

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

SiO₂ NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ VE
SiO₂ NANOPARTİKÜL KATKILI YÜZEY
KAPLAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bilge BOYLU

İstanbul
Şubat-2021

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

SiO₂ NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ VE SiO₂ NANOPARTİKÜL
KATKILI YÜZEY KAPLAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bilge BOYLU

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

İstanbul

Şubat-2021

TEZ ONAYI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

Üye Doç. Dr. İbrahim GÜLSEREN

Üye Prof.Dr. Yüksel ABALI

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ali Güneş
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım “**SiO₂ Nanopartikül Üretimi Ve SiO₂ Nanopartikül Katkılı Yüzey Kaplamaları**” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

Bilge BOYLU

ÖN SÖZ

Araştırma süresince bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman esirgemeyen, bilimsel yaklaşımı kendisinden öğrendiğim, her zaman ilgisini ve desteğini hissettiğim değerli danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN'a teşekkür ve minnetlerimi, çalışmayı değerli kılan yorum, öneri, yapıcı eleştiri ve övgülerinden dolayı Sayın hocalarım Prof. Dr. Yüksel ABALI ve Doç. Dr. İbrahim GÜLSEREN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi destekleri ile bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan annem Muteber BOYLU, babam Hasan BOYLU ve kardeşlerime, beni her koşulda destekleyen ve yalnız bırakmayan kıymetli arkadaşlarıma ayrıca çok teşekkür ederim.

Bilge BOYLU
İstanbul - 2021

ÖZET

SiO₂ NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ VE SiO₂ NANOPARTİKÜL KATKILI YÜZEY KAPLAMALARI

Bilge BOYLU

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği

Tez danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

Şubat-2021,165 Sayfa

Bu çalışmada gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılan paslanmaz çelik metal yüzeylerinin fonkiyonelleştirilmesi, hijyenik dizaynı destekleyici nitelikteki yapıların, gıdalarda bulunan polimerler, hidrofilik hidroksit, amin, karboksilik asit vb. gibi yüzeye tutunan grupları engelleyen organik-inorganik hibrit yüzeylerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda sıcaklık, konsantrasyon ve reaksiyon süresi, yüzey modifikasyonu gibi parametrelerinin kontrolü ile Stöber metodu kullanarak nanoboyutta SiO₂ nanopartiküllerinin üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu nanopartiküller kullanılarak organik-inorganik hibrit kaplama sentezi gerçekleştirilmiş, aşınma çizilme, korozyon dayanımı testleriyle endüstriyel boyutta, hidrofobik-süperhidrofobik ve kendini temizleyebilen paslanmaz çelik metal yüzeyler elde edilmiştir. SiO₂ nanopartikülleri, monodispers, boyutları istenildiği gibi kontrol edilebilen, yüzeyinde oktil grupları içeren bir yapıda yüksek sıcaklıklar veya ekstra soğutma yöntemi gerektirmeden hassas bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yapısını analiz için FT-IR, XPS, XRD, TGA analizleri partikül boyutları ve yüzey morfolojisini tanımlamak için SEM-EDX ve hassas analizler için atomik haritalama, yüzey kontak açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi uzun oktil grupları ile modifiye olan SiO₂ nanopartikülleri yüzey kaplamalarında kullanılarak kontak açılarının değişimi sağlanmıştır. Ayrıca ağ dönüştürücü FAS ve OCTEO ilavesi vasıtasıyla hidrofobik yüzeyler modüle edilmiştir. Hibrit kaplamalarda modifiye olmayan partiküllerin genellikle bu ağ dönüştürücüler ile birlikte kullanılması gerekliliği fomülize edilmiştir. Bu sayede organik yağlar, yağ-su karışımları veya fonksiyonel grup içeren gıdaların kirletme oluşturmayacağı nanomalzemeler üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: nanoteknoloji, nanopartiküller, Stöber Metodu, fonksiyonel kaplamalar, gıda endüstrisi, sol-jel, süperhidrofobik, SiO₂, modifiye nanopartikül sentezi

ABSTRACT

FABRICATION OF THE SiO₂ NANOPARTICLES AND SiO₂ NANOPARTICLE EMBEDDED SURFACE COATINGS

Bilge BOYLU

Master of Science, Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Osman ARSLAN

February-2021,165 Pages

In this study, it is aimed to create structures that support hygienic design by functionalizing stainless steel metal surfaces, which are frequently used in the food industry. It is aimed to produce organic-inorganic hybrid surfaces that prevent the functional groups attached to the surface such as polymers, hydrophilic hydroxide, amine, carboxylic acid in foods. In this context, nano-sized SiO₂ nanoparticles were produced using Stöber method by controlling parameters such as temperature, concentration and reaction time, surface modification. Organic-inorganic hybrid coating synthesis was carried out using these nanoparticles, and industrial-sized, hydrophobic-superhydrophobic and self-cleaning stainless steel metal surfaces were obtained with wear, scratch and corrosion resistance tests. SiO₂ nanoparticles were precisely obtained in a monodisperse structure with octyl groups on the surface as desired manner without high temperatures or extra cooling method. FT-IR, XPS, XRD, TGA analyzes were performed to analyze the physical and chemical structure of the obtained nanoparticles, SEM-EDX to define particle sizes and surface morphology, and atomic mapping and surface contact angle measurements for precise analysis. SiO₂ nanoparticles, the surface of which was modified with long octyl groups, were used in surface coatings to change contact angles. In addition, hydrophobic surfaces were modulated by the addition of network converter FAS and OCTEO. The necessity of using unmodified particles in hybrid coatings generally with these network converters has been formulated. In this way, nanomaterials were produced in which organic oils, oil-water mixtures or functional groups in foods would not cause contamination on the surface.

Key Words: nanotechnology, nanoparticles, Stöber Method, functional coatings, food industry, sol-gel, hydrophobic, superhydrophobic, SiO₂ nanoparticles, modified nanoparticle

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	i
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ.....	ii
ÖN SÖZ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xviii
SEMBOLLER LİSTESİ.....	xix
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ	1
İKİNCİ BÖLÜM	
LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1. Nanomalzemeler: Tanım ve Genel Bilgiler	3
2.1.1. Nanoyapıların Sentezi	5
2.1.1.1. Top down ve bottom up metotlar	6
2.1.2. Partikül Oluşumunun Termodinamik Temelleri: La-Mer Teorisi	8
2.1.2.1. Partikül stabilizasyonu	13
2.1.3. Sol-Jel Prosesi	15
2.1.3.1. Stöber tekniği	22
2.2. Nanokompozit Kaplamalar	25
2.2.1. Hidrofobik Kendi Kendini Temizleyen (Self Clean) Yüzeyler	27
2.2.2. Çizilme Önleyici Nanopartikül Destekli Nanokompozit Yüzeyler	33
2.2.3. Korozyon Önleyici Nanopartikül Destekli Nanokompozit Yüzeyler	34

2.3. Kaplama Metotları	34
2.3.1. Püskürtme (Spray) Tekniği	34
2.3.2. Döndürme (Spin) Tekniği	35
2.3.3. Daldırma (Dip) Tekniği	36
2.3.4. Akıtma (Flow) Tekniği	36

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ	37
3.1. Materyal	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	37
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	38
3.2. Metot	39
3.2.1. SiO ₂ Nanopartikül Sentezi	39
3.2.2. Paslanmaz Çelik Yüzeyler İçin Temizleme Metodu ve Kaplamaların Uygulanması	43
3.2.3. Nanokompozit Hibrit Kaplamanın Hazırlaması	45
3.2.3.1. γ-glisidiloksipropiltrimetoksisilan bileşiğinin ön hidrolizi.....	45
3.2.3.2. Alüminyum-HAcacOEt (1:1) kompleksi oluşturma.....	46
3.2.3.4. Bisfenol A bazlı epoksi reçineler	46
3.2.3.5. Nanokompozit kaplamanın eldesi için akış şeması	48

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. SiO ₂ Nanopartikül Sentezinin Kontrollü Geliştirilmesi.....	50
4.1.1. Tetraetoksisilan Konsantrasyonu Etkisi.....	50
4.1.2. Reaksiyon Süresi Etkisi	63
4.2. SiO ₂ Nanopartiküllerin Oktil Trietoksisilan İle Yüzey Modifikasyonu	69
4.2.1. Başlangıç Sıcaklığı Etkisi	69
4.2.2. Reaksiyon Süresi Etkisi	79
4.3. Nanopartikül Güçlendirilmiş Hibrit Kaplamalar (Paslanmaz Çelik)	83
4.3.1. Partikül İçermeyen Hibrit Kaplama (Blank).....	84
4.3.2. Modifiye Olmamış SiO ₂ Nanopartikül İçeren Hibrit Kaplamalar	91

4.3.3. Oktiltrietoksisilan İle Modifiye olan SiO ₂ Nanopartikül İçeren Hibrit Kaplamalar	99
4.3.4. Oktiltrietoksisilan ve Floroalkilsilan'ın Polimer Ağına Direkt İlavesi ...	107
4.4. Kaplanmış Yüzeylerde Fiziksel Testler	114
4.5. Kaplanmış Yüzeylerde Kendi Kendini Temizleme Etkisi	123
SONUÇ	129
KAYNAKÇA	132
ÖZGEÇMİŞ	145



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.1: Kullanılan kimyasalların kısaltma isimleri ve formülleri	37
Tablo 3.2.1: SiO ₂ ve Modifiye -SiO ₂ nanopartiküllerin farklı parametreler ile sentezi	42
Tablo 3.2.2: Kaplanan plakalar ve değişen parametreler	44
Tablo 4.1.1.1: Soğuk tuzakla sentezlenen SiO ₂ nanopartiküllerde konsantrasyon etkisi	50
Tablo 4.1.1.2: Partikül konsantrasyon (soğuk tuzak) etkisinin EDX incelemesi	54
Tablo 4.1.1.3: Oda sıcaklığında sentezlenen SiO ₂ nanopartiküllerde konsantrasyon etkisi	55
Tablo 4.1.1.4: Partikül konsantrasyon (oda sıcaklığı) etkisinin EDX incelemesi	59
Tablo 4.1.2.1: Soğuk tuzakla sentezlenen SiO ₂ nanopartiküllerde süre etkisi	63
Tablo 4.1.2.2: Partikül süre etkisinin EDX incelemesi	67
Tablo 4.1.2.3: Farklı sürelerde sentezlenen nanopartiküllerin termal ağırlık kaybı toplamları	69
Tablo 4.2.1.1: Sentezlenen oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerinde başlangıç sıcaklığı etkisi	70
Tablo 4.2.1.2: Oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerde başlangıç sıcaklığı etkisinin EDX incelemesi	74
Tablo 4.2.1.3: Oktil modifiye nanopartiküllerin termal ağırlık kaybı toplamları	79
Tablo 4.2.2.1: Sentezlenen oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerinde süre etkisi	79
Tablo 4.2.2.2: Oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerde süre etkisinin EDX incelemesi	81

Tablo 4.3.1.1: Partikül içermeyen kaplamanın özellikleri	85
Tablo 4.3.1.2: K5 numaralı kaplamanın EDX incelemesi	86
Tablo 4.3.1.3: K5 numaralı kaplamanın XPS değerleri	88
Tablo 4.3.1.4: K5 numaralı kaplamada termal ağırlık kaybı toplamı	90
Tablo 4.3.2.1: Modifiye olmamış SiO ₂ nanopartikülleri içeren kaplamanın özellikleri	92
Tablo 4.3.2.2: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamanın EDX incelemesi.....	93
Tablo 4.3.2.3: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların XPS değerleri	96
Tablo 4.3.2.4: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların termal ağırlık kaybı toplamaları	98
Tablo 4.3.3.1: Oktıl modifiye SiO ₂ nanopartikülleri içeren hibrit kaplamalar	100
Tablo 4.3.3.2: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların EDX incelemesi	101
Tablo 4.3.3.3: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların XPS değerleri	104
Tablo 4.3.3.4: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların termal ağırlık kaybı toplamaları	106
Tablo 4.3.4.1: Polimer ağına OCTEO ve FAS eklenen kaplamalar	107
Tablo 4.3.4.2: K7 ve K8 numaralı kaplamaların EDX incelemesi	109
Tablo 4.3.4.3: K7 ve K8 numaralı kaplamaların XPS değerleri ve atomik ağırlıkları	111
Tablo 4.3.4.4: K7 ve K8 numaralı kaplamaların termal ağırlık kaybı toplamaları....	112
Tablo 4.4.1: Kaplamalarda kurşun kalem ile çizme testi sonuçlarının değerlendirilmesi	120
Tablo 4.4.2: Yüze tutunma testi için ASTM standartları	121

ŞEKİLLER LİSTESİ

İKİNCİ BÖLÜM

- Şekil 2.1: Nanofabrikasyonda ‘yukarıdan aşağıya (top down)’ ve ‘aşağıdan yukarıya (bottom up)’ sentez simülasyonu 6
- Şekil 2.2: Top down metotlar; a-Kimyasal buhar biriktirme, b-Lazer ablasyonu, c-Mekanik öğütme. Bottom up metotlar; d-Sıcak enjeksiyon, e-Sol jel metodu, f-Mikro ve nano emülsiyon oluşturma..... 8
- Şekil 2.3: La-Mer diagramı: Çekirdeklenme ve büyüme süreçleri: (I) Çözeltideki serbest monomer konsantrasyonunda gerçekleşen hızlı artış (II) Çözelti içindeki serbest monomerlerin konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltan "çekirdeklenme patlaması". Bu noktadan sonra monomerin konsantrasyonuna bağlı olarak çekirdeklenme devam eder veya durur. (III) Çözelti boyunca monomerlerin difüzyonunun kontrolü altında meydana gelen çekirdeklenme büyümesi (Thanh, Maclean ve Mahiddine, 2014)..... 9
- Şekil 2.4: Kritik çekirdeğe ulaşmak için gereken serbest enerji diyagramı (Erdemir, Lee ve Myerson, 2019) 10
- Şekil 2.5: Metal oksit partiküllerin görünümü: a) Elektrostatik stabilizasyon, b) Sterik stabilizasyon, c) Elektrosterik stabilizasyon..... 14
- Şekil 2.6: Metal alkoksit öncülüğünde sol-jel yönteminin temel reaksiyonları ve oluşan ağ görüntüsü..... 16
- Şekil 2.7: Bazı silikon alkoksitlerin moleküler yapıları..... 17
- Şekil 2.8: Sol-jel reaksiyonunda katalizörün oluşan ağ yapısı üzerine etkisi 18
- Şekil 2.9: Silikon alkoksi grupların hidroliz reaksiyonları (Danks, Hall ve Schnepf, 2016) 19
- Şekil 2.10: Silikon alkoksi grupların kondenzasyon reaksiyonları (A.g.e.)..... 19

