikey bir şekilde çekilir (Şekil 3.39a). Hareket halinde altlık, sıvıyı, sıvı banyosu üzerinde ikiye ayrılan bir akışkan sınır içinde sürükler ve dış tabaka banyoya geri döner (Şekil 3.39b).



Şekil 3.39. a) Kararlı hal daldırma kaplama işleminin şematik gösterimi (yapı gelişimleri ile birlikte) b) Daldırma kaplama sırasında sıvı akış modeli açıklaması.

Çözücü buharlaştığı için, sıvı film iyi tanımlanmış bir kurutma hattında sona erer. Geri çekilen kurutma hızı U_0 'a eşit olduğu için işlem sıvı banyo yüzeyine göre sabittir. Kurutma hattında sabit olmayan bir buharlaşma oranı (solvent buharının difüzyonunu etkileyen geometrik faktörler yüzünden) parabolik kalınlık profili oluşur.

$$h(x) \propto x^{1/2} \quad (3.38)$$

burada $h(x)$, kurutma çizgisinin altındaki x konumunun bir fonksiyonu olan film kalınlığıdır.

Film biriktirme bölgesinde bulunan altı kuvvet, film kalınlığını ve akım hattının konumunu belirler. Sıvı viskozitesi η ve altlık hızı U_0 , menisküsün eğrilini düşürmek

için yeterli dereceye vardığı zaman, biriken film kalınlığı h , viskoz sürüklenmeyi ($\eta U_0/h$) ve yerçekimi kuvvetini (pg) dengeleyen etmendir.

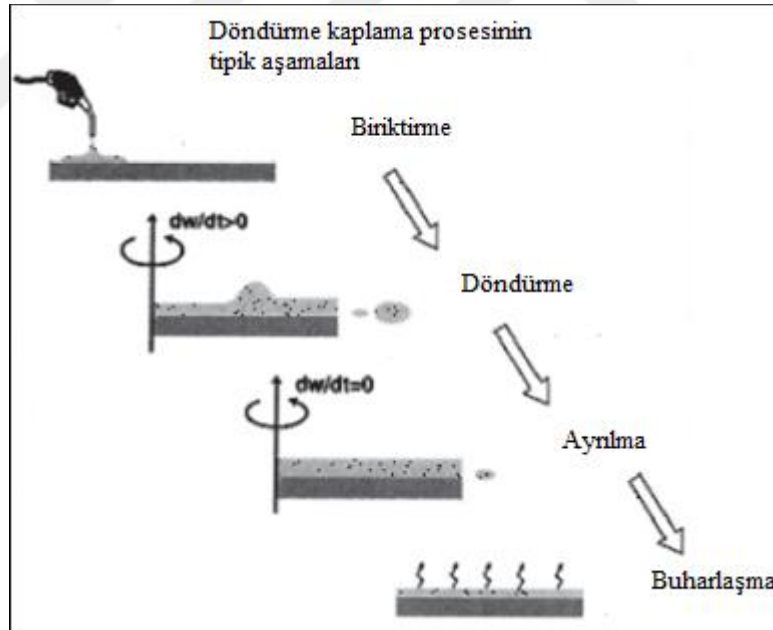
$$h = c_1(\eta U_0/pg)^{1/2} \quad (3.39)$$

burada c_1 sabiti, Newton sıvıları için 0.8 katsayısına sabittir. Solun özgül ağırlığı ise p olarak belirtilir. Yerçekimi kuvveti ise g 'dir. Altlık hızı ve viskozite düşük olduğu zaman, bu formül, Landau ve Levinch tarafından türetilen formüle göre, viskoz sürtünmenin sıvı-buhar yüzey gerilimine γ_{LV} oranıyla entegre edilir [73,74]:

$$h = 0.94(\eta U_0)^{2/3}/\gamma_{LV}^{1/6}(pg)^{1/2} \quad (3.40)$$

3.11.2. Döndürmeli kaplama (Spin coating) tekniği

Döndürerek kaplamanın temel adımları Şekil 3.40'da verilmiştir. Bu adımlar; biriktirme, döndürme, ayrılma ve buharlaştırma olmak üzere dört adımdan oluşur. İlk üç adım genellikle art arda meydana gelir fakat ayrılma ve buharlaşma adımı genellikle aynıdır. Adım 3 ve adım 4 kaplama kalınlığına etkisi en çok olan iki adımdır [75].



Şekil 3.40. Döndürmeli kaplama işleminin adımları [75].

3.11.2.1. Biriktirme

Bu aşamada, jel mikro şırıngalar vasıtasıyla altlığın üzerine düşmesi sağlanır ve altlık istenilen hız da döndürülür. Çözeltinin yayılması merkez kaç kuvvetinin etkisiyle gerçekleşir ve yükseklik kritik yüksekliğe düşürülür. Bu aşamada sıvı farklı şekillerde biriktirilebilir a) tüm diski ıslatacak şiddetli bir yağmur olarak, b) merkezde bir kapsül

olarak veya merkez kesilmişse deliğin çevresinde, sıvı daha sonra diskin geri kalanına yayılır, c) merkeze sürekli bir akış olarak ve d) disk üzerine hareket eden yükseltilmiş bir dağıtım portundan bir akış olarak uygulanabilir [75].

3.11.2.2. Döndürme

Bu aşamada amaç, alt tabakanın istenilen döndürme hızına çıkılmasıdır. Tabaka yüzeyinde bulunan ilk sıvının yüzeyinde girdaplar bulunabilir; bunun sebebi ise alt tabaka hızlı dönerken üst tabakanın eylemsizliği sonucu meydana gelir. En sonunda sıvı, tabaka ile tamamen aynı hızla dönecek kadar incelmıştır. Sonuç olarak, tabaka istenilen hıza ulaşır ve sıvı, viskoz kayma direncinin dönme ivmesini dengeleyecek noktaya ulaşmıştır [75].

3.11.2.3. Ayrılma

Ayrılma aşaması, alt tabakanın sabit bir hızda dönüp, akışkan viskoz hareketlerinin incelme davranışına hâkim olduğu bir zamandır. Bu aşama, kademeli sıvı incelmesi ile karakterize edilir. Kenar etkileri genellikle sıvının dışarı doğru düzgün bir şekilde akmasıyla görülür, fakat savrulmanın gerçekleşmesi için kenar kısmında damlacıkların oluşması gerekir. Bu nedenle, yüzey gerilimi, viskozite ve dönme hızına bağlı olarak, nihai tabakanın kalınlığı kenarlarda az da olsa farklı olabilir [75].

3.11.2.4. Buharlaşma

Döndürme aşaması bittiği zaman kuruma aşaması başlar. Bu aşamada santrifüjden çıkan akış durur ve solvent kaybı sebebiyle daha fazla büzüşme olur. Bunun sonucunda alt tabaka üzerinde ince film oluşumu ile sonuçlanır. Dördüncü aşama, altlığın sabit bir hızla dönüp solvent buharlaşmasının kaplamanın incelmesine hâkim olduğu bir aşamadır. Buharlaştırma aşamasında, askıda veya çözünmüş katılar, yüksek viskoziteli ve düşük yayılmalı bir tabaka haline gelerek sıvı yüzeyinde konsantre bir şekilde büyüyebilir [75].

3.11.2.5. Matematiksel denklemler

Tabaka kalınlığının; sıvı viskozitesine, yoğunluğuna ve dönüş hızına bağlı olduğunu görülür:

$$h(t) = h_0 / (1 + 4p\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2} \quad (3.41)$$

burada $h(t)$, t zamandaki jel kalınlıdır, h_0 , ayrılma aşamasının başlangıcındaki tabaka kalınlıdır, ρ tortunun yoğunludur (sol-jel dönüşümü ve yaşlanma olduğu için sabit olduğu varsayılır), ω , açısal hızdır ve η , sol/jel viskozitedir (sabit olduğu kabul edilir) [74].

3.12. Kullanım Alanları

3.12.1. Kaplama

3.12.1.1. Yansıma önleyici kaplama

İlk YÖ (yansıma önleyici) kaplama, 1964 yılından beridir kullanılıyor ve bunun ilk örneği ise; cam altlık üzerine $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ üç katmanlı sol jel yapısıdır. Başlangıç SiO_2 ve TiO_2 sollarının farklı oranlarla karıştırılması sonucu elde edilen ince filmin kırılma indisi 1,458 ila 2,22 arasında olur. Bu indeks, TiO_2 solunun içeriğine bağlıdır [76].

Seo ve ark. [77], katot ışın tüpü ile anti statik iki katmanlı AGAR'ın oluşumunu gözlemlemişlerdir. Bu yüksek indeksli sol da, silika alkoksit, Ti(OR)_4 , Zr(OR)_4 veya Sn(OR)_4 gibi metal alkoksitler kullanılarak hazırlamışlardır. Üstte bulunan düşük indisli katmana parlamayı engellemek için ağırlıkça %0.01-0.2 oranında nitrat, klorür veya alkali metallerin asetatı ile hazırlamışlardır. Birinci katman, ikinci katman uygulanmadan önce düşük ısıda kurutulmuştur ve istenilen özellikler için 200 °C'de ısıtmışlardır. Nihai sonuca göre, YÖ kaplanmış cam altlık, kaplanmamış altlığa göre %50 daha fazla etkilidir.

McCollister ve Boling [78], silika camlar üzerinde SiO_2 kaplamasını sol gel ile gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak, silika solu hazırlamışlardır. Bunun için TEOS, etanol ve nitrik asit kullanılarak bir sol çözeltisi hazırlanmıştır. Sonra katkı maddesi olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat, sodyum nitrat, magnezyum bazik karbonat kullanılmıştır. Bu çözeltiyi döndürerek kaplama yöntemi kullanarak disk altlık üzerine uygulamışlardır. Daha sonra 85 °C'de kurutup 750 °C'de tavlamışlardır. Bu yöntem sonucu YÖ özelliğine sahip SiO_2 tabaka elde etmişlerdir.

3.12.1.2. Fotokromik filmler

Fotokromik malzemeler, UV veya kısa dalga boylarındaki görünür ışığa maruz kaldıkları zaman renkli hale gelirler. Karanlıkta veya daha uzun dalga boylarına maruz

kaldığı zaman ise şeffaf hale gelir. En önemli uygulama alanı ise, gümüş halojenür içeren fotokromik gözlüklerdir [79].

Menning ve ark. [80], sol-jel yöntemi ile ince mikroskobik camlar üzerine 1.5 µm kalınlığında AgCl fotokromik cam kaplamalarını hazırladılar. SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O bileşimine sahip sol kullanıldı ve öncü olarak TEOS, metiltrietoksosilan ve trimetil borat alümina izopropoksit öncü olarak kullanılmıştır. Daha sonra cam daldırma yöntemi ile kaplanmıştır ve 1.5 µm kalınlığına sahip tabakalar oluşur. Cam altlık gümüş nitrat içinde süzöldükten sonra, filmler HCl buharına tutulurlar ve bunun sonucunda gümüş klorür oluşur. Deney sonucunda bu işlem çok sayıda döngüde tekrarlanabilir.

3.12.1.3. Elektrokromik filmler

Elektrokromik cihazlarda, elektrik alan uygulandığı zaman elektrokromik film renkleri ve elektrik alan kesildiği zaman ise tekrar şeffaf bir hale geçer. Bu sebeple binalarda ve arabaların ışık yoğunluğunu kontrol eden optik ekranlarda ve akıllı camlar da kullanılır [79].

Boundry ve ark. [81] daldırma kaplama yöntemi ile TiO₂-CeO₂ bileşiklerini kullanarak elektrokromik film elde etmişlerdir. İlk olarak, Ce(NH₄)₂ (NO₃)₆ bileşiği etanol içinde çözündürülür ve sonra tetraizopropil ortotitanat Ti eklenir. Cam altlıklar solla kaplanır ve sonra 70 °C’de kurutulduktan sonra 450 °C’de tavllanır. Sonuç olarak, lityum yerleştirme yoluyla çalışan bu yöntem, lityum tersine çevrilme özelliği sayesinde elektrot kinetiği için oldukça iyi sonuçlar almıştır.

Livage ve ark. [82] inorganik tungstenleri kullanarak WO₃ ince filmler hazırlamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, elektrolit olarak H₂SO₄ kullanılan bir elektrokromik hücrenin hızla renkleri şeffaflaştığı rapor edilmiştir.

3.12.1.4. Korozyon kaplaması

Korozyon kaplamasının amacı; alt tabakanın penetrasyonun aşındırıcı etkisini azaltarak aşınmanın yüzey üzerindeki etkisini ortadan kaldırmaya çalışmaktır. Çözelti bileşiminde, iyi koruma ve stabilite için SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve CeO₂ kullanılır.

Yapılan diğer çalışmalarda, araştırmacılar valf metalleri ve Titanyum üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Titanyum ve alaşımlarının artışa geçen uygulamaları, tıbbi

cihazların kolay bir şekilde kaplanmasını sağlar. Aynı zamanda bu metaller, farklı metalik aletlerin yüzeyinde biyoaktif kaplama için sol-jel yöntemi uygulanır [83].

3.12.2. Kompozit

Sol-jel işleminde, birden çok yol kullanılarak kompozit üretilir. Örneğin, toz veya lif benzeri bir dolgu maddesi, jelleşme çözeltisi içinde dağıtılır. Meydana gelen jel daha sonra gözenekli bir kompozit haline gelir. Sol-jel yöntemiyle karbon fiber içeren cam matrisli kompozitler bir borosilikat çözeltisinde üretilmiştir. Karbon fiberleri içeren ince jel tabakalar kâğıt şeklinde imal edilmiştir. Sonuç olarak 350 MPa'ı geçen bir esneklik mukavemeti ve 10 MPa.m^{1/2} aşan kırılma tokluğu gözlenmiştir.

Organik boyalar, gelecek vaat eden yeni optik özelliklere sahip kompozitler için jel çözeltileri içine dağıtılmıştır. Bu yeni kompozitler, optik veri depolama, boya lazerleri, flüoresans problemleri ve foto iletkenlikte kullanılır [84].

3.12.3. Toz

Seramik tozlar, elektrikli veya manyetik cihazlarda, katalizörlerde, pigmentlerde, aşındırıcı uygulamalarda ve dolgu maddelerinde kullanılmaktadır. İçi boş küreler ve sol-jel türevli tozlar için başka kullanım yetenekleri de vardır. Bu süreçte, düşük sıcaklık uygulandığı için daha düşük oksitlenme oluşur ve kontrollü boyutlara sahip daha homojen tozlar üretilir [83].

Li ve ark. [88] SiO₂-CaO-P₂B₅ bileşimine sahip biyo aktif cam tozunu, gereken sıcaklığın çok daha altında bir sıcaklıkta sol-jel işlemi kullanarak başarılı bir şekilde üretmişlerdir.



4. DENEYSEL PROSEDÜR

4.1. TiO₂ Sol-Jelin Üretimi

Şekil 4.1’de kullanılan malzemeler verilmiştir. Ana malzemeler; titanyum izopropoksit (TTIP), etanol (EtOH), hidroklorik asit (HCl) ve damıtılmış sudur (H₂O). Bu malzemelerin mol oranları ise TTIP:EtOH:H₂O:HCl olarak sırasıyla 1:40:2.60:0.4’dür. İlk olarak bir behere etanol konulur. Daha sonra bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 1000 rpm hızda karıştırılmaya başlanır. Karışırken, içine titanyum izopropoksit damlatılır. Yaklaşık 20 dakika karıştırdıktan sonra, içine önce hidroklorik asit, hemen sonra ise damıtılmış su damlatılarak ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra beherin üzeri alüminyum folyo ile sıkıca kapatılır ve bu şekilde 2 saat boyunca karıştırılır. İşlem bitince beher kenara alınır ve oda sıcaklığında 1 hafta bekletilerek yaşılanması sağlanır. Şekil 4.2’de etanol ve titanyum izopropoksitin karışma anını gösterirken, sağ resimde ise su hidroklorik asitin karışmasıyla birlikte nihai sonu gösterir.



Şekil 4.1. Bu deneyde kullanılan malzemeler. Soldan sağa doğru; Etanol, Titanyum izopropoksit, TiO₂ nanotoz, damıtılmış su, hidroklorik asit ve stearik asit.

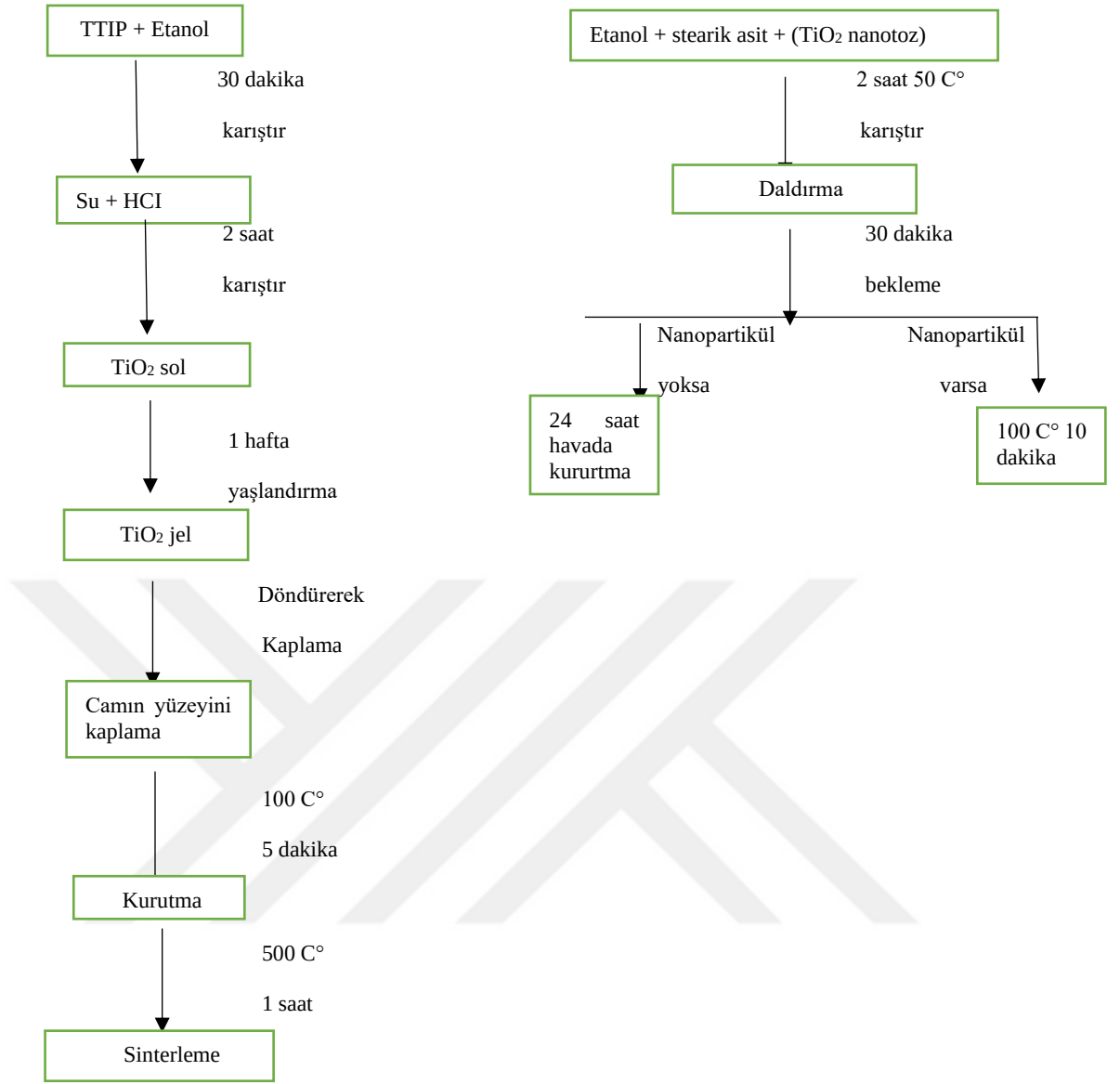
Kaplama yapılacak camlar soda-kireç camıdır ve ebatları ise 20x20x2 mm'dir. Camlar, içinde etanol, damıtılmış su ve aseton bulunan bir behere konulur. Daha sonra sonikasyon (temizlemek için) cihazına konularak 30 dakika boyunca sonikasyona maruz bırakılmıştır. İşlem bitince damıtılmış su ile durulanıp 100 °C'de kurutulmuştur. Camlar spin-coating metoduyla kaplanmıştır. Maksimum karıştırma hızı 1600 rpm'di. İlk olarak camlar balığın üzerine konulur. Dönerken, camın üzerine sol-jel damlatılır. Yaklaşık 4-5 damla damlatılır ve 30 saniye boyunca döndürülür. İşlem bittikten sonra 100 °C'de 5 dakika boyunca kurutulur. Kurutulduktan sonra kül fırınında sırasıyla 500 ve 600 °C'de sinterlenir ve daha sonra fırının içinde soğumaya bırakılır. Şekil 4.3'de gösterilen şemada bütün işlemler açıklanmıştır.



Şekil 4.2. Bir beherde (sol) titanyum izopropoksit ve etanolün bir süre boyunca karıştırılması ve daha sonra (sağ) hidroklorik asit ve suyun eklenmesi sonucu nihai son.

4.2. Yüzey Modifikasyonu

Tablo 1'de kullanılan numuneler ve parametreleri verilmiştir. Yüzey modifikasyonu için stearik asit ve etanol çözeltisi hazırlanmıştır. İlk olarak ağırlıkça % 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 stearik asit etanol ile birlikte yaklaşık 50 °C'de 2 saat boyunca kuvvetlice karıştırılmıştır. Daha sonra camlar stearik asit çözeltisinin içine daldırılır. Daldırma işleminden sonra çıkartılır ve havada 2 saat boyunca kurutulur. Aynı işlem TiO₂ nanopartiküller kullanılarak yapılmıştır ve 100 C° de 10 dakika fırında kurutulmuştur. Daldırma işleminden sonra, camın transparanlığını en az şekilde etkilemek için camın kaplanmamış yüzü etanol ile durulanır.



Şekil 4.3. Süperhidrofobik sol-jel kaplamalarının üretiminin şematik gösterimi.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler ve deneysel parametreleri.

1	Kaplanmamış cam
2	500 °C’de sinterlenmiş Ti kaplı cam
3	0.1 g Stearik asit ile modifiye edilmiş kaplanmamış cam
4	500 °C’de 1 saat sinterlenip stearik asit ile modifiye edilmiş
5	500 °C’de 1 saat sinterlenip 30 dakika boyunca 0.1 g stearik aside daldırıldı
6	600 °C’de 1 saat sinterlenip 30 dakika boyunca 0.1 g stearik aside daldırıldı
7	600 °C’de 1 saat sinterlenip 30 dakika boyunca 0.1 g stearik aside daldırıldı
8	600 °C’de 1 saat sinterlendi
9	0.1 g stearik aside 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
10	0.1 g stearik aside 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
11	0.2 g stearik aside 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
12	0.2 g stearik aside 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
13	0.3 g stearik aside 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
14	0.3 g stearik aside 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
15	0.4 g stearik aside 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
16	0.4 g stearik aside 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
17	0.1 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
18	0.1 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
19	0.2 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
20	0.2 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
21	0.3 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
22	0.3 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam
23	0.4 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış Ti kaplı cam
24	0.4 g stearik asit ve 0.4 g nano TiO ₂ çözeltisine 30 dakika daldırılmış kaplanmamış cam

4.3. Karakterizasyon

Yüzeyin temas açısını ölçmek için Kruss DSA30 Drop Shape Analyzer, SEM ve EDS analiz için JEOL JSM-6060LV Scanning Electron Microscope, XRD analizi için Rigaku X-Ray Diffractometer, UV absorpsiyonu testi için Shimadzu UV-1900i UV Vis Spectrophotometer, Yüzey pürüzlüğü için KLa Tencor P6, FTIR analizi için Perkin Elmer Spectrum Two ve Raman analizi için RamanRXN Systems kullanılmıştır.



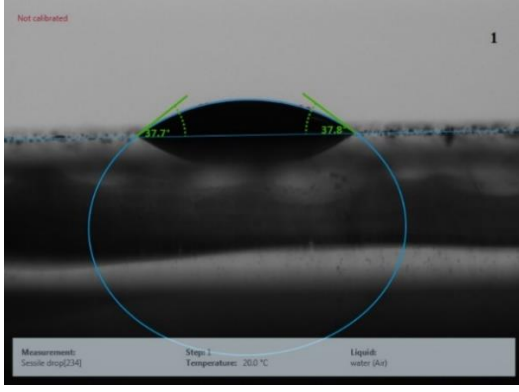


5. DENEY SONUÇLARI

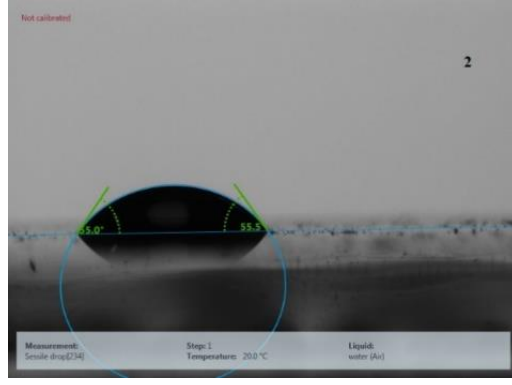
5.1. Yüzey Açısının Ölçümü

Şekil 5.1 deki sonuçlara göre 1 numaralı numune sade camdır, kaplaması yoktur ve temas açısı 37.7° ölçülmüştür. 2 numaralı kaplamada ise temas açısı yükselerek 55° ölçülmüştür. 3 numaralı kaplamada ise 99.7° ölçülmüştür. 4 numaralı kaplamada ise 99.8° ölçülmüştür. 6 numaralı kaplamada örnekte ise 98.4° ölçülmüştür. 8 numaralı kaplamada ise 34.8° ölçülmüştür.

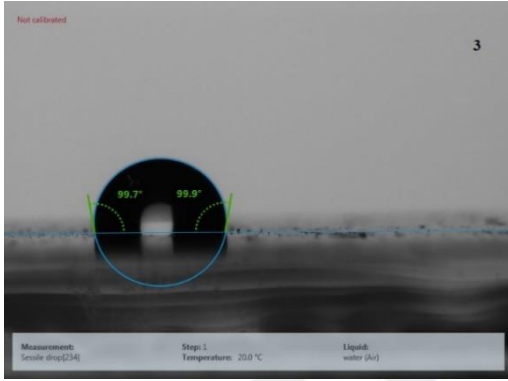
Sonuçlara göre; sol-jel kaplamaların normal cama kıyasla biraz daha hidrofobik olduğu görülmüştür ama yine de hidrofobik özellikler sağlamaz. 3,4 ve 6 numaralı örneklerde de görüldüğü üzere hidrofobik özellikler ancak uygun malzeme ile sağlanmaktadır. Ayrıca camın üzeri sol-jel ile kaplı olmasa bile hidrofobik solüsyon aynı değerleri verir. Sinterleme sıcaklığına göre sıcaklık arttıkça kaplama daha hidrofilik olur.



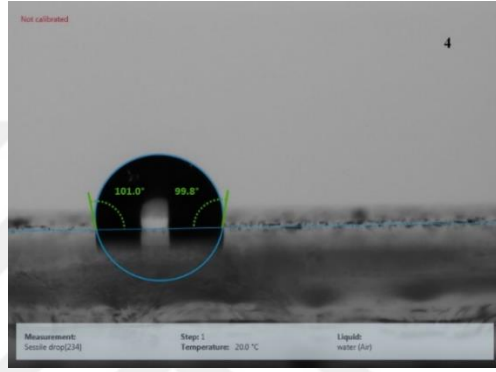
a)



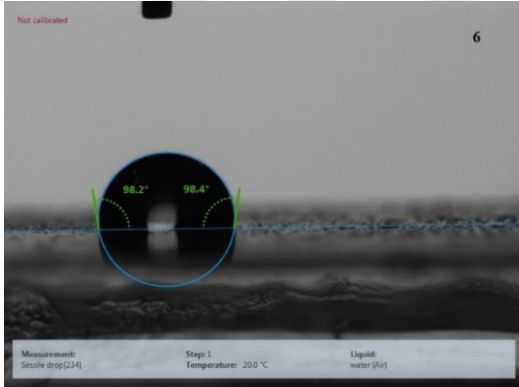
b)



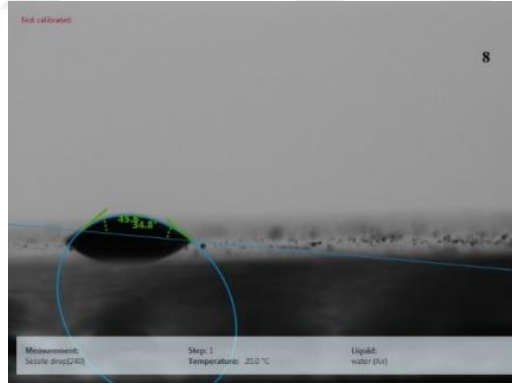
c)



d)



e)

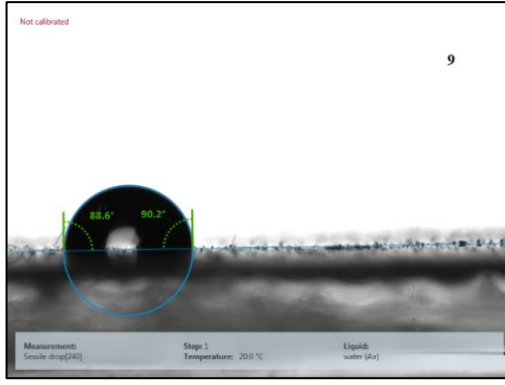


f)

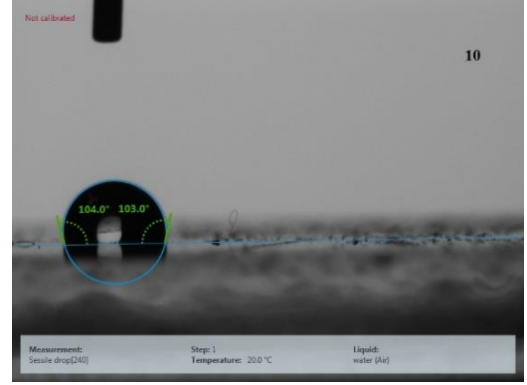
Şekil 5.1. a(1), b(2), c(3), d(4), e(6) ve f(8) numunelerinin ıslatma açısı ölçümleri.

Şekil 5.2'deki ölçüm sonuçlarına göre; 9 numaralı kaplamanın ıslatma açısı 88.6° , 10 numaralı numunenin ıslatma açısı 103° , 11 numaralı kaplamanın ıslatma açısı 100.9° ve 12 numaralı numunenin ıslatma açısı ise 98.8° bulunmuştur.

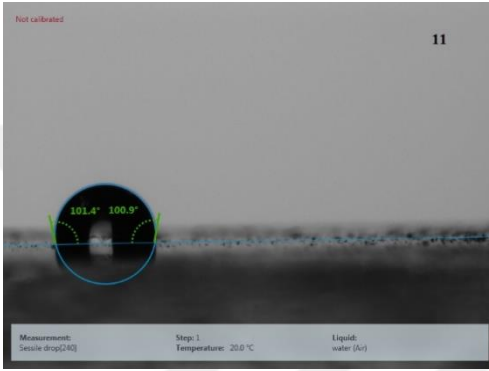
Bu örnekler de hidrofobik içerik artmasına rağmen temas açısında bir değişiklik olmamıştır.



a)



b)



c)



d)

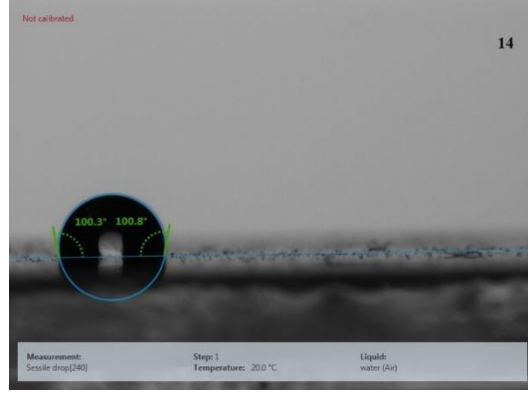
Şekil 5.2. a(9), b(10), c(11), d(12), numunelerinin ıslatma açısı ölçümleri.

Şekil 5.3 de ölçüm sonuçlarına göre; 13 numaralı kaplamanın temas açısı 97.2° , 14 numaralı numunenin temas açısı 100.3° , 15 numaralı örneğin temas açısı 100.5° ve 16 numaralı örneğin temas açısı ise 108° olarak ölçülmüştür.

16 numaralı örneğin açısı biraz daha fazla çıkmıştır. Onun dışında diğer örneklerle aynıdır.