Şekil 2.11: pH etkisi ile bir jelin büyümesi ve değişen yapısı (A.g.e.).....	20
Şekil 2.12: Sol-jel metodu ile farklı formlarda sentezlenen materyaller (Shirsath, vd., 2018)	21
Şekil 2.13: Stöber metodu ile silika nanopartikülün sentezi	22
Şekil 2.14: Yüzeysel farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş silika partikül görüntüsü (Yong, vd., 2014)	23
Şekil 2.15: Farklı organosilanlar ile modifiye edilmiş Stöber silika partiküllerin temas açısı görüntüleri (Barrera, Livotto ve Santos, 2016). Oktadesil-trimetoksisilan (ODS), metil-trietoksisilan (MS), dodesil-trietoksisilan (DDS), oktil-trietoksisilan (OS).....	24
Şekil 2.16: Nanokompozit kaplamalar: a-Kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzey, b-Antistatik kaplama, c-Anti-fouling kaplama, d-Floresan kaplama kuvars taneleri, e-Çizilmeyen yüzey kaplamaları, f-Antibakteriyel kaplamalar, g-Korozyon önleyici kaplamalar, h-Termokromik kaplama, ı-Kir tutmayan tekstil ürünleri.....	26
Şekil 2.17: Katı yüzeylerin sıvı ile temas açıları sonucu oluşan yüzeyler (“Surface Wettability Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology University of Stuttgart”, t.y.).....	28
Şekil 2.18: Lotus bitkisi yapraklarının yüzey morfolojisi (Cannavale, vd., 2010)	28
Şekil 2.19: Genel olarak, yüzey ıslatılabilirliğini açıklayan üç önemli ıslatma teorileri: <i>Young</i> eşitliği ile yüzey temas açısının tanımlanması, Wenzel eşitliği ile aralarına su dolmuş bir yüzeyin tanımlanması, <i>Cassie-Baxter</i> eşitliği ile sıvının hava ve yüzey boşluğunda durması	29
Şekil 2.20: Farklı yapılarıdaki süperhidrofobik materyallerin mikroskop görüntüsü; a-lotus yaprağı b-yanmış mum külü c-desenli mikro sütunlar d-karbon nanotüp halı (Bocquet ve Lauga, 2011)	31

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

Şekil 3.1: Sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen modifiye olmayan SiO ₂ nanopartiküllerin akım şeması ve oluşan ağın şematik görüntüsü	40
Şekil 3.2: Sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen Oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerin akım şeması ve oluşan ağın şematik görüntüsü	41
Şekil 3.3: Plakaların ultrasonik banyoda yıkama ve etüvde kurutma işlemi	43
Şekil 3.4: Sprey boya haznesi ve plakaların kaplanması	44
Şekil 3.5: Epoksisilan (GPTMS)'ın ön hidrolizi, (R=glisidiloksipropil)	45
Şekil 3.6: Alüminyum trisekonderbutoksit'in ligand (etilasetoasetat) ile kompleksi ...	46
Şekil 3.7: DGEBA (bisfenol A'nın diglisidil eteri) sentezi	47
Şekil 3.8: DGEBA'nın kimyasal yapısı ve temel özellikleri	47
Şekil 3.9: Kaplama malzemesi eldesinde akım şeması	48

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

Şekil 4.1: NP4, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	51
Şekil 4.2: NP5, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	52
Şekil 4.3: NP6, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	53
Şekil 4.4: Farklı konsantrasyonlardaki (soğuk tuzak) nanopartiküllerin FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.5: NP20, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	56
Şekil 4.6: NP21, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	57
Şekil 4.7: NP22, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	58

Şekil 4.8: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı) nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 4.9: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı-soğuk tuzak) nanopartiküllerin Silisyum bağlarının şiddeti.....	60
Şekil 4.10: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı-soğuk tuzak) partiküllerin XPS analizi	61
Şekil 4.11: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı-soğuk tuzak) partiküllerin XRD analizi	62
Şekil 4.12: Soğuk tuzak ile sentezlenen SiO ₂ nanopartiküllerinde süre etkisini SEM görüntüleri ile incelenmesi.....	64
Şekil 4.13: Soğuk tuzak ile sentezlenen SiO ₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin partikül boyut dağılımı ile incelenmesi.....	65
Şekil 4.14: Süre parametresi ile sentezlenen bütün SiO ₂ nanopartiküllerinin istatistiksel analizi	66
Şekil 4.15: Farklı sürelerde sentezlenen nanopartiküllerin FT-IR spektrumu ve yüksek çözünürlüklü FT-IR pikleri	67
Şekil 4.16: Farklı sürelerde sentezlenen nanopartiküllerin termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları.....	68
Şekil 4.17: NP17, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	71
Şekil 4.18: NP18, SiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı	72
Şekil 4.19: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin EDX incelemesi	73
Şekil 4.20: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin FT-IR spekturumu.....	74
Şekil 4.21: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü FT-IR pikleri. 75	
Şekil 4.22: Oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerin XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler	76

Şekil 4.23: Oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerde XRD analizi	77
Şekil 4.24: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları	78
Şekil 4.25: Soğuk tuzak ile sentezlenen oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin SEM görüntüleri ile incelenmesi	80
Şekil 4.26: Soğuk tuzak ile sentezlenen oktil modifiye SiO ₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin partikül boyut dağılımı	80
Şekil 4.27: NP15, NP16 ve NP17 nanopartiküllerinin FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 4.28: NP15, NP16 ve NP17 nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü FT-IR pikleri	82
Şekil 4.29: K5 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü	86
Şekil 4.30: K5 numaralı kaplamanın FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 4.31: K5 numaralı kaplamanın XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler	89
Şekil 4.32: K5 numaralı kaplamanın termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli	90
Şekil 4.33: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların SEM görüntüsü (100 → 5 µm)	91
Şekil 4.34: K4 ve K6 numaralı kaplamaların FT-IR spektrumu.....	94
Şekil 4.35: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler	95
Şekil 4.36: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları	97
Şekil 4.37: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların TGA grafikleri.....	98
Şekil 4.38: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların SEM görüntüsü (100 → 5 µm)	99
Şekil 4.39: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların FT-IR spektrumu	102

Şekil 4.40: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler	103
Şekil 4.41: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların termal bozunma eğrisi ve termal bozunma basamakları.....	105
Şekil 4.42: K2, K3 ve K9 kaplamaların TGA grafikleri	106
Şekil 4.43: K7 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü	107
Şekil 4.44: K8 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü	108
Şekil 4.45: K7 ve K8 numaralı kaplamaların FT-IR spektrumu.....	110
Şekil 4.46: K7 ve K8 numaralı kaplamaların XPS analizleri.....	111
Şekil 4.47: K7 ve K8 numaralı kaplamaların termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları	112
Şekil 4.48: K7 ve K8 kaplamaların TGA grafikleri.....	113
Şekil 4.49: 24 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu	115
Şekil 4.50: 72 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu	116
Şekil 4.51: 120 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu	116
Şekil 4.52: 240 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu	118
Şekil 4.53: Kaplamalarda çizme-tutunma testinin yüzeye uygulanması	119
Şekil 4.54: Kalem sertlik ölçme cihazı ve kalem sertlik skalası	119
Şekil 4.55: K5 numaralı kaplamada tutunma testi	121
Şekil 4.56: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamalarda tutunma testi	122
Şekil 4.57: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamalarda tutunma testi	122
Şekil 4.58: K7 ve K8 numaralı kaplamalarda tutunma testi	122

Şekil 4.59: Kaplanmamış (sol üst_0) plaka ve partikül katkısız hibrit kaplanmış (sağ üst_K5) plakaların kendini temizleme etkisi.....	124
Şekil 4.60: K1 (sol üst) K4 (orta) ve K6 (sağ üst) plakaların kendini temizleme etkisi	125
Şekil 4.61: K2 (sol üst) K3 (orta) ve K9 (sağ üst) plakaların kendini temizleme etkisi	126
Şekil 4.62: K7 (sol üst) ve K8 (sağ üst) plakaların kendini temizleme etkisi.....	127



KISALTMALAR LİSTESİ

ATSB	: Alüminyum trisekonderbutoksit
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
eV	: Elektronvolt
FAS	: 1H,1H,2H,2H-Perflorooktiltrietoksisilan
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
GPTMS	: γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan
HAcacOEt	: Etilasetoasetat
HCl	: Hidroklorik asit
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
OCTEO	: Oktiltrietoksisilan
rpm	: Dakikada devir sayısı (Revolutions per Minute)
s	: Saat
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Yayılımlı X-Işını
TEOS	: Tetraetoksiortosilan
TGA	: Termogravimetrik Analiz
v.d.	: Ve diğerleri
vb.	: Ve benzeri
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	: X-Ray Kırınım Spektrometresi
μ L	: Mikrolitre
μ m	: Mikrometre
μ S	: Mikrosimens

SEMBOLLER LİSTESİ

$^{\circ}$: Derece
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔG_v	: Toplam serbest enerji değişimi
ΔG_s	: Yeni bir yüzey oluşumu için serbest enerji değişimi
β	: Beta
L	: Uzunluk
γ	: Yüzey gerilimi
α	: Alfa
r_c	: Kritik yarıçap
ΔG_{crit}	: Serbest enerji değişiminin maksimum bariyeri
γ	: Gama
π	: Pi sayısı
J	: Hız
T	: Sıcaklık
k_B	: Boltzmann sabiti
S	: Süper doygunluk derecesi
γ_{SL}	: Katı-sıvı arayüzey gerilimi
γ_{LV}	: Sıvı-gaz arayüzey gerilimi
γ_{SV}	: Katı-gaz arayüzey gerilimi
θ_Y	: Young modeli temas açısı
θ_W	: Wenzel modeli temas açısı
r_S	: Pürüzlülük faktörü
θ_{CB}	: Cassie-Baxter modeli temas açısı
2θ	: Bragg açısı

f_s : Katı yüzeye temas fraksiyonu
 f_v : Havaya yüzeye temas fraksiyonu
 Δm : Toplam ağırlık kaybı



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Literatürde birçok uygulama alanı mevcut olan nano malzemeler, yapılarına dahil edilen nanoboyutta sentezlenmiş partiküllerin varlığı ile yığın malzemeye farklı özellikler katabilmektedir. Bu şekilde elde edilen tek bir malzemenin istenilen fonksiyonel özellikleri bir arada bulundurması mümkün olmaktadır. Hem organik hem de inorganik yapılara has özellikleri bir arada bulunduran nanoteknolojik hibrit malzeme sentezi ile yapılan çalışmalar sayesinde yaşamı kolaylaştıran birçok uygulama ortaya konulmuştur.

Nanomalzeme sentezinde nanomateryalin yığın malzemeye dahil edilme şekline göre uygulamalar mevcuttur. Yapılan çalışmalarda malzemenin fonksiyonel özelliğini değiştirmek için kullanılan en yaygın yöntem yüzey kaplama tekniğidir. Malzeme yüzeyi kaplanmak suretiyle yapıda, dayanıklı aynı zamanda esnek, esnek olması ile birlikte çizilmeyen, korozyona uğramayan bir yüzey eldesi mümkün olmaktadır. Yüzey kaplama tekniği ile elde edilen yüzeyler birçok ihtiyaca cevap verebilmesinin yanında maliyet açısından yığın malzemeye kıyasla daha düşük bütçe gerektirebilmektedir.

Nanomalzemedede istenilen özelliklere göre sentez basamaklarını tasarlamak mümkündür. Nanopartikül sentezinde tercih edilecek nanopartiküller, malzemenin bütününe etkileyebilmektedir. Özellikle yüzey kaplamada sıklıkla kullanılan SiO₂ nanopartiküllerinin sentezi nispeten daha kolay ve ucuz bir şekilde yapılabildiği gibi nanomalzemelerde birçok amaç için kullanılabilir. Aynı zamanda sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerin yüzeyleri farklı kimyasal komponentlerle modifiye edilerek yapıya birden çok özellik kazandırılıp işlevselliği artırılabilir. Veya tasarlanan mevcut amacı koruyabilmekte (korozyon dirençli yapı, kendi kendini temizleme etkisi, çizilme önleyici yüzey eldesi gibi), malzemeye kazandırılan fonksiyonel özelliklerin dayanıklılığı sağlanabilir.

Bu çalışmada, nanopartikül katkılı organik-inorganik kaplama malzemesi sentezlenmiştir. Elde edilen kaplama ile yüzeyde aşında çizilme olmayan, kendi kendini temizleme özelliği gösterebilen hidrofobik bir yapı sentezlenmesi amaçlanmıştır. Kaplamaların uygulanması için tercih edilen AISI 304 paslanmaz çelik plakalar gıda endüstrisi dahil birçok endüstri ekipmanlarında yaygın olarak kullanılan metal malzemelerdir.

Malzeme yüzeyine uygulanan organik-inorganik matris içerisindeki nanopartiküller, farklı parametreler ile sentezlenerek yapı için amaçlanan özelliklere sahip en uygun olanları seçilmek suretiyle yapıya dahil edilmiştir. Farklı oranlarda partikül dahil edilerek sentezlenen kaplama malzemeleri ile önceden yağ ve kirliliklerinden arındırılmış paslanmaz çelik yüzeylere, spreyle kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Kaplama sonucunda elde edilen yapılar fiziksel, kimyasal ve yapısal analizleri gerçekleştirilerek endüstriyel olarak en uygun kaplama seçilmiştir. Sonuçta nihai ürün ile özellikle gıda endüstrisi için hijyenik tasarımı destekleyici nitelikte yüzey kaplamaları sağlanabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda elde edilen organik-inorganik hibrit yüzeyler ile gıdanın üretimi sırasındaki bazı aşamalarda, yüzeye yapışmanın minimuma indirilmesi, dolayısıyla son üründe istenilen üretim verimliliğine ulaşılması hedeflenmektedir.

İKİNCİ BÖLÜM

LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Nanomalzemeler: Tanım ve Genel Bilgiler

Nanoteknoloji bilimi nanoyapıların sentezi, karakterizasyonu, araştırılması ve malzemelerde kullanılması ile ilgili bir alandır. Bu disiplinde maddenin atomik, moleküler hatta supramoleküler seviyede kontrolünü sağlamaktadır. Nanoyapıda sentezlenen malzemenin nanoyapıya dahil olabilmesi için en az bir boyutunun nanometre aralığı ile karakterize edilmesi gerekmektedir. Metrenin milyarda biri (10^{-9}) olan bir nanometre nm, yaklaşık olarak bir hatta hizalanmış 10 hidrojen (H) veya 5 silikon (Si) atomuna eşdeğerdir (Pokropivny, 2007).

Nanoteknoloji özünde, birbiri üzerine inşa edilen birçok disiplinden oluşur. Nanoboyutta yapıların özellikleri araştırılırken kimya, fizik, biyoteknoloji ve mühendislik gibi alanlar bir arada görülür. Nanoteknoloji, nano ölçekte sergilenen benzersiz kuantum ve yüzey olaylarından en iyi şekilde fayda görmek adına mevcut endüstriyel süreçleri, malzemeleri ve uygulamaları nano ölçeğe doğru ölçeklendirerek geliştirir. Bu yönelim, şirketlerin daha düşük maliyetle daha küçük bileşenler ve daha iyi performans malzemeleri oluşturarak mevcut ürünleri geliştirme arayışından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, günümüzde nanoteknoloji yenilikçi ürünlerin geliştirilebilmesi için kullanılan disiplinler arası bir araç görevinde olmuştur (“Nanotechnology—Definition and Introduction”, t.y.).

Nanoyapıların yapısal özellikleri, enerjileri, tepkileri, dinamikleri ve kimyalarının benzersizliği nanobilimin temelini oluşturmaktadır (Gogotsi, 2006). Nanomalzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, aynı bileşimin atomik yapısı veya yığın malzemelerinden önemli ölçüde farklılık gösterebilir. Bu farklılıklar nanomalzemelerin nano ölçekli boyutları ile çok geniş bir yüzey-hacim oranı ve yüzey etkinliği sunmasından kaynaklanmaktadır. Geliştirilmiş özellikler kazandıran 1–100 nm aralığında nanopartikül içeren malzemelerin ortaya çıkmasının kozmetik, yiyecek ve içecek, tekstil, medikal, elektronik ve bilgi işlem, ev aletleri ve mutfak aletleri

endüstrileri gibi çok sayıda endüstride avantajlı olduğu kanıtlanmıştır (Hannon, vd., 2015).

Nanoboyutta malzemelerin optik, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri alıştığımızdan çok farklı özellikler sunabilmektedir. Günlük olarak kullandığımız malzemelerin oluşumunda, sentezlenen nanoyapıları içerisine dağıtılarak bu tür özellikleri elde edebilmekteyiz (Bracho, vd., 2012; Çamurlu, vd., 2016). Nanoteknolojinin uygulama alanları oldukça geniştir. Örneğin antimiktobiyal ZnO nanopartikülleri ile elde edilen ambalajlar gıdanın paket içerisinde daha uzun süre taze kalmasını sağlayabilmektedir (Espitia, vd., 2012). Yağ-su yapılarını birbirinden ayıran modifiye edilmiş selüloz asetat nanofiberleri ile elde edilen kendi kendini temizleyen, suya dirençli hibrit nano elyaf paspaslar, oldukça sağlam, süperhidrofobik ve üretimi kolay ayırma sistemleri sağlayabildi (Arslan, Aytac ve Uyar, 2016). Yine bu teknoloji ile elde silikon plakalar üzerindeki silikon nanoteller, güçlü optik bir emilim gösterip güneş pillerinin emici olarak hizmet etmesini sağlayabilmektedir (Stelzner, vd., 2008).

Nanoteknolojinin diğer teknolojilerle yakınlaşması, gıda sektörü için gıdanın üretimi, işlenmesi, depolanması, nakliyesi, izlenebilirliği, emniyeti gibi bir takım yeniliklere yol açmıştır (Chaudhry, vd., 2008). Biyoteknoloji, nanoteknoloji ve bilişim sistemleri entegrasyonu, gıdalardaki patojenlerin ve kontaminantların tespiti için nano biyosensörlerin geliştirilmesi gibi yeni fırsatlar oluşturmuştur (A.g.e.). Nanoteknolojinin gıda endüstrisinde kullanımı, özellikle gıda ambalajı alanında büyük bir potansiyele sahiptir. Aktif ve akıllı özelliklere sahip 1-100 nm aralıklarında tasarlanmış nanopartikülleri içeren gıda ambalaj malzemeleri, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatabilme, gıda güvenliğini artırabilme ve bozulma nedeniyle gıda israfı miktarını azaltabilme gibi küresel gıda tedarik sorunlarının bazılarını hafifletme potansiyeline sahiptir (Hannon, vd., 2015).

Nanomalzemeler ile organik-inorganik hibrit malzemeler hem organik hem de inorganik malzeme özelliklerini bir arada sunabilmektedirler. Hibrit nanomalzemelerin özellikleri, bileşimlerine önemli ölçüde bağlıdır (Haas ve Wolter, 1999). Organik-inorganik bileşenler arasındaki arayüzün yapısının yanı sıra, hibrit ağların tasarlanmasındaki önemli özelliklerden biri de malzemeyi tasarlamak için kullanılan kimyasal yollarla ilgilidir (Sanchez, vd., 2005).

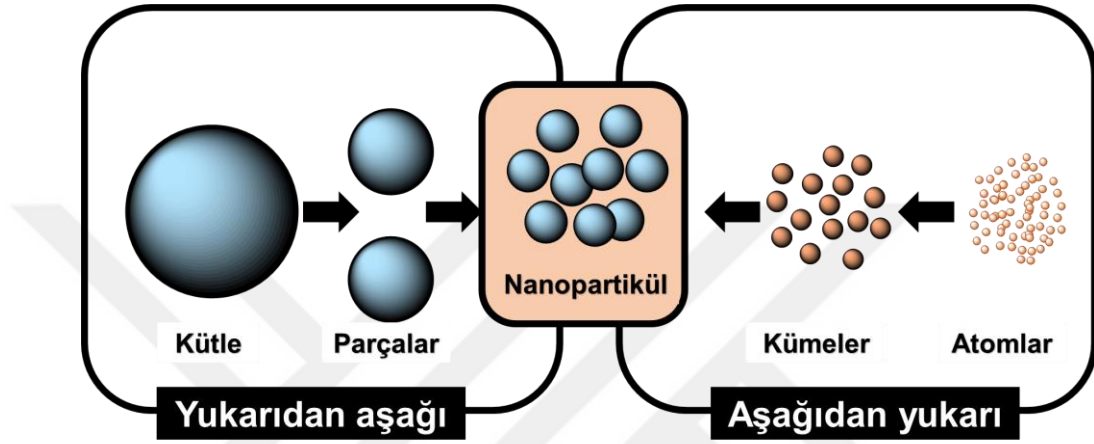
Sol-jel kimyası ile çok işlevli öncüllerin kullanımı birçok soft materyal sentezinin temeli oluşturulabilmektedir. Sol-jel için gerekli olan silisyum içerikli öncüller en sık kullanılan inorganik köprü partikülü olan SiO₂ sentezinde tercih edilmektedirler. Günümüzde araştırmacılar çalışmalarının birçoğunu silika nanopartikülleri üzerine veya bu partikülleri de dahil ederek yapmışlardır (Chen ve Mikecz, 2005; Lee, vd., 2017; Zheng, vd., 2012). Nano-silika (SiO₂) dolgulu polimer matrisli kompozitler, son birkaç yılda önemli ilgi gördüğü çalışmalarla raporlanmıştır. Polimer matris içerisinde SiO₂ dolgulu nanopartikülleri bulunan kompozit malzemelerin avantajlı mekanik ve termal özellikleri rapor edilmiştir (Chrissafis, vd., 2009; Sargsyan, vd., 2007). Yapılan başka bir çalışma ile SiO₂ nanopartikül bazlı filmlerin iyi antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Hannon, vd., 2015). SiO₂ nanopartikül içerikli ince filmler ile süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması ve potansiyel uygulamaları (anti-korozyon, anti-icing, antikontaminasyon, kir tutmayan, superhidrofobik yüzeyler vb.) çalışmalarla kanıtlanmıştır (Vidal, Gómez, vd., 2019). Silika nanopartiküller, nano ölçekli yüzeylerin veya dökme malzemelerin davranışlarını ya malzemenin bir bileşeni olarak ya da sonraki adımlarda bir dolgu maddesi olarak değiştirir. Dolgu maddesi veya yüzey değiştirici olarak kullanıldığından, nanopartikül-matris uyumluluğu ve partiküllerin yüzey kimyasına bağlı olarak kompozit davranışı düzenlenmelidir (Murray, vd., 2010). SiO₂ nanopartikülleri için morfolojik kontrolü ve istenen kimyasal özellikleri sağlamak için son yıllarda SiO₂'nin uyumlu yüzey özelliklerini hedefleyen yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Cui, vd., 2019; El-Naggar, vd., 2017).

2.1.1. Nanoyapıların Sentezi

Nanoyapıların sentezinde nihai performans için anahtar faktörler boyut, şekil ve morfolojidir (Tiwari, Tiwari ve Kim, 2012). Boyut ve şekle bağlı olarak nanomalzemeler 0D – sıfır boyutlu (kuantum noktaları, nanopartiküller), 1D – bir boyutlu (karbon nanotüpleri, nanorodlar ve nanoteller), 2D – iki boyutlu (nanofilmler) ve 3D – üç boyutlu nanomateryaller olarak sınıflandırılır (Jyotishkumar, vd., 2017). 2D nanomalzemeler, yığın özelliklerinden farklı birçok düşük boyutlu özellikleri nedeniyle, malzeme araştırmalarında odak noktası haline gelmiştir. Özellikle nano cihazların temel yapıtaşları olan 2D malzemeler sınıfına sensörler, fotokatalizörler, nanoreaktörler, nanokaplayıcılar girmektedir (Tiwari, vd., 2012). Nanokaplamalar ile

günümüzde malzemenin bütününü değiştirmek yerine çeşitli tekniklerle yüzeyin kaplanması sonucu istenilen özellikler kazandırılmaktadır.

Nanopartiküllerin kontrollü bir şekilde sentezinde (Şekil 2.1) iki temel strateji kullanılır. ‘Aşağıdan yukarıya (bottom up)’ ve ‘yukarıdan aşağıya (top down)’ olarak geniş bir şekilde sınıflandırılan bu yaklaşımlar, nanopartiküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik tekniklerle sentezlenmesi sonucu oluşurlar (Sajid ve Płotka-Wasyłka, 2020).



Şekil 2.1: Nanofabrikasyonda ‘yukarıdan aşağıya (top down)’ ve ‘aşağıdan yukarıya (bottom up)’ sentez simülasyonu

2.1.1.1. Top down ve Bottom up metotlar

Nanokristal ve nanopartiküllerin uygulamalardaki potansiyel etkilerinin yanı sıra optoelektronik, termodinamik, mekanik ve katalitik özellikleri sebebiyle son yıllarda artan bir çalışma alanı olduğu bilinmektedir. Bu tür nano nesnelerin orijinal potansiyelini güçlü bir şekilde kullanma ve özelliklerine erişme yeteneği, nanoskopik ve mezoskopik ölçek arasındaki boşluğu doldurma yeteneğine dayandığı görülmüştür (Curri, vd., 2010). Dolayısıyla nanopartikülleri yapılara, malzemelere ve son olarak cihazlara entegre etmek, bunların işlenebilir sistemlere dahil edilmesi ve morfolojik olarak kontrol edilebilmesi çok önemlidir.

Nano ölçekli nesnelerin özelliklerine yaklaşmanın iki yolu vardır: aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşım ve yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşım (Bréchnac, vd., 2007). Nanopartiküller, top-down metodunda büyük malzemenin aşama aşama nanoboyuta indirgenmesi, bottom-up metodunda atomlar veya moleküllerden

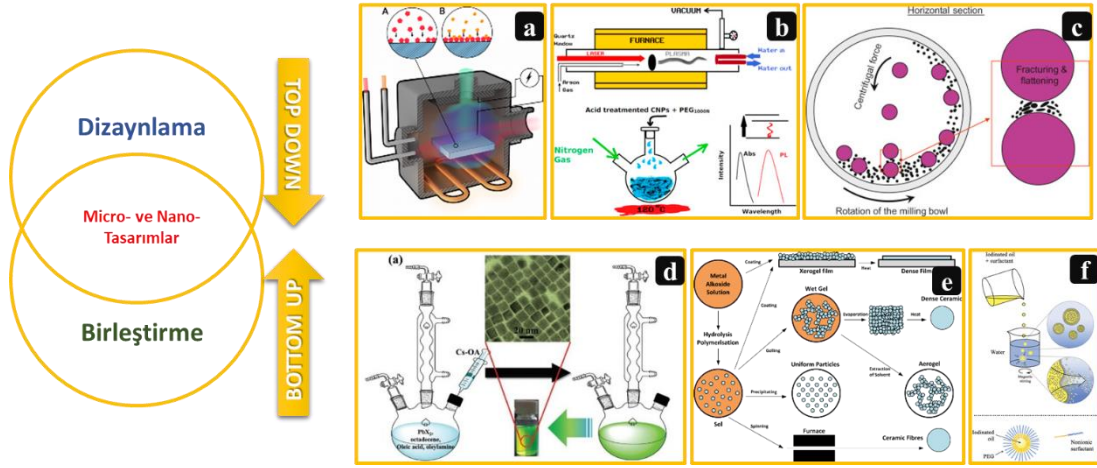
başlayarak yükseltgenmesi ile elde edilir (Şekil 2.2). Her iki yaklaşımın da avantaj ve dezavantajları vardır. Sentez metodunun seçimi, uygulamaya yönelik nanopartiküllerin sentezlenmesi için çok önemlidir (Rane, vd., 2018). Aşağıdan yukarıya yaklaşımlarda elde edilen nanopartikülleri şekil ve boyut bakımından kontrol etmek daha kolaydır (Gawande, vd., 2016).