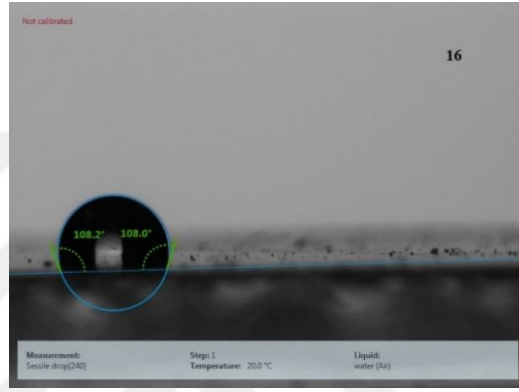
a)



b)



c)

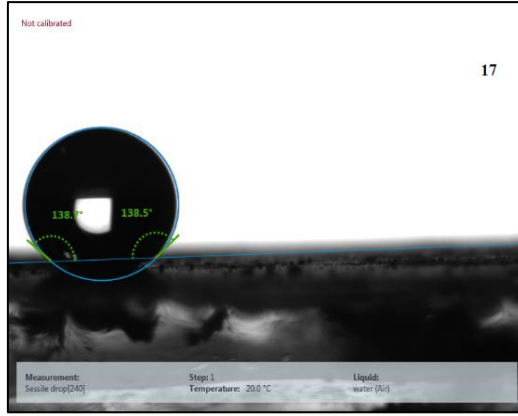


d)

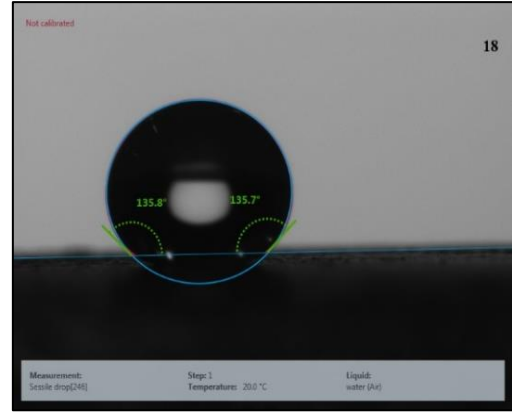
Şekil 5.3. a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerinin ıslatma açısı ölçümü.

Şekil 5.4’de 17, 18, 19 ve 20 numaralı örneklerin ıslatma açısı verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre; 17 numaralı kaplamanın temas açısı 138.5°, 18 numaralı örneğin temas açısı 135.7°, 19 numaralı kaplamanın temas açısı 135° ve 20 numaralı örneğin temas açısı 135.7° olarak ölçülmüştür.

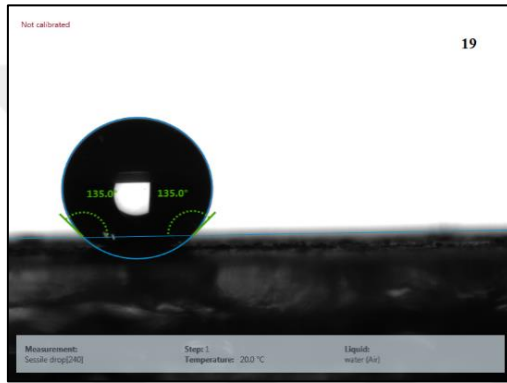
Bu örneklerin farkı, yüzeylerinde TiO_2 nano tozun olmasıdır. Nano toz yüzey pürüzlülüğünü arttırarak süperhidrofobik yüzey oluşumunu sağlar.



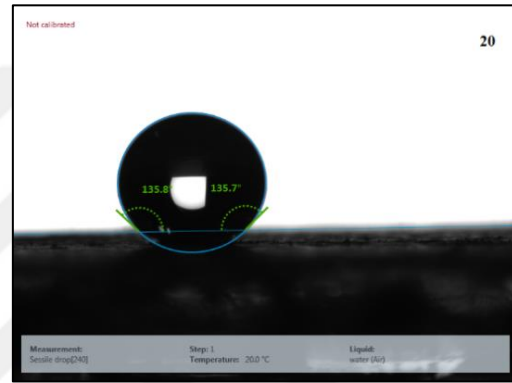
a)



b)



c)



d)

Şekil 5.4. a(17), b(18), c(19) ve d(20) numunelerinin ıslatma açısı ölçümleri.

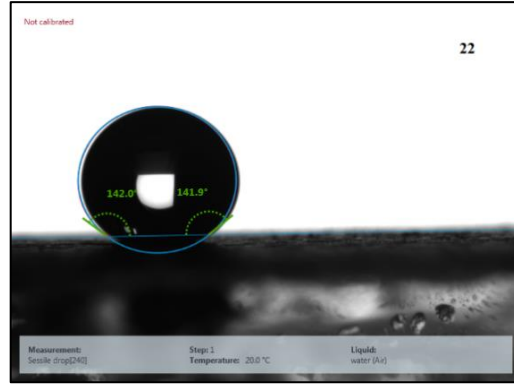
Şekil 5.5’de 21, 22, 23 ve 24 numaralı örneklerin ıslatma açısı sonuçları verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre; 21 numaralı kaplamanın temas açısı 143° , 22 numaralı örneğin temas açısı 141.9° , 23 numaralı kaplamanın temas açısı 143.9° ve 24 numaralı örneğin temas açısı ise 140.4° olarak bulunmuştur.

Bu örneklerin yüzey açısı biraz daha fazladır. Sebebi ise hidrofobik içeriğin artması olarak gösterilebilir.

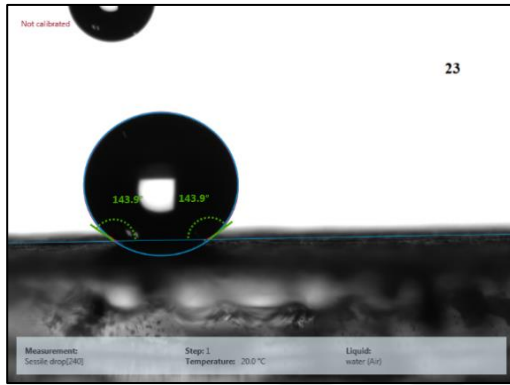
Yanfen ve ark. [89], benzer bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Cam yüzeyinde hidrofilik bir açı gözlemlenmiş, Ti kaplı cam da aynı şekilde hidrofilik olarak ölçülmüştür. Ti kaplı camı stearik asit ile modifiye edince 93° ’lik bir açı elde etmişlerdir. Nano toz modifikasyonunda ise 157° ’lik açıya ulaşmışlardır. Hongfeng ve ark. [90], TiO_2 /Stearik asit bileşimini asfalt yüzeyine uygulamışlardır. Temas açısı sonuçlarında 154.8° ’lik bir açı elde etmişlerdir.



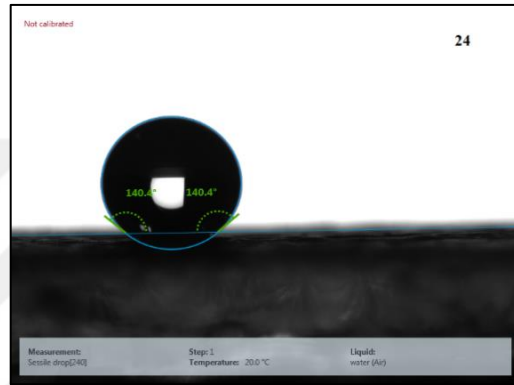
a)



b)



c)

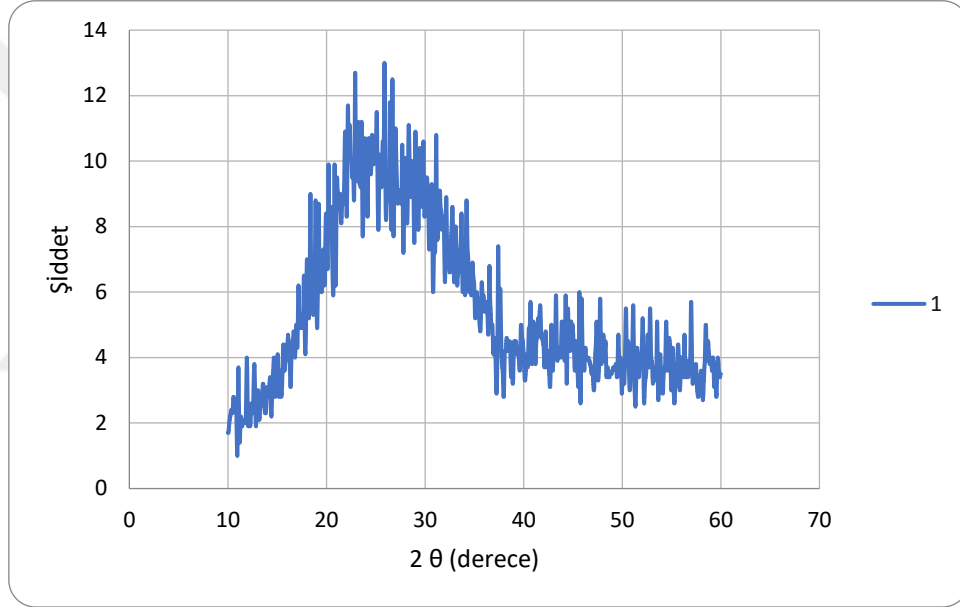
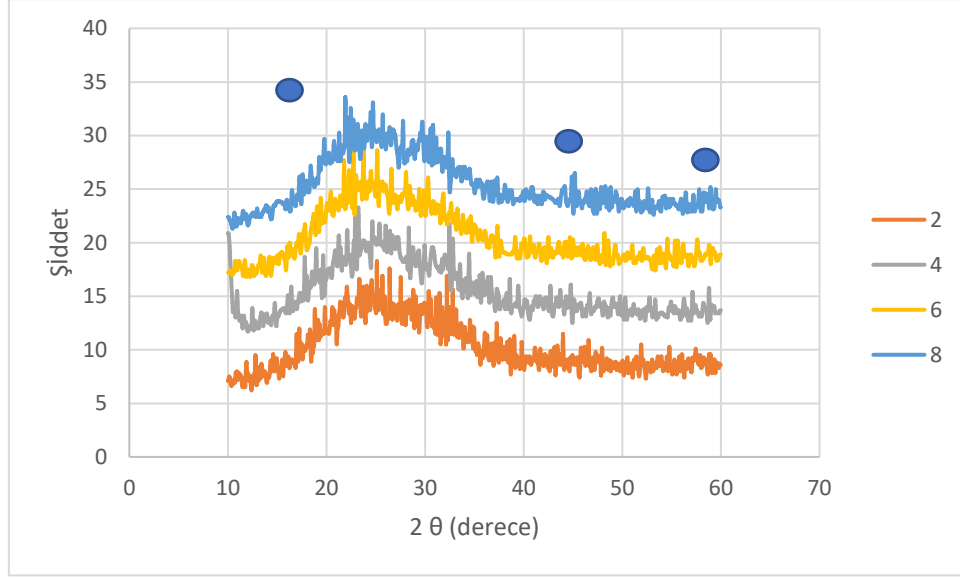


d)

Şekil 5.5. a(21), b(22), c(23) ve d(24) numunelerinin ıslatma açısı ölçümü.

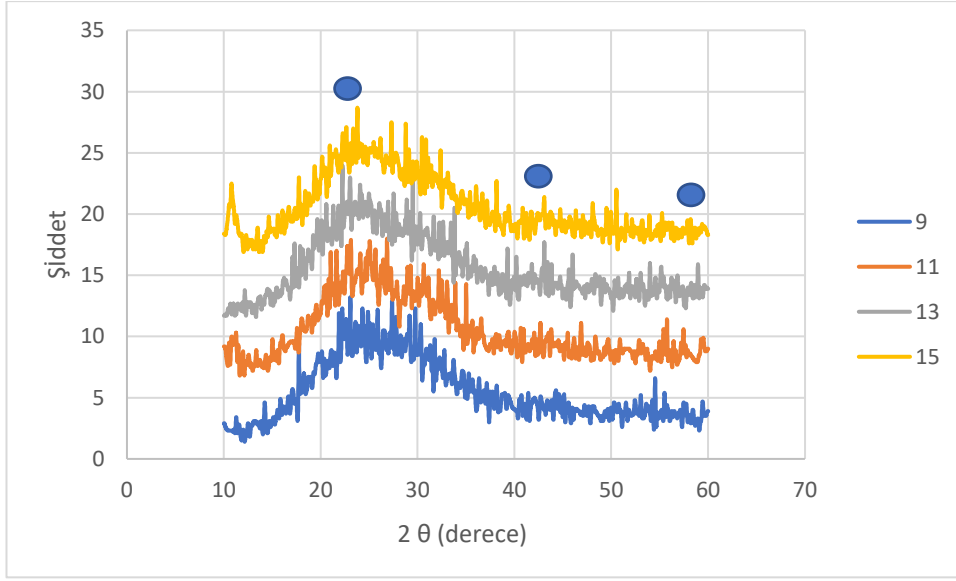
5.2. XRD Analizi Sonuçları

Şekil 5.6'da 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin XRD sonuçları görülmektedir. Sonuçlara göre 1 numaralı numune ile diğer numunelerin arasında çok büyük fark yoktur. Pik genişlikleri değişimi söz konusudur. Bunun sebebi ince film kaplamanın ve camın saydam olması olabilir. Grafiğe göre 22°-25° aralığında güçlü pikler görülmüştür. Bu pikler titanyum anataz pikleridir. Daha sonra 45.15°, 54.15° ve 57.69° de pikler görülmüştür. Bu pikler de titanyumun anataz fazıdır.



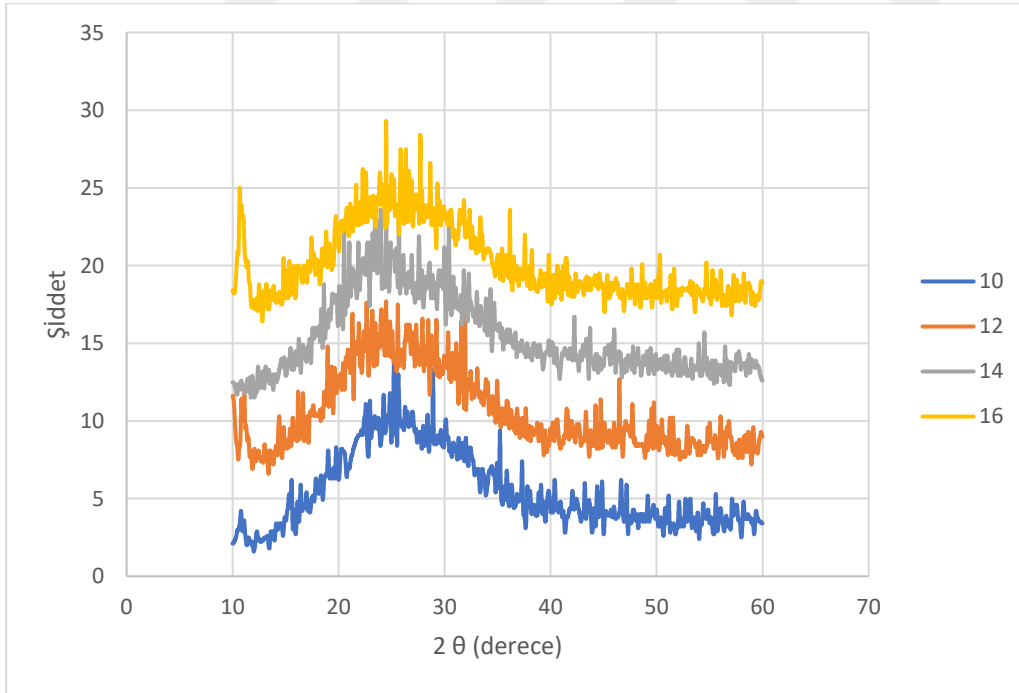
Şekil 5.6. 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.

Şekil 5.7 de 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin xrd sonuçları görülmektedir. Bu numune grubunda stearik asit kullanılmıştır. Stearik asidin çok büyük bir etkisi olmadığı ama pik şiddetini az da olsa arttırdığı görülmektedir.



Şekil 5.7. 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.

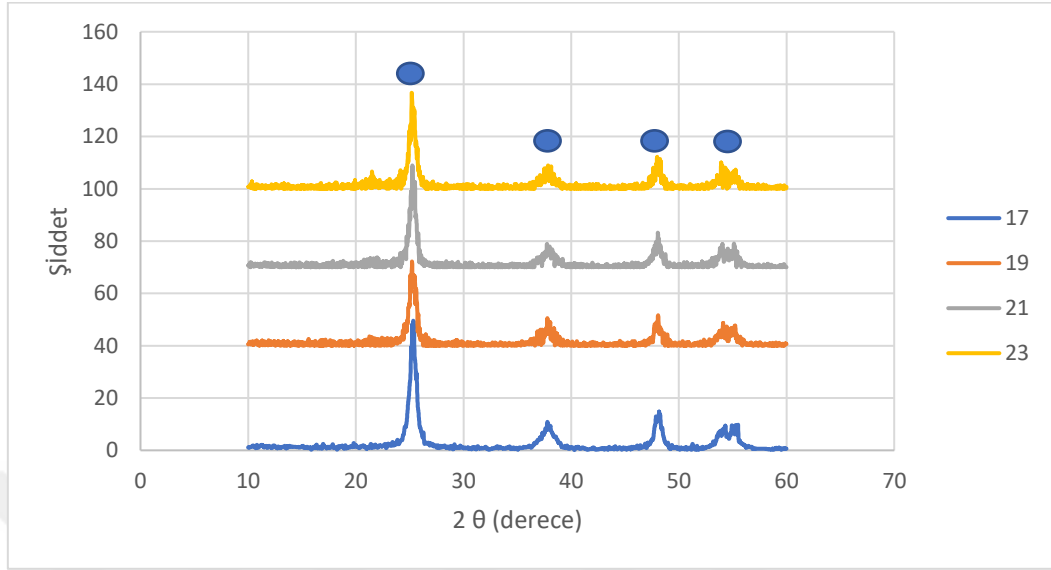
Şekil 5.8 de numune 10, 12, 14 ve 16 numaralı numuneler verilmektedir. Bu grup stearik asit ile yapılan kaplamalardır. Bu numuneler de titanyum kaplama yoktur ve aynı pikler gözükmemektedir.



Şekil 5.8. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin XRD analizi örnekleri.

Şekil 5.9 da 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin XRD analiz sonuçları verilmektedir. Bu grupta titanyum kaplamanın üstüne süperhidrofobik olması için TiO_2 anataz nanopartiküller kullanılmıştır. Bunun sonucunda daha keskin ve güçlü pikler

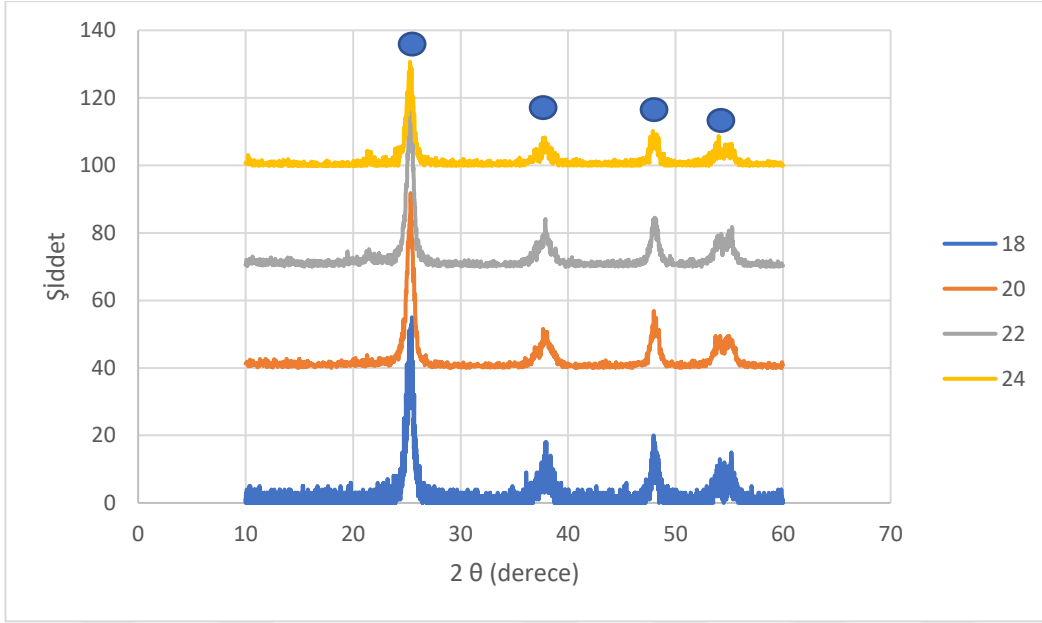
görülmüştür. En güçlü pik 25.22° de görülmüştür. Daha sonra 38.39° , 48.21° ve 54.95° de pikler görülmüştür.



Şekil 5.9. 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.

Şekil 5.10 da 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin XRD sonuçları verilmiştir. Bu gruptaki pikler şiddetleri ve genişlikleri, önceki gruptaki verilerle benzerdir. Titanyumun varlığı XRD sonuçlarında tespit edilerek ispatlanmıştır.

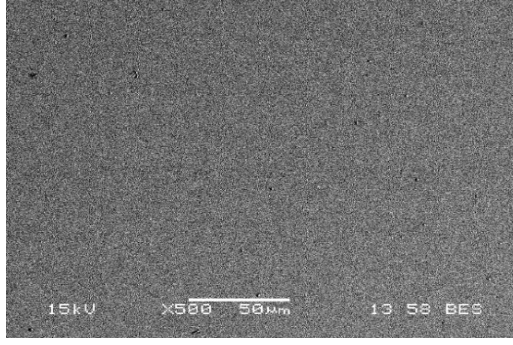
Abed ve ark. [91] cam üstüne sol-jel titanyum dioksit kaplamışlardır. XRD analizlerine göre 25.19° , 37.38° ve 47.90° pikler yakalamışlardır. Mozaffari ve ark. [92] benzer bir çalışma yapmışlardır. Kobalt katkılı titanyum kaplamayı cam üstüne uygulamışlardır. Yine aynı şekilde benzer pikler elde etmişlerdir. Hu ve ark. [93] TiO_2 nanopartikül kullanarak süperhidrofobik kaplama elde etmişlerdir. XRD sonuçları keskin pikler halinde anataz titanyumun varlığını kanıtlamaktadır.



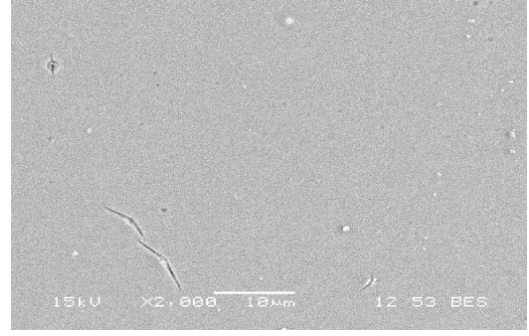
Şekil 5.10. 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin XRD analizi sonuçları.

5.3. SEM Analizi Sonuçları

Şekil 5.11 de 1 ve 2 numaralı numunelerin SEM ve EDS analizleri verilmiştir. “a” yüzey görüntüsü, “b” kesit görüntüsü, “c” yüzeyin EDS görüntüsü, “d” kesitin EDS görüntüsü, “e” yüzey EDS sonuçları, “f” kesitin EDS sonuçları ve “g” ise map analizi sonuçlarıdır. 1 numaralı örnek sıradan cam olduğu için üzerinde hiçbir şey görülmemiştir. 2 numaralı örnek 500 °C’de sinterlenmiştir. Yüzeye bakıldığında çatlak gözükmemektedir. EDS sonuçlarına göre %10.195 oranında titanyum çıkmıştır.



a)



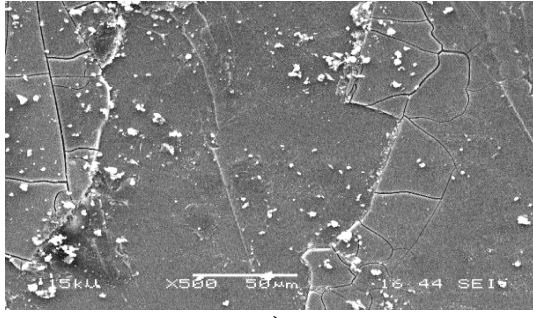
b)

Elt.	Sonuç	Birim
O	33.677	wt.%
Na	8.021	wt.%
Mg	1.729	wt.%
Si	40.443	wt.%
Ca	5.935	wt.%
Ti	10.195	wt.%
	100.000	wt.%

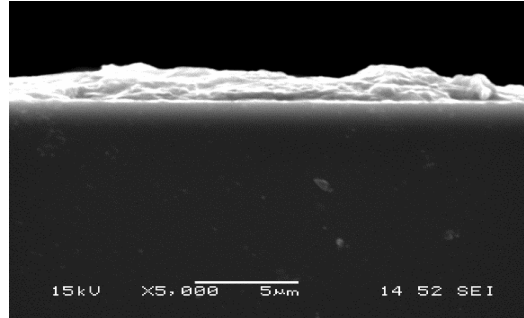
c)

Şekil 5.11. 1 numaralı örneğin Sem ve EDS analizi a) yüzey görüntüsü ve 2 numaralı örneğin Sem ve EDS analizleri b) yüzey görüntüsü ve c) yüzey EDS sonuçları.

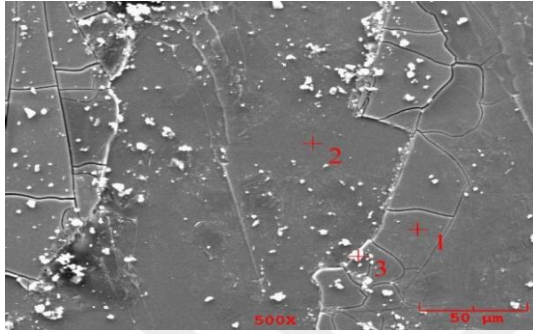
Şekil 5.12’de 4 numaralı örnek gözükmemektedir. Yüzeyden elde edilen görüntüde yüzeyde çatlaklar görülmektedir. Koyu bölge cam altlık iken açık bölgeler titanyum kaplamasıdır. Yüzeyden yapılan EDS analizi de bunu doğrular niteliktedir. 1 ve 3 numaralı noktalarda titanyum oranı sırasıyla %22.057 ve %32.557 gibi yüksek değerler bulunmuştur. Buna karşılık 2 numaralı nokta da sadece %0.477 bulunmuştur. Kesit görüntüsünde titanyum kaplama ve üstündeki stearik asit görülmektedir. EDS sonuçları sırasıyla %6.881 ve %1.551 bulunmuştur.



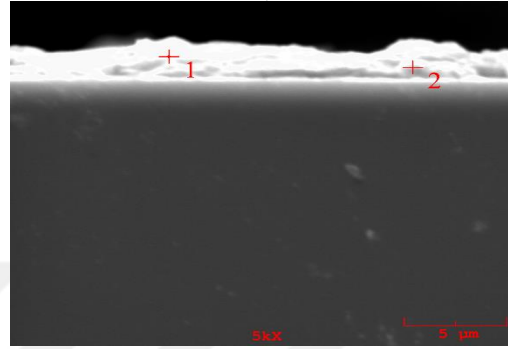
a)



b)



c)



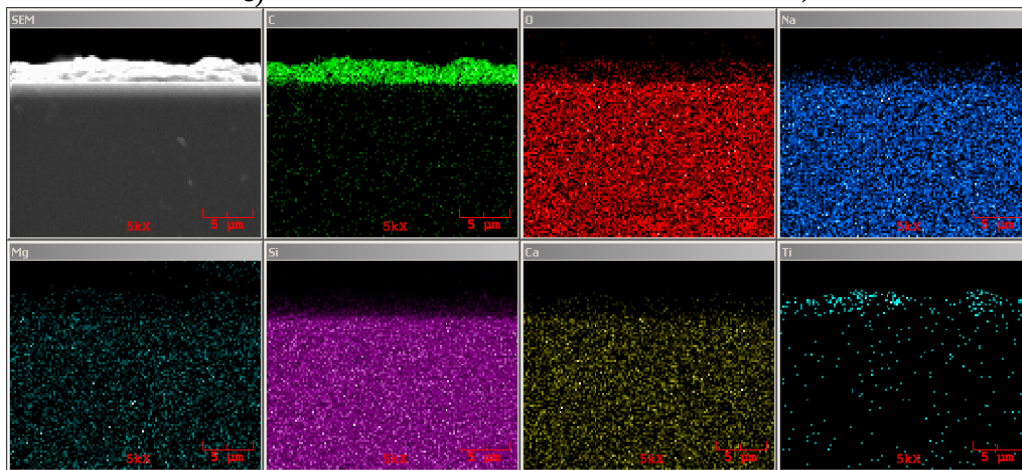
d)

Elt.	1	2	3	Birim
C	18.191	3.739	14.057	wt. %
O	29.122	38.823	34.109	wt. %
Na	3.281	9.331	2.312	wt. %
Mg	0.732	2.422	0.614	wt. %
Al	0.317	0.465	0.214	wt. %
Si	23.005	39.005	13.366	wt. %
Ca	3.300	5.739	2.771	wt. %
Ti	22.052	0.477	32.557	wt. %
	100.000	100.000	100.000	wt. %

e)

Elt.	1	2	Birim
C	53.988	54.068	wt. %
O	27.192	27.087	wt. %
Na	1.962	2.467	wt. %
Mg	1.118	1.349	wt. %
Si	7.511	11.861	wt. %
Ca	1.343	1.586	wt. %
Ti	6.885	1.581	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

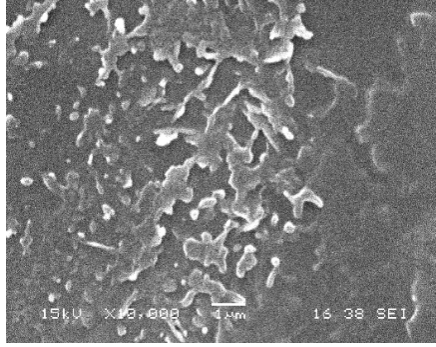
f)



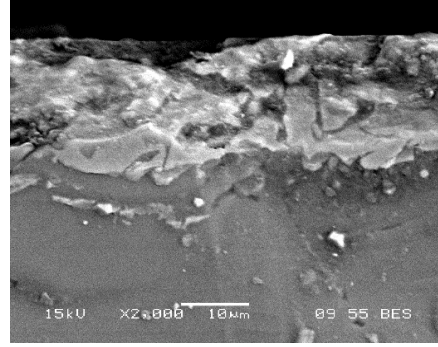
g)

Şekil 5.12. 4 numaralı örneğin Sem ve EDS görüntüsü a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) map analiz sonuçları.

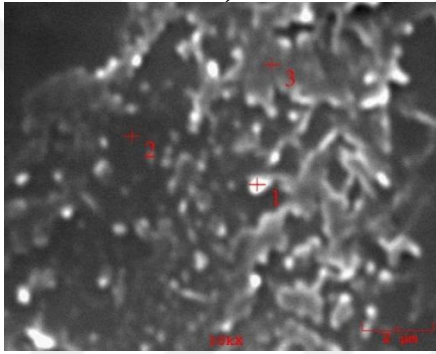
Şekil 5.13’de 6 numaralı örnek gözükmemektedir. Yüzey görüntülerinde çatlaklar görülmektedir. EDS analizlerinde ise düşük titanyum çıkmıştır. Kesit görüntüsünde ise kaplamanın kalınlığı görülmektedir. EDS analizi ise 6 farklı noktadan alınmıştır. Alınan konumlara göre en düşük %0.225, en yüksek ise %9.037 bulunmuştur.