Top down yöntemlerde üretim süreci genellikle mekanik-fiziksel parçacık üretimini ifade eder. Bottom up üretim sürecinde, molekül veya atomların kendi kendine organizasyonu ya da kontrollü sentezi ile fizikokimyasal prensiplerine dayanmaktadır. Nanoparçacıkların üretilmesi için kullanılan mekanik-fiziksel kırma yöntemleri çeşitli öğütme tekniklerini içerirken atom veya moleküllerden seçilmiş daha karmaşık yapılar aerosol proseslerini, çökeltme reaksiyonlarını ve sol-jel proseslerini içerir.

Nanoparçacıklar hem kimyasal reaksiyonlarda hem de fiziksel süreçlerde birçok farklı şekilde sentezlenebilir. Ticari veya endüstriyel üretimi için kullanılan en yaygın yöntemler dört ana gruba ayrılabilir (Pokropivny, 2007):

- Buhar birikimi, alev pirolizi, yüksek sıcaklıkta buharlaşma ve plazma sentezini içeren gaz fazı işlemleri
- Çözücülerdeki kimyasal reaksiyonların kolloidlerin, aerosollerin oluşumuna yol açtığı sıvı faz yöntemleri
- Sol-jel tekniği
- Öğütme, frezeleme ve alaşım dahil katı faz mekanik işlemler
- Litografi gibi çeşitli aşamaların gerçekleştiği işlemler

Aynı malzeme olsa bile, spesifik özellikleri optimize etmek için genellikle farklı yöntemler kullanılır (A.g.e.).



Şekil 2.2: Top down metotlar; a-Kimyasal buhar biriktirme, b-Lazer ablasyonu, c-Mekanik öğütme. Bottom up metotlar; d-Sıcak enjeksiyon, e-Sol jel metodu, f-Mikro ve nano emülsiyon oluşturma

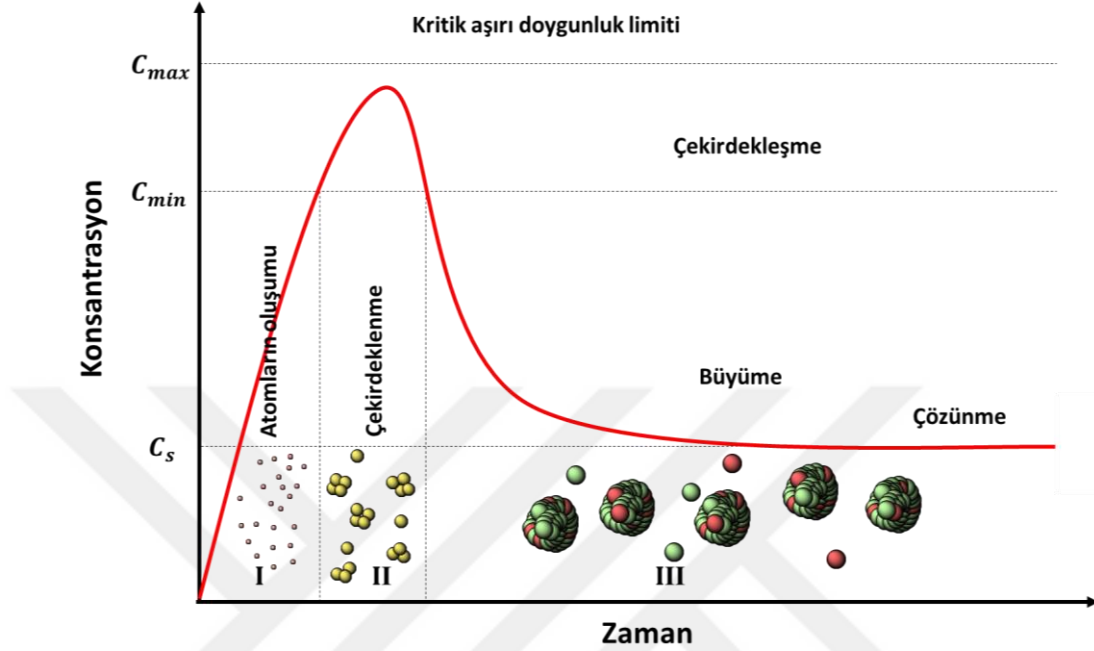
2.1.2. Partikül Oluşumunun Termodinamik Temelleri: La-Mer Teorisi

Nanomalzemeler için yapılan araştırmaların büyük çoğunluğunda, kontrollü boyut ve şekle sahip yüksek kaliteli nanopartiküllerin sentezi, malzemenin odak noktası olmuştur (Finney ve Finke, 2008; Polte, 2015; Yin ve Alivisatos, 2005). Kolloidal nanopartiküller, yığın muadillerinden farklı elektrik, optik, manyetik ve kimyasal özellikler sergilerler. Bu özellikler boyut, şekil, bileşim veya kristal yapı gibi parametrelerle belirlenir. Nanopartikül eldesinde bu özellikler kontrol edilerek elde edilecek malzemenin arzu edilen şekilde ayarlamak mümkündür (Polte, 2015). Bütün nanomalzemenin eldesinde atom/molekül → küme → nanopartiküller → amorf malzeme şeklinde bir sıra izlenir.

Nanokristaller çözelti içerisinde elde edilirken iki önemli adım takip edilir. i)çekirdeklenme ve ii)kristal büyümesi (Arslan, 2014).

La Mer ve arkadaşlarının 1950’de sülfür bazlı yapıların geliştirilmesinde yaptığı çalışma ile nanokristallerin oluşumunu kapsayan bir teori geliştirdiler (LaMer ve Dinegar, 1950) ve hala nanoparçacık oluşum sürecinin genel mekanizmasını açıklayan tek modeldir. Mekanizmalarına göre, kolloidal dispersiyon hazırlanırken başlangıç solüsyonu iyi bilinerek tasarlanmalıdır. Kolloidal yapının sentez mekanizmasına göre ilk türlerin konsantrasyonu kısa bir süre içerisinde doyma noktasına gelecek şekilde düzenlenmelidir (A.g.e.). Dolayısıyla partikül büyümesi son derece hızlıdır ve bu

nedenle konsantrasyonu büyüme sürecindeki en yavaş adımın çekirdeklenme seviyesinin altına düşürür. Şekil 2.3'teki La-mer mekanizması, üç aşama da monomer konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.3: La-Mer diagramı: Çekirdeklenme ve büyüme süreçleri: (I) Çözeltideki serbest monomer konsantrasyonunda gerçekleşen hızlı artış (II) Çözelti içindeki serbest monomerlerin konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltan "çekirdeklenme patlaması". Bu noktadan sonra monomerin konsantrasyonuna bağlı olarak çekirdeklenme devam eder veya durur. (III) Çözelti boyunca monomerlerin difüzyonunun kontrolü altında meydana gelen çekirdeklenme büyümesi (Thanh, Maclean ve Mahiddine, 2014)

Çekirdeklenme, birinci dereceden faz geçişindeki ilk adımın sürecini tanımlayan termodinamik bir modeldir. Klasik çekirdeklenme teorisi, çekirdeklenme sürecini tanımlayan yaygın kullanılan basit bir teoridir. Bu teoriye göre, yarı kararlı fazdaki yoğunluk dalgalanmaları, belirli bir kritik boyuta ulaşana kadar sürekli olarak birleşen ve parçalanmış ön çekirdek kümelerinin oluşumuna yol açar (Mullin, 2001). Kritik boyuta ulaşan kümeler kararlı hale gelir ve kendiliğinden büyümeye devam ederek kristal çekirdeklerin oluşmasına neden olur (Erdemir, Lee ve Myerson, 2019). Klasik çekirdeklenme teorisi bir termodinamik sistemin 'Gibbs serbest enerjisini' minimuma indirme eğilimindedir (Venables ve Spiller, 1983). Başlangıçta suyun faz geçişlerini açıklayan bu teori, LaMer'in nanopartikül çekirdeklenme süreçlerine de aktarılmıştır (Polte, 2015). Bu teori yalnızca çekirdeklenmeyi tanımlar.

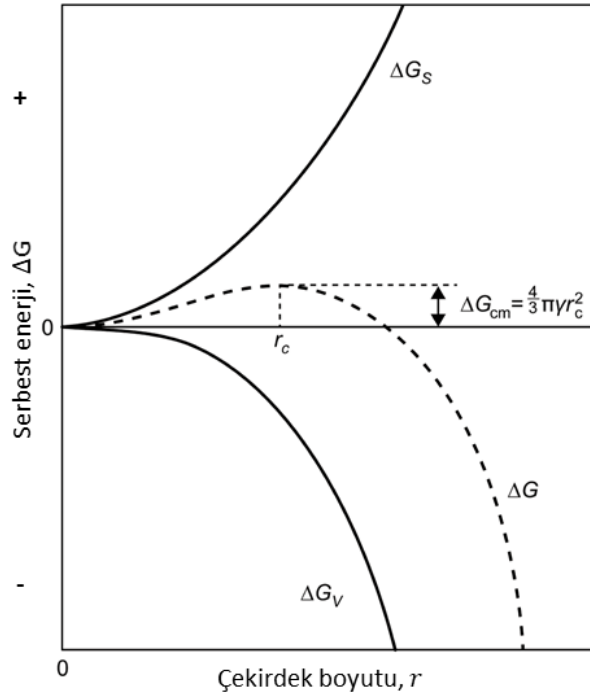
Bu sürecin termodinamik tanımı, küme oluşumu için gerekli olan serbest enerji değişimini (ΔG) faz dönüşümü için toplam serbest enerji değişimi (ΔG_v) ve bir yüzeyin oluşumu için serbest enerji değişimi (ΔG_s) olarak tanımlayan Gibbs tarafından geliştirilmiştir (Erdemir, Lee ve Myerson, 2019).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \beta L^2 \gamma + \alpha L^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

Burada γ yüzey gerilimidir. Karakteristik L uzunluğuna göre βL^2 ve αL^3 sırasıyla alan ve hacim faktörleridir. Küresel bir çekirdek için, çekirdek çapı temel alınarak; alan faktörü $\beta = \pi$ ve hacim faktörü $\alpha = \pi / 6$ şeklindedir. Yani yarıçapı r olan küresel kümeler için Denklem (2.2) olur.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma \pm \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.2)$$

Kristalleşmeye devam eden çözeltiler içerisinde, toplam serbest enerji değişimi (ΔG_v) sebebiyle, aşırı doymuş bir çözeltinin kendiliğinden birikme eğilimi oluşur. Katı hal sıvıdan daha kararlı olduğu için, ΔG_v negatif olur ve böylece sistemin Gibbs serbest enerjisini azaltırken, katı-sıvı ara yüzün eklenmesi, serbest enerjiyi kümenin yüzey alanıyla orantılı bir miktarda artırır (Kubota, Yokota ve Mullin, 1997).



Şekil 2.4: Kritik çekirdeğe ulaşmak için gereken serbest enerji diyagramı (Erdemir, Lee ve Myerson, 2019)

Kümelerin büyümesi, büyümeyi destekleyen ΔG_v terimindeki azalma ile çözünmeyi destekleyen ΔG_s terimindeki artış arasındaki rekabete bağlıdır. Bu kavram, iki karşıt terimin ve küme oluşumu için gerekli toplam serbest enerji değişiminin ΔG küme yarıçapına göre çizildiği Şekil 2.4'te daha açık bir biçimde gösterilmiştir.

Pozitif yüzey serbest enerjisi, başlangıçta toplam serbest enerji değişiminde bir artışa neden olan yarıçapa hakimdir. Küme boyutu arttıkça, pozitif enerji (ΔG_s) ve negatif enerji (ΔG_v) terimleri arasındaki rekabet önemli hale gelir ve toplam serbest enerji, kritik boyutu r_c aşarak maksimum r yarıçapına geçer.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r_c \gamma + 4\pi r_c^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.3)$$

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

Başka bir deyişle, kritik boyut, makroskopik bir kristale dönüşmeye devam edecek olan kararlı bir çekirdeğin minimum boyutunu temsil eder (Mullin, 2001). Bu boyut, serbest enerji fonksiyonunu yarıçapa göre en aza indirerek değerlendirilebilir. Çekirdeğin kritik boyutundan daha küçük olan parçacıklar termodinamik koşullar nedeniyle çözünecek veya buharlaşacaktır, dolayısıyla serbest enerjide azalma sağlanacaktır.

Özetle, çekirdeklenme için aktivasyon bariyeri ΔG_{crit} olarak adlandırılan serbest enerji değişiminin maksimum değeri, denklemlerde (Denklem 2.3 ve 2.4) yerine konularak bulunur:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4\pi r_c^2 \gamma}{3} \quad (2.5)$$

Çekirdeklenme hızı $J(T, \Delta G_v)$, hacim başına birim zamanda oluşan çekirdek sayısı, genellikle Arrhenius denklemi kullanılarak ifade edilebilir:

$$J(T, \Delta G_v) = A \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

k_B Boltzmann sabitidir. Kümelerin (çekirdek) büyümesi Gibbs Thompson denklemi ile açıklanır:

$$\ln \frac{c}{c^*} = \ln S = 2\gamma v / kTr \quad (2.7)$$

Denklem 2.5 ve 2.7’de değerler yerine konularak:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (2.8)$$

Bu denklemler ile goryyoruz ki çekirdeklenme hızını belirleyen ana faktorler aşağıdaki şekildedir.

- i. Sıcaklık (T)
- ii. Süper doygunluk derecesi (S)
- iii. Yüzey gerilimi (γ)

Parçacık büyüme ve olgunlaşmasını karakterize etmeye yönelik zamana göre parçacık boyut dağılımına bağlı olarak farklı yaklaşımlar sunulmuştur (Thanh, vd., 2014).

Klasik ekirdeklenme kavramı araştırılırken homojen ve heterojen çekirdeklenme oluşmalarını ayırt etmek önemlidir. Homojen ekirdeklenme kendiliğinden ve rastgele gelişirken heterojen çekirdeklenme sıvı veya buhar teması olan katı yüzeylerde meydana gelir.

Çekirdeklenme süreci, sabit monomer konsantrasyonu ve süresi ile gerçekleşir ve çekirdek oluşumunda monomer konsantrasyonu kritik sperdoyma ulaşılınca çekirdeklenme aşaması sona erer (Arslan, 2014). Çekirdeklenme sırasında termodinamik kararsızlıkta olan ve kritik yarıçapa ulaşmak ve büyümek için kararlı çekirdekler oluşturan kristal kümeler meydana gelir. Daha sonra çözelti içerisindeki serbest atomlar veya kararsız çekirdeklerin birleşimi ile nanopartiküller halinde büyürler.

Kristal oluşumunu takiben büyümeye neden olan fenomen için Reiss 1951’de büyüme hızının yalnızca partiküllere sağlanan monomer akışına bağlı olduğu "difüzyonla büyüme" olarak bilinen bir büyüme modeli geliştirdi (Reiss, 1951). Temelde koloidal kristaller, yeni elde edilen çekirdek yüzeyi üzerinde mevcut monomer difüzyonu ve ardından bağlı yüzeyde monomer reaksiyonları ile büyür. Bu yapılanma, genellikle Ostwald olgunlaşması olarak isimlendirilen difüzyonla kontrol edilir.

Sonuç olarak, kristalizasyon işlemi (çekirdeklenme ve büyüme) nanomalzemelerin kristal yapısını, şeklini, boyutunu ve diğer morfolojik ilgili yönlerini belirlemede önemli bir rol oynar. Aynı zamanda nanokristal büyümesi partiküllere son şeklini veren önemli bir süreçtir. Bu nedenle, nanokristallerin yapı mekanizmasını anlamak için varsayımsal bir yaklaşım, nanokristallerin boyutu, şekli ve yapısı üzerinde daha büyük bir kontrol sağlar ve bunun sonucu olarak birtakım özellikleri basitçe kristalleştirme koşullarını değiştirerek ayarlama olanağı sunar. Uygulama yönleri açısından kristalleşme ve büyüme yaklaşımına dikkat etmek nanopartikül sentezinin muazzam bir özelliği gibi görünmektedir. Nanopartiküllerin sentezinde kristalleşme prosedürünün kontrol edilmesi ürünlerin özellikleri üzerinde önemli bir role sahiptir ve üreticilerin istenen ve tekrarlanabilir özelliklere sahip malzemeler hazırlamalarına izin verir (Arshadi, Moghaddam ve Eskandarian, 2014).

2.1.2.1. Partikül stabilizasyonu

Partikülün bir matris içerisine homojen olarak dağılabilmesi için, birbirleri ile etkileşime girmemeleri ve aglomerasyonlarının önlenmesi gerekmektedir. Genel olarak, nano ölçekteki parçacıklar kararsızdır ve kısa parçacıklar arası mesafelerde birbirlerine van der Waals, elektrostatik veya manyetik kuvvetler tarafından çekildikleri için kümelenme eğiliminde oldukları bilinmektedir (Polte, 2015).

Kolloidal süspansiyonlar, gelişmiş malzemelerden ilaç dağıtımına kadar çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Tohver, vd., 2001). Dolayısıyla kararlı bir yapı olması için, partikül stabilizasyonu gereklidir ve partiküller arası etkileşimleri önlemek için genel olarak elektrostatik, sterik ve diğer itici etkileşimleri engellemek ile mümkün olmaktadır.

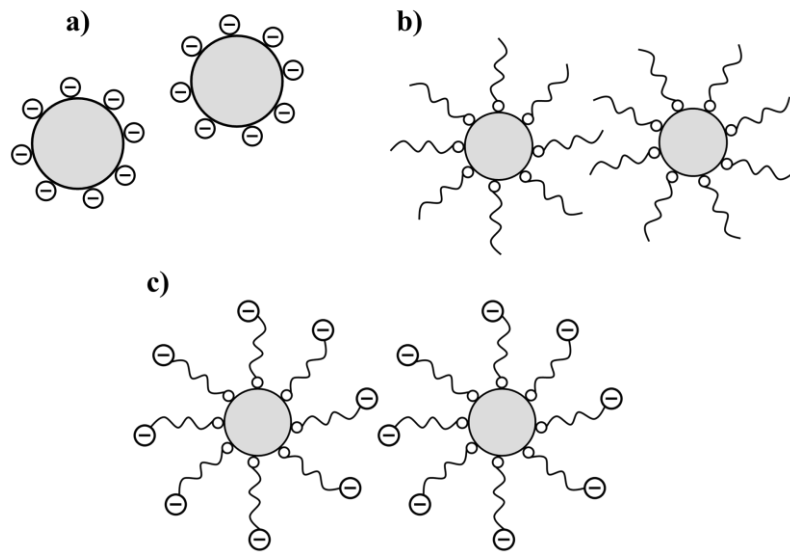
Elektrostatik stabilizasyonda, partikül etrafında yük kılıfları oluşturulur ve yüzeye absorblanan yükler sebebiyle birbirlerini iten parçacıklar çökmeyi veya aglomerasyonu engelleyecektir. Fakat stabilizasyonun pH değişimi ile orantılı bir şekilde değiştiği bu nedende bir miktar sorun oluşturduğu gözükmektedir. Özellikle hidroliz-kondenzasyon ile sürekli değişen sıvının polarlığı pH değişimi stabiliteyi engelleyen bir ortam oluşturacaktır (Şekil 2.5).

Sterik stabilizasyon, partikül yüzeyine adsorbe edilmiş noniyonik yüzey aktif maddelerin veya polimerlerin bir dispersiyondaki partiküller arasında güçlü itme sağladığı işlemdir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler veya polimerlerin, partiküllerin yüzeyine adsorpsiyonu, özellikle organik çözen içerisinde partikül çevresinde 'd' kalınlığına sahip adsorbe bir katman üretir (Tadros, 2013). Dolayısıyla iyon yüküne ihtiyaç duymadan bir stabilizasyon gerçekleşebilmektedir (Şekil 2.5).

Elektrostatik ve sterik stabilizasyonun basit bir kombinasyonu veya adsorbe edilmiş/bağlı polielektrolitlerle bir stabilizasyon olan elektrosterik stabilizasyondur.

Kolloidal stabilitenin manyetik partiküller üzerindeki etkisini gözlenen bir çalışmada, seçilen polimer farklı ağırlık versiyonları ile partikül yüzey modifikasyonu sonucu elektrosterik olarak stabilizasyonu sağlanmıştır (Yeap, vd., 2012).

Kontrollü bir sol-jel prosesinde partikül yüzeylerindeki elektriksel yükler ile partikül büyümesi ile elektrostatik bir kolloidal çözelti elde edilir. Dolayısıyla parçacıklar dış bir elektrik alana tepki verirler ve bu durum zeta potansiyeli olarak adlandırılan partikül yüzeyindeki toplam yükü belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Ortam pH değişimi ile partikül yüzeyindeki yük dengesi değişmekte ve partiküllerin teması ile aglomerasyon gerçekleşebilmektedir. Partiküller arası itme bariyeri oluşturmak ve uygun bir çözen ile reaksiyon tersinir bir duruma getirilebilir. Fakat sol-jel prosesinde bu durum sürekli hidroksil kondenzasyonu sebebiyle mümkün olmamaktadır.



Şekil 2.5: Metal oksit partiküllerin görünümü: a) Elektrostatik stabilizasyon, b) Sterik stabilizasyon, c) Elektrosterik stabilizasyon

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ile etkileşimler önlenmektedir. Partikül yüzeyinde oluşan yeni yük dengesi düşük bir ara yüzey enerjisi sağlamaktadır. Bu durum partiküllerin kolay işlenebilir bir hale gelmesini mümkün kılar.

2.1.3. Sol-Jel Prosesi

Sol-jel prosesi, bir iyon veya moleküler bileşikten başlayarak iyonlar arasında oluşan oksijen bağı sonrası su veya diğer küçük moleküllerin salınması şeklinde bir kimyasal reaksiyondur. Su veya moleküllerin salınması sonrası oluşan yapılarla üç boyutlu bir ağı oluşması sonucu çoklu kondenzasyon reaksiyonu gerçekleşir (Gugliemli, Kickelbick ve Martucci, 2014). Sol-jel prosesi istenilen yapının sıvı bir “sol” fazından katı bir “jel” fazına geçişini kapsar (Gupta ve Chaudhury, 2007).

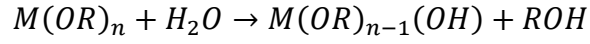
Sol-jel prosesinde, gerekli şartlar sağlandıktan sonra jel haline dönen sol yapısını oluşturmak için uygun çözelti içinde bir ön başlatıcı madde kullanılır (Pierre, 2020). Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler; i) ön başlatıcılar ii) çözücüler iii) katalizörler olmak üzere gruplandırılabilir.

Ön başlatıcılar metal tuzları ve alkoksitler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Metal tuzları (M_mX_n) ve metal alkoksitlere ($M(OR)_n$) örnek olarak alüminyum klorür, $AlCl_3$, ve alüminyum etoksit, $Al(OC_2H_5)_3$, örnek olarak verilebilir (A.g.e.). Sıklıkla kullanılan metaller periyodik tablonun IV. ve V. periyotlarında bulunan bazı geçiş metalleri (Ti, Zr, Sc, V, Cr v.d.) ve ametal (Si, Cl, Al, Br v.d.) grubundaki elementlerdir.

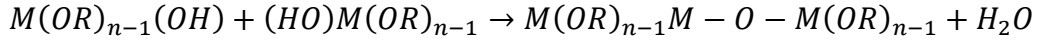
Ön başlatıcıların kimyasına bağlı olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için organik çözücüler (alkoller) kullanılmaktadır. Metal alkoksitlerle reaksiyon için genellikle metanol, etanol, izopropanol, bütanol gibi alkoller kullanılır. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalizör vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşendir (Brinker ve Scherer, 2013). Su ile organik çözücüler, alkoksit öncüllerin reaksiyon kontrollerine dolayısıyla elde edilen yapının daha esnek bir jel formuna katkı sağlamaktadırlar (Gugliemli, Kickelbick ve Martucci, 2014).

Sol- jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olarak ikiye ayrılırlar. Asit katalizörlere asetik asit, nitrik asit, hidroflorik asit ve baz katalizörlere amonyum hidroksit örnek olarak verilebilir (Kloskowski, vd., 2010).

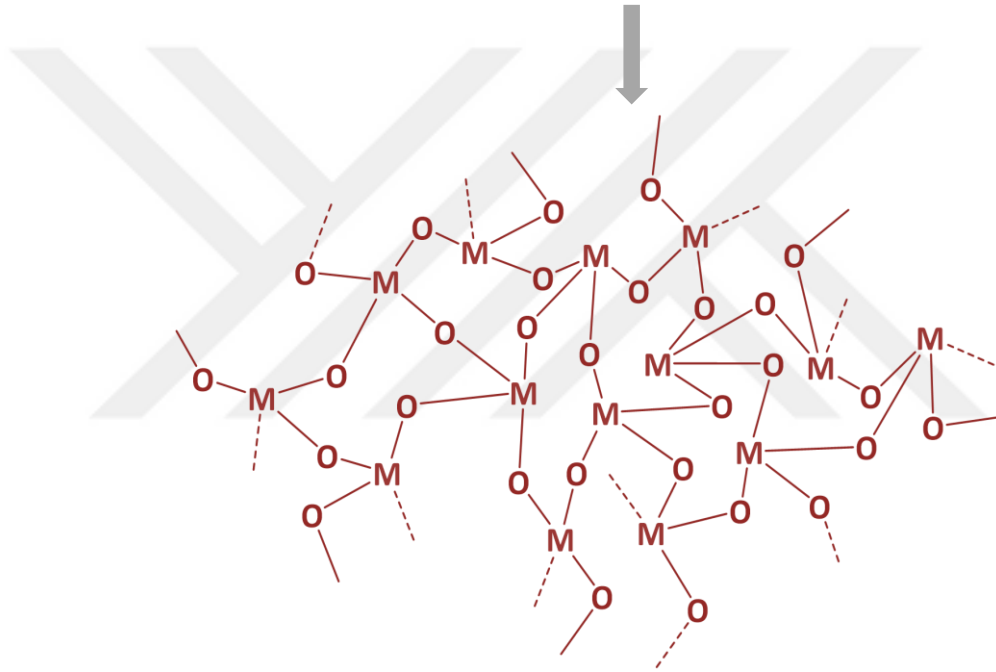
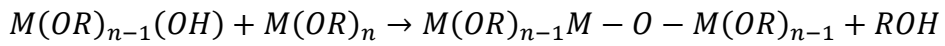
Hidroliz



Kondenizasyon



ya da



Şekil 2.6: Metal alkoksit öncülüğünde sol-jel yönteminin temel reaksiyonları ve oluşan ağın görüntüsü

Başka bir tanım ile sol-jel kimyası, inorganik polimerlerin veya seramiklerin solüsyondan sıvı öncüllerden bir çözüme ve son olarak da “jel” adı verilen bir ağ yapısına dönüşüm yoluyla hazırlanması şeklinde açıklanmıştır (Brinker ve Scherer, 2013). Sol-jel reaksiyonunda sol oluşumu, hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki ana reaksiyondan oluşur. Çözelti içerisindeki reaksiyonun birinci aşamasında $M - OR$ grupları, kararlı olmayan ve diğer türlerle reaksiyona giren $M - OH$ bağlarını oluştururlar. Bu birinci adıma *hidroliz* denir. Ortamda yeterli alkol ve su bulunduğu

tüm –OR gruplarının yerini –OH grupları alır. İkinci aşamada, kararsız M – OH grubu, su veya alkol çözeltisinde M – O – M bağları oluşturmak için diğer M – OH veya M – R (sol-jel basamağındaki öncülerin alkoksit olması durumu) ile yoğunlaşır. İkinci adıma *kondenizasyon* denir (Gugliemli, Kickelbick ve Martucci, 2014). Böylece Şekil 2.6'daki gibi üç boyutlu bir ağ oluşur.

Sol-jel reaksiyonu denince akla ilk önce silikon alkoksitler gelmektedir (Şekil 2.7). Sol-jel kimyası için çeşitli alkoksitlerin uygunluğu ve reaksiyonların sonucu birkaç parametre ile kontrol edilir (Danks, Hall ve Schnepf, 2016).