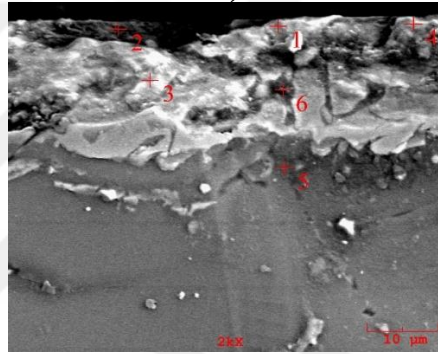
a)



b)



c)



d)

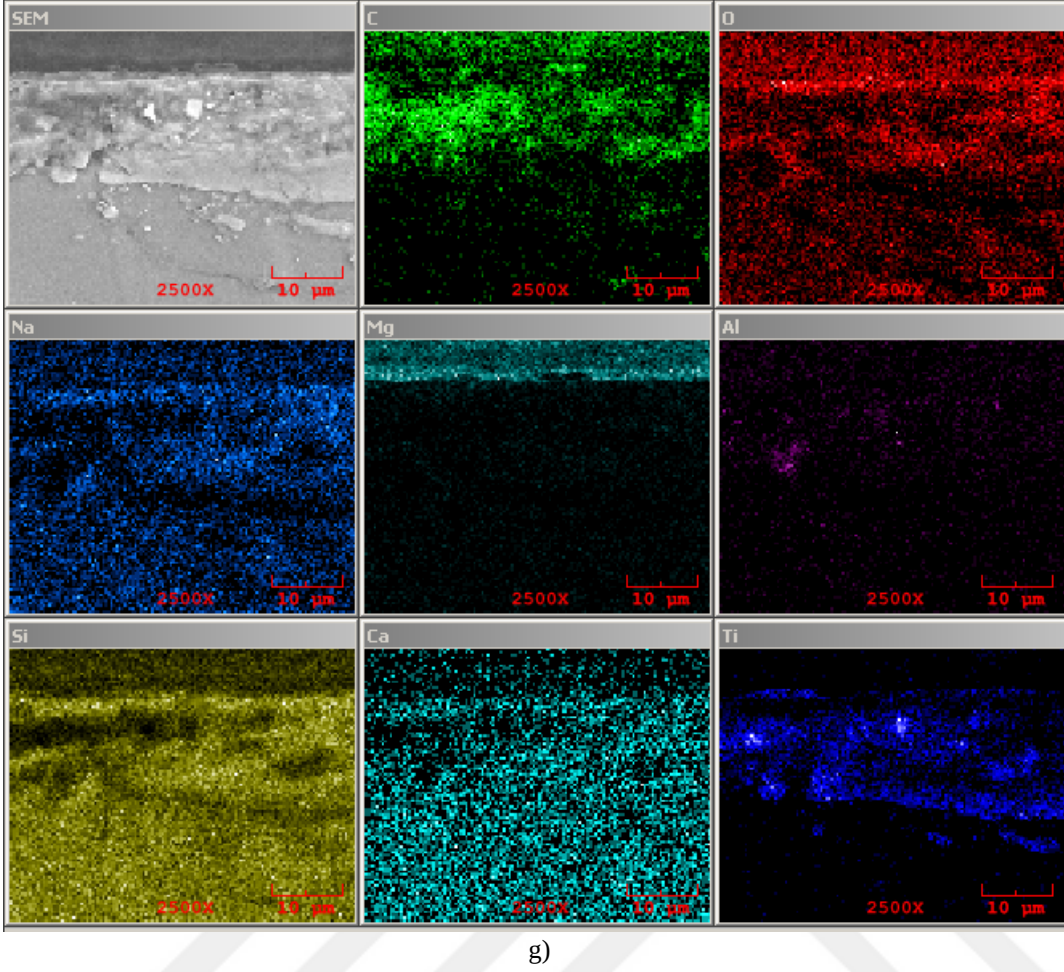
El t.	1	2	3	Biri m
C	8.259	1.521	11.616	wt. %
O	37.378	37.467	33.289	wt. %
Na	8.410	9.661	8.186	wt. %
M g	1.873	2.641	2.583	wt. %
Al	0.427	0.487	0.382	wt. %
Si	39.309	42.641	39.244	wt. %
Ca	4.226	5.252	4.507	wt. %
Ti	0.118	0.330	0.193	wt. %
	100.000	100.000	100.000	wt. %

e)

El t.	1	2	3	4	5	6	Biri m
C	5.714	35.955	15.955	13.665	28.215	34.715	wt. %
O	34.106	29.910	37.395	33.586	20.103	22.040	wt. %
Na	7.389	5.569	6.899	6.745	5.678	3.912	wt. %
M g	2.192	4.039	1.824	2.167	1.651	1.171	wt. %
Al	0.678	0.841	0.968	0.370	0.483	0.269	wt. %
Si	35.957	20.953	25.069	33.977	37.432	24.611	wt. %
Ca	4.927	2.448	3.588	4.079	6.057	4.475	wt. %
Ti	9.037	0.285	8.301	5.411	0.380	8.806	wt. %
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	wt. %

f)

Şekil 5.13. 6 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.



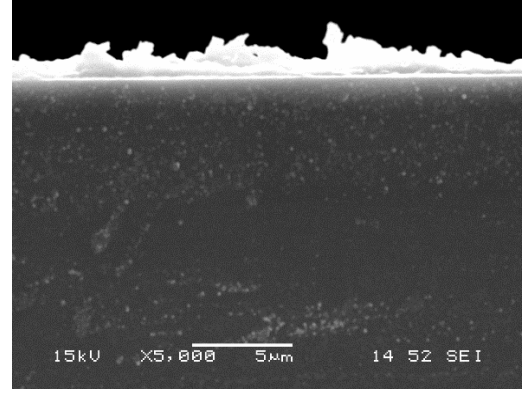
Şekil 5.13. (Devamı) 6 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

Şekil 5.14’de 8 numaralı örnek gözükmemektedir. Yüzey görüntüsü nispeten daha homojen gözükür. Yüzey EDS analizine göre %7.479 oranında titanyum bulunmuştur. Kesit görüntüsüne bakıldığında zaman kaplamasının engebeli morfolojisi görülmektedir. EDS analizine göre 1 noktasında %1.366 titanyum bulunmuştur ve 2 noktasında ise %18.642 titanyum bulunmuştur.

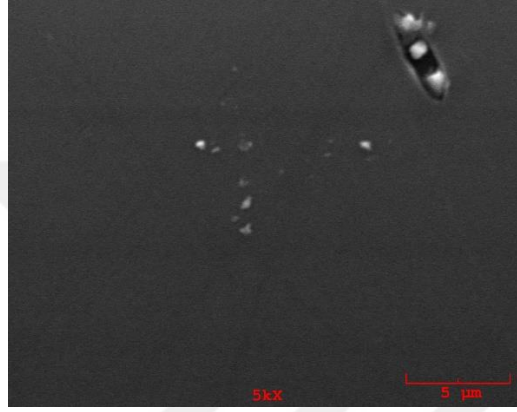
Yüzey görüntülerinde görüleceği üzere, kaplamalarda çatlaklar vardır. Bunun sebebi ise; kurutma sırasında büzölmeler meydana gelir. Bu büzölmeler sonucu solün iç gerilimi artar ve bu da çatlaklara yol açar. EDS analizlerinde bazı noktalar arasında titanyum oranında büyük farklar vardır. Bunun sebebi titanyumun kaplama esnasında bazı noktalarda yoğunlaşması olabilir.



a)



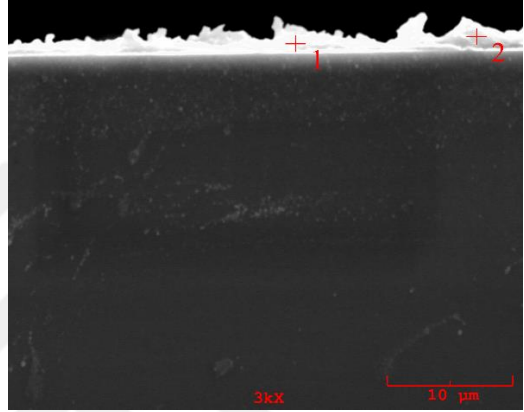
b)



c)

Elt.	Sonuç	Birim
O	34.883	wt. %
Na	8.224	wt. %
Mg	2.627	wt. %
Al	0.592	wt. %
Si	40.858	wt. %
Ca	5.338	wt. %
Ti	7.479	wt. %
	100.000	wt. %

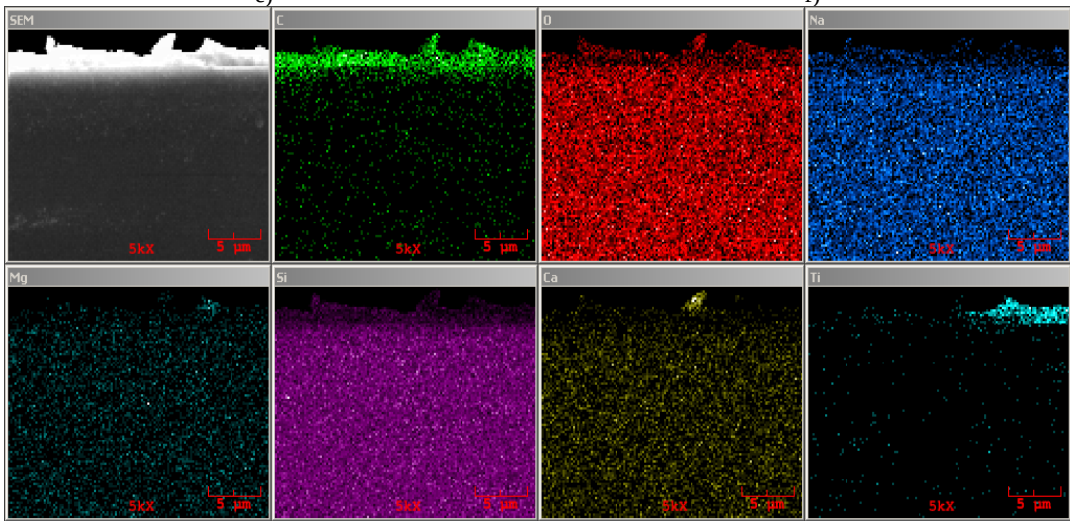
e)



d)

Elt.	1	2	Birim
C	47.696	30.273	wt. %
O	24.765	32.875	wt. %
Na	4.370	2.832	wt. %
Mg	1.229	4.441	wt. %
Si	18.846	9.588	wt. %
Ca	1.727	1.349	wt. %
Ti	1.366	18.642	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

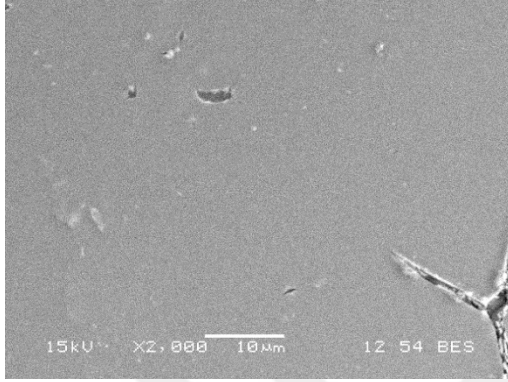
f)



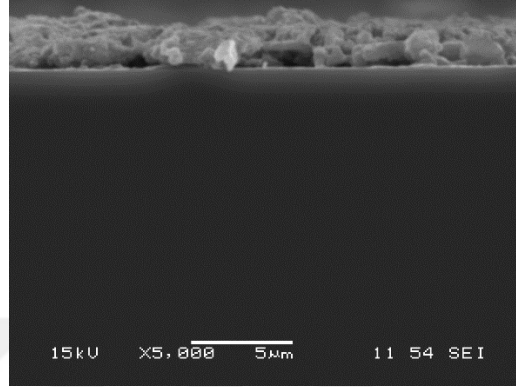
g)

Şekil 5.14. 8 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

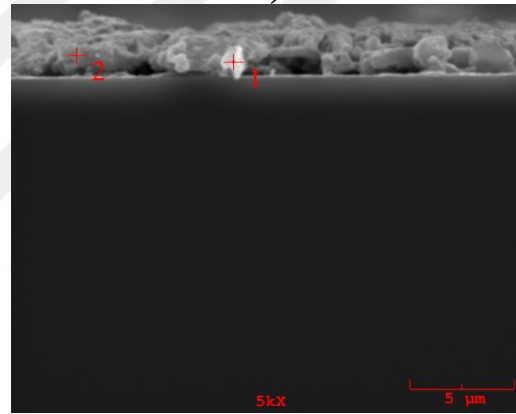
Şekil 5.15’de 9 numaralı örneğin yüzey görüntüsü verilmiştir. Diğer örneklerde de gözüken çatlaklar burada da vardır. EDS analizi sonucuna göre %6.232 titanyum bulunmuştur. Kesit görüntüsüne bakıldığında titanyum kaplamasının yapısı görülmektedir. EDS sonuçlarına göre %5.031 ve %27.415 oranında titanyum bulunmuştur.



a)



b)



d)

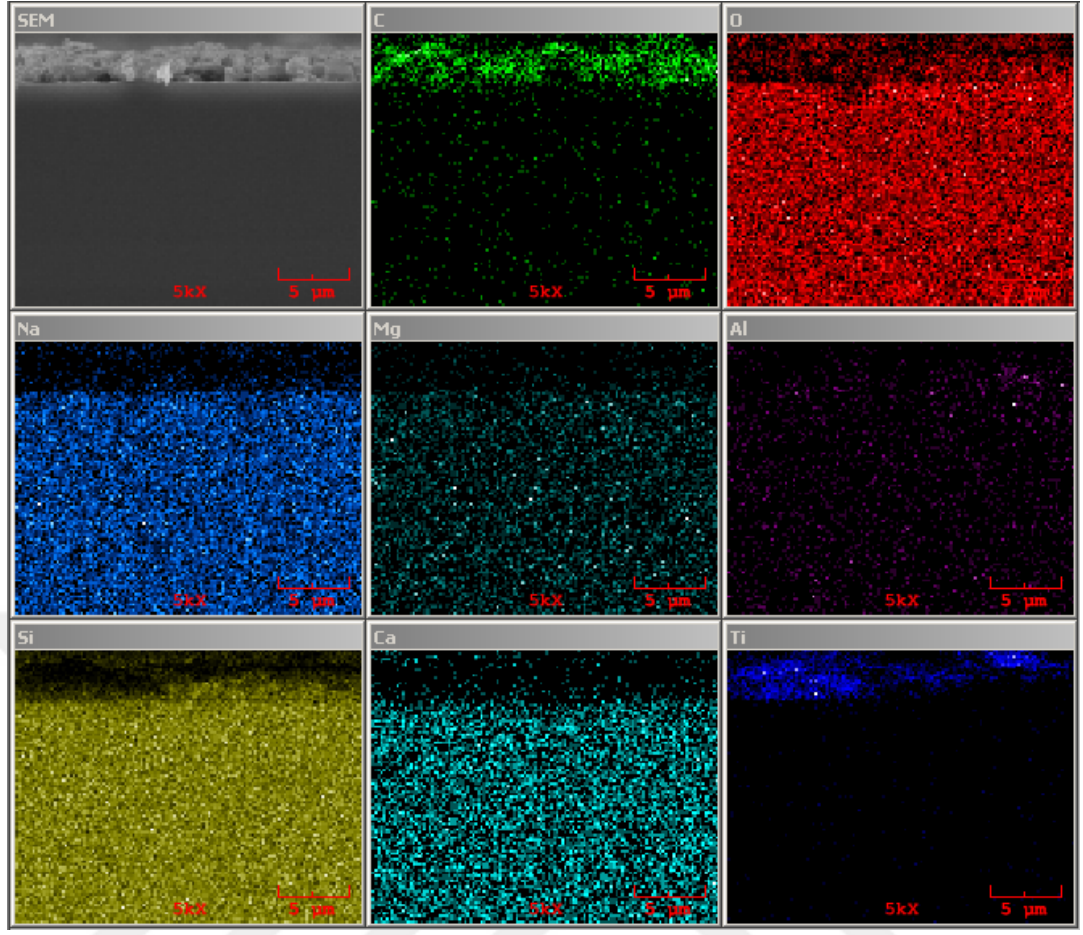
Elt.	Sonuç	Birim
O	35.832	wt. %
Na	7.561	wt. %
Mg	2.751	wt. %
Si	41.936	wt. %
Ca	5.687	wt. %
Ti	6.232	wt. %
	100.000	wt. %

e)

Elt.	1	2	Birim
C	28.914	18.869	wt. %
O	39.687	37.286	wt. %
Na	3.464	2.876	wt. %
Mg	0.642	0.513	wt. %
Al	0.108	0.347	wt. %
Si	21.198	11.558	wt. %
Ca	0.956	1.136	wt. %
Ti	5.031	27.415	wt. %

f)

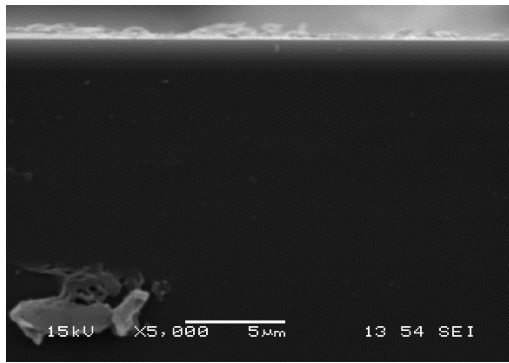
Şekil 5.15. 9 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, d) kesitin EDS sonuçları, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.



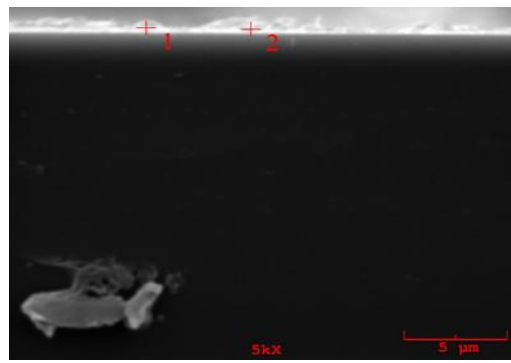
g)

Şekil 5.15. (Devamı) 9 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, d) kesitin EDS sonuçları, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

Şekil 5.16'da 11 numaralı örneğin kesit resmi gözükmemektedir. Üst tarafta ince bir titanyum tabakası gözükmemektedir. EDS sonuçlarına göre sadece %0.321 ve %0.094 titanyum çıkmıştır.



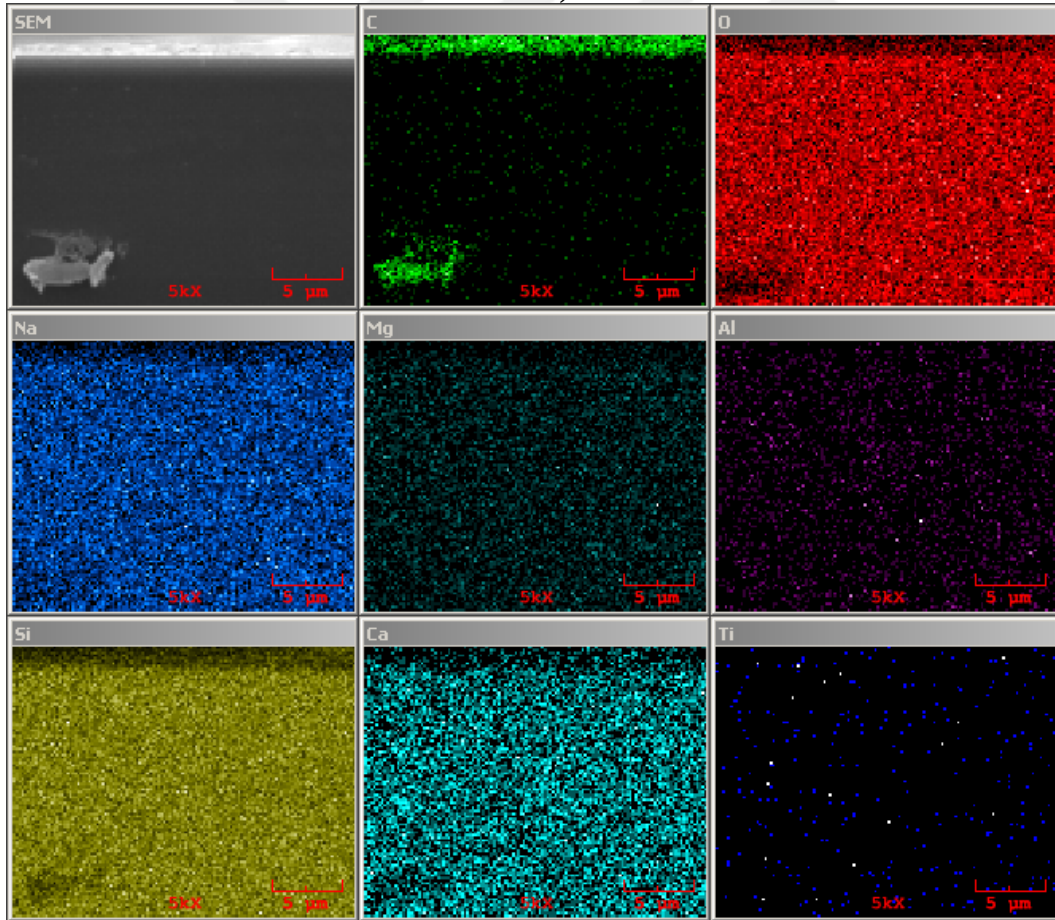
a)



b)

Elt.	1	2	Birim
C	35.109	33.836	wt. %
O	28.811	29.972	wt. %
Na	6.428	6.070	wt. %
Mg	1.416	1.421	wt. %
Al	0.340	0.470	wt. %
Si	24.813	24.602	wt. %
Ca	2.772	3.535	wt. %
Ti	0.312	0.094	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

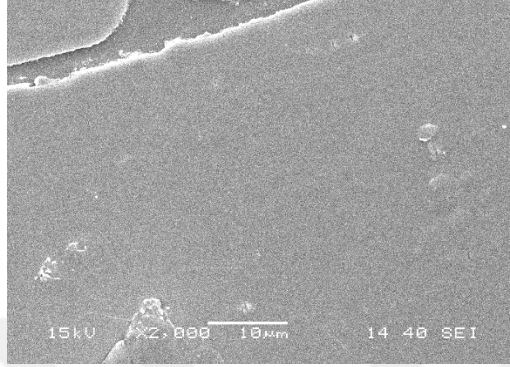
c)



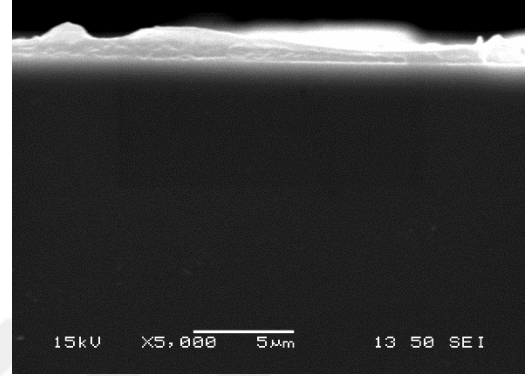
d)

Şekil 5.16. 11 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) kesit görüntüsü, b) kesitin EDS görüntüleri, c) kesitin EDS sonuçları ve d) kesitin map analizi.

Şekil 5.17’de 13 numaralı örneğin 2000x büyütmeli yüzey görüntüsü gözükmemektedir. Yüzeyde daha önceki örneklerde de olan çatlaklar görülmektedir. Açık bölgeler titanyum iken koyu bölgeler cam yüzeyidir. EDS sonuçlarına göre %14.261 oranında titanyum bulunmuştur. Kesit görüntülerinde titanyum kaplama görülmektedir. EDS sonuçlarına göre %7.039 ve %4.030 oranında titanyum bulunmuştur.



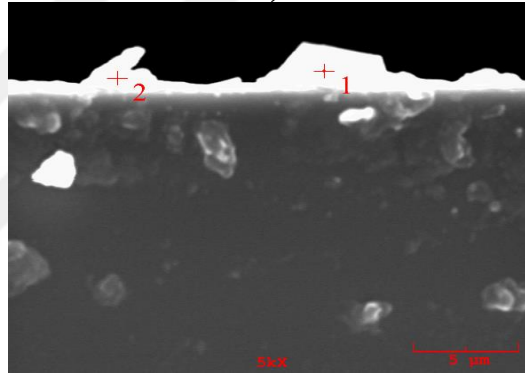
a)



b)



c)



d)

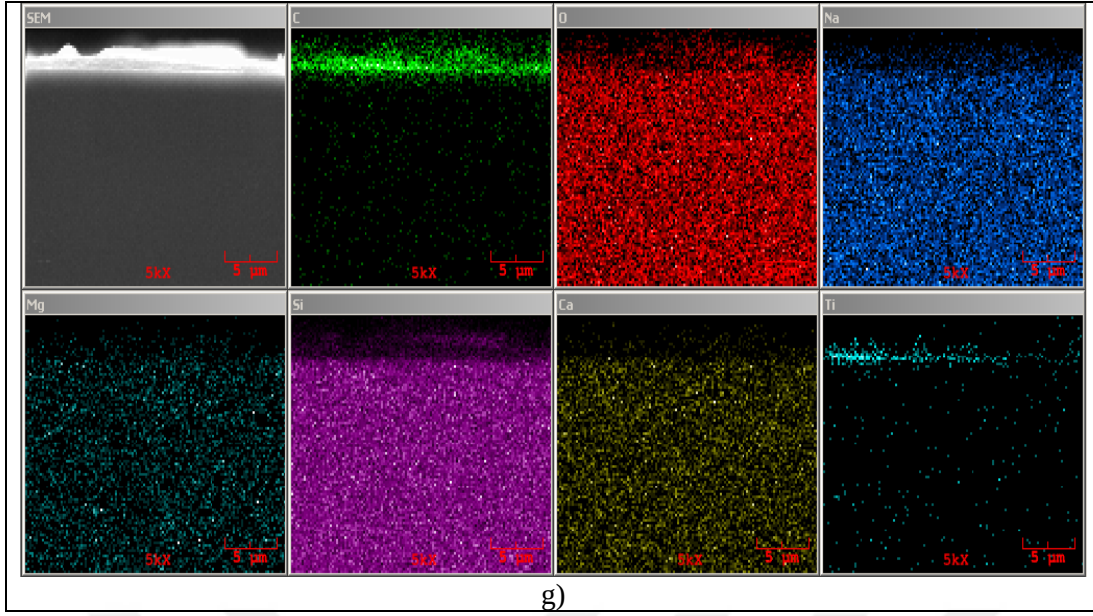
Elt.	Sonuç	Birim
C	2.484	wt. %
O	32.401	wt. %
Na	6.753	wt. %
Mg	1.613	wt. %
Al	0.297	wt. %
Si	36.871	wt. %
Ca	5.320	wt. %
Ti	14.261	wt. %
	100.000	wt. %

e)

Elt.	1	2	Birim
C	32.513	28.762	wt. %
O	31.865	33.006	wt. %
Na	4.821	5.715	wt. %
Mg	1.008	1.702	wt. %
Si	20.112	23.386	wt. %
Ca	2.641	3.398	wt. %
Ti	7.039	4.030	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

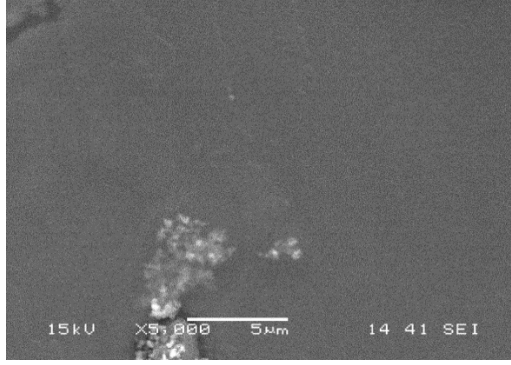
f)

Şekil 5.17. 13 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

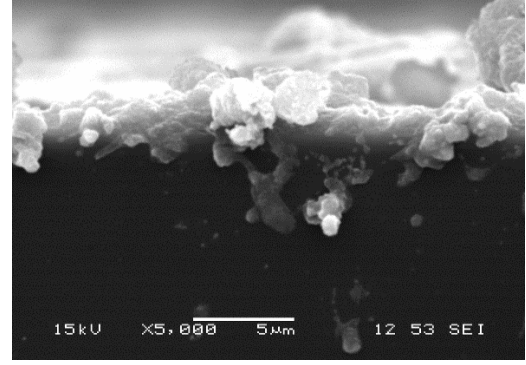


Şekil 5.17. (Devamı) 13 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

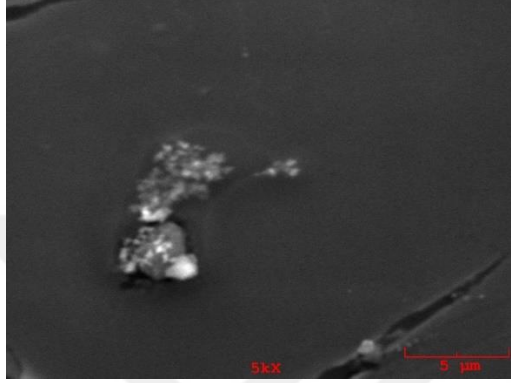
Şekil 5.18’de 15 numaralı örneğin 5000x görüntüsü verilmiştir. Titanyum kaplamanın üstünde titanyum topaklaşması gözükmemektedir. EDS sonuçlarına göre %8.554 oranında titanyum çıkmıştır. Kesit görüntüsünde ise titanyum topaklaşması daha rahat görülmektedir. Burada titanyum kristalleri vardır. EDS sonuçlarına göre %32.603 ve %39.005 oranında titanyum vardır.



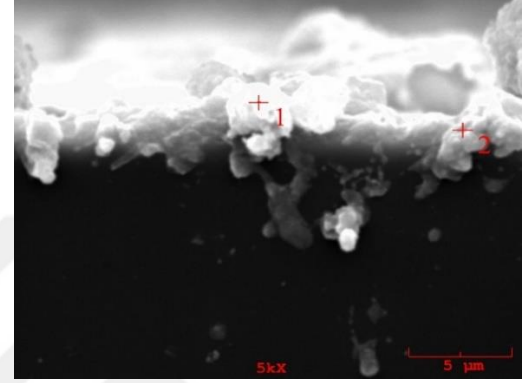
a)



b)



c)



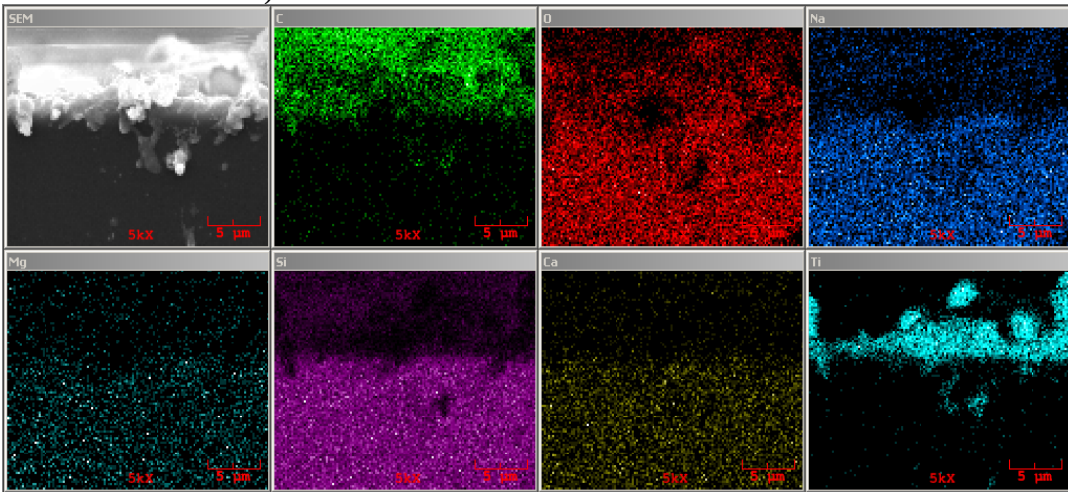
d)

Elt.	Sonuç	Birim
C	22.472	wt.%
O	26.647	wt.%
Na	5.975	wt.%
Mg	1.883	wt.%
Al	0.618	wt.%
Si	30.206	wt.%
Ca	3.645	wt.%
Ti	8.554	wt.%
	100.000	wt.%

e)

Elt.	1	2	Birim
C	12.034	12.966	wt.%
O	46.270	32.452	wt.%
Na	1.993	1.781	wt.%
Mg	0.196	0.757	wt.%
Si	6.213	11.588	wt.%
Ca	0.690	1.452	wt.%
Ti	32.603	39.005	wt.%
	100.000	100.000	wt.%

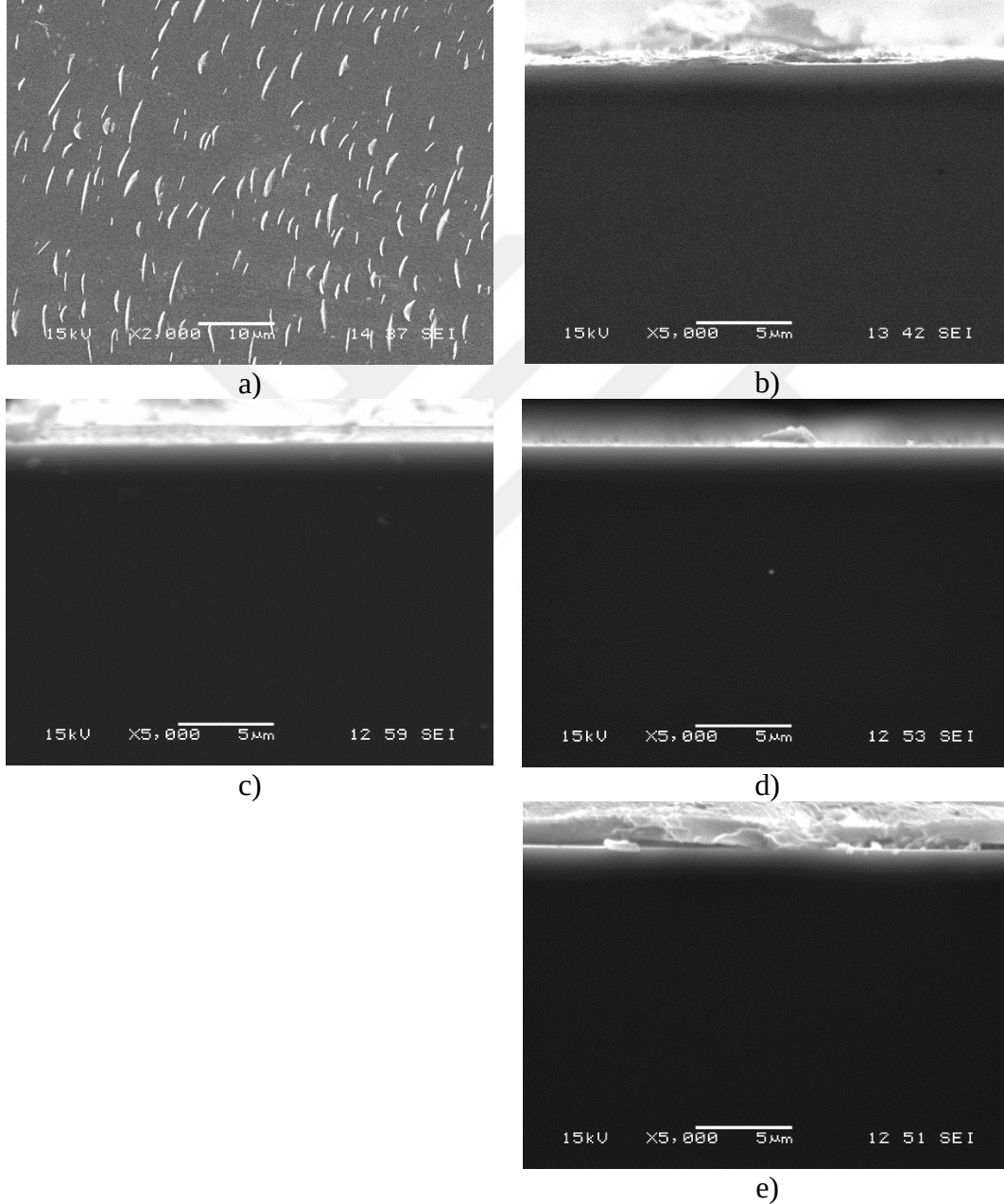
f)



g)

Şekil 5.18. 15 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

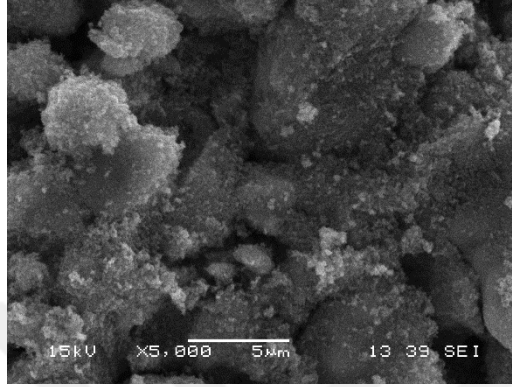
Şekil 5.19’da 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin SEM ve EDS analizleri görülmektedir. 10 numaralı örneğin 2000x çekilmiş yüzey görüntüsünde uzun ince yapılar görülmüştür. Bu yapılar stearik asitten kaynaklı olabilir. Camın üstünde titanyum kaplama olmadığı için kesit görüntüsünde sadece stearik asit kaplaması görülmektedir. 12, 14 ve 16 numaralı numunelerde titanyum kaplaması yoktur ve sadece stearik asit kaplaması vardır.



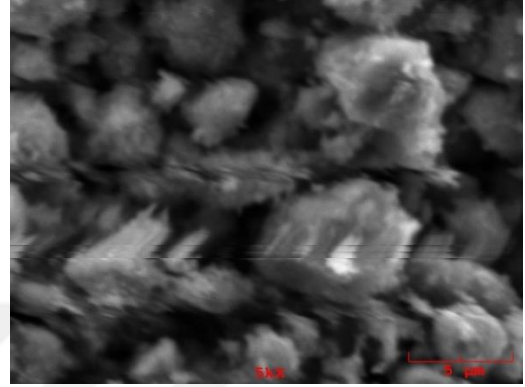
Şekil 5.19. 10 numaralı örneğin a) yüzey görüntüsü ve b) kesit görüntüsü, 12 numaralı örneğin c) kesit görüntüsü, 14 numaralı örneğin d) kesit görüntüsü ve 16 numaralı örneğin e) kesit görüntüsü.

Şekil 5.17’de 17 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri görülmektedir. Bu örnekte süperhidrofobik özellik sağlaması için yüzey TiO_2 nanopartikülle kaplanmıştır.

Kaplamanın yüzey görüntüsüne bakıldığında taneler net bir şekilde görülmektedir ve tane boyutları nano seviyededir. Aynı zamanda bu taneciklerin belirli bir yönelme ile bir düzen oluşturduğu görülmektedir. EDS sonuçlarına göre beklenildiği gibi %40.427 titanyum çıkmıştır. En çok çıkan element ise %56.361 ile oksijendir. Bunun sebebi TiO_2 nanopartikülleridir.



a)



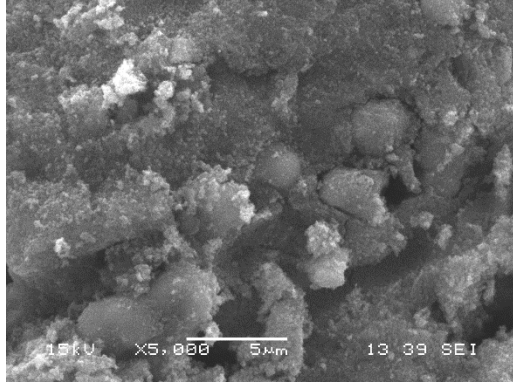
b)

Elt.	Sonuç	Birim
C	2.137	wt. %
O	56.361	wt. %
Mg	0.449	wt. %
Al	0.372	wt. %
Si	0.113	wt. %
Ca	0.141	wt. %
Ti	40.427	wt. %
	100.000	wt. %

c)

Şekil 5.20. 17 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) yüzey EDS görüntüsü ve c) yüzey EDS sonuçları.

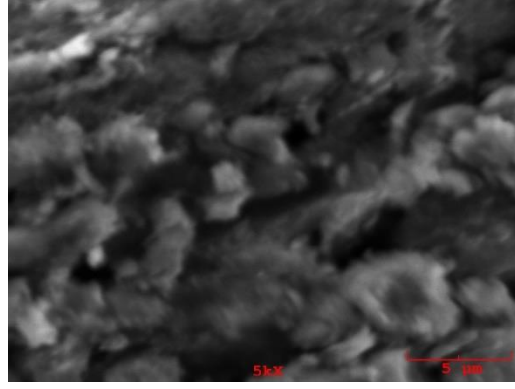
Şekil 5.21’de 19 ve 21 numaralı örnekler vardır. 19 numaralı örnek beklenildiği gibi önceki örnek olan 17 numaralı örnekle hemen hemen aynıdır. EDS analiz sonuçlarına göre titanyum oranı %33.814’tür. 21 numaralı örneğin kesit görüntüsü vardır. Kesitten bakıldığı zaman, titanyum taneciklerinin birbirlerine yapışıp pürüzlü bir yüzey oluşturduğu görülür. EDS analizi sonuçlarına göre %36.880 ve %37.901 oranlarında titanyum çıkmıştır.



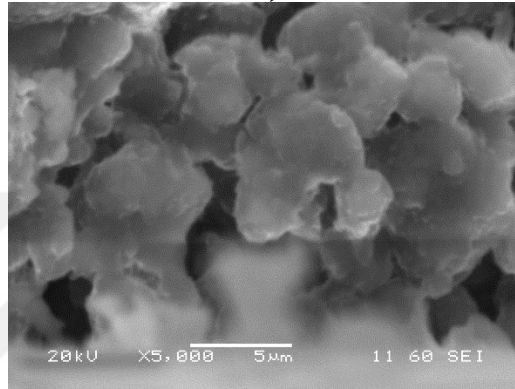
a)

Elt.	Sonuç	Birim
C	7.936	wt. %
O	57.846	wt. %
Mg	0.177	wt. %
Al	0.152	wt. %
Si	0.044	wt. %
Ca	0.030	wt. %
Ti	33.814	wt. %
	100.000	wt. %

c)



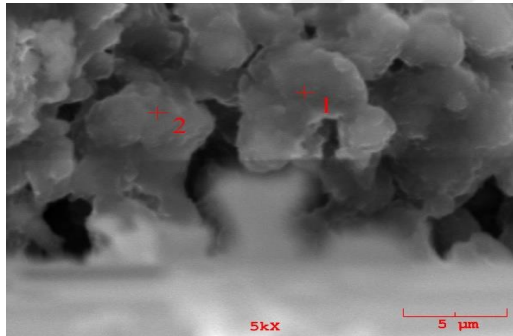
b)



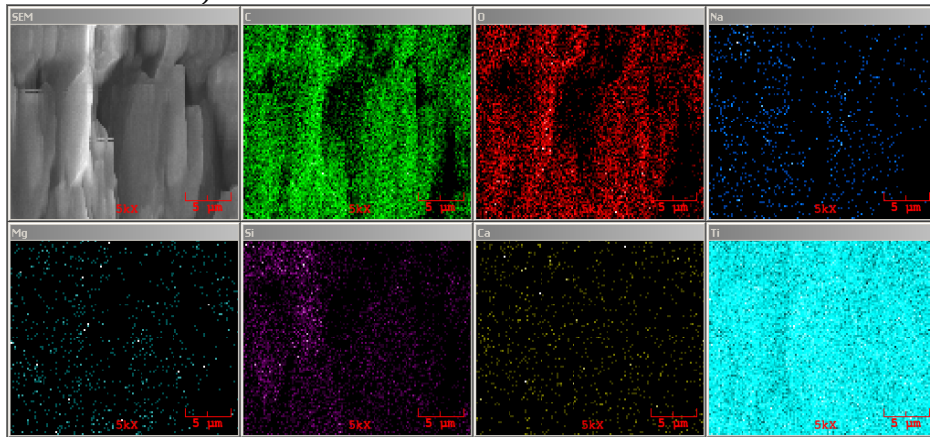
d)

Elt.	1	2	Birim
C	23.552	22.781	wt. %
O	35.824	37.897	wt. %
Na	0.673	0.180	wt. %
Mg	0.271	0.213	wt. %
Si	2.446	0.905	wt. %
Ca	0.354	0.123	wt. %
Ti	36.880	37.901	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

f)



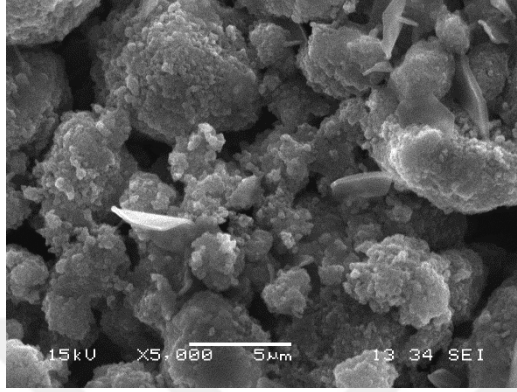
e)



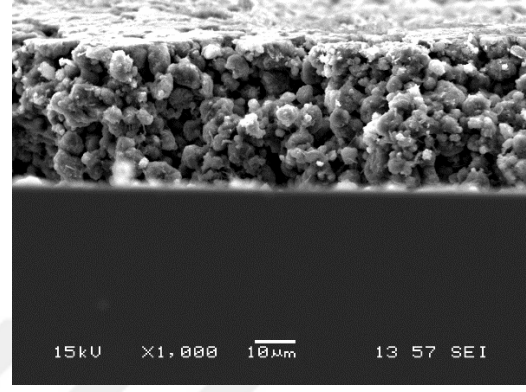
g)

Şekil 5.21. 19 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) yüzeyin EDS görüntüsü ve c) yüzeyin EDS sonuçları. 21 numaralı örneğin d) kesit görüntüsü, e) kesitin EDS görüntüsü, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

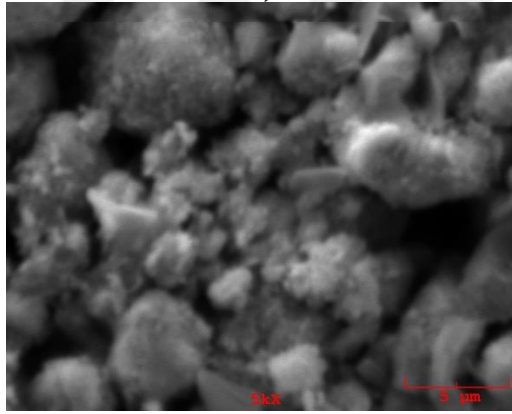
Şekil 5.22’de 23 numaralı örnek görülmektedir. Bu örneğin yüzey görüntüleri diğerleriyle aynıdır. EDS sonuçlarına göre %35.151 oranında titanyum bulunmuştur. Kesit görüntüsünde ise tanelerin üst üste binip yeni bir pürüzlü yüzey oluşturduğunu ve bunun da süperhidrofobik olmasına katkı sağladığı görülür. EDS sonuçlarına göre %41.262 ve %46.360 oranında titanyum bulunmuştur.



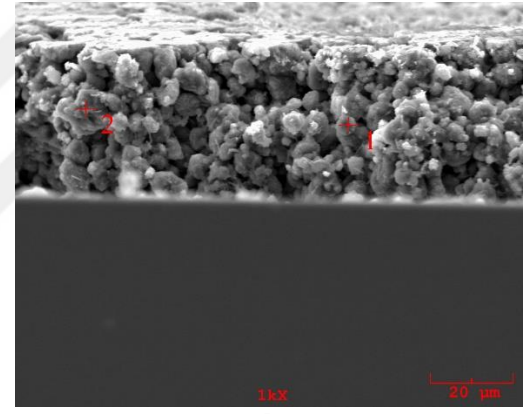
a)



b)



c)



d)

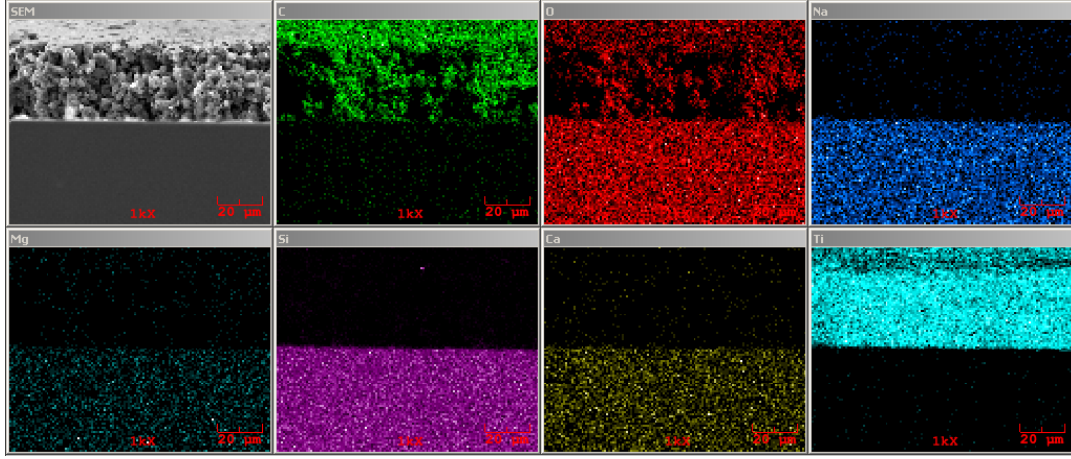
Elt.	Sonuç	Birim
C	15.389	wt. %
O	48.756	wt. %
Mg	0.397	wt. %
Al	0.137	wt. %
Si	0.066	wt. %
Ca	0.105	wt. %
Ti	35.151	wt. %
	100.000	wt. %

e)

Elt.	1	2	Birim
C	16.071	20.414	wt. %
O	40.735	28.897	wt. %
Na	0.492	0.750	wt. %
Mg	0.259	0.174	wt. %
Si	1.045	3.075	wt. %
Ca	0.136	0.330	wt. %
Ti	41.262	46.360	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

f)

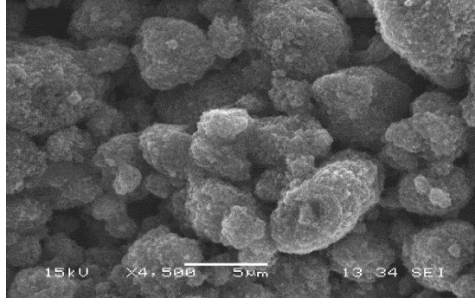
Şekil 5.22. 23 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.



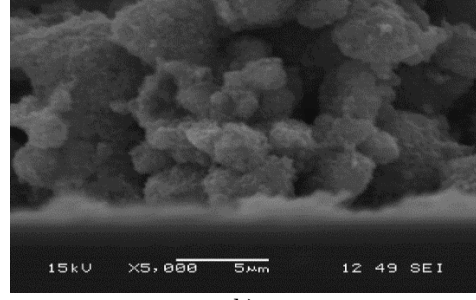
g)

Şekil 5.22. (Devamı) 23 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

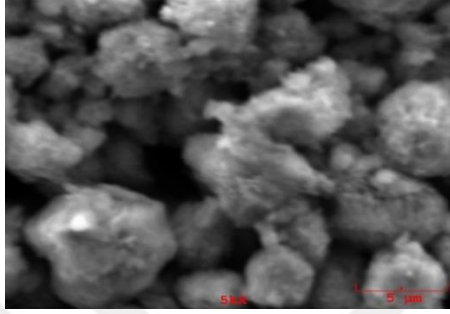
Şekil 5.23’de 18 numaralı örnek görülmektedir. Bu örnekte titanyum sol-jel kaplaması yoktur. Sadece stearik asit-TiO₂ nanopartikül kaplaması vardır. Yüzey görüntüsüne bakıldığında diğer örneklerle benzer olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarına göre %40.653 oranında titanyum olduğu görülür. Bu oran yüzeydeki TiO₂ nanopartiküllerden gelmektedir. Kesit görüntüsünde, üst üste binmiş taneciklerin tek bir taneymiş gibi gözüktüğü görülür. EDS sonuçlarına göre %57.387 ve %65.039 oranında titanyum olduğu görülür.



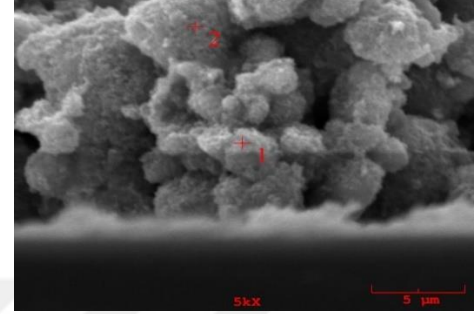
a)



b)



c)



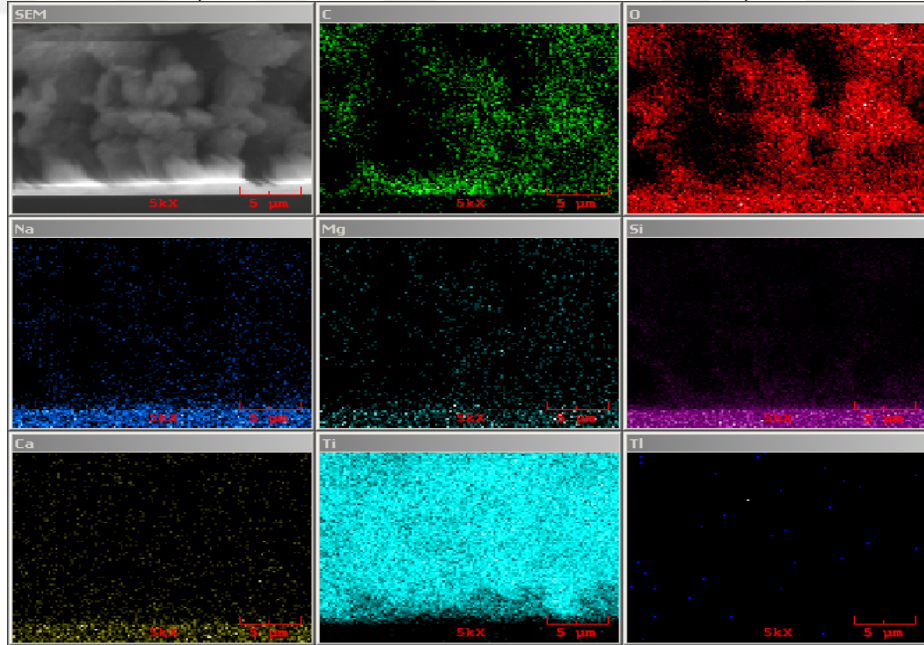
d)

Elt.	Sonuç	Birim
C	5.061	wt.%
O	52.994	wt.%
Mg	0.216	wt.%
Al	0.323	wt.%
Si	0.496	wt.%
Ca	0.258	wt.%
Ti	40.653	wt.%
	100.000	wt.%

e)

Elt.	1	2	Birim
C	2.343	0.643	wt.%
O	35.667	29.703	wt.%
Na	0.986	0.932	wt.%
Mg	0.248	0.243	wt.%
Si	3.021	2.839	wt.%
Ca	0.347	0.581	wt.%
Ti	57.387	65.059	wt.%
	100.000	100.000	wt.%

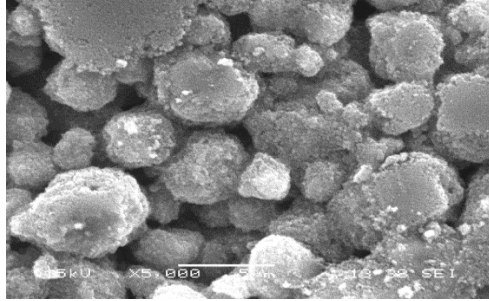
f)



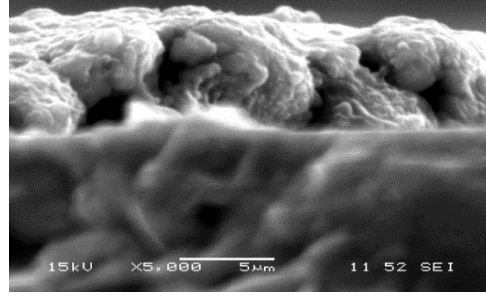
g)

Şekil 5.23. 18 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi

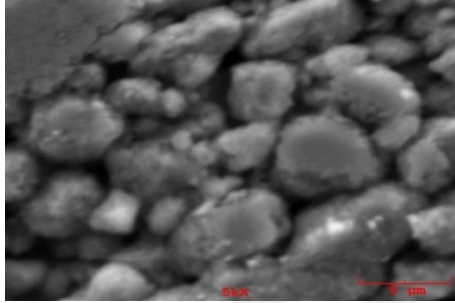
Şekil 5.24’de, 20 numaralı örneğin yüzey görüntüsüne bakıldığında çeşitli büyüklükte tanecikler olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarına göre %39.219 oranında titanyum çıkmıştır. Kesit görüntüsüne bakıldığında yüzey topoğrafyası hakkında bilgi edinebiliriz. EDS analizi sonuçlarına göre %28.444 ve %39.959 titanyum vardır.



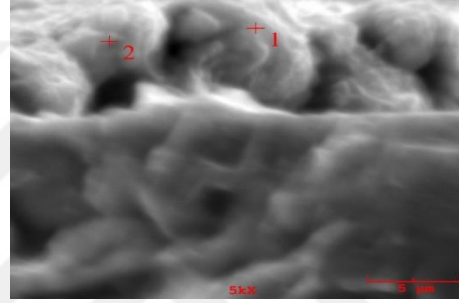
a)



b)



c)



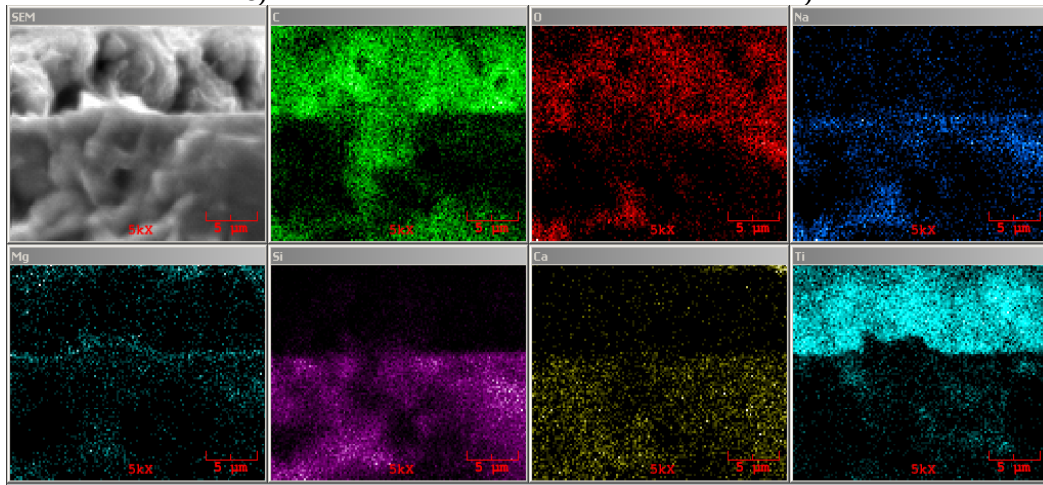
d)

Elt.	Sonuç	Birim
C	9.709	wt.%
O	50.153	wt.%
Mg	0.422	wt.%
Al	0.132	wt.%
Si	0.190	wt.%
Ca	0.176	wt.%
Ti	39.219	wt.%
	100.000	wt.%

e)

Elt.	1	2	Birim
C	28.322	24.167	wt.%
O	39.624	31.829	wt.%
Na	0.508	0.834	wt.%
Mg	0.313	0.407	wt.%
Si	2.348	2.428	wt.%
Ca	0.440	0.375	wt.%
Ti	28.444	39.959	wt.%
	100.000	100.000	wt.%

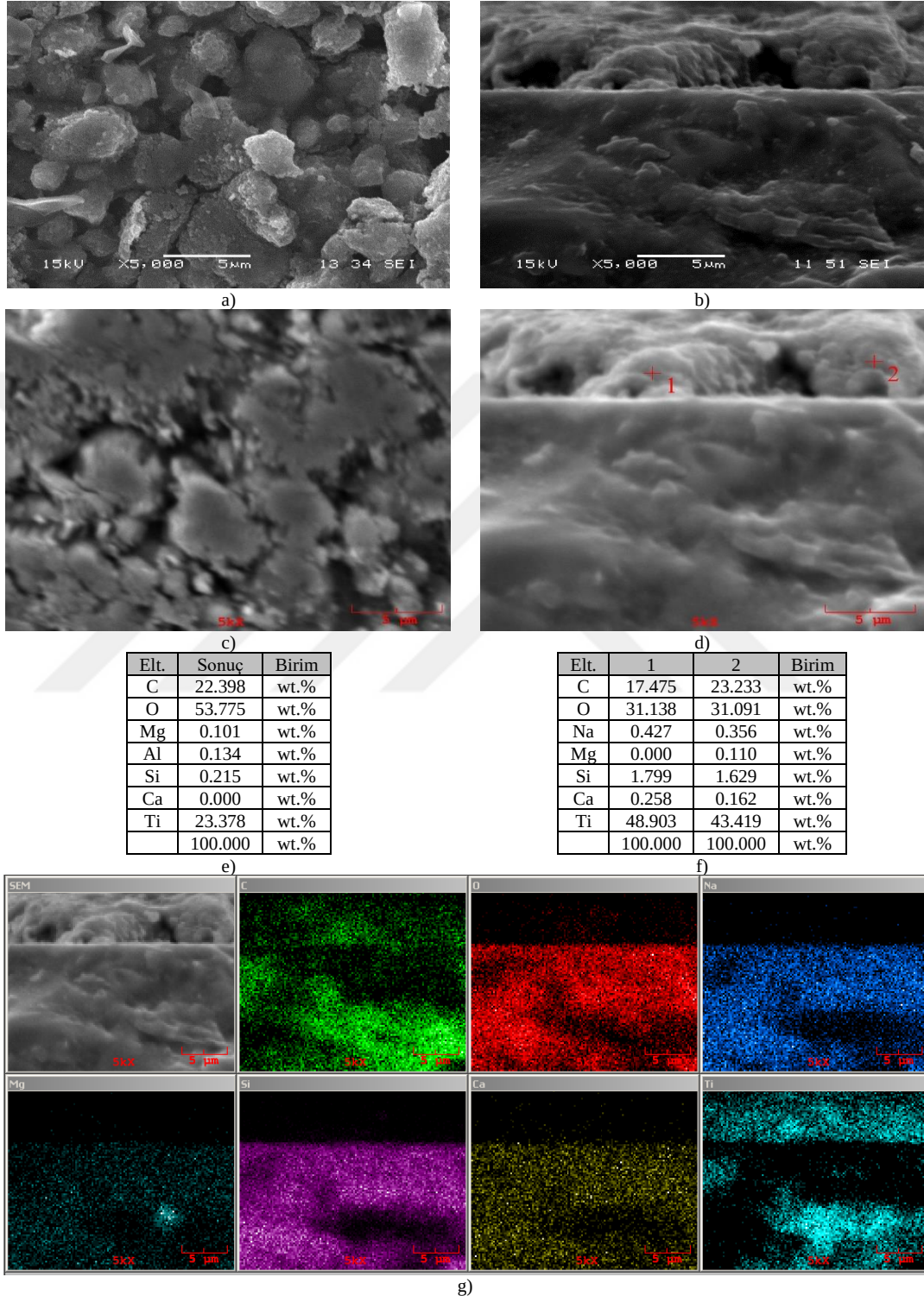
f)



g)

Şekil 5.24. 20 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

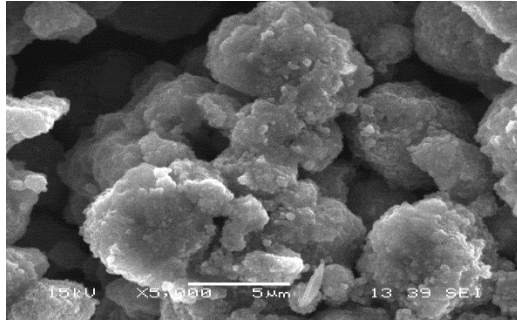
Şekil 5.25’de, 22 numaralı örneğin yüzey görüntüsünde diğerleri ile aynı olduğu görülür. EDS sonuçlarına göre %23.378 oranında titanyum vardır. Kesit görüntüsünde de aynı şekilde %48.903 ve %43.419 titanyum vardır.



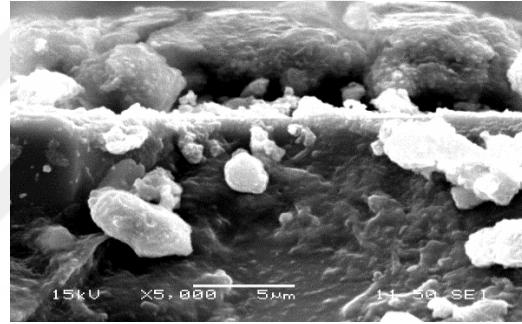
Şekil 5.25. 22 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

Şekil 5.26'da 24 numaralı örneğin yüzey EDS sonuçlarına göre %37.111 titanyum vardır. Kesit EDS sonuçlarına göre %42.037 ve %35.729 oranında titanyum bulunmuştur.

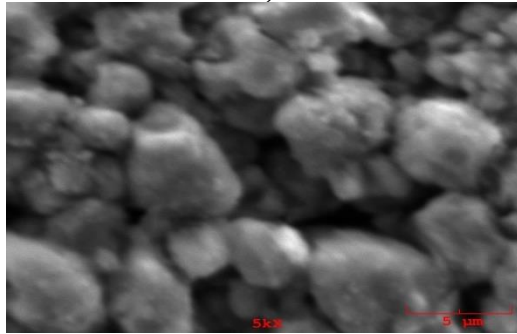
Belle ve ark. [96] su bazlı fotokatalitik sol-jel TiO₂ kaplama yapmışlardır. Kaplamaları kuruttuktan sonra çatlaklar gözlemlemişlerdir. Bunun sebebini ise kurutma sırasında solvent buharlaşmasına bağlı iç gerilimlerin oluşması sonucuna varmışlardır. Bir diğer sebebini ise metal kaynağının azlığına dikkat çekmiştir. Zhou ve ark. [97] sol-jel yöntemini kullanarak SiO₂-TiO₂ kullanmışlardır. Aynı şekilde yaptığı kaplamalarda çatlaklar olmuştur. Bu çatlakların sebebi olarak kurutmaya bağlı iç gerilimler olduğunu bulmuşlar. Bir diğer sebep ise filmin termal genleşme katsayısı ile altlığın farklı olması olarak bulmuşlardır. Bunu düzeltmek için altlığa uygun film seçimi yapmayı tavsiye etmişlerdir.