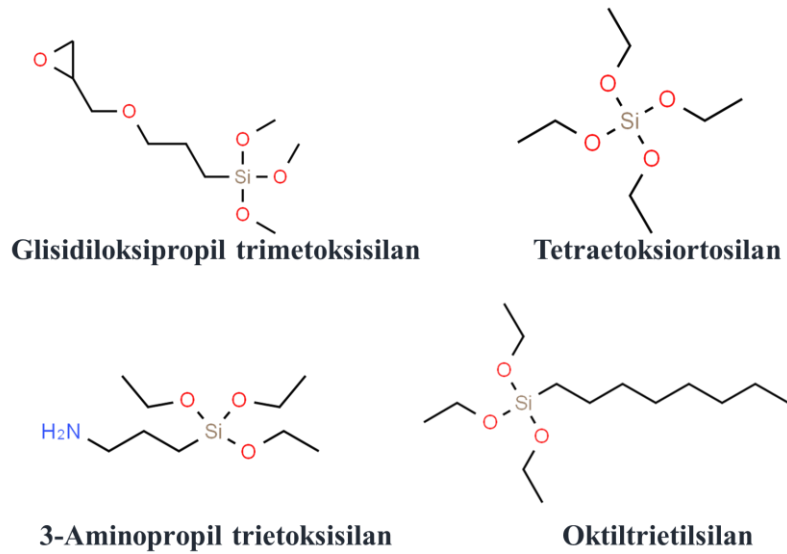
- Oksijen ve metal arasındaki elektronegatiflik farklarının M – O bağının iyonik karakterini etkilemesi

Livage ve diğerleri tarafından geliştirilen model ile bu etkileşim görülebilmektedir (Livage, Henry ve Sanchez, 1988).

- Alkil/aril zincirinin alkoksi gruplarının stabilitesi üzerindeki elektron verme/geri çekme kabiliyeti

Hidroliz-kondenizasyon oranlarını dolayısıyla oligomerizasyon veya polimerizasyon derecesini etkileyerek sonuçta oluşan jel yapısına yön verir.

- Uçuculuk ve viskozite gibi fiziksel değişkenlerim alkoksitlerin sol-jel kimyası uygunluğunu etkilemesi

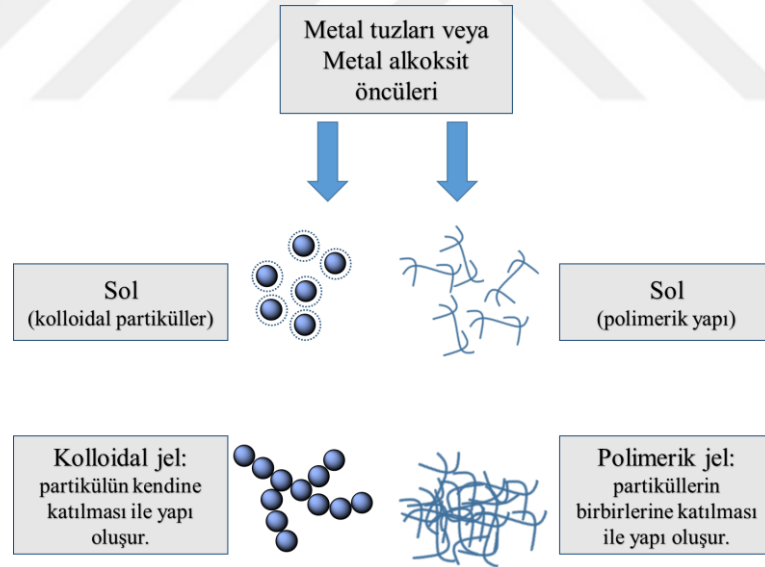


Şekil 2.7: Bazı silikon alkoksitlerin moleküler yapıları

Guglielmi ve diğeri, sol-jel yöntemi ile oksit sistemlerinin sentezi için kullanılan alkoksit ve alkoksit olmayan öncüller (nitratlar, karboksilatlar, asetilasetonlar, klorürler ve diğeri inorganikler) ile arasında oligomerizasyon derecesi, uçuculuk, viskozite, alkolle reaksiyonlar, alkoksitler arasındaki moleküler ilişki, hidroliz, hidrolize karşı stabilizasyon gibi parametreler karşılaştırılmıştır (Guglielmi ve Carturan, 1988).

Özellikle geçiş metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu yapılar belli bazı ligantlarla kompleks oluşturularak, sol-jel reaksiyonları kontrol altına alınmaktadır (Kessler, 2018).

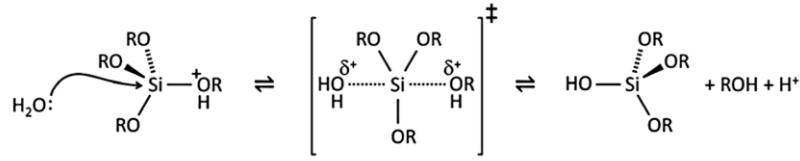
Silikon alkoksitlerin hidrolizi ise oldukça yavaştır. Bu nedenle, genellikle asitler veya bazlar, sol-jel sürecini hızlandırmak için katalizör olarak uygulanır. Danks ve arkadaşları, silikon alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarının anlaşılmasının sol-jel kimyasında ustalaşmanın anahtarı olduğunu belirtmişlerdir (Danks, Hall ve Schnepf, 2016).



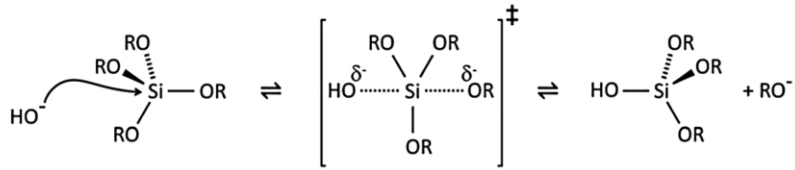
Şekil 2.8: Sol-jel reaksiyonunda katalizörün oluşan ağ yapısı üzerine etkisi

Katalizörlerin, türetilmiş ağın nihai yapısı üzerinde büyük bir etkisi vardır. Bu farklı davranış, katalizörlerden etkilenen nispi hidroliz-kondenzasyon oranları arasındaki karmaşık etkileşime dayanmaktadır. Şekil 2.8'deki gibi genellikle katalitik aktif türler olarak asitler, daha polimer benzeri genişletilmiş bir yapıya neden olurken, bazlar daha

partikül benzeri bir morfoloji ile sonuçlanır (Gugliemli, Kickelbick ve Martucci, 2014).



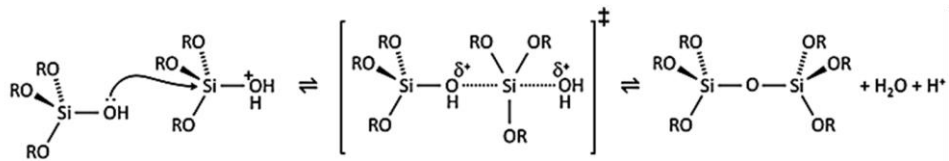
Silikon alkoksitlerin asit katalizörü ile hidrolizi



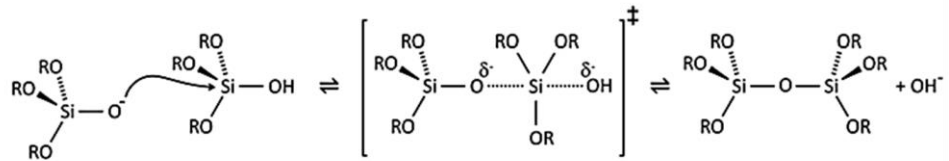
Silikon alkoksitlerin baz katalizörü ile hidrolizi

Şekil 2.9: Silikon alkoksi grupların hidroliz reaksiyonları (Danks, Hall ve Schnepf, 2016)

Şekil 2.9’da bir silikon alkoksi grubunun, hem asit hem de baz ile katalize edilmiş sistemlerde beş koordinat geçiş durumuna sahip bir hidroksil ile yer değiştirme reaksiyonu görülmektedir. Hidroliz adımının hızı, geçiş durumunun stabilitesine bağlıdır ve bu da, –OR gruplarına karşı –OH gruplarının göreceli elektron çekme veya verme gücüne bağlıdır (A.g.e). Sonuç olarak hidroliz adımı asidik koşullar altında giderek yavaşlarken, bazik koşullar altında daha hızlı seyretmektedir.



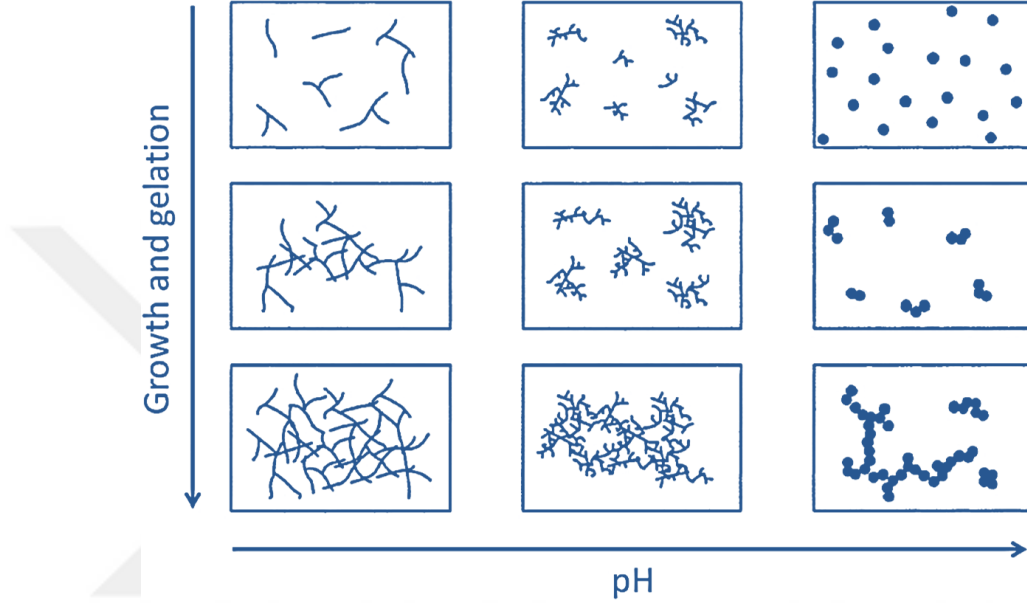
Silikon alkoksitlerin asit katalizörü ile kondenzasyonu



Silikon alkoksitlerin asit katalizörü ile kondenzasyonu

Şekil 2.10: Silikon alkoksi grupların kondenzasyon reaksiyonları (A.g.e.)

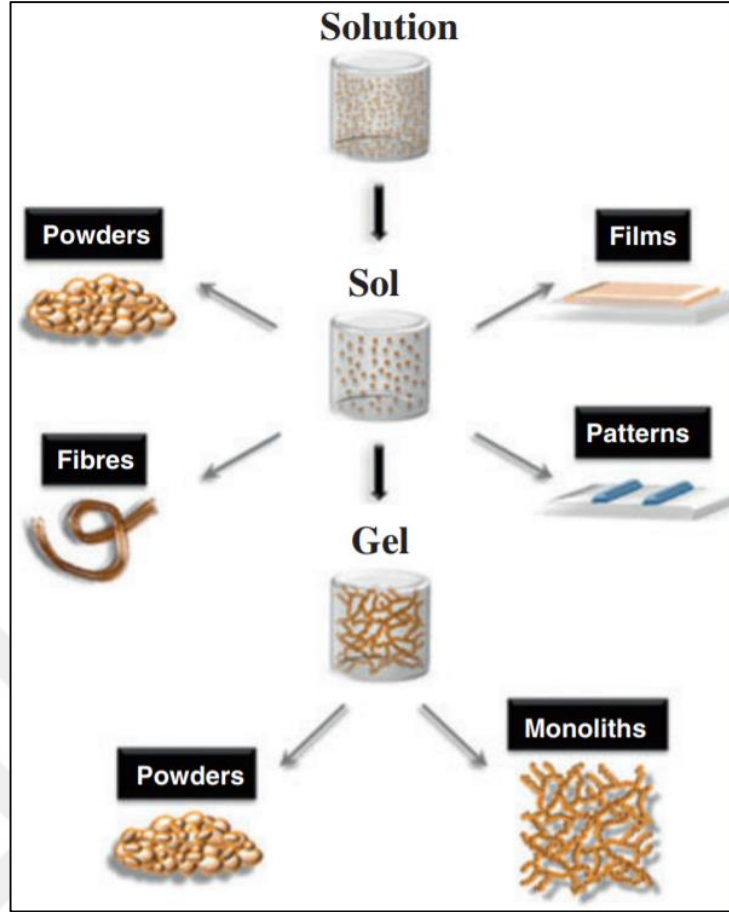
Hidroliz sonrası yoğunlaşmanın gerçekleşmesi ve ilerlemesi için en az bir silikon merkezinde bir silanol grubu gereklidir. Şekil 2.10'da katalize edilmiş sistemlerin kondenzasyon reaksiyonları verilmiştir. İlk hidroliz aşamasının tipik olarak en hızlı olduğu asidik koşullarda, kondenzasyon (yoğunlaşma) hidroliz tamamlanmadan önce başlar. Bazik ortamda ise yoğunlaşma daha uzun gerçekleşir ve ortam pH etkisi ile partiküllerin morfolojisi Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11: pH etkisi ile bir jelin büyümesi ve değişen yapısı (A.g.e.)

Sonuçta katalitik aktif yapılar olan asit katalizörü ile daha polimer benzeri genişletilmiş jel formunda bir yapı elde edilirken, baz katalizörler daha parçacık benzeri bir morfolojiye sahip olur. Sol-jel prosesi sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip maddeler, homojen inorganik oksit malzemelerden yüksek sıcaklıklara gerek duyulmadan oda sıcaklığında elde edilebilmektedir (Brinker ve Scherer, 2013).

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi sol-jel aşamalarının farklı prosesleri ile malzemelerin değişik formları daha sonra işlenecek prosese göre oluşturulabilir. Sollerin veya jellerin işlenmesi, Stöber tekniğinde örneklendiği gibi küçük partiküller üretmek için hidroliz-kondenzasyon sırasında reaksiyon hızını kontrol eden katalizör çeşidine göre değişiklik gösterebilmektedir (Stöber, Fink ve Bohn, 1968).



Şekil 2.12: Sol-jel metodu ile farklı formlarda sentezlenen materyaller (Shirsath, vd., 2018)

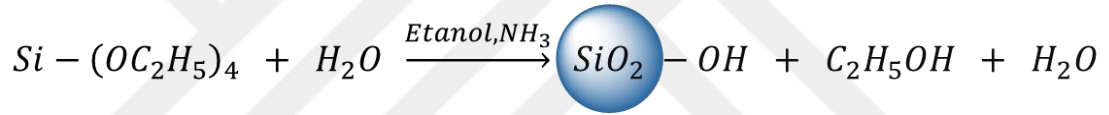
Sol-jel prosesinin bir diğer önemli özelliği, çözücü dolgululu jelin kuru bir katıya dönüştürülmesidir. Çözücünün bir silika jelden basit bir şekilde uzaklaştırılması veya buharlaştırılması mümkün olmaktadır. Sol-jel yöntemi ile fiberler, filmler ve partiküller gibi farklı boyut, şekil ve biçimlerde elde edilen ürünler ile kimyasal ve optik sensörler (Grant ve Glass, 1997), membranlar, fotokromik uygulamalar (Wu, Zhao, Huang ve Lim, 2017), ince film kaplamalar (Venkatesan ve Rajeswari, 2019) yapılabilmektedir. Elde edilen yeni materyallerin geliştirilmesinde ve seramik, nükleer, elektronik, gıda endüstrisi ve benzeri endüstrilerde bilimsel ve mühendislik alanlarının için uygulama alanları bulunmaktadır.

Gıda teknolojisi için nanoenkapsülasyon ile kokuları veya tatları maskeleyerek, aktif bileşenlerin gıda matrisi ile etkileşimlerini kontrol etmek, aktif ajanların salınımını kontrol etmek, hedef zamanda ve belirli bir oranda kullanılabilirliği sağlamak için nanoteknolojik sistemler kullanıldığı literatürde çalışmalar ile görülmektedir (Gibbs

vd., 1999; Chen, Remondetto ve Subirade, 2006; Jafari, Assadpoor ve Bhandari, 2008; Dickinson, 2010). Aynı zamanda üretimin işleme, depolama ve kullanım sırasında nem, ısı, kimyasal ve biyolojik bozulmaların tespiti ve önlenmesi için sersörler geliştirilmiştir (Bültzingslöwen, vd., 2002).

2.1.3.1. Stöber tekniği

Stöber işlemi, malzeme bilimindeki uygulamalarda kontrol edilebilir ve tek tip boyutta silika partikülleri (SiO₂) hazırlamak için kullanılan kimyasal bir işlemdir. İnorganik silika partikülleri çok çeşitli endüstriyel uygulamalar içinde dolgu maddesi, stabilizatör, bağlayıcı gibi destek materyali olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar için genellikle partikül boyutu ve yoğunluğu üzerinde kontrol gerektirdiğinden, bu parametrelerin doğru belirlenmesi önemli bir durumdur (Parnell, vd., 2016).



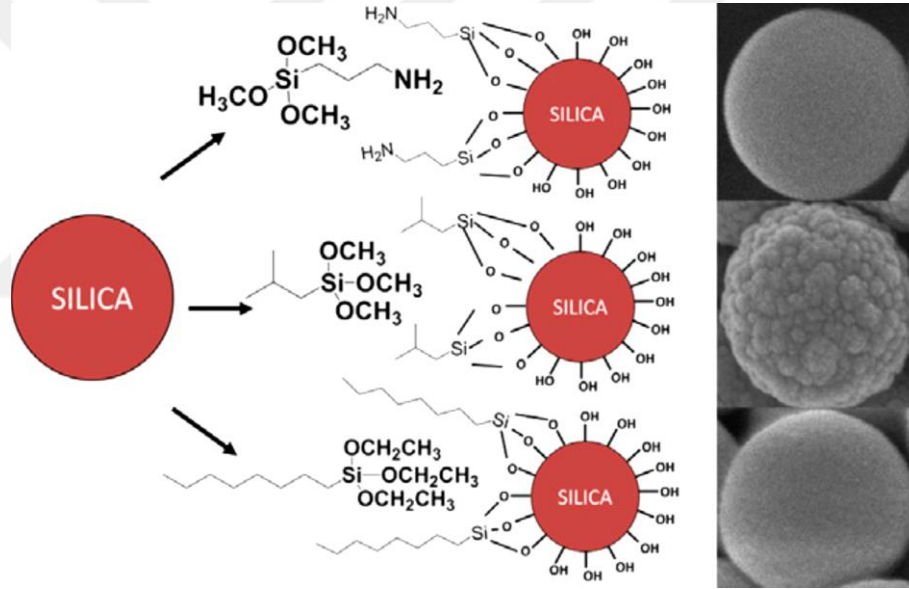
Şekil 2.13: Stöber metodu ile silika nanopartikülün sentezi

1968'de Werner Stöber ve ekibi tarafından rapor edilen bu yaklaşım bugün silika nanopartiküllere yönelik en yaygın kullanılan prosestir (Stöber, Fink ve Bohn, 1968). Moleküler bir silan öncününün bazik katalizör eşliğinde alkollü bir çözelti içinde su ile reaksiyona sokulduğu, ortaya çıkan moleküllerin daha sonra daha büyük yapılar oluşturmak için bir araya geldiği sentez metodudur. Şekil 2.13'de Stöber prosesi ile sentezlenen partiküllerin genel reaksiyonu gösterilmiştir.

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak 50 ila 2000 nm arasında değişen çaplara sahip silika parçacıkları üretildiği çalışmalarla raporlanmıştır (Dixit, vd., 2016; Z. Liu, vd., 2011; Meier, vd., 2018). Stöber mekanizmasının sol-jel prosesine karşı reaksiyon kinetiği üzerinde aktif olarak araştırmalar mevcuttur. LaMer partikül büyüme modeline kıyasla daha kontrollü ve istenilen boyutlarda, homojen şekillerde partiküller elde edebilmenin mümkün olduğu çalışmalarla anlaşılmaktadır. Reaksiyon kinetiğinin bu şekilde kontrolünün sağlanabilmesi, titizlik isteyen uygulamalar için malzemenin

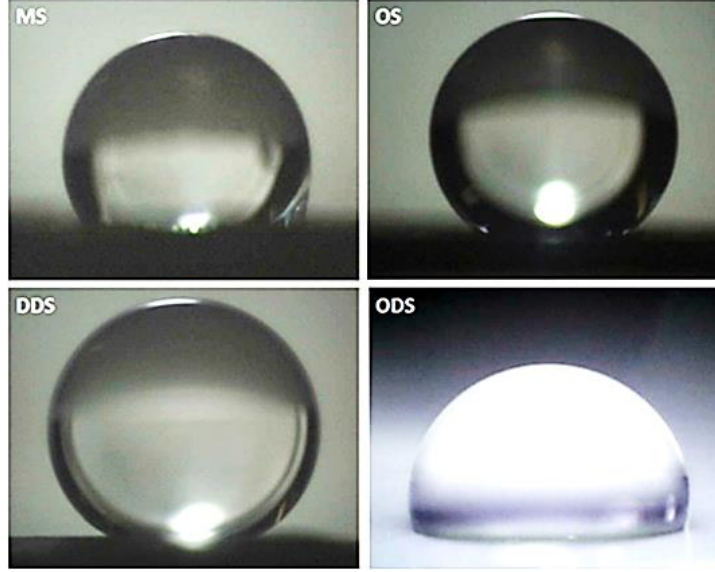
fiziksel özelliklerinin ince ayarlanmasına olanak tanıdı (Bogush, Tracy ve Zukoski, 1988; Zhang, vd., 2003).

İnorganik oksit silika bazlı materyaller kataliz, fotokatalitik sistemler (Wang, Yang ve Zou, 2019), taşıma sistemleri (Akman, Ulusan, Banerjee ve Yılmaz, 2020), kimyasal sensörler gibi çeşitli alanlarda uygulaması ihtiyaç ve mevcuttur. Hidrofobisite ve kimyasal reaktivite gibi yüzey özelliklerinde kritik role sahip modifiye edilerek fonksiyonelleştirilen bu partiküller kullanılmaktadır (Yong ve diğerleri, 2014). Stöber partikülleri için genel kullanılan öncül silan tetraetoksiortosilan (TEOS)'dır. Şekil 2.14'de TEOS'un farklı modifikasyonları sonucu partikül şekli, boyutu, homojen dağılımı üzerine yapılan bir çalışmayı görüyoruz. Modifiye edilmiş Stöber silica partiküllerinin oldukça geniş bir uygulama alanı mevcuttur.



Şekil 2.14: Yüzeysel farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş silika partikül görüntüsü (Yong, vd., 2014)

Stöber yöntemi, tetraetilortosilikat (TEOS) ve birkaç organosilanın reaksiyonu yoluyla çeşitli işlevselleştirilmiş silika hazırlamak için kullanılarak temas açısı 0~150° arasında yüzeyler elde edilebileceği gösterildi (Barrera, Livotto ve Santos, 2016). Sonuçta silika üzerinde organik parçaların varlığının Stöber yöntemi ile üretilen malzemelerin morfolojisini ve hidrofilikliğini değiştirebileceği raporlandı (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Farklı organosilanlar ile modifiye edilmiş Stöber silika partiküllerinin temas açısı görüntüleri (Barrera, Livotto ve Santos, 2016): Oktadesil-trimetoksisilan (ODS), metil-trietoksisilan (MS), dodesil-trietoksisilan (DDS), oktil-trietoksisilan (OS)

Liu ve ekibi, buğulanmaya karşıtı cam yüzey eldesi için TiO_2/SiO_2 nanoküreleri yerinde büyütülerek yapıyı oluşturmuşlardır (Liu, vd., 2017). Başka bir çalışmada Stöber kaplama tekniği ile manyetik ve floresan özellikli nano-sensör geliştirilmiştir (Lapresta-Fernández, vd., 2011).

Silika çekirdek materyali olarak kullanılmasının yanısıra genellikle altın ve platin gibi bazı metaller için taşıyıcı olarakta kullanılmaktadır. Stöber silika ile kaplanmış monodispers altın nanopartikülü, yüksek maliyetli altın nanopartikülün oluşumundaki zorlukların üstesinden gelmiştir (Luo, vd., 2013).

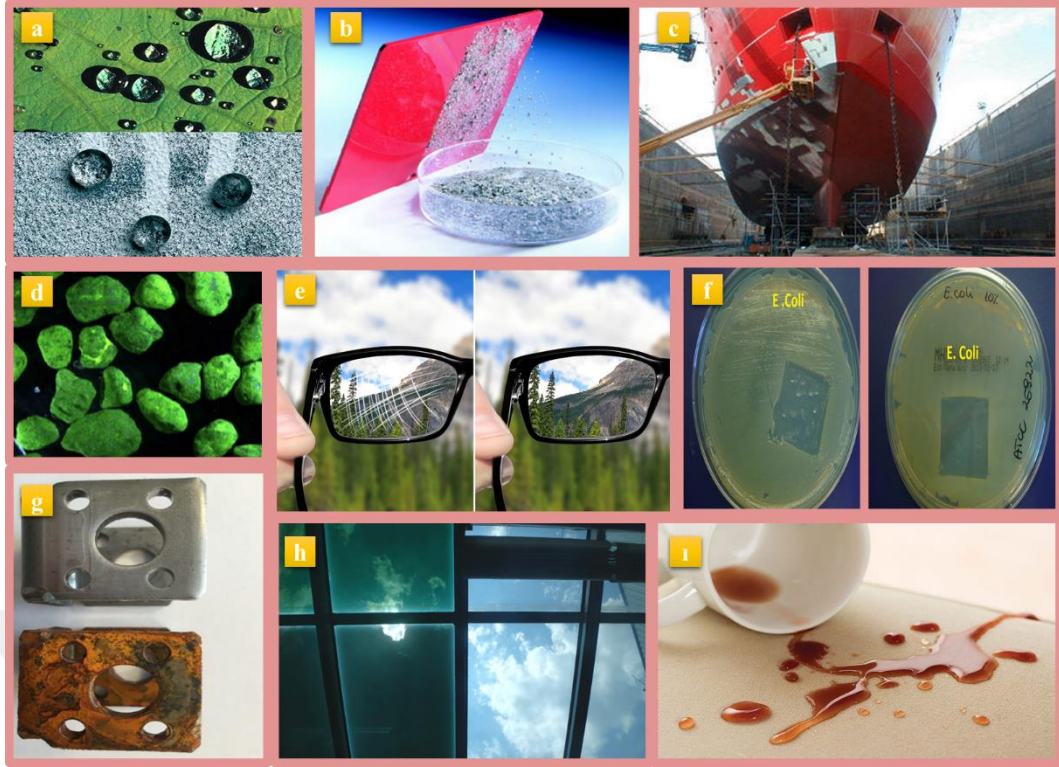
Bu tez kapsamında, geniş uygulanabilirliğine dayanarak, Stöber tekniği, dar boyut dağılımlarına sahip silika parçacıklarının üretiminde birçok farklı reaksiyon parametreleri incelendi ve süperhidrofobik yüzey kaplamada optimize etmek için kullanıldı.

2.2. Nanokompozit Kaplamalar

Günümüzde hızla gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayabilmek için birçok isteğe cevap veren malzeme üretimine yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Birçok ihtiyaca cevap verebilmesi adına birden fazla malzemenin belirli özellikleri bir araya getirmesi talep edilmektedir. Bununla birlikte ekonomik olması da göz ardı edilmemelidir. Malzemeleri sınıflandırınca içerisine ahşap, metal, seramik, plastik gibi yapılar girmektedir. Bu sınıflandırma içerisindeki malzemelerin hepsinin kendine has özellikleri vardır fakat tek bir malzeme her türlü ihtiyacı karşılayamamaktadır.