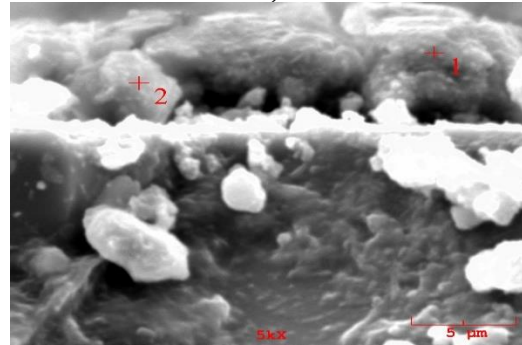
a)



b)



c)



d)

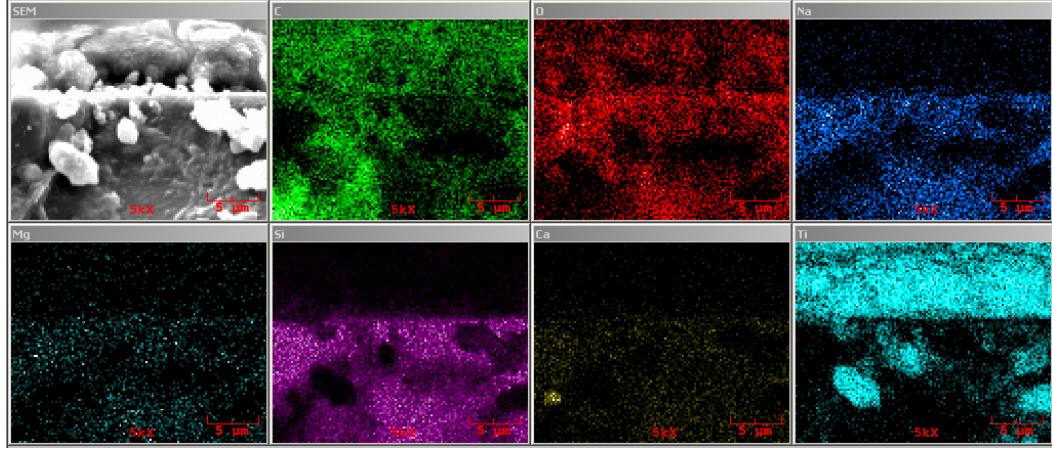
Elt.	Sonuç	Birim
C	14.763	wt.%
O	47.058	wt.%
Mg	0.276	wt.%
Al	0.235	wt.%
Si	0.330	wt.%
Ca	0.227	wt.%
Ti	37.111	wt.%
	100.000	wt.%

e)

Elt.	1	2	Birim
C	17.416	18.593	wt.%
O	37.891	42.240	wt.%
Na	0.638	0.667	wt.%
Mg	0.132	0.163	wt.%
Si	1.482	2.370	wt.%
Ca	0.404	0.237	wt.%
Ti	42.037	35.729	wt.%
	100.000	100.000	wt.%

f)

Şekil 5.26. 24 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

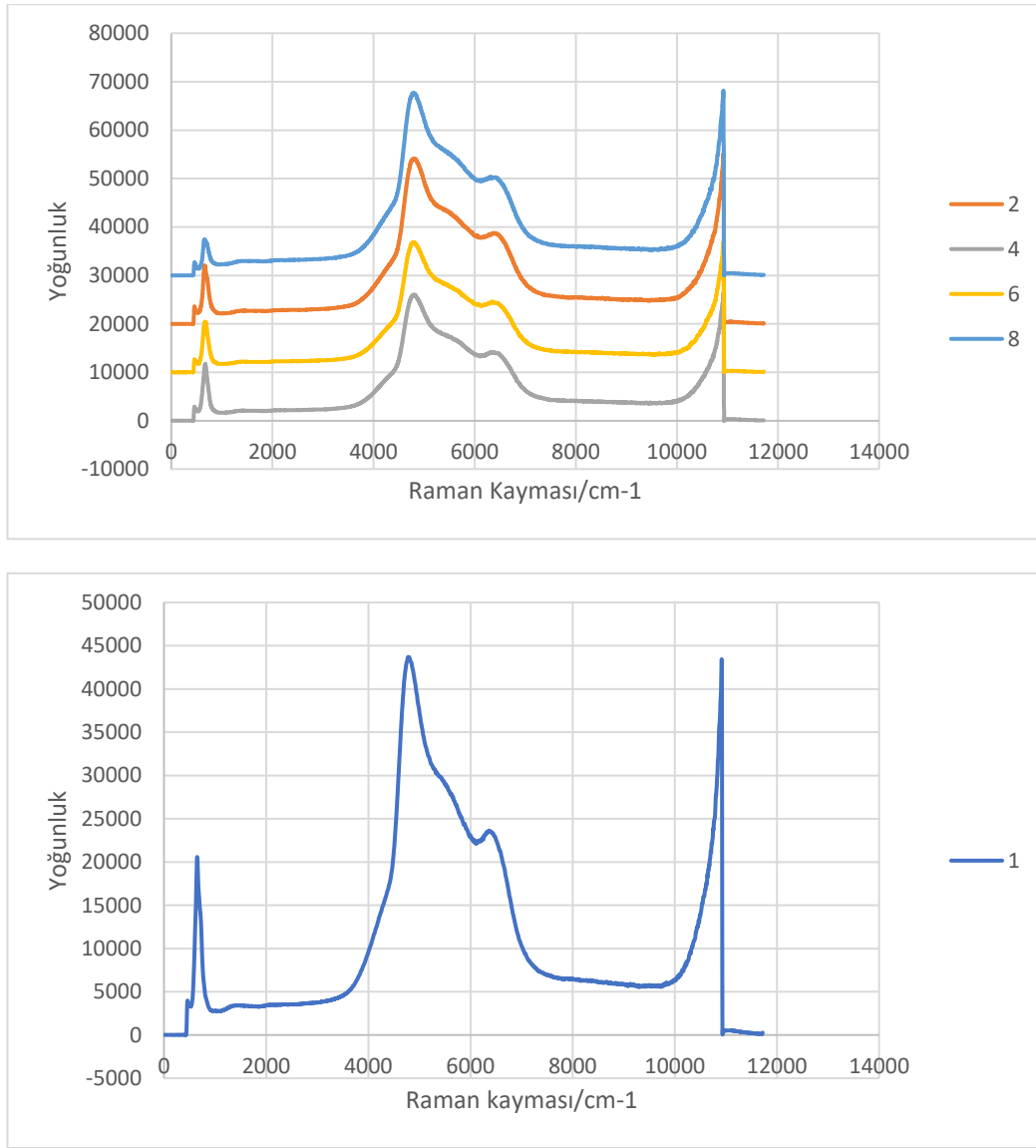


g)

Şekil 5.26. (Devamı) 24 numaralı örneğin SEM ve EDS analizleri a) yüzey görüntüsü, b) kesit görüntüsü, c) yüzeyin EDS görüntüsü, d) kesitin EDS görüntüsü, e) yüzeyin EDS sonuçları, f) kesitin EDS sonuçları ve g) kesitin map analizi.

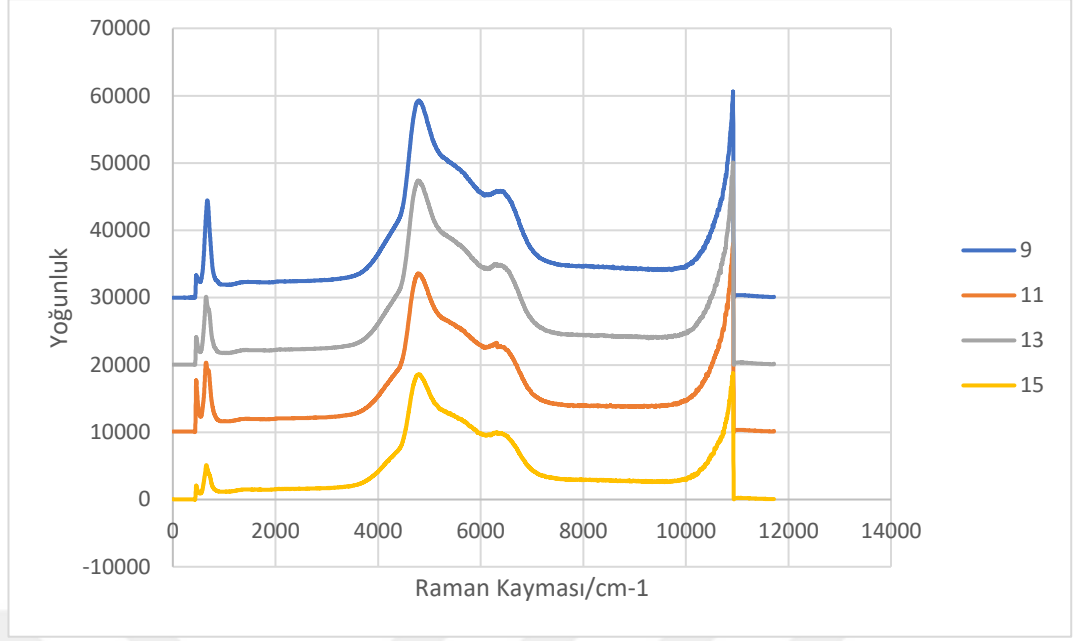
5.4. Raman Analizi Ölçümü

Şekil 5.27’de 1, 2, 4, 6, ve 8 numaralı örneklerin Raman analizi verilmektedir. 1 numaralı örnek normal camdır. Diğer örneklerin de aynı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ince film kaplamanın ve camın saydam olmasından dolayı olma ihtimali vardır. Sonuçlara göre; 104 cm^{-1} de bir pik vardır. Daha sonra 113 cm^{-1} sert bir pik vardır ve bunu 1317, 1893 ve son olarak 3221 cm^{-1} ’deki pikler takip eder ve sonrasında sert bir düşüş yaşanır. Diğer piklerde buna benzer pikler vermektedir.



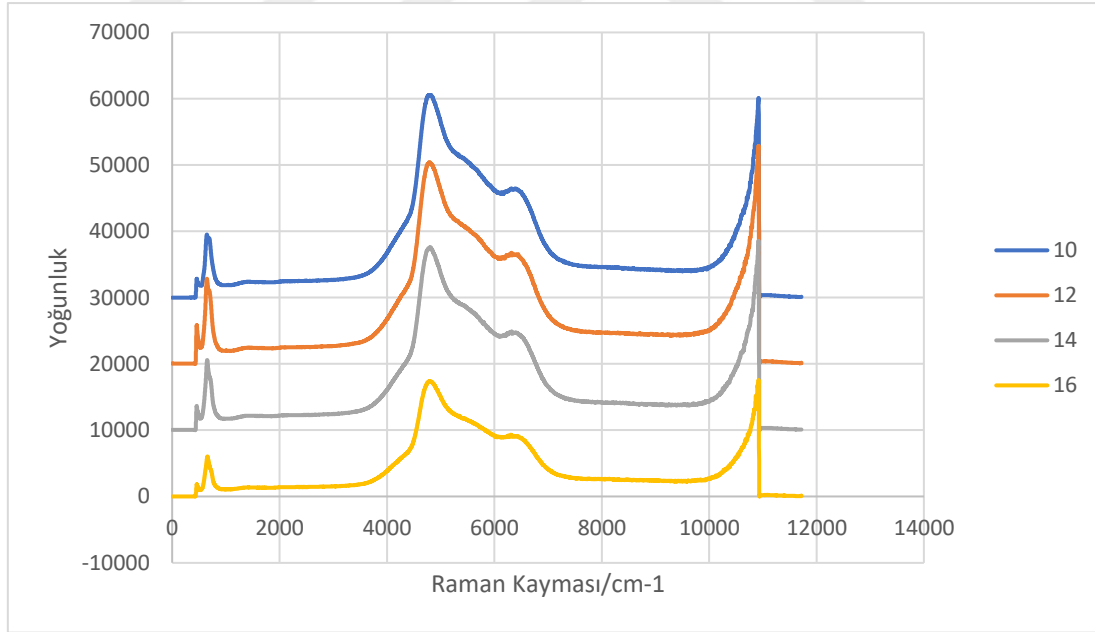
Şekil 5.27. 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.

Şekil 5.28’de 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları verilmiştir. Titanyum kaplamanın üstüne hidrofofik stearik asit eklenmiştir. Sonuçlar bir üsteki sonuçlarla aynıdır. Demek oluyor ki, stearik asidin Raman üzerinde bir etkisi yoktur.



Şekil 5.28. 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.

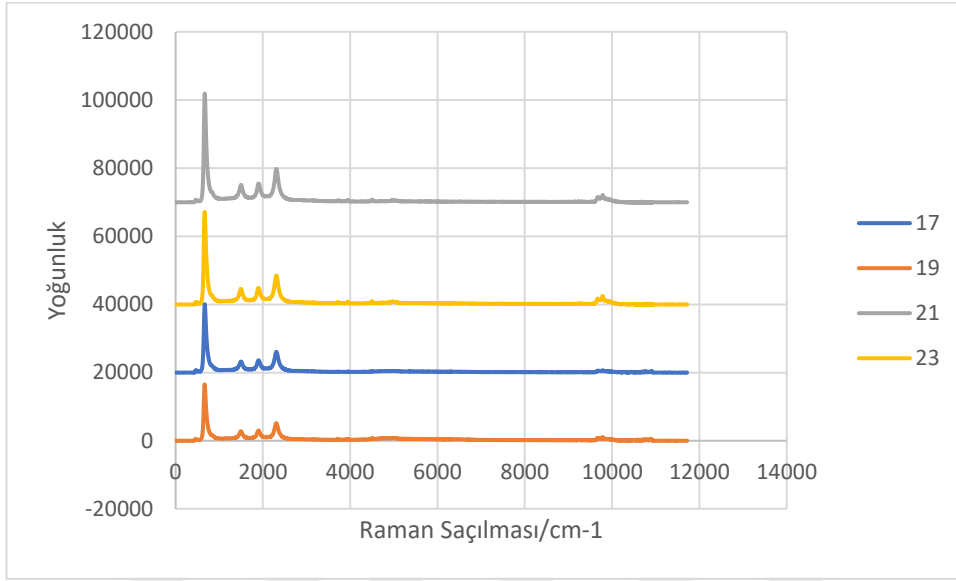
Şekil 5.29’da 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları verilmiştir. Titanyum kaplama yoktur ve sonuçlar daha önceki örneklerle aynıdır.



Şekil 5.29. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.

Şekil 5.30’da 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin Raman Analizleri verilmiştir. Titanyum kaplamanın yanı sıra süperhidrofobik özellikler için TiO_2 nanopartiküller kullanılmıştır. Daha önceki örneklere kıyasla daha keskin pikler görülmektedir. 146

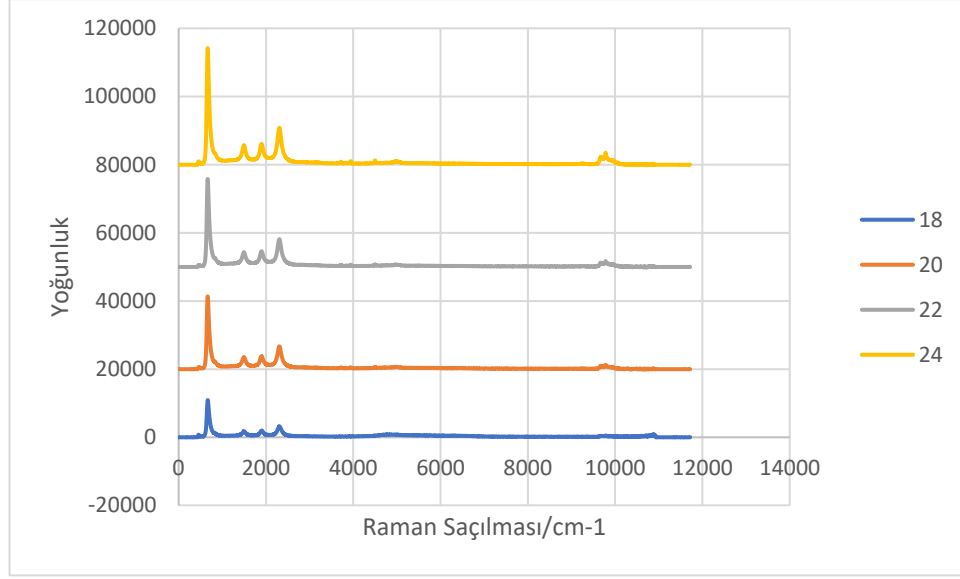
cm^{-1} de en güçlü pik görülmüştür. Bunu sırayla; 401, 516 ve 648 cm^{-1} pikleri takip eder.



Şekil 5.30. 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.

Şekil 5.31’de 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin Raman analizleri verilmiştir. Bir önceki nanopartikül kullanılmış örneklerle aynı piki verir.

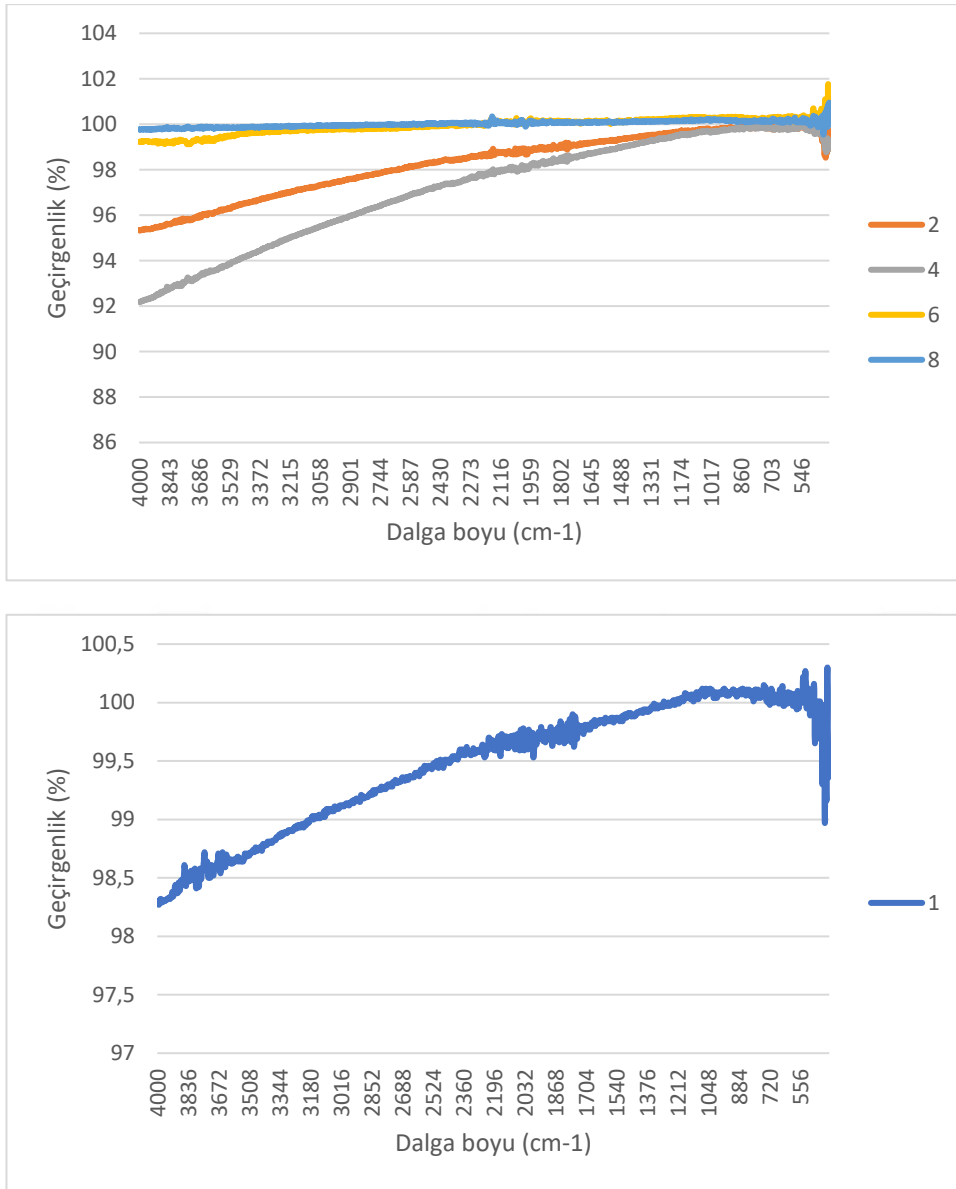
Agorku ve ark. [94] sülfür-gadolinyum katkılı titanyum kaplama yapmışlardır. Raman sonuçlarına göre; 143, 197, 398, 515 ve 639 cm^{-1} bulmuşlardır. El-Deen ve ark. [95] titanyum nanopartikül kullanarak lityum-iyon bataryası yapmışlardır. Raman sonuçları bir önceki çalışma ile aynıdır. Raman değerleri sırasıyla; 144, 195, 393, 517 ve 638 cm^{-1} ’dir.



Şekil 5.31. 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin Raman analizi sonuçları.

5.5. FTIR Analizi Sonuçları

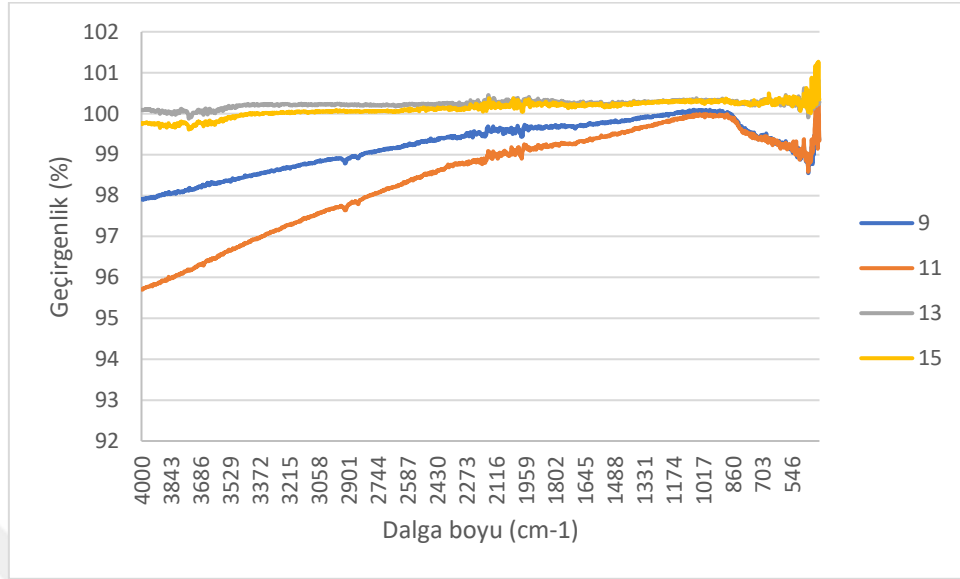
Şekil 5.32 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı numunelerin FTIR analizi verilmiştir. 1 numaralı örnek sıradan camdır. 2 numaralı örnekte 428 cm^{-1} pikinde Ti-O-Ti bantları gözükmemektedir. 4 numaralı örnekte 3760 cm^{-1} pikinde O-H bandı bulunmaktadır. 1718 cm^{-1} pikinde ise Ti-OH bantları bulunur. 557 cm^{-1} pikinde Ti-O bandı bulunmuştur. 432 cm^{-1} bandında Ti-O-Ti bandı bulunur. 6 numaralı pikte 3548 cm^{-1} pikinde O-H bandı vardır. 1541 cm^{-1} pikinde Ti-OH bandı vardır. 518 cm^{-1} pikinde Ti-O bandı varken 437 cm^{-1} pikinde Ti-O-Ti bantları vardır. 3374 cm^{-1} pikinde O-H bandı vardır. 1984 cm^{-1} pikinde Ti-OH bandı vardır. 605 cm^{-1} pikinde Ti-O bandı varken 430 cm^{-1} pikinde Ti-O-Ti bandı bulunur. Ti-O-Ti ve Ti-O bantları titanyumun kendi özgü yapısının sonucu olarak belirli piklerde ortaya çıkar. O-H bandı; kaplamanın içinde bulunan OH hidroksil grubunun gerilim bükülme titreşimi sonucu ortaya çıkar. Ti-OH grubu ise OH grubunun kendine özgü titreşimi sonucu ortaya çıkar.



Şekil 5.32. 1, 2, 4, 6 ve 8 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.

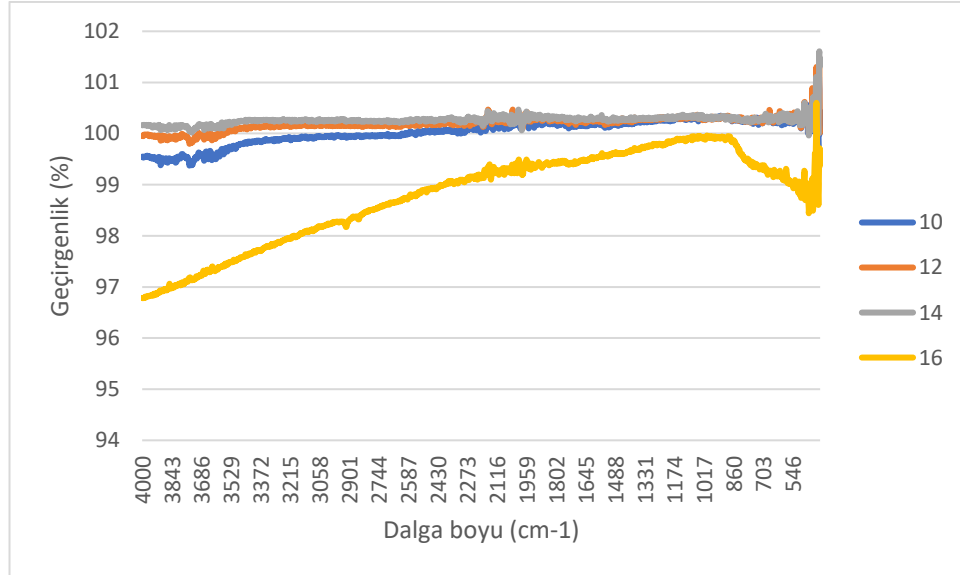
Şekil 5.33’de 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin FTIR analizleri verilmiştir. 9 numaralı örnekte 2913 cm^{-1} pikiinde O-H bandı bulunur. 1983 cm^{-1} Ti-OH bandı vardır. 504 cm^{-1} pikiinde Ti-O bandı vardır. 460 cm^{-1} pikiinde ise Ti-O-Ti bandı vardır. 11 numaralı örnekte 2921 cm^{-1} pikiinde O-H bandı vardır. 1981 cm^{-1} pikiinde Ti-OH bandı vardır. 487 cm^{-1} pikiinde Ti-O bandı varken 460 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı vardır. 13 numarada 3737 cm^{-1} pikiinde O-H bandı vardır. 1988 cm^{-1} pikiinde Ti-OH bandı vardır. 542 cm^{-1} pikiinde Ti-O bandı vardır. 458 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı vardır. 15 numaralı örnekte 3610 cm^{-1} pikiinde O-H bandı vardır. 1901 cm^{-1} pikiinde Ti-OH bandı vardır. 565 cm^{-1} pikiinde Ti-O bandı varken 446 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı vardır. 13

ve 15 numaralı örneklerin 9 ve 11 numaralı örneklerden biraz farklı olmasının sebebi kaplamada bulunan yoğun stearik asit olabilir.



Şekil 5.33. 9, 11, 13 ve 15 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.

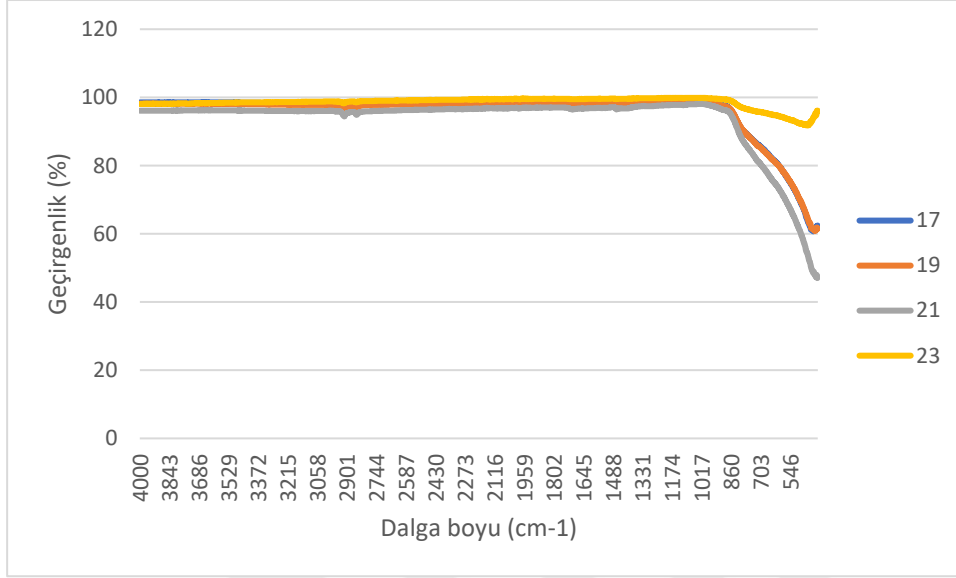
Şekil 5.34’de 10, 12, 14 ve 16 numaralı numunelerin FTIR analizi verilmiştir. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerde titanyum kaplaması yoktur ve hidrofobik olması sadece stearik asit ile kaplanmıştır. 10, 12, 14 numara birbirine benzer pikler veririrken 16 numara ise daha farklıdır. Bunun sebebi içerisinde bulunan yoğun stearik asit olabilir.



Şekil 5.34. 10, 12, 14 ve 16 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.

Şekil 5.35’de 17, 19, 21 ve 23 numaralı numunelerin FTIR analizleri verilmiştir. 17 numaralı örnekte titanyum sol-jelin üstünde TiO₂ nanopartikül kaplanmıştır.

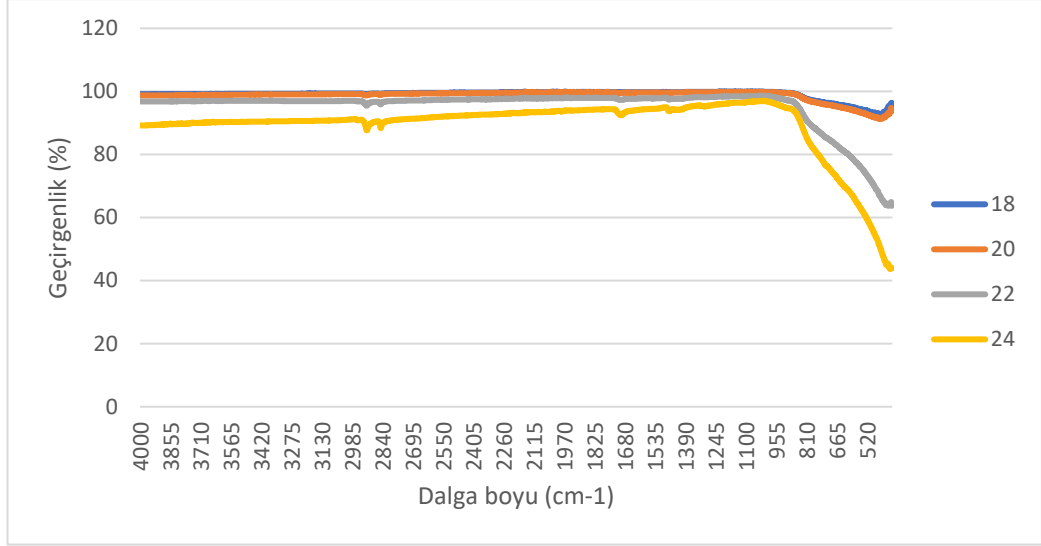
Sonuçlarda sadece 422 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı bulunmuştur. 19 numaralı örnekte de aynı şekilde 423 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı bulunmuştur. 21 numaralı örnekte ise 400 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı bulunmuştur. 23 numaralı örnekte aynı şekilde 459 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı vardır.



Şekil 5.35. 17, 19, 21 ve 23 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.

Şekil 5.36'da 18, 20, 22 ve 24 numaralı numunlerin FTIR analizi verilmiştir. 18 numaralı örnekte, daha önceki nanopartiküllü örneklere benzer şekilde, 448 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı ortaya çıkmıştır. 20 numaralı örnekte 437 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı çıkmıştır. 22 numaralı örnekte de 422 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı bulunur. Son olarak 24 numaralı örnekte 400 cm^{-1} bandında Ti-O-Ti bandı yer almaktadır.

Nagaraj ve ark. [98] TiO_2 nanopartiküller ile fotokatalist bir kaplama yapmışlardır. FTIR sonuçlarına göre 418 cm^{-1} pikiinde Ti-O-Ti bandı bulmuşlardır. Al-Taweel ve ark. [99] sol-jel metodu ile TiO_2 nanopartikül kaplama yapmıştır. FTIR sonuçlarına göre Ti-O-Ti bantlarını TiO_2 kafesindeki bükülme titreşimlerinin olması sonucu bulmuştur. Ti-OH bandını ise OH grubunun karakteristik özellikleri sayesinde ortaya çıktığını bulmuştur. Bouachiba ve ark. [100] TiO_2 ince filmlerin karakterizasyon testlerini yapmışlardır. O-H bandının oluşmasının sebebini hidroksil gruplarının gerilme ve bükülme titreşimlerine bağlı olduğunu ortaya koydu. Diğer bağlar için yaptığı açıklamalar önceki çalışmalarla uygundur.