Malzemeyi tek başına düşünürsek ahşap malzemeler hafif ancak ıslak ortamlarda kullanılamazken; metaller sert ve sağlam olduğu gibi kısa sürede korozyona uğrarlar. Seramikler korozyona dayanıklı fakat çok kırılabilir; plastikler esnek, hafif ve mükemmel korozyona dayanıklı olmalarının yanı sıra zamanla nem alarak malzemenin deforme olmasına sebep olurlar. Bu sebeple organik-inorganik hibrit nanokompozit yapılar (Sanchez, vd., 2005), organik modifiye seramikler (Haas ve Wolter, 1999) gibi birden çok özelliği bir arada bulduran ve birden çok ihtiyacı karşılayan malzemelerin üretimine yönelim başlamıştır. Nanokompozit adı altında hibrit malzemeler kütle halinde üretilebilirken, aynı zamanda ekonomik olması açısından malzemenin sadece yüzey özelliklerini değiştirerek benzersiz fiziksel, mekanik ve işlevsel özelliklere sahip olarak üretilebilmektedirler (Santo ve Davim, 2012).

Nanokompozit kaplamalar, nanopartiküllerle modifiye olmuş malzemelerdir. Benzersiz özelliklere sahip nanomalzemeler yaygın olarak polimerik malzemeler ile karıştırılarak (modifiye edilerek) kullanılırlar. Matris malzemesine dayanarak, nanokompozitler polimer matris, metal matris ve seramik matris kompozitleri olarak sınıflandırılır. Geliştirilmiş performans ile yapısal ve fonksiyonel isteğe uygun üretilebilen çok katmanlı nanokompozit kaplamalarda polimerik sistemler sık kullanılırken, çok çeşitli metalik, seramik ve polimerik matrislerde geliştirilmeye devam etmektedir (Advani, 2006).



Şekil 2.16: Nanokompozit kaplamalar: a-Kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzey, b-Antistatik kaplama, c-Anti-fouling kaplama, d-Floresan kaplama kuvars taneleri, e-Çizilmeyen yüzey kaplamaları, f-Antibakteriyel kaplamalar, g-Korozyon önleyici kaplamalar, h-Termokromik kaplama, ı-Kir tutmayan tekstil ürünleri

Nanokompozit kaplamalar bir nanokristal faz ve bir amorf faz veya iki farklı nanokristal faz olmak üzere en az iki fazdan oluşurlar (Jyotishkumar, vd., 2017). Dolayısıyla bu kaplamalar içinde homojen bir şekilde gömülü başka bir materyalin bulunduğu, bu materyallerden en az birinin karakteristik uzunluğu 1-100 nm olan bir matris materyali olması gerektiği bilinmektedir (Santo ve Davim, 2012). Makro/mikro boyutta elde edemediğimiz kimyasal ve fiziksel özellikler nanoboyutlu tanecikler ile yüzeye daha düzgün kaplanarak elde edilebilmektedir. Üstün özellikleri, kolay uygulanabilirliği ve ekonomik olmaları nano kaplamaların birçok alanda kullanılabilmesini sağlamıştır. Şekil 2.16’da endüstriyel olarak kullanılan bu uygulamaların bazılarını görüyoruz.

Farklı nitelikteki nanokompozit kaplamalar, hibrit organik-inorganik, inşaat, spor, optik, elektronik ve mekanik gibi endüstriyel alanlar ile de ilgilidir. Genel olarak, organik-inorganik kaplamalarda organik bileşen kaplamalar için esneklik sağlarken,

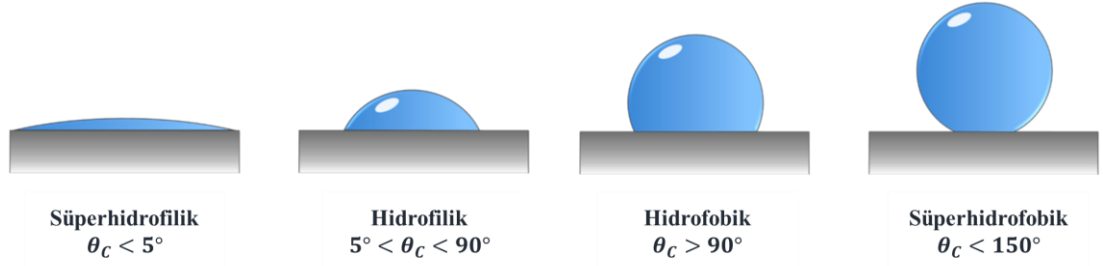
inorganik bileşen sertlik ve mekanik özellikleri değiştirir. Literatürde silisyum-karbür gömülü hibrit nonakompozit kaplama ile aşınmaya dayanıklı yüzeyler elde edilebileceği belirtilmiştir (Arslan, Arpac ve Sayılkan, 2010). Bu şekilde nanosilikat tanecik içeren yapılar ile yüzeylerin sertlikleride arttırılabilmektedir. Gümüş nanopartikül içeren biyo-uyumlu antimikrobiyal polimerik filmler, özellikle tıbbi cihazların yüzey modifikasyonu için iyi bir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir (Travan, vd., 2011). Travan ve ekibi, nanokompozitler ile termoset polimer yüzeyleri için sitotoksik olmayan antimikrobiyal bir kaplama geliştirmiştir. Yapılan bir incelemede, polimer matrise inorganik nano dolgular (metal nano tozlar, metal oksitler, nano cam pullar, nitrürler ve karbürler, nano-kalsiyum karbonatlar gibi) eklenen nanokompozit kaplamalar geleneksel kompozit kaplamalara kıyasla üstün korozyon direnci ve mekanik performans sağladığı rapor edilmiştir (Pourhashem, vd., 2020).

2.2.1. Hidrofobik Kendi Kendini Temizleyen (Self Clean) Yüzeyler

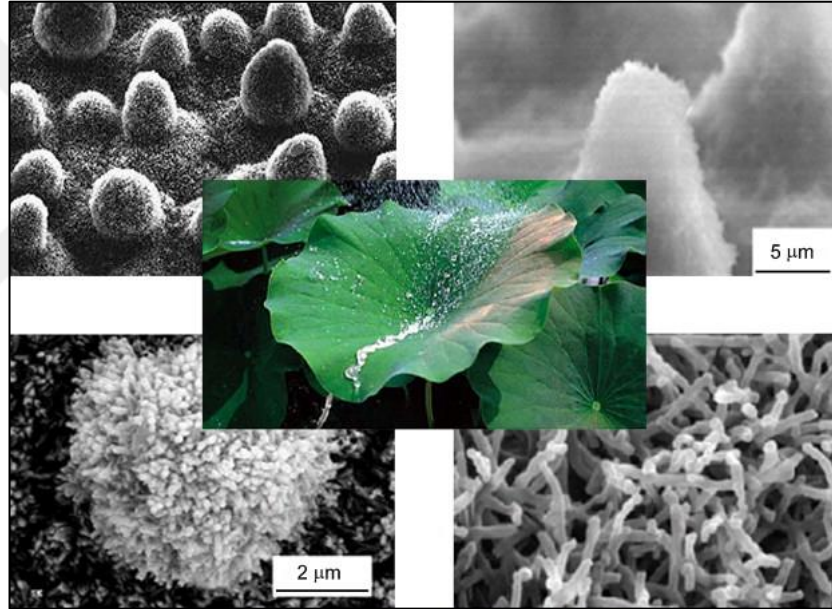
Katı bir yüzeyin ıslatılabilirliği önemli bir özelliktir çünkü yüzey ıslanabilirliğini kontrol etmek birçok pratik uygulamada çok önemli bir parametredir. Geleceğin teknolojisinde hem temel hem de pratik uygulama açısından büyük ilgi alanı ve nanoteknolojinin bir parçası olan ıslanmaz yüzey uygulamalarına yönelim çok fazladır. Yüzeylere nanomalzemelerin kaplanarak su ve organik çözücülere karşı yüksek iticilik kazandırılması ile kirlenmeyen ve dayanıklı kumaşlar (Ren, vd., 2018), buğulanmaya dirençli cam yüzeyleri (Lai, vd., 2012), buzlanmayan yüzeyler (Cao, vd., 2009) yağ/su ayırma sistemleri (Arslan, Ayta.ç ve Uyar, 2016) gibi malzeme eldesi mümkündür. Bu malzemeler ile buğulanmayan araç ön camları, buz tutmayan uçak gövde malzemesi kendi kendini temizleme özelliğine sahip güneş pili panelleri veya uydu antenleri gibi dış mekan cihazları tasarlanabilmektedir.

Bir yüzeyin ıslatılabilirliği sıvı ile yüzeyin arasında oluşan açı, temas açısı olarak adlandırılmaktadır. Temas açısı ile yüzeyin ıslanma davranışı hakkında bilgi sahibi olunur. Şekil 2.17’de görüldüğü gibi yüzeye düşen su damlasının yüzeyle yaptığı temas açısı değeri 90° ’den küçük olunca *hidrofilik yüzey*, 90° ’den büyükse *hidrofobik yüzey* olarak adlandırılmaktadır. Yüzey ile su damlası arasındaki açı 5° ’den küçük

olduğunda yüzey *süperhidrofilik yüzey* oluşmaktadır. Temas açısı 150° 'den büyükse yüzey *süperhidrofobik yüzey* olarak adlandırılmaktadır (Carré ve Mittal, 2009).



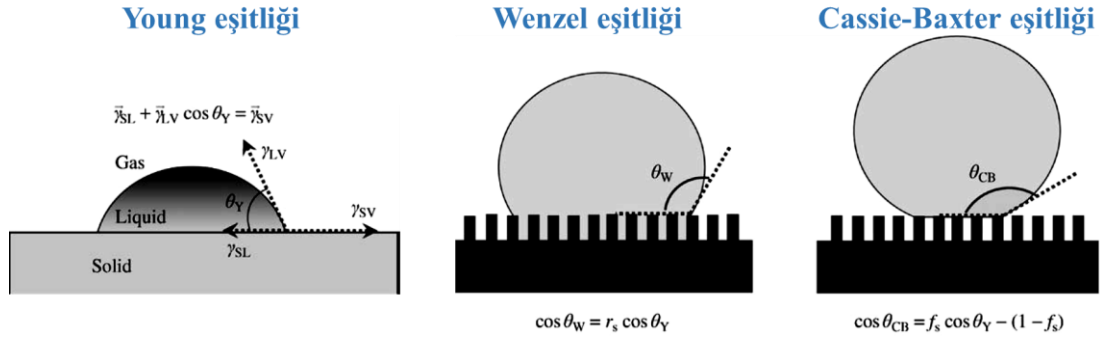
Şekil 2.17: Katı yüzeylerin sıvı ile temas açıları sonucu oluşan yüzeyler
(“Surface Wettability | Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology | University of Stuttgart”, t.y.)



Şekil 2.18: Lotus bitkisi yapraklarının yüzey morfolojisi (Cannavale, vd., 2010)

Süper hidrofobik yüzeylerin bir modifikasyonu olan kendi kendini temizleyen yüzeyleri elde etmek için hidrofobik yüzey yaklaşımında ilham kaynağı doğa olmuştur. Bu tür yüzeylere örnek olarak kelebek kanadı, geko ayağı, pirinç bitkisi yaprağı verilebilir. Pratikte lotus etkisi olarak bilinen hidrofobik özelliğe sahip yüzeylerden en çok bilineni lotus bitkisinin yapraklarıdır (Patankar, 2009). Şekil 2.18’de gösterilen bu yapı özel yüzey morfolojisine sahiptirler. Lotus bitkisi yapraklarının yüzeyi elektron mikroskobu ile incelendiğinde çıkıntı şeklinde

yumruların varlığı görülmüştür. Bu yumruların nano ölçekte bal mumu benzeri fakat daha küçük boyutta pürüzlülükler ile kaplı oldukları görülmüştür (Cannavale, vd., 2010).



Şekil 2.19: Genel olarak, yüzey ıslatılabilirliğini açıklayan üç önemli ıslatma teorileri: *Young* eşitliği ile yüzey temas açısının tanımlanması, *Wenzel* eşitliği ile aralarına su dolmuş bir yüzeyin tanımlanması, *Cassie-Baxter* eşitliği ile sıvının hava ve yüzey boşluğunda durması

Yüzeyin ıslatılabilirliğini açıklayan Şekil 2.19’da gösterilen birtakım ıslatma teorileri mevcuttur. Bir su damlasının temas açısı θ_Y ile ifade edilen düz bir yüzeyin ıslanabilirliği, *Young* denkleminde verilmiştir (Kim, 2008):

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV} \quad (2.9)$$

İdeal bir katı yüzeye küçük bir sıvı damlası yerleştirildiğinde, üç fazlı arayüz elde edilir. γ_{SL} , γ_{LV} , γ_{SV} sırasıyla katı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz arayüzey gerilmeleridir ve θ_Y temas açısıdır (A.g.e.). *Young* eşitliği ile katı yüzeylerdeki küçük sıvı damlaları temas açısını θ_Y , sıvı damlanın şeklini ve yüzeyin ıslanabilirliği tanımlamak için yeterlidir. *Young* denklemi, yüzeyin tamamen pürüzsüz olduğunu ve arayüz enerjileri tarafından statik temas açısının belirlendiğini öngörmüştür (Li, vd., 2017).

Statik temas açıları, yüzeyde bir sıvı damlanın biriktiği ve değerlerin bir tensiyometre ile elde edildiği sabit damla ölçümlerinin sonucudur. Dinamik temas açısı ise bir sıvı damlacığının gerilmesi ve büzülmesi sırasında ölçülür ve aralarındaki fark, temas açısı histerezisi olarak tanımlanır (Shirtcliffe, vd., 2010). *Young* modeli statik temas açıları ölçümü ve yüzey pürüzlülüğü durumlarında yetersiz kalmıştır. Temas alanının pürüzlü bir yüzeye arttığını öne süren *Wenzel* tarafından denklem aşağıdaki şekilde modifiye edildi (Wenzel, 1936):

$$\cos \theta_W = r_S \cos \theta_Y \quad (2.10)$$

θ_W görünen temas açısı, r_S pürüzlülük faktörü ve θ_Y statik temas açısıdır. Wenzel durumunda, sıvının pürüzlü yüzeyle tam temas halinde olduğu kabul edilir, dolayısıyla daha geniş temas alanı ve daha güçlü yapışma su damlasının yüzeyden hareket etmesini ve yuvarlanmasını zorlamaktadır.