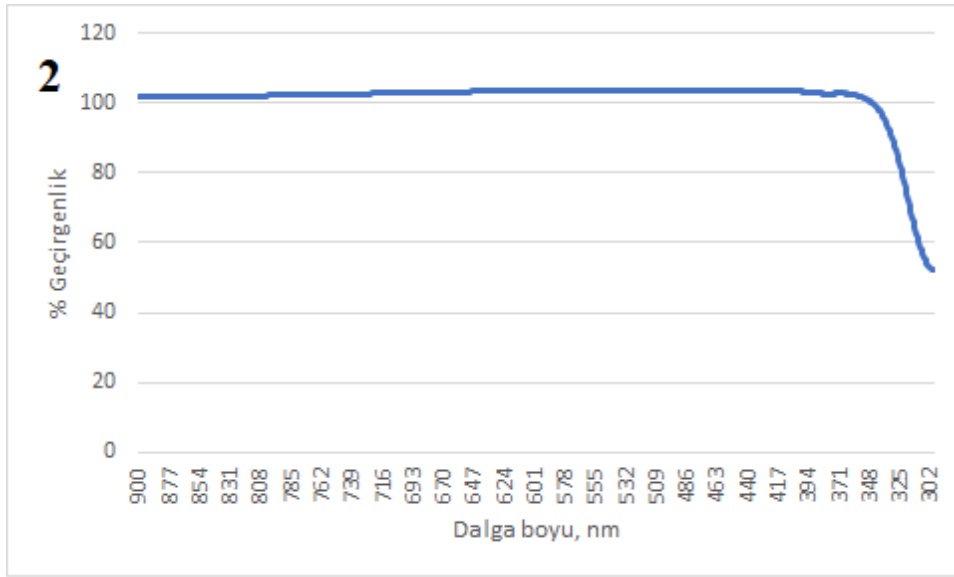


Şekil 5.36. 18, 20, 22 ve 24 numaralı örneklerin FTIR analizi sonuçları.

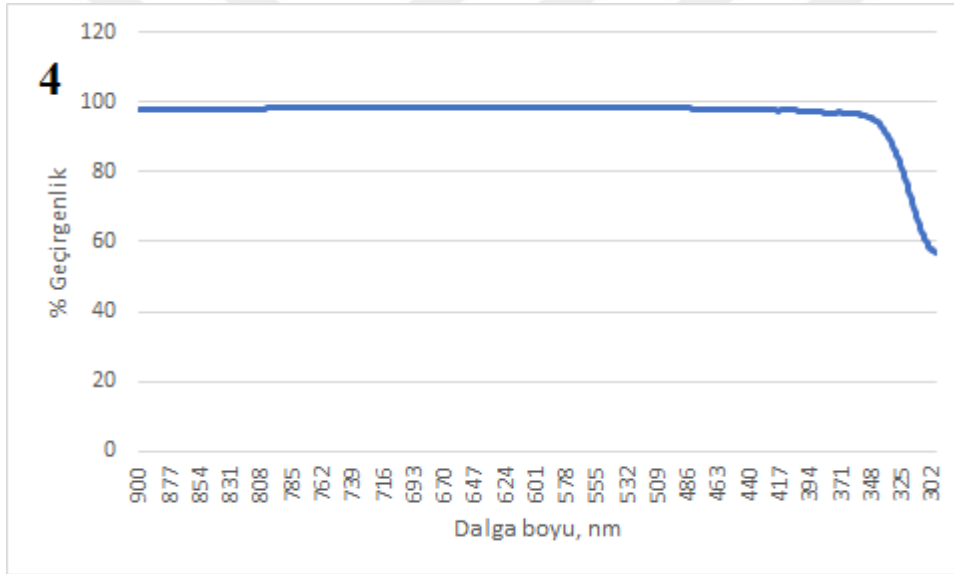
5.6. UV Absorpsiyonu Ölçümü

Şekil 5.37’de 2, 4, 6 ve 8 numaralı numunelerin UV absorpsiyonu verilmiştir. Yukarıdaki örneklere bakıldığında, genel olarak birbirine oldukça benzer olduğu görülür. Bu örnekler de 900-300 nm dalga boyu aralıklarına bakılmıştır. Birbirlerine benzer şekilde 350 nm’den itibaren geçirgenlikleri hızla düşmeye başlar.

2 ve 8 numaraya bakıldığında 2 numaranın geçirgenliği %52 iken, 8 numaranın geçirgenliği %57’dir. Bu duruma göre sinterleme sıcaklığı artarsa geçirgenlik bir nebze artar. 4 ve 6 numaralı örnekler de yüzey modifikasyonu bir değişiklik yapmamıştır.

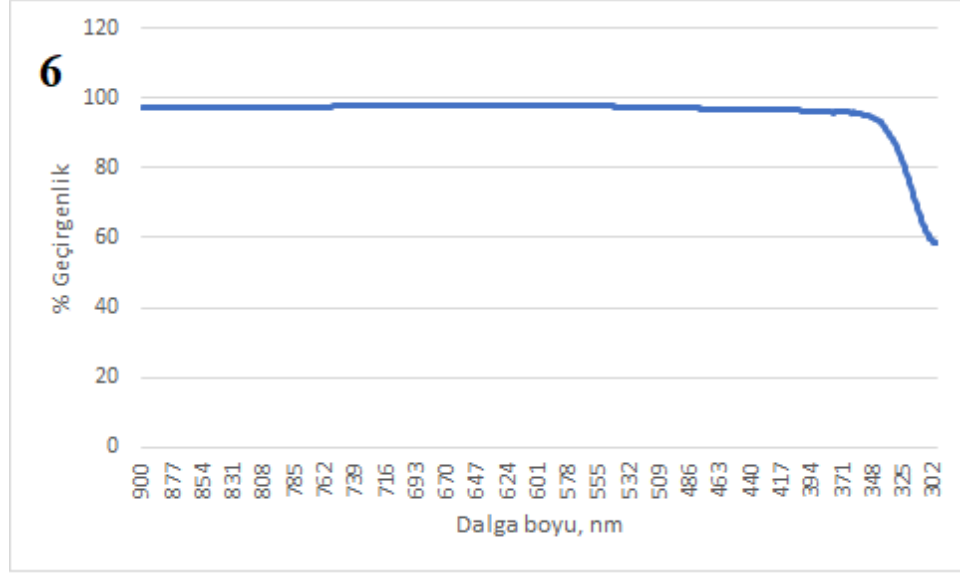


a)

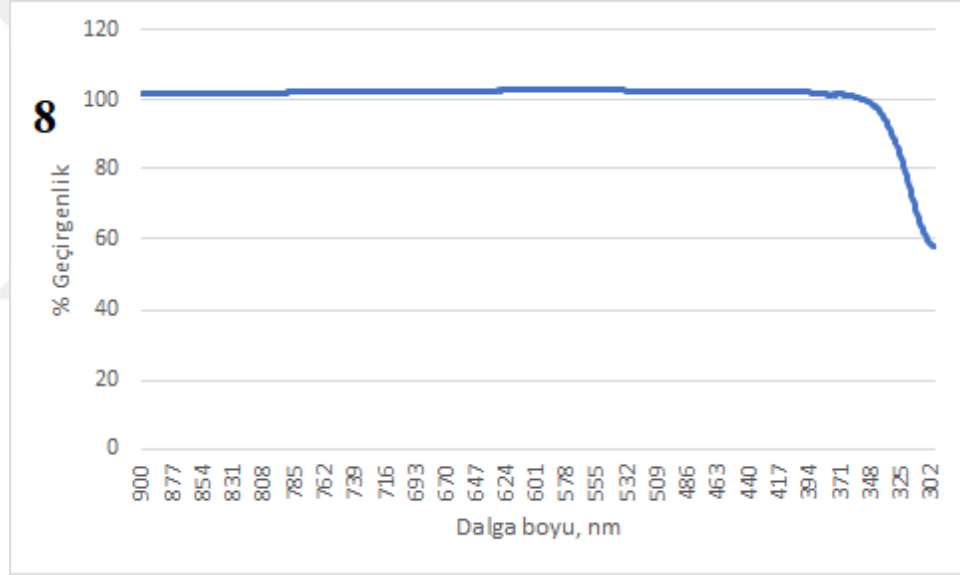


b)

Şekil 5.37. a(2), b(4), c (6) ve d(8) numunelerinin UV absorpsiyonu.



c)

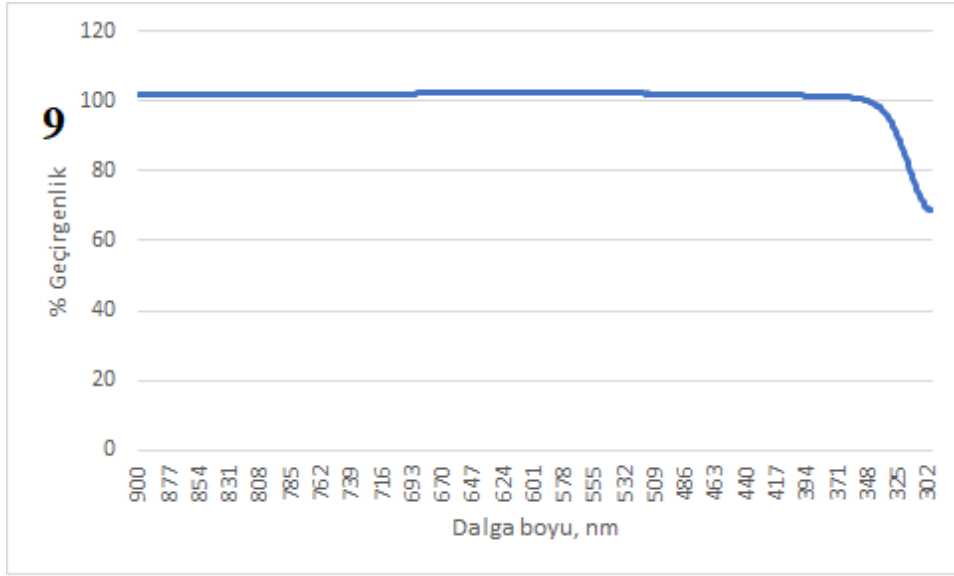


d)

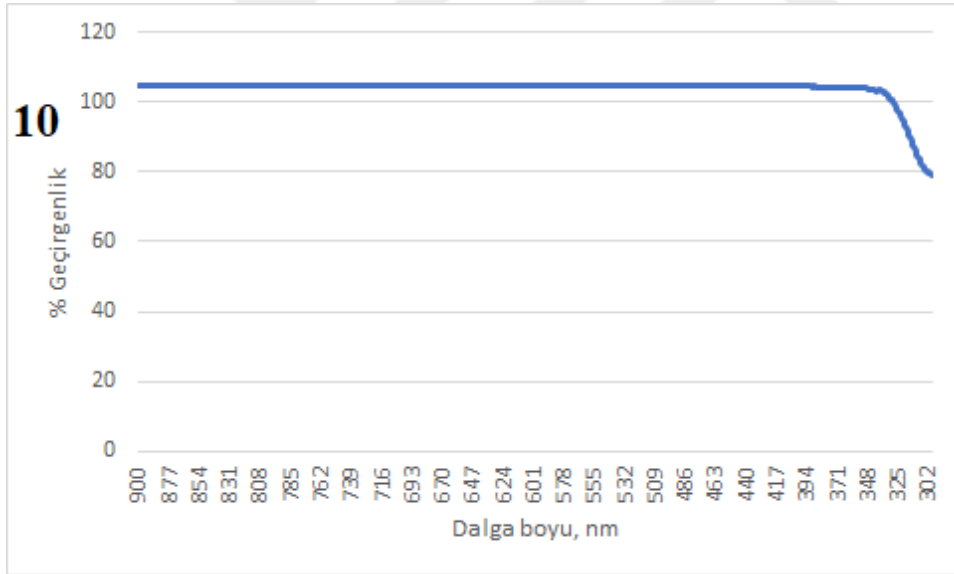
Şekil 5.37 (Devamı). a(2), b(4), c (6) ve d(8) numunelerinin UV absorpsiyonu.

Şekil 5.38’de 9, 10, 11 ve 12 nolu numunelerin UV Absorpsiyon test sonuçları verilmiştir. Yukarıdaki örneklerde 0.1 g ve 0.2 g stearik asit ile modifiye edilmiş Ti kaplı cam ile sıradan cam gözükmemektedir. 9 numaranın geçirgenliği 300 nm’de % 68.6 iken 10 numaranın geçirgenliği % 79.3’tür. 11 ve 12 numaralı örneklerde ise 0.2 g stearik asit kullanılmıştır. Sonuçlara göre 11 numaranın geçirgenliği 300 nm’de % 57.5 iken 12 numaranın geçirgenliği %60.2’dir. İlk sonuçlara göre, sol-jel kaplanmış yüzey ile kaplanmamış yüzey kıyaslandığında kaplanmamış yüzeyin geçirgenliğinin daha

yüksek olduğu görülür. İkinci olarak stearik asit miktarı arttığında geçirgenlik oranı düşer.

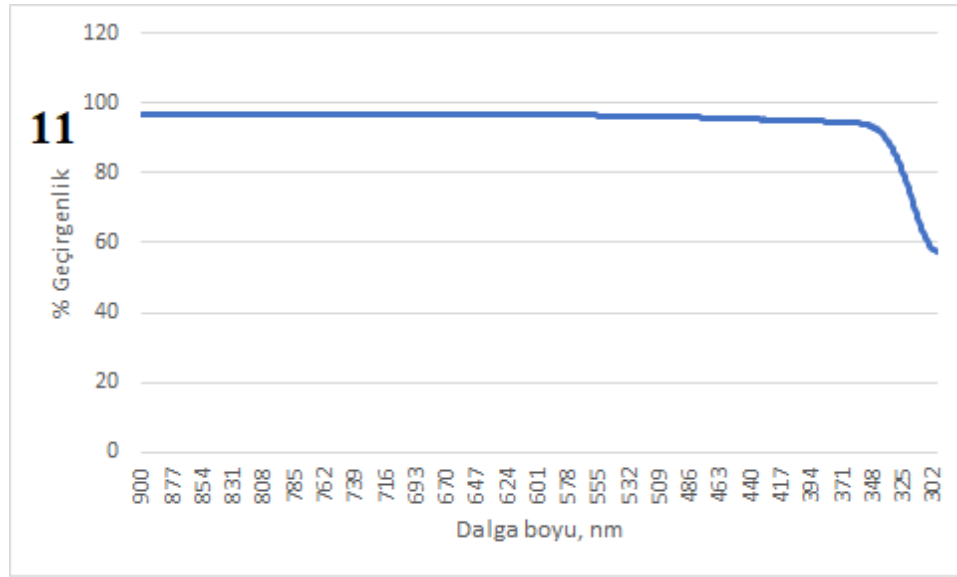


a)

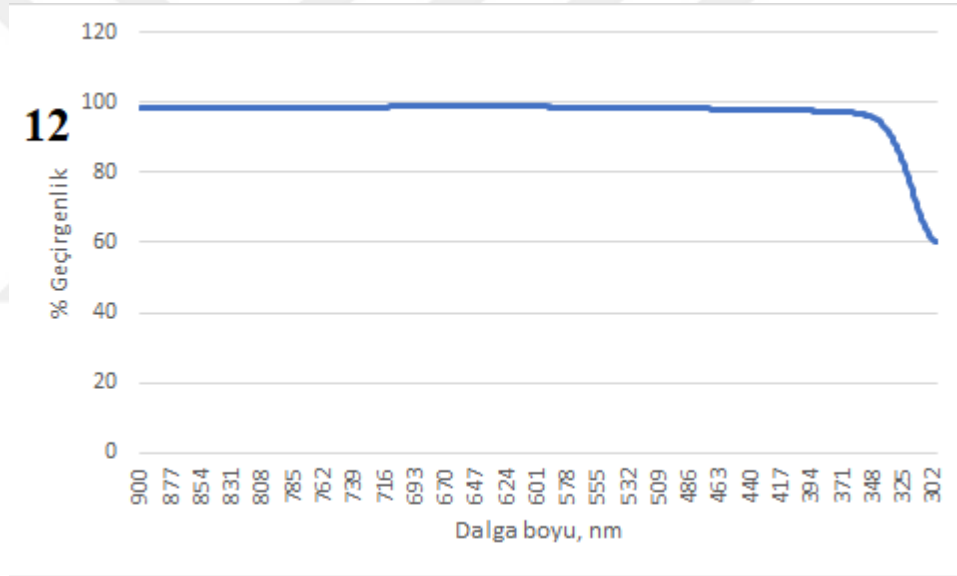


b)

Şekil 5.38. a(9), b(10), c(11) ve d(12) numunelerinin UV absorpsiyonu.



c)



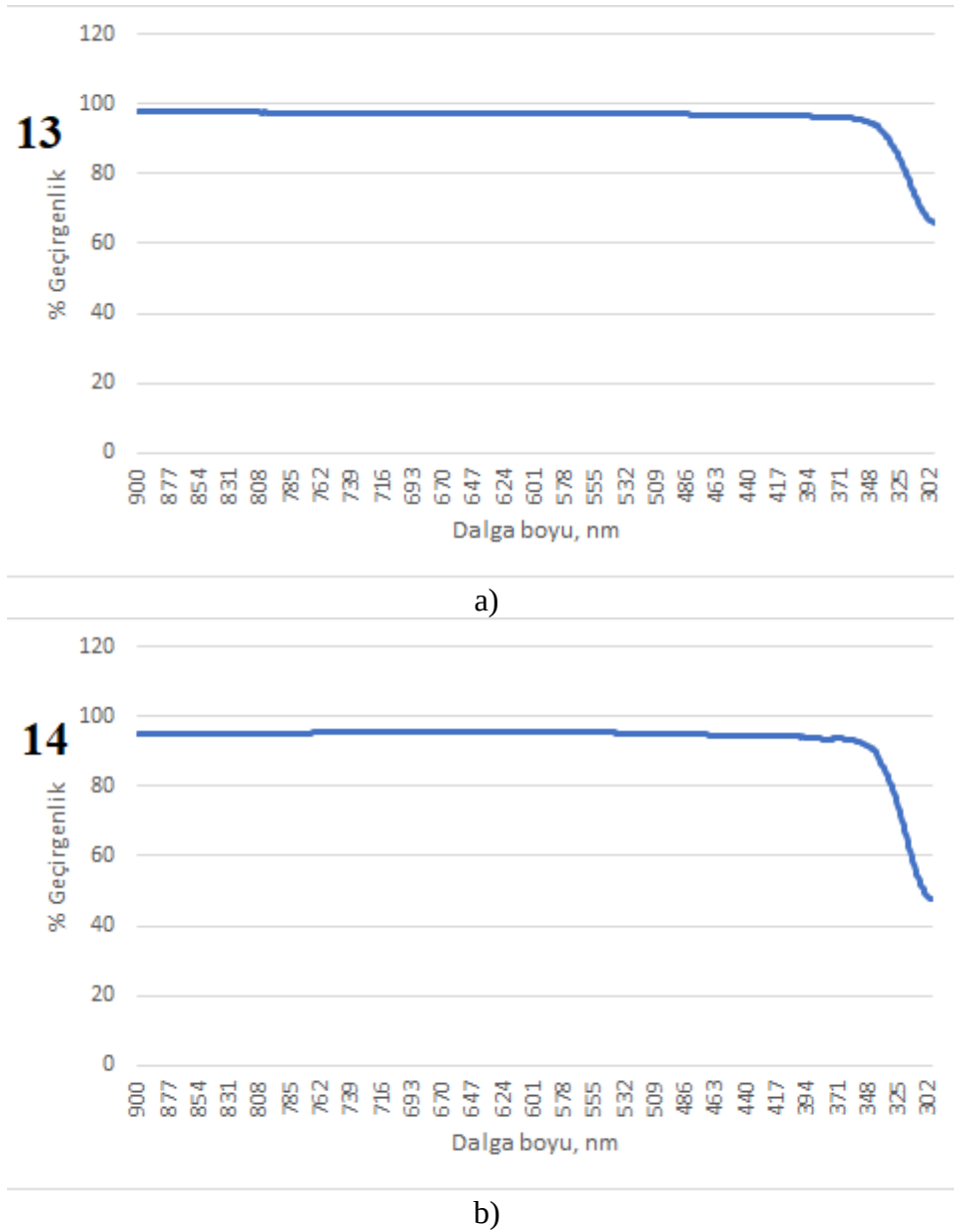
d)

Şekil 5.38. (Devamı) a(9), b(10), c(11) ve d(12) numunelerinin UV absorpsiyonu.

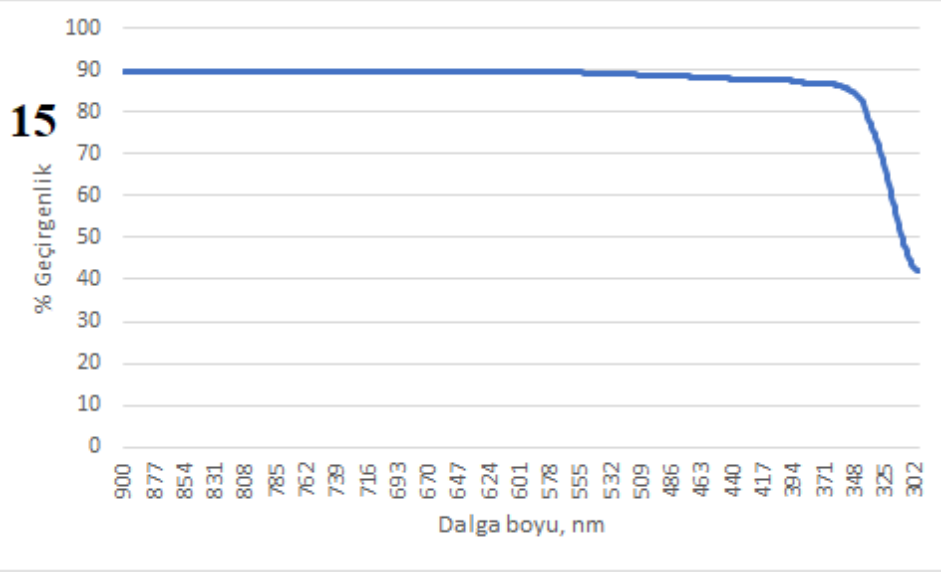
Şekil 5.39'da 13, 14, 15 ve 16 numaralı örneklerin UV absorpsiyon testi sonuçları verilmiştir. Bu örneklerde 0.3 g ve 0.4 g stearik asit kullanılmıştır. 13 numaranın 300 nm'deki geçirgenliği % 66.2 iken 14 numaranın geçirgenliği ise % 47.7'dir. 15 numara 0.4 g stearik aside sahiptir. Geçirgenliği ise % 42.1'dir ve 16 numaranın ise sadece %35.8'dir.

Lin ve ark. [104] farklı sinterleme sıcaklıkları altında TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. 300-500 ° C arasında ki UV geçirgenliğini incelediklerin

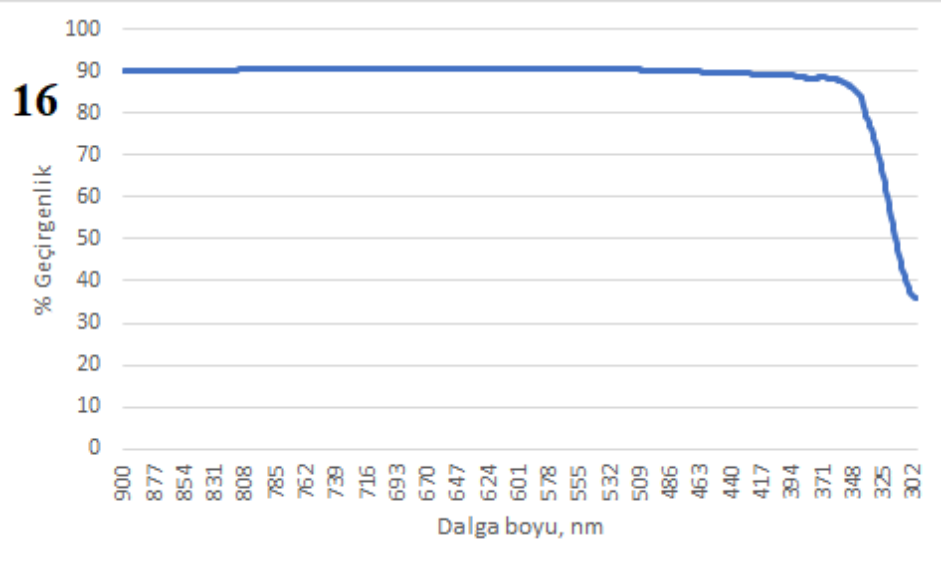
de bütün örneklerin görünür spektrumunda oldukça şeffaf olduklarını görmüşlerdir. Wang ve ark. [89] stearik asit kullanarak kendi kendini temizleyen kaplamalar yapmıştır. UV geçirgenliğinde yaklaşık %50'lik bir geçirgenlik kaydetmiştir. Lai ve ark. [105] elektrodpozisyon yöntemiyle TiO_2 süperhidrofobik kaplamalar yapmışlardır. Kaplama yöntemi olarak 30 saniye ile 5 dakika arasında ki sürelerle kaplama yapmıştır. UV sonuçlarına göre; 1 dakikalık kaplamada 600 nm'de %76 geçirgenlik yakalamıştır. Temas açısı ise 152° 'dir. 0,5 dakika da ise bu oran %80'e çıkar ama temas açısı 141° 'e düşer. Sonuç olarak kaplama süresi artarsa temas açısının arttığını ama bu seferde geçirgenliğin düştüğünü bulmuştur.



Şekil 5.39. a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerin UV absorpsiyonu.



c)



d)

Şekil 5.39. (Devamı) a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerin UV absorpsiyonu.

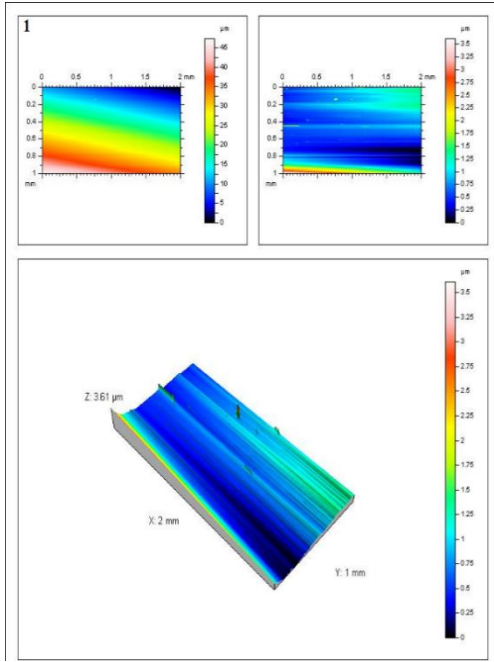
5.7. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Şekil 5.40'da 1, 2 ,4, 6 ve 8 numaralı numunelerin yüzey pürüzlülüğü test sonuçları verilmiştir. Genel olarak yüzey pürüzlülüğü hidrofobiklik ile bağlantılıdır. Yüzey ne kadar pürüzlü olursa o kadar hidrofobik olur. Yukarıda görüldüğü üzere 4 ve 6 numaralı örnekler hidrofobiktir ve diğer örneklerle kıyasla daha pürüzlüdür.

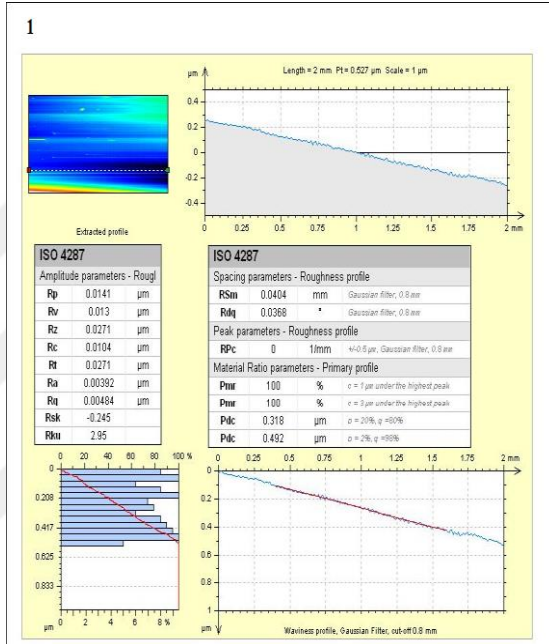
Daha detaya inersek; 'X, Y ve Z' ifadeleri bize üç boyutlu bir görüntü sağlar. X ve Y standart olarak 2 mm ve 1 mm'dir. Z ise yüksekliği verir ve her numunede farklıdır. Sırasıyla; 3.61 μm , 15.7 μm , 9.02 μm , 5.57 μm ve 3.26 μm 'dir. Değerlerin belli bir

standartta olmamasının nedeni solün viskozitesi ve dönme hızının yetersizliği ile açıklanabilir.

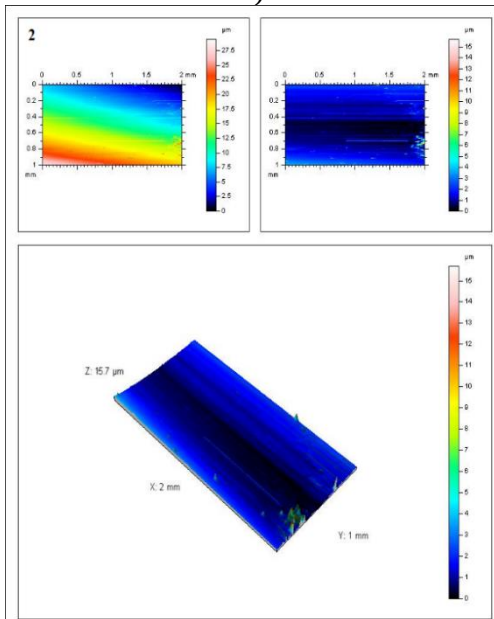
Bir diğer önemli parametre ise R_p ve R_a parametreleridir. R_a değeri; pürüzlülük profilinin mutlak değerlerinin ortalama çizgiden aritmetik olarak sapmasıdır. R_p değeri; ortalama çizgi ile en yüksek tepe arasındaki farktır. Sırasıyla $0.0141 \mu\text{m}$ ve $0.00392 \mu\text{m}$, $0.0917 \mu\text{m}$ ve $0.0951 \mu\text{m}$, $0.371 \mu\text{m}$ ve $0.0955 \mu\text{m}$, $0.741 \mu\text{m}$ ve $0.187 \mu\text{m}$, $0.294 \mu\text{m}$ ve $0.0358 \mu\text{m}$ 'dir.



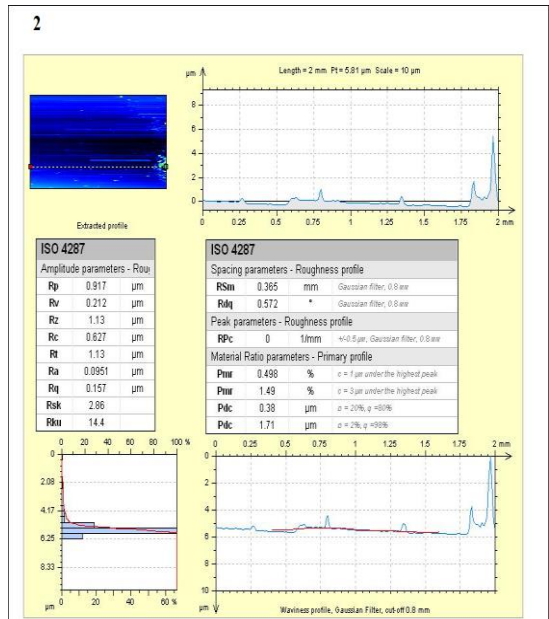
a)



a1)

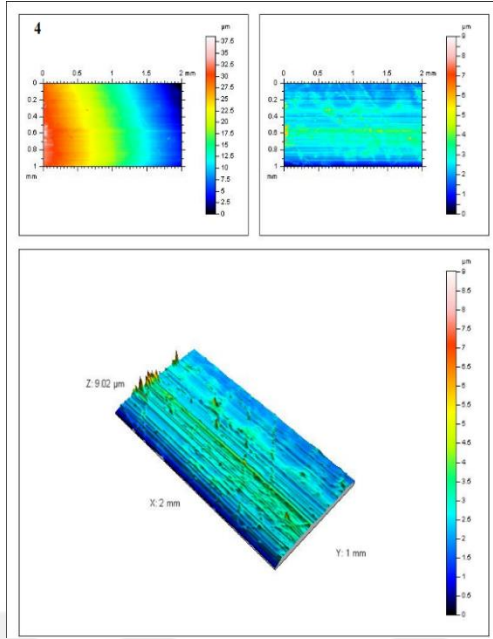


b)

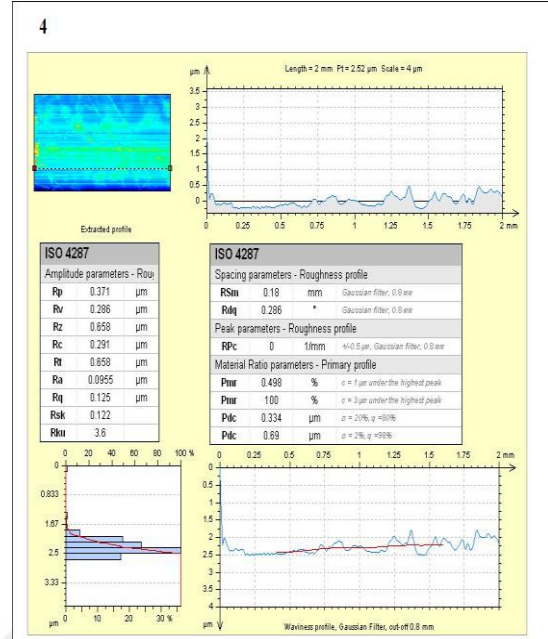


b1)

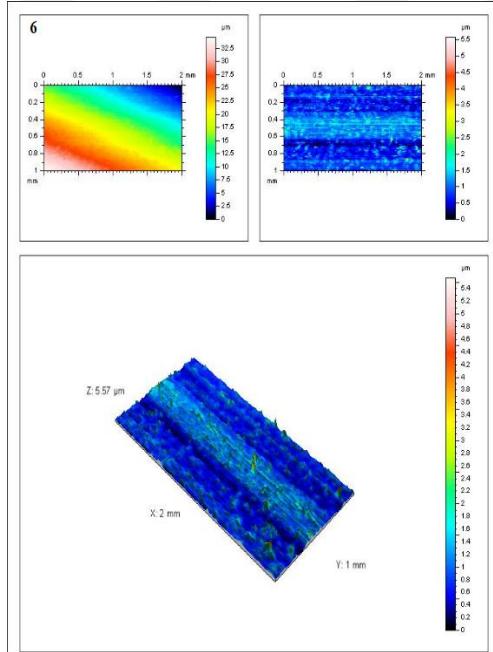
Şekil 5.40. a(1), b(2), c(4), d(6) ve e(8) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü sonuçları.



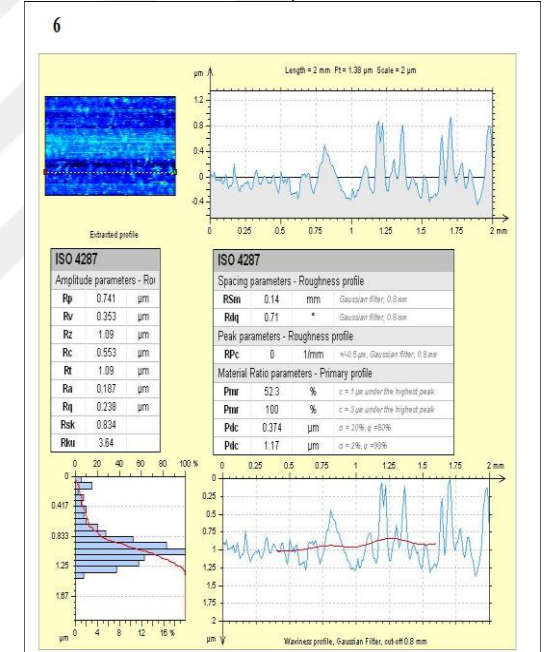
c)



c1)

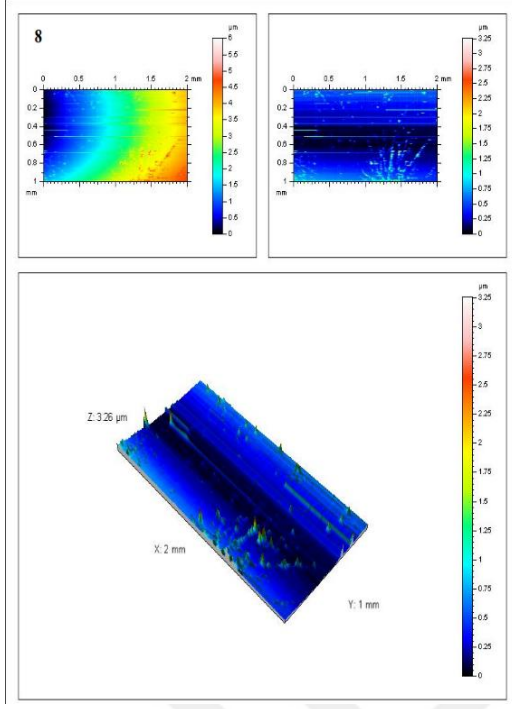


d)

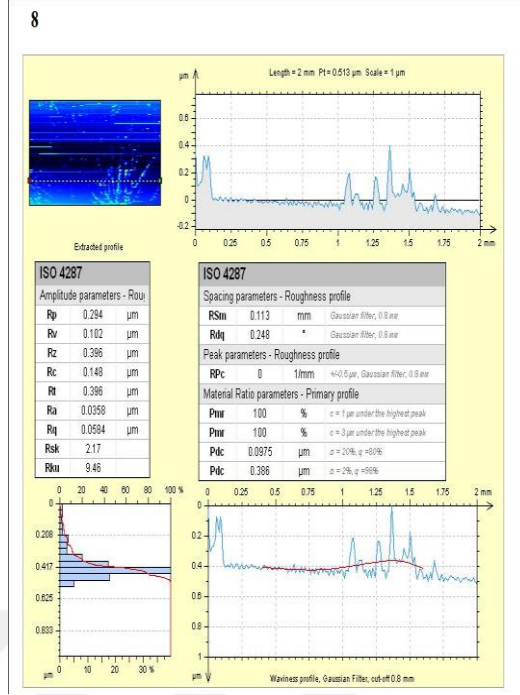


d1)

Şekil 5.40. (Devamı) a(1), b(2), c(4), d(6) ve e(8) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü sonuçları.



e)

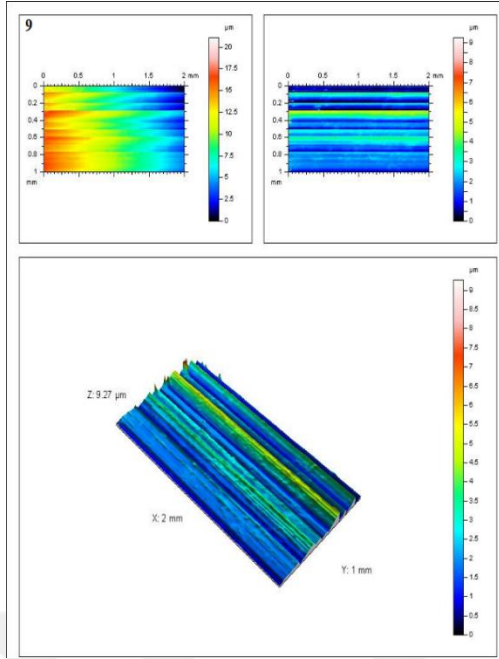


e1)

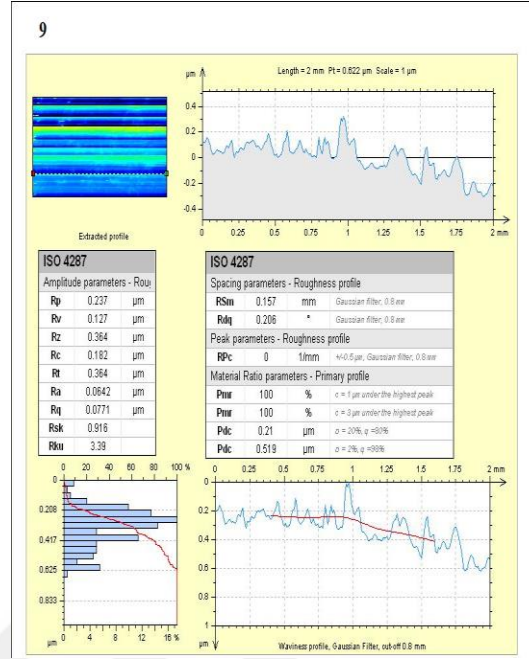
Şekil 5.40. (Devamı) a(1), b(2), c(4), d(6) ve e(8) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

Şekil 5.41’de 9, 10, 11 ve 12 numaralı numunelerin yüzey pürüzlülüğü verilmiştir. Z değerleri sırasıyla; 9.27 μm, 9.4 μm, 15.8 μm ve 25.9 μm’dir. Rp ve Ra değerleri ise sırasıyla; 0.237 μm ve 0.0642 μm, 0.377 μm ve 0.103 μm, 0.724 μm ve 0.186 μm ve 0.909 μm ve 0.219 μm’dir.

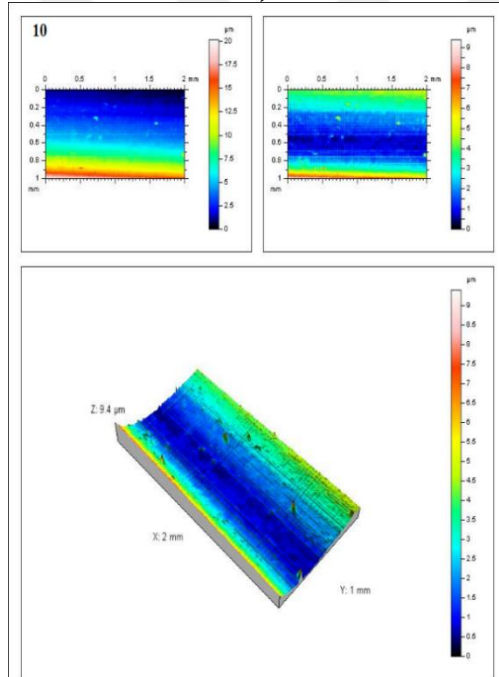
Yüzey pürüzlülüğü hidrofobik içerik ile artmıştır ve önceki sonuçlara kıyasla daha pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. Camın sol-jelle kaplanıp kaplanmaması bir şeyi değiştirmez.



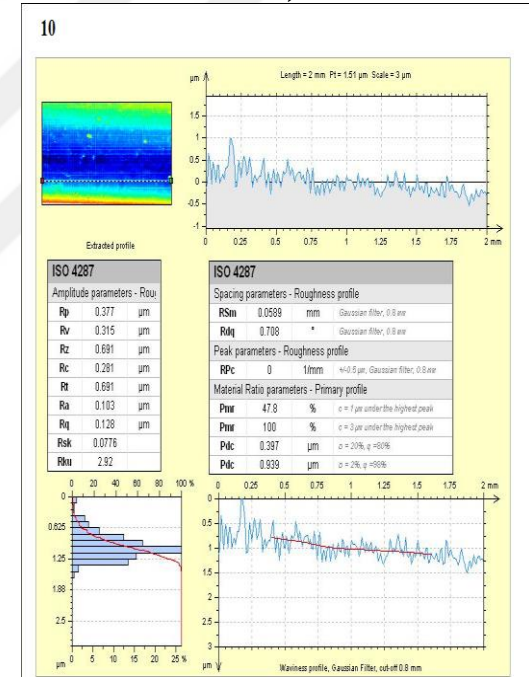
a)



a1)

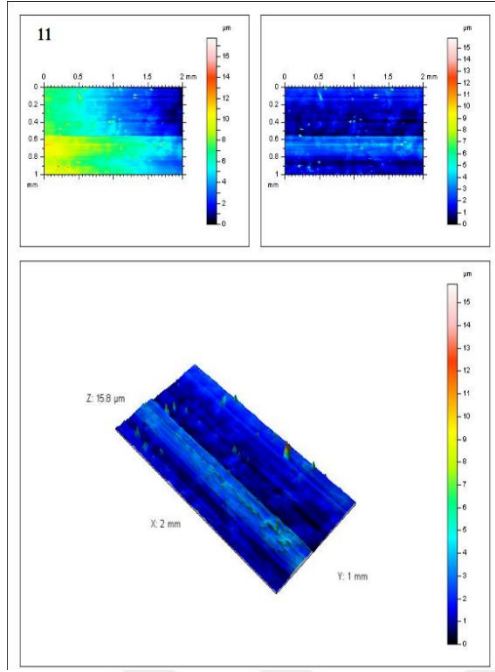


b)

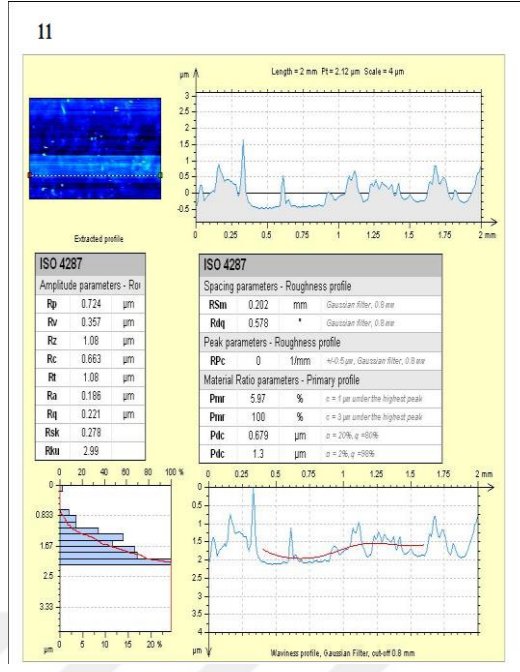


b1)

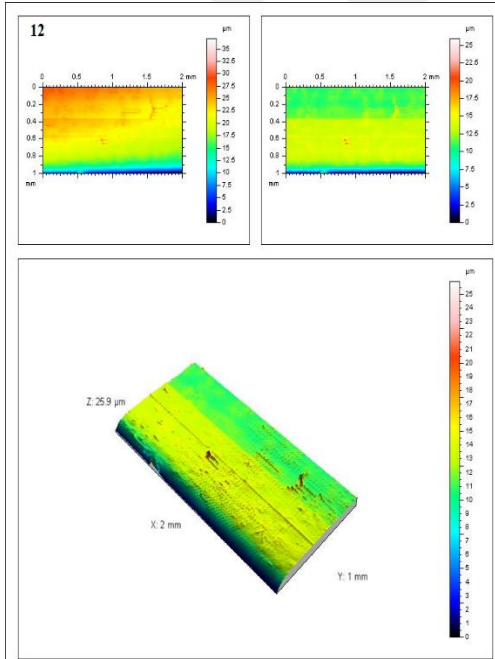
Şekil 5.41. a(9), b(10), c(11) ve d(12) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.



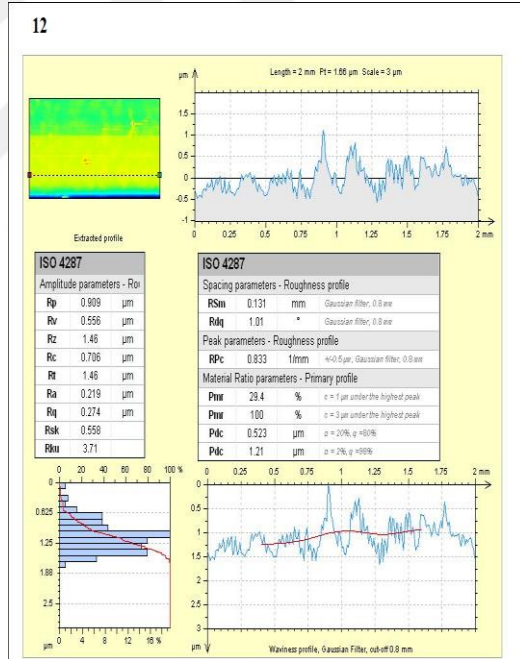
c)



c1)



d)

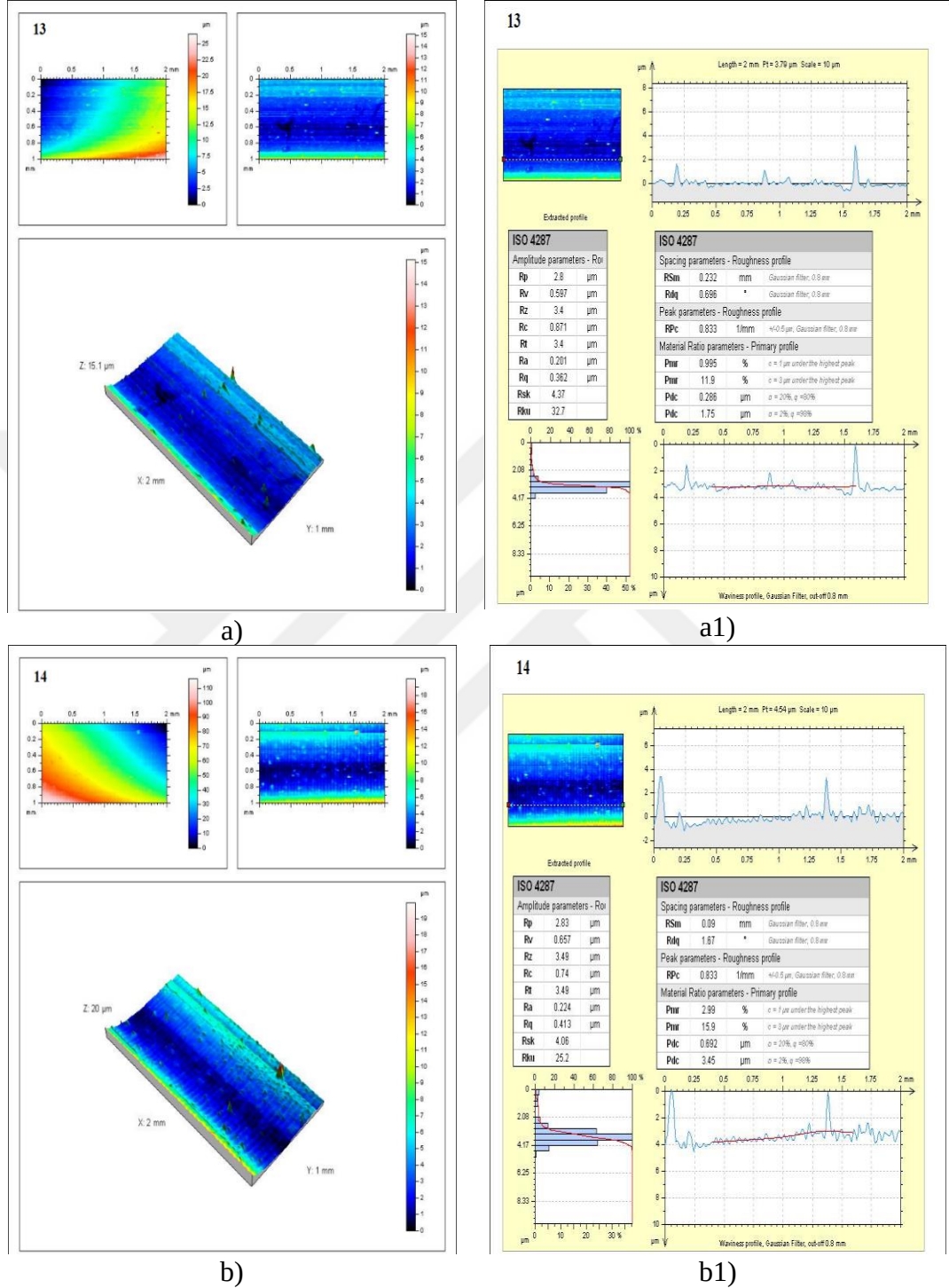


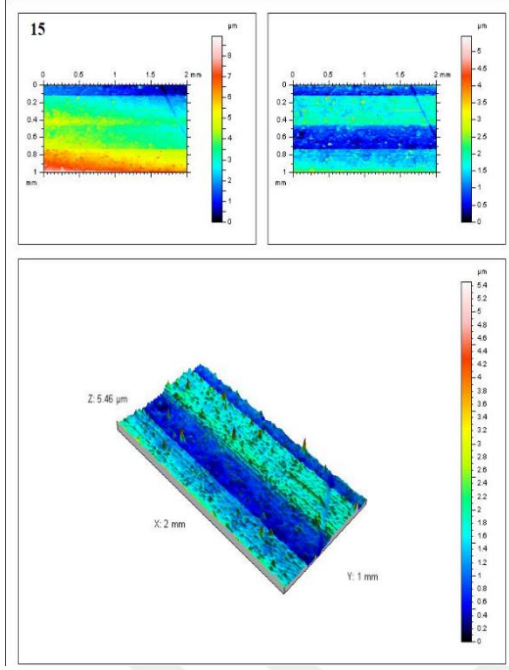
d1)

Şekil 5.41.(Devamı) a(9), b(10), c(11) ve d(12) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.

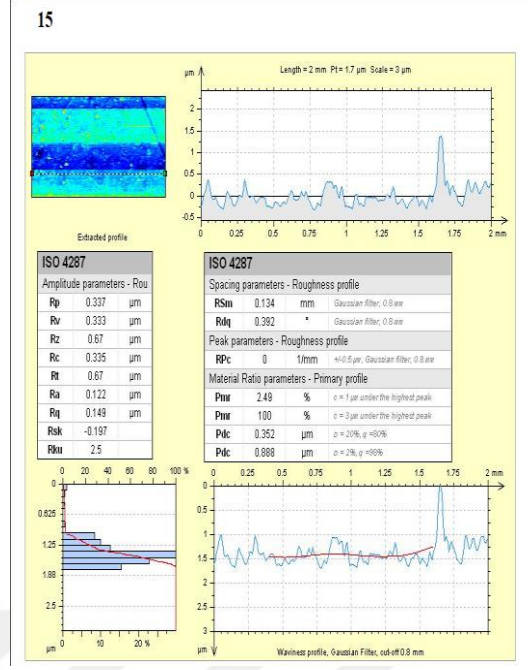
Şekil 5.42’de 13, 14, 15 ve 16 numaralı numunelerinin yüzey pürüzlülüğü verilmiştir. Z değerleri sırasıyla; 15.1 µm, 20 µm, 5.46 µm ve 10.8 µm’dir. Rp ve Ra değerleri sırasıyla, 2.8 µm ve 0.201 µm, 2.83 µm ve 0.224 µm, 0.337 µm ve 0.122 µm, 0.672µm ve 0.113 µm’dir.

Önceki hidrofobik örneklerle kıyasla, hidrofobik içerik artmıştır ve yüzey pürüzlülüğü bir miktar artmıştır.

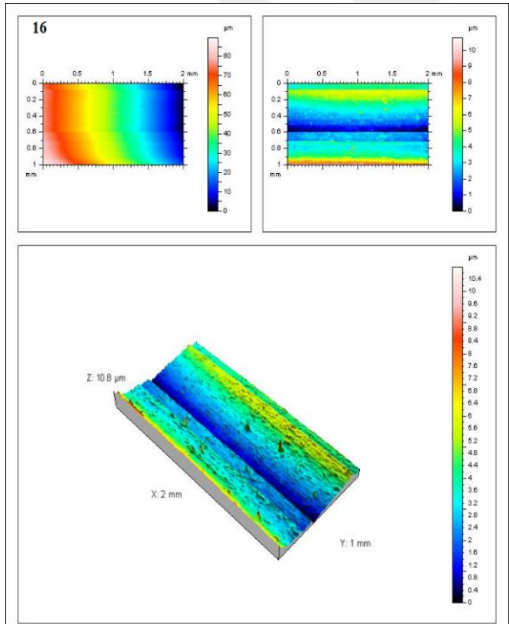




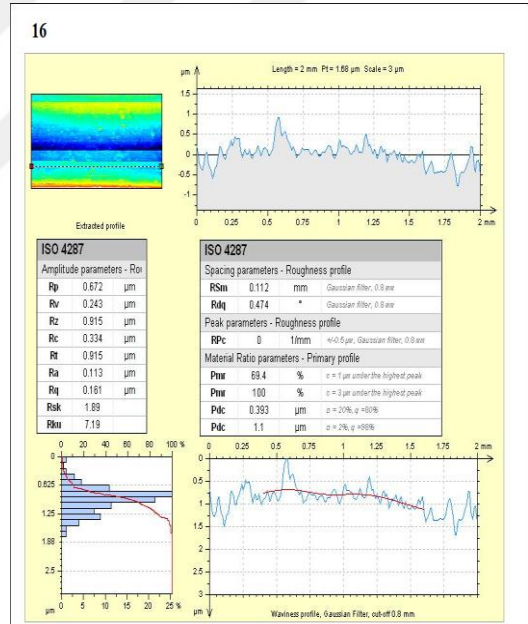
c)



c1)



d)

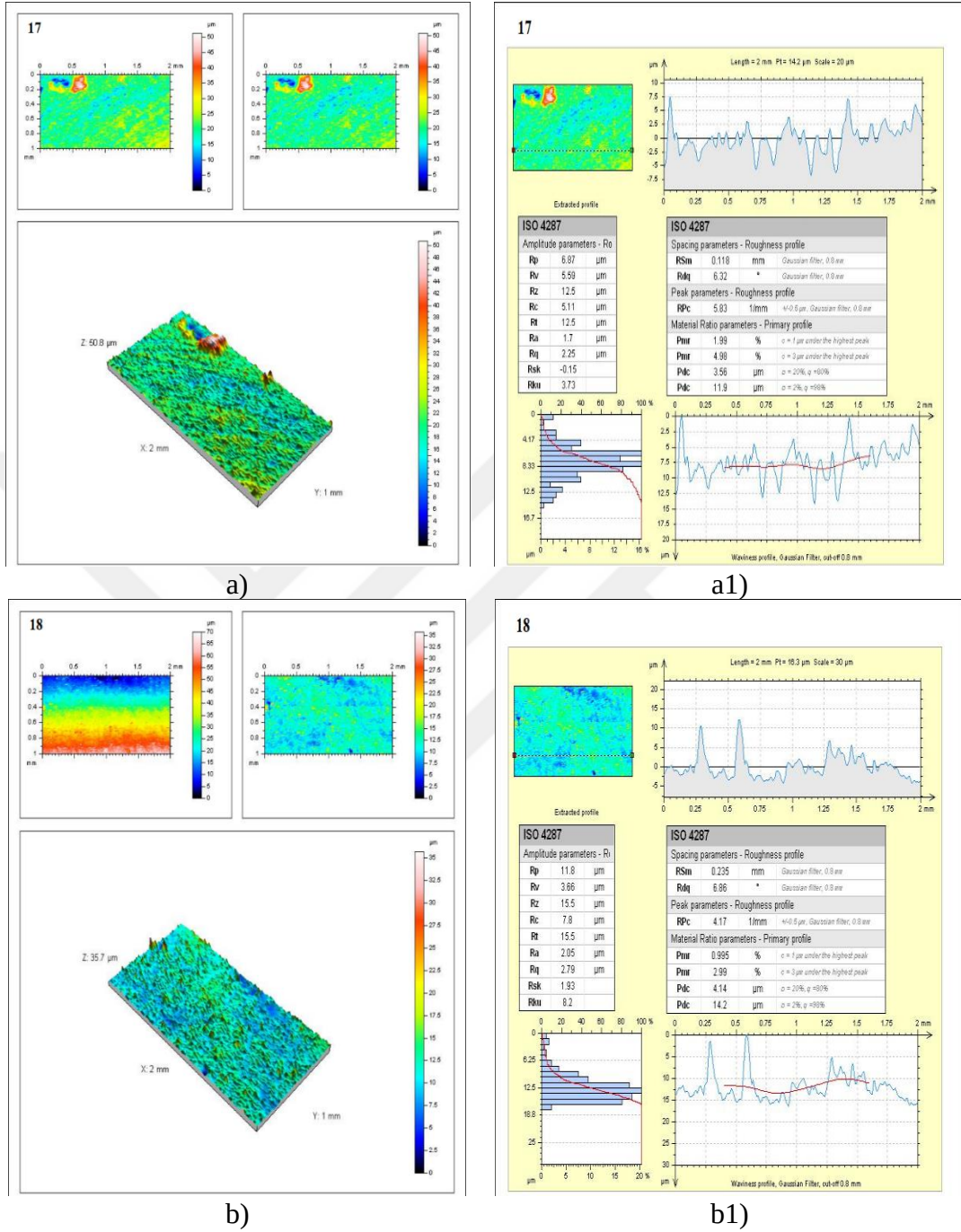


d1)

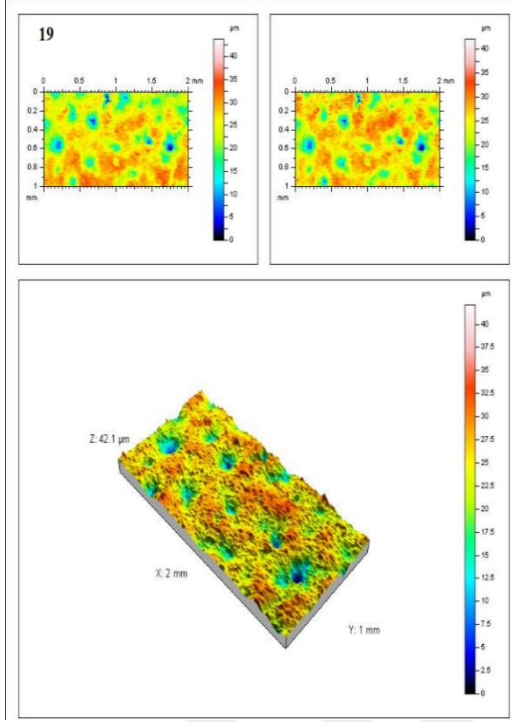
Şekil 5.42.(Devamı) a(13), b(14), c(15) ve d(16) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.

Şekil 5.43'de 17, 18, 19 ve 20 numaralı örneklerin yüzey pürüzlülüğü verilmiştir. Z değerleri sırasıyla; 50.8 µm, 35.7 µm, 42.1 µm ve 53.4 µm'dir. Rp ve Ra değerleri sırasıyla; 6.87 µm ve 1.7 µm, 11.8 µm ve 2.05 µm, 4.9 µm ve 2.34 µm, 8.63 µm ve 3.94 µm'dir.

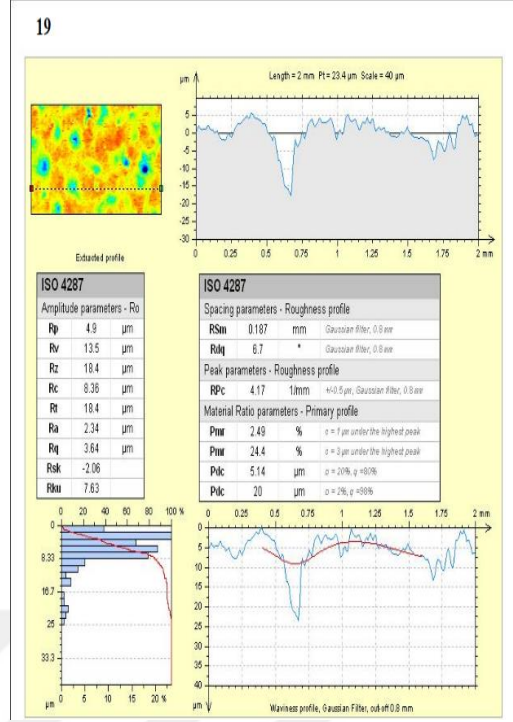
Bu örneklerde pürüzlülük daha fazladır çünkü yüzeyde nano partiküller vardır. Bu da örneklerin süperhidrofobik olmasına sebep olur.



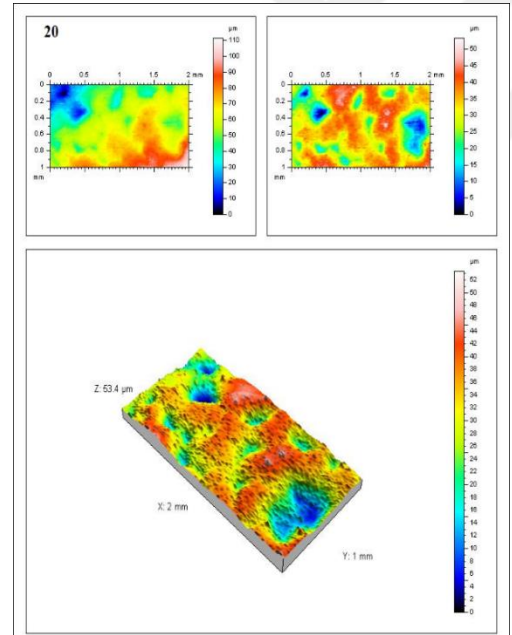
Şekil 5.43. a(17), b(18), c(19) ve d(20) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.



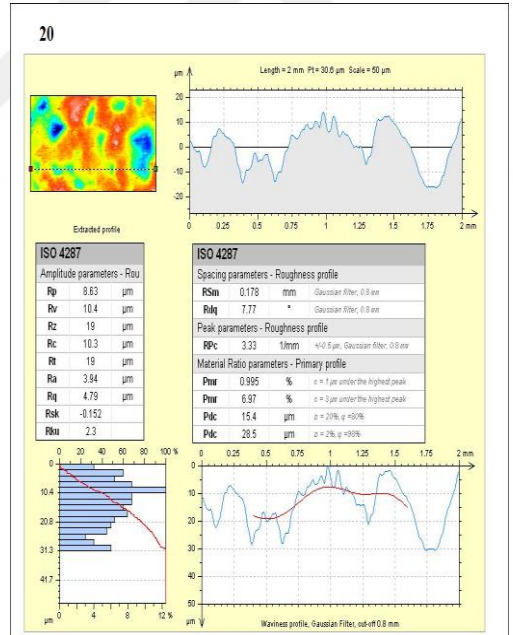
c)



c1)



d)



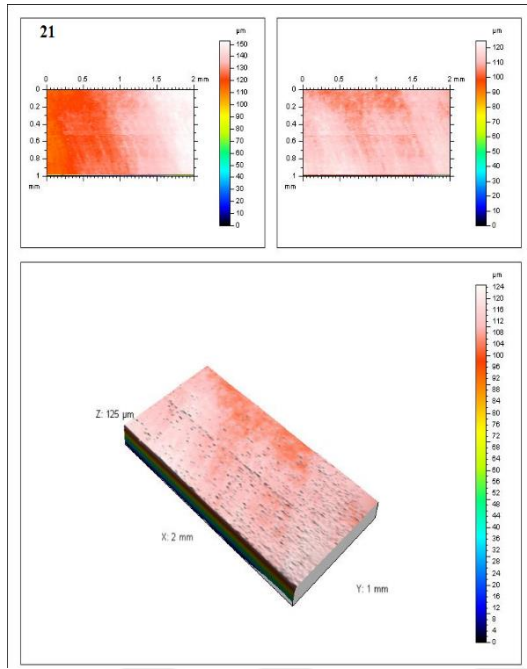
d1)

Şekil 5.43.(Devamı) a(17), b(18), c(19) ve d(20) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.

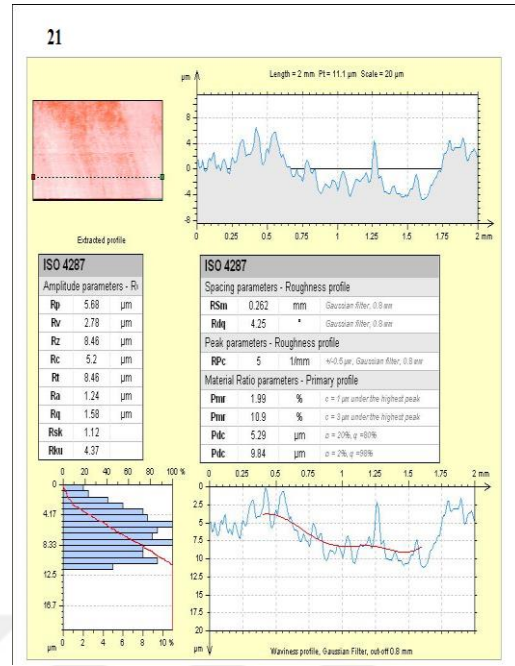
Şekil 5.44'de 21, 22, 23 ve 24 numaralı örneklerin yüzey pürüzlülüğü verilmiştir. Z değerleri sırasıyla; 125 µm, 61 µm, 70.2 µm ve 142 µm'dir. Rp ve Ra değerleri sırasıyla; 5.68 µm ve 1.24 µm, 8.26 µm ve 5.2 µm, 10.7 µm ve 3.7 µm, 12.4 µm ve 8.93 µm'dir.

Bu örneklerde hidrofobik içerik arttığı için yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yüzey pürüzlülüğü ile süperhidrofobik arasında bir bağlantı olduğu gözükmiştir. Yüzey pürüzlülüğü artarsa yüzey daha süperhidrofobik olur.

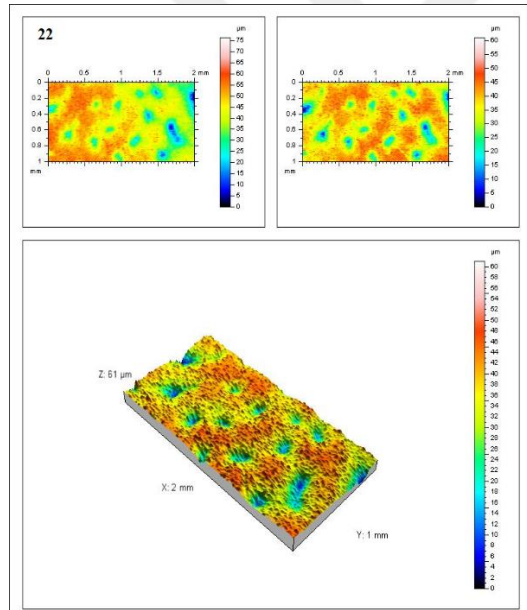
Senain ve ark. [101] sol-jel yöntemiyle titanyum kaplaması yapmışlardır. Kaplamalarını sırasıyla 1, 5 ve 10 kez yapmışlardır. Yaptıkları AFM testleri sonuçlarına göre yüzey pürüzlülüğü sırasıyla 1.574 nm, 1.690 nm ve 1.794 nm bulmuşlardır. Widati ve ark. [102] sol-jel yöntemiyle $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-metiltrimetoksisilan}$ su itici kaplamalar yapmışlardır. Yaptıkları AFM testi sonuçlarına göre; boş cam 4.10 nm, $\text{SiO}_2\text{-MTMS}$ kaplaması 95.6 nm, $\text{TiO}_2\text{-MTMS}$ 76.3 nm ve $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MTMS}$ ise 106 nm olarak bulmuşlardır. Hu ve ark. [103] kendi kendini temizleme ve korozyon direnci için stearik asit- $\text{TiO}_2\text{/Çinko}$ kompozit kaplama hazırlamışlardır. Test için stearik asit-çinko, stearik asit- TiO_2 ve stearik asit- $\text{TiO}_2\text{/Zn}$ kompozit kaplamalarını hazırlamışlardır. AFM sonuçlarına göre sırasıyla; 275.4 nm, 283.8 nm ve 304.4 nm bulmuşlardır.



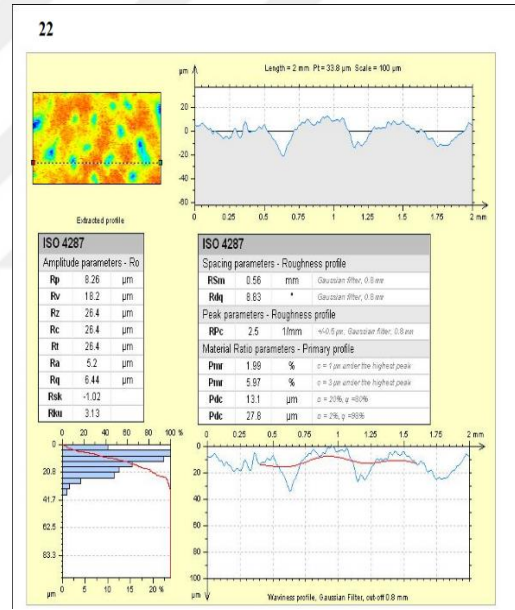
a)



a1)

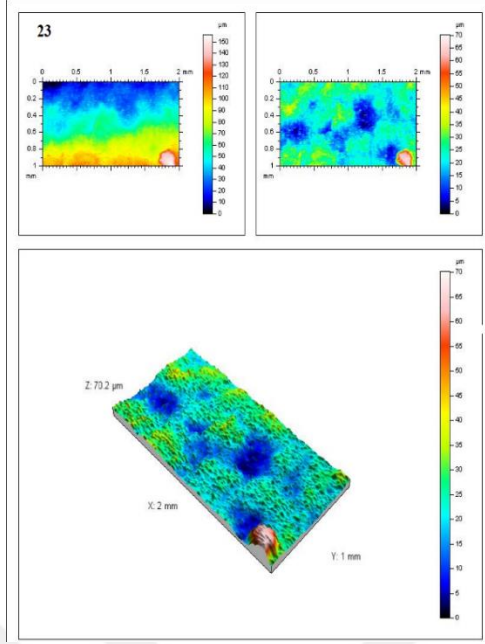


b)

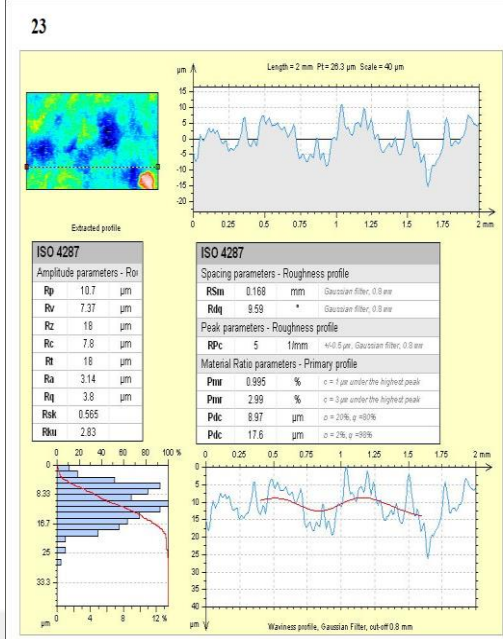


b1)

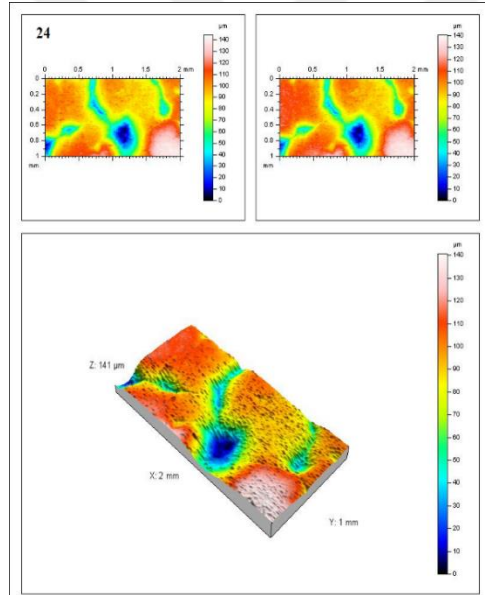
Şekil 5.44. a(21), b(22), c(23) ve d(24) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.



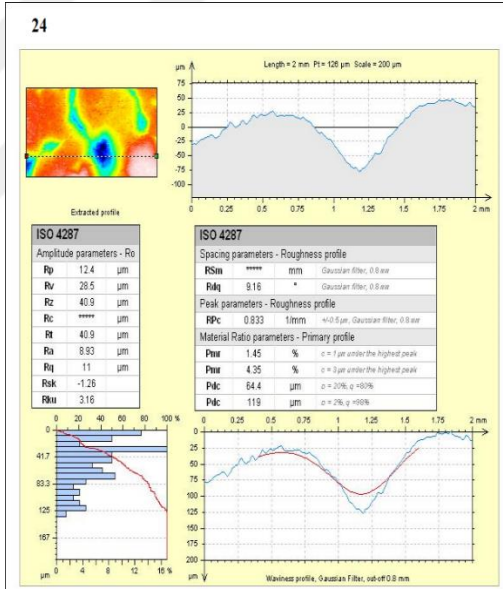
c)



c1)



d)



d1)

Şekil 5.44.(Devamı) a(21), b(22), c(23) ve d(24) numunelerinin yüzey pürüzlülüğü.



6. DENEYSEL SONUÇLAR

Soda-kireç camına kaplanmış titanyum sol-jel, üstüne kaplanmış stearik asit ve son olarak stearik asit + TiO_2 nanopartiküllü kaplamalar yapılmıştır. Sol-jel örnekler 500°C de sinterlenmişken, sadece bir örnek 600°C de sinterlenmiştir. Örneklerin yaklaşık yarısı titanyum sol-jel ile kaplanmamıştır ve bu kaplanmamış örneklerin üstüne stearik asit ve stearik asit + TiO_2 kaplamalarla kaplanmıştır. Diğer örnekler ise önce titanyum sol-jel ile kaplanıp daha sonra üstüne aynı işlemler yapılmıştır. Hidrofobik kaplama için stearik asit kullanılmıştır. 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g ve 0.4 g stearik asit kullanılmıştır. TiO_2 nanopartikül ise sabit olarak 0.4 g kullanılmıştır.

- 1) Temas açısı ölçümlerine göre normal sol-jel kaplamalar hidrofilik özellikler göstermişlerdir. 600°C 'de sinterlenmiş örneğin temas açısı 34.8° iken 500°C de sinterlenmiş örneğin temas açısı 55° 'dir. Bu durumda sinterleme sıcaklığının artmasıyla temas açısının düştüğü gözlemlenir. Hidrofobik içeriklerin temas açıları ise 98° - 100° arasında gözlemlenmiştir. Bu durumda hidrofobik içeriğin artmasının kendi aralarında incelendiğinde bir etkisinin olmadığı ve camın yüzeyinde sol-jel kaplamanın olmaması da bir şeyi değiştirmemiştir. Stearik asit + TiO_2 bileşimi kaplamayı süperhidrofobik yapmışlardır. Sol-jel kaplı 0.1 g stearik asit 138.5° bulunurken sol-jel bulunmayan 0.1 g stearik asit 135.7° bulunmuştur. Bu durumda sol-jel kaplamanın temas açısını arttırdığı görülebilir. Sol-jel kaplı 0.4 g stearik asit 143.9° bulunmuştur. Bu da bize stearik asit miktarı artınca temas açısının arttığı görülmüştür.
- 2) XRD sonuçlarına bakıldığında sıradan cam örneğin diğer örneklerle (TiO_2 nanopartikül hariç) sol-jel kaplamalarla aşağı yukarı aynı değeri vermiştir. Bunun sebebi cam kaplamanın üzerine yapılan sol-jel kaplamanın oldukça ince olması ve camın saydam olması sebepleriyle olabilir. Titanyum sol-jel 500°C de sinterlenmiştir. Bu sıcaklıkta titanyum anataz fazında olup piklerde verilmiştir. Nanopartiküllü örnekler daha keskin ve net pikler vermiştir.

- 3) SEM analizleri incelendiğinde sol-jel kaplamaların çatlaklara sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklık sonucu oluşan büzölmeler sonucu oluşan iç gerilimlerden kaynaklanabilir. Kesit görüntülerinde kaplama net bir şekilde görülür. Nanopartiküllü örneklerde tanelerin bir araya geldiği ve bununda süperhidrofobik yüzeyin oluşmasına sebep olur.
- 4) Raman sonuçları XRD sonuçları ile paralellik gösterir. Sol-jel kaplamalar birbirleriyle aynı piki verir. Stearik asit kaplamanın buna bir etkisi olmamıştır. Nanopartiküllü örneklerde ise daha keskin ve net pikler görölmüştür.
- 5) FTIR analizinde sırasıyla O-H, Ti-OH, Ti-O ve Ti-O-Ti bantları görülür. Nanopartiküllü örneklerde sadece Ti-O-Ti bandı vardır. Bunu sebebi nanopartiküllerden kaynaklanabilir.
- 6) UV absorpsiyonu testinde 500° ve 600° sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin değerleri aynıdır. Hidrofobik kaplamalara baktığımızda stearik asit içeriği arttığında geçirgenlik düşer. Sol-jel kaplanmamış örnekler geçirgenlik konusunda sol-jel kaplanmış örneklerden biraz daha iyidir.
- 7) Yüzey pürüzlölüğü testinde sol-jel kaplamaların daha pürüzsüz olduğu görülür. Pürüzlölük parametresi 0.371 µm'dir. Bu yüzden bu örneklerin temas açısı düşüktür. Hidrofobik kaplamalarda pürüzlölük biraz daha artmıştır. Yaklaşık 0.224 µm'dir ve son olarak süperhidrofobik kaplamalarda pürüzlölük çok daha fazla artarak 3.7 µm olarak ölçölmüştür. Bu sonuçlara göre pürüzlölük artarsa yüzey daha hidrofobik olur.

Stearik asit miktarı artığı zaman; hidrofobik özellikler değişmemiştir ve sadece 1-2° lik değişiklikler olmuştur. Süperhidrofobik olarak ise stearik asit miktarının artması sonucu temas açısı artar.

Bu değerlendirmelerde öne çıkan konular geçirgenlik ve temas açısıdır. Bu iki testin sonuçları göz önüne alındığında cam yüzeyi stearik asit ile sadece ağırlıkça %0.1 veya daha az içerikle hidrofobik olarak kaplanabilir. Sol-jel kaplamak ile kaplamamak arasında daha fazla araştırma yapılmalıdır.

KAYNAKÇA

- [1] Goswami, D. Y. (2015). *Principle of Solar Engineering*. Taylor & Francis Group.
- [2] Kalogirou, S. A. (2014). *Solar Energy Engineering Processes and Systems*. Academic Press Inc.
- [3] Gupta, P. K. (1999). Renewable energy source – a longway to go in India. *Renewable Energy*, 16, 1216-1219.
- [4] Ghosh, T. K., ve Prelas, M. A. (2011). Energy Resource and Systems Volume 2: Renewable Resource. Springer Science + Business Media B.V.
- [5] Elminir, H. M., Ghitas, A. E., Hamid, R. H., El-Hussainy, F., Beheary, M. M., Abdel-Moneim, K. M. (2006). Effect of dust on the transparent cover of solar collectors. *Energy Conversion and Management*, 47, 3192-3203.
- [6] Dimitrakellis, P., ve Gogolides, E. (2018). Hydrophobic and superhydrophobic surfaces fabricated using atmospheric pressure cold plasma technology. *Advance in Colloid and Interface Science*, 254, 1-21.
- [7] Crick, C. R., ve Parkin, I. P. (2010). Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces. *Chemistry- A European Journal*, 16 (12), 3568-3588.
- [8] Bhushan, B., ve Jung, Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56 (1), 1-108.
- [9] Koch, K., ve Barhtlott, W. (2009). Superhydrophobic and Superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367 (1893), 1487-1509.
- [10] Samaha, M. A., Tafreshi, H. V., El-Hak, M. G. (2012). Superhydrophobic Surfaces: From the Lotus Leaf to the Submarine. *Comptes Rendus Mécanique*, 340 (1-2), 18-34.
- [11] Darmain, T., ve Guittard, F. (2015). Superhydrophobic and Superoleophobic properties in nature. *Materials Today*, 18 (5), 273-285.
- [12] Choo, S., Choi, H. J., Lee, H. (2014). Replication of rose-petal surface structure using UV-nanoimprint lithography. *Materials Letters*, 121, 170-173.
- [13] Sun, M., Watson, G. S., Zheng, Y., Watson, J. A., Liang, A. (2009). Wetting properties on nanostructured surfaces of Cicada Wings. *The Journal of Experimental Biology*, 212, 3148-3155.
- [14] Stavenga, D. G., Foletti, S., Palasantzas, G., Arikawa, K. (2005). Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies. *The Royal Society Publishing B: Biological Science*, 273 (1587), 661-667.

- [15] Stark, A. Y., Suburajan, S., Jain, D., Niewiarowski, P. H., Dhinojwala, A. (2016). Superhydrophobicity of the gecko toe pad: biological optimization versus laboratory maximization. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374 (2013), 1-15.
- [16] Nguyen-Tri, P., Tran, H.N., Plamondon, C. O., Tuduri, L., Vo, D.-V. N., Nanda, S., Mishra, A., Chao, Huan-Ping., Bajpai, A. K. (2019). Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in organic Coating*, 132, 235-256.
- [17] Yuan, Y., ve Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. *Surfaces Science Techniques*, 51, 3-34.
- [18] Barati Darband, G., Aliofkhazei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S., Kaboli, A. (2020). Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 1763-1802.
- [19] Bhushan, B., Jung, Y. C., Nosonovsky, M. (2010). Lotus effect: Surfaces with Roughness-induced superhydrophobicity, self cleaning, and low adhesion. *Springer Handbook of Nano-technology*, 3, 1437-1524.
- [20] Erbil, H. Y. (2014). The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. *Surface Science Report*, 69 (4), 325-365.
- [21] Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S. (2001). A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181 (1-3), 279-287.
- [22] Rudawska, A., ve Jacniacka, E. (2009). Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29 (4), 451-457.
- [23] Kozbial, A., Li, Z., Conaway, C., McGinley, R., Dhingra, S., Vahdat, V., Zhou, F., D'urso, B., Liu, L., Li, L. (2014). Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements. *Langmuir*, 30 (28), 8598-8606.
- [24] Manoj, A., Ramachandran, R., Menezes, P. L. (2020). Self-healing and superhydrophobic coatings for corrosion inhibition and protection. *The International Journal of Advances Manufacturing Technology*, 106, 2119-2131.
- [25] Ramachandran, R., ve Nosonovsky, M. (2015). Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion resistance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 38, 24481-25644.
- [26] Davis, J.R. (2000). The effects and economic impact of corrosion. *Corrosion: Understanding the Basics*, 3, 1-20.
- [27] Si, Y., ve Guo, Z. (2015). Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications. *Nanoscale*, 7, 5922-5946.
- [28] Ning, T., Xu, W., Lu, S. (2011). Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates and their applications as effective corrosion barriers. *Applied Surface Science*, 258 (4), 1359-1365.

- [29] Barkhudarov, P. M., Shah, P. B., Watkins, E. B., Doshi, D. A., Brinker, C. J., Majeswki, J. (2008). Corrosion inhibition using superhydrophobic films. *Corrosion Science*, 50 (3), 897-902.
- [30] Kuang, J., Ba, Z., Li, Z., Wang, Z., Qiu, J. (2019). The study on corrosion resistance of superhydrophobic coatings on magnesium. *Applied Surface Science*, 501.
- [31] Yang, Z., Liu, X., Tian, Y. (2019). Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560, 205-212.
- [32] Jeevayan, J., Chandrasekaran, M., Joseph, G. B., Durairaj, R.B., Mageshwaran, G. (2018). Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coating Technology and Research*, 15, 231-250.
- [33] Chen, Y., Zhang Y., Shi, L., Li, J., Xin, Y., Yang, T., Guo, Z. (2012). Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Applied Physics Letters*, 101 (3), 7420-7426.
- [34] Varshney, P., Lomga, J., Gupta, P.K., Mohapatra, S. S., Kumar, A. (2018). Durable and regenerable superhydrophobic coatings for aluminum surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties. *Tribology International*, 119, 38-44.
- [35] Hejazi, V., Sobolev, K., Nosonovsky, M. (2013). From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis. *Scientific Reports*, 3, 1-6.
- [36] Kulinich, S. A., Farhadi, S., Nose, K., Du, X. W. (2011). Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent. *Langmuir*, 27 (1), 25-29.
- [37] Piscitelli, F., Chiariello, A., Dabkowski, D., Corrado, G., Marra, F., Di Palma, L. (2020). Superhydrophobic coatings as anti-icing systems for small aircraft. *Aerospace*, 7 (1), 1-18.
- [38] Farhadi, S., Farzaneh, M., Kulinich, S. A. (2011). Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 257 (14), 6264-6269.
- [39] Zhen, W., ve Giani, O. (2020). Preparation, synthesis and application of sol-gel method. *Faculté Des Sciences Montpellier*, 1-30.
- [40] Pierre, A. C. (1998). Introduction to sol-gel processing. Kluwer Academic Publishers.
- [41] Nagyal, L., Gupta, S. S., Singh, R., Kumar, A., Chaudhary, P. (2019). Sol-gel deposition of thin films. *Encyclopedia of Applied Physics*, 1-18.
- [42] Hench, L. L., ve West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90 (1), 33-72.
- [43] Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P., Singh, R. (2015). Sol-gel derived nanomaterials and its applications: A review. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5 (12), 1-7.
- [44] Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Chrzanowski, W., Namiesnik, J. (2010). Sol-gel technique – a versatile tool for adsorbent preparation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40 (3), 172-186.

- [45] Gonzalez, E., Vejar, N., Solis, R., Muñoz, L., Encisas, M. V., Paez, M. (2019). Sol-gel films: corrosion protection coating for aluminium alloy. *Sol-Gel Method – Desing and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*, 1, 75-97.
- [46] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013). General Principles of sol-gel, *Journal of Engineering and Natural Science*, 31, 456-476.
- [47] Brinker, C. J., ve Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science- The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc.
- [48] Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepp, Z. (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3, 91-112.
- [49] Schubert, U. (2015). Chemistry and fundamentals of the sol-gel process. *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications, First Edition*, 1-28.
- [50] Livage, J., ve Ganguli, D. (2001). Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 365-381.
- [51] Niederberger, M., ve Pinna, N. (2009). Aqueous and non aqueous sol-gel chemistry. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, 1, 7-18.
- [52] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O’Connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles. *Chemical Review*, 104 (9), 3893-3946.
- [53] Aurobind, S. V., Amirthalingam, K. P., Gomathi, H. (2006). Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1-6.
- [54] Hench, L. L., ve Ulrich, D. R. (1986). *Science of Ceramic Chemical Processing*. John Wiley and Sons.
- [55] Orcel, G. (1987). *The chemistry of silica sol-gel*. [Doktora tezi]. University of Florida.
- [56] Colby, M. W., Osaka, A., Mackenzie, J. D. (1986). Effects of tempature on formation of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82 (1-3), 37-41.
- [57] Londoño, O. M., Tancredi, P., Rivas P., Muraca, D., Socolovsky, L. M., Knobel, M. (2018). Small-angle X-ray scattering to analyze the morphological properties of nanoparticulated systems. *Handbook of Materials Chracterization*, 1, 37-75.
- [58] Welborn, S. S., ve Detsi, E. (2020). Small-angle X-ray scattering of nanoporous materials. *Nanoscale Horizons*, 5, 12-24.
- [59] Blazek, J., ve Gílbirt, E. P. (2011). Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterization of starch structure: A review. *Carbohydrate Polymers*, 85 (2), 281-293.
- [60] Béchade, J. L., Mathon, M. H., de Carlan, Y. (2015). Neutron analyses for nuclear materials: texture, residual stresses and small angle scattering. *EPJ Web of Conference*, 104, 197-227.
- [61] Flory, P. J. (1953). *Principle of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- [62] Stauffer, D., Coniglio, A., Adam, M. (1982). Gelation and critical phenomena. *Advances in Polymer Science – Polymer Networks*, 44, 103-158.

- [63] Güngör, E. (2005). *Investigation of parameters affecting the drying rate of sanitary wares*. [Yüksek lisans tezi]. Middle East Technical University.
- [64] Dervin, S., ve Pillai, S. C. (2017). An introduction to sol-gel processing for aerogels. *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, 1, 1-22.
- [65] Dorcheh, A. S., ve Abbasi, M. H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199 (1-3), 10-26.
- [66] Gurav, J. L., Jung, I. K., Park, H. H., Kang, E. S., Nadargi, D. Y. (2010). Silica aerogel: Synthesis and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1-11.
- [67] Pajonk, G. M. (1994). A short history of the preparation of aerogels and carbogels. *Sol-Gel Processing and Applications*, 1, 201-219.
- [68] Pierre, A. C., ve Pajonk, G. M. (2002). Chemistry of aerogel and their applications. *Chemical Review*, 102 (11), 4243-4266.
- [69] Pajonk, G. M. (1997). Catalytic aerogels. *Catalysis Today*, 35, 319-337.
- [70] Schereri G. W. (1997). Sintering of sol-gel films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 353-363.
- [71] Thomas, I. M. (1974). *Method for producing glass ceramics*. U.S. Patent No. US3791808A.
- [72] Uhlmann D. R. (1972). A kinetic treatment of glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7 (4), 337-348.
- [73] Pillari R. M. (2015). Sol-gel surface modification of biomaterials. *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 1, 185-217.
- [74] Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., Ashley, C. S. (1991). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201 (1), 97-108.
- [75] Sahu, N., Parija, B., Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83, 493-502.
- [76] Chen, D. (2001). Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68 (3-4), 313-336.
- [77] Seo, K. I., Jang, D. S., Do, K., Kim, H. S., Jeong, S. M., Do, K. (1996). Method for preparing anti-reflective coating for display devices. U.S. Patent No. US5552178A.
- [78] McCollister, H. L., ve Boiling, N. L. (1981). *Process of making glass articles having antireflective coatings and product*. U.S. Patent No. US4273826A.
- [79] Sakka, S. (2007). Sol-gel coating films for optical and electronic application. *Optical and Electronic Phenomena in Sol-gel Glasses and Modern Application*, 1, 1-49.
- [80] Mennig M., Krug, H., Fink-Straube, C., Oliveira, P. W., Schmidt, H. K. (1992). Sol-gel-derived AgCl photochromic coating on glass for holographic application. *Sol-Gel Optics II*, 1758, 387-395.

- [81] Baundry, P., Rodrigues, A. C. M., Aegerter, M. A. (1990). Dip-coated TiO₂-SiO₂ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 (1-3), 319-322.
- [82] Livage, J. (1983). *Solid State Chemistry*, Amsterdam: Elsevier.
- [83] Dehghanghadikolaie, A., Ansary, J., Ghoreishi, R. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*, 2, 1-11.
- [84] Mackenzie, J. D. (1988). Applications of the sol-gel process. *Journal of the Non-Crystalline Solids*, 100 (1-3), 162-168.
- [85] Magrami, M. R., Hizam, H., Gomes, C., Radzi, M. A., Rezadad, M. I., Hajighorbani, S. (2016). Power loss due to soiling on solar panel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1307-1316.
- [86] Park, Y. B., Im, H., Im, M., Choi, Y. K. (2011). Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 633-636.
- [87] Dimitriev, Y., Ivanova, Y., Iordanova, R. (2008). History of sol-gel science and technology (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43 (2), 181-192.
- [88] Li, R., Clark, A. E., Hench, L. L. (1991). An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing. *Journal of Applied Biomaterials*, 2 (4), 231-239.
- [89] Wang, Y., Li, B., Liu, T., Xu, C., Ge, Z. (2014). Controllable fabrication of superhydrophobic TiO₂ coating with improved transparency and thermostability. *Colloids and Surface A: Pyhsicochemical and Engineering Aspects*, 441, 298-305.
- [90] Li, H., Lin, X., Wang, H. (2021). Fabrication and evolution of nano-TiO₂ superhydrophobic coating on asphalt pavement. *Materials*, 14 (221), 1-16.
- [91] Abed, A. A., Ahmed, R., Matloom-Al. (2019). Titanium dioxide rhin film prepared by sol-gel technique. *Journal of Education for Pure Science- University of Thi-Qar*, 9 (1), 241-258.
- [92] Mozaffari, N., Vambol, V., Hamzah, Y., Mahmoud, A. El Din., Mozaffari, N., Khan, N. A., Vambol, S., Khan N., Vinod, A. (2022). Influence of thickness on the structural, morphological and optical properties of Co-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12 (1), 718-731.
- [93] Hu, Y., Huang, S., Liu, S., Pan, W. (2012). A corrosion-resistance superhydrophobic TiO₂ film. *Applied Surface Science*, 258, 7460-7464.
- [94] Agorku, E. S., Mamba, B. B., Pandey, A. C., Mishra, A. K. (2014). Sulfur/Gadolinium- codoped TiO₂ nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-11.
- [95] El-Deen, S. S., Hashem, A. M., Abdel Ghany, A. E., Indris, S., Ehrenberg, H., Mauger, A., Julien, C. M. (2018). Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries. *Ionics*, 24, 2925-2934.

- [96] Belle, U., Spini, D., Del Curto, B., Peddeferri, M., Diamanti, M. V. (2023). Water-Based photocatalytic sol-gel TiO₂ coatings: synthesis and durability. *Catalysts*, 13 (494), 1-21.
- [97] Zhou, F., Liang, K., Shao H. (2005). Study on the cracking of SiO₂-TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Materials Science Forum*, 475-479, 1227-1230.
- [98] Nagaraj, G., Brundha, D., Chandraleka, C., Arulpiya, M., Kowsalya, V., Sangavi, S., Jayalakshmi, R., Tamilarasu S., Murugan, R. (2020). Facile synthesis of improved anatase TiO₂ nanoparticles for enhanced solar-light driven photocatalyst. *SN Applied Sciences*, 2 (734), 2020.
- [99] Al-Taweel, S. S., Saud, H. R. (2016). New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(2), 620-626.
- [100] Bauachiba, Y., Hanini, F., Bouabellou, A., Kermiche, F., Taabouche, A. (2013). TiO₂ thin films studied by FTIR, AFM and spectroscopic ellipsometry. *Int. J. Nanoparticles*. 6, 169-177.
- [101] Senain, L., Nayan, N., Saim, H. (2011). Structural and electrical properties of TiO₂ thin film derived from sol-gel method using Titanium (IV) Butoxide. *International Journal of Integrated Engineering (Issue on Electrical and Electronic Engineering)*, 2(3), 29-35.
- [102] Widati, A. A., Nuryono, N., Kartini, I. (2019). Water repellent glass coated with SiO₂-TiO₂-Methyltrimethoxysilane through sol-gel coating. *AIM Materials Science*, 6(1), 10-24.
- [103] Hu, C., Xie, X., Ren, K. (2021). A facile method to prepare stearic acid-TiO₂/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance. *Journal of Alloys and Compounds*, 882, 1-12.
- [104] Lin, C. P., Chen, H., Nakaruk, A., Koshy, P., Sorrel, C. C. (2013). Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of TiO₂ thin films. *Energy Procedia*, 34, 627-636.
- [105] Lai, Y., Tang, Y., Gong, J., Gong, D., Chi, L., Chi, L., Chen, Z. (2012). Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Journal of Material Chemistry*, 22, 7420-7426.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Atakan BARKINAY

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : Devam Ediyor, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı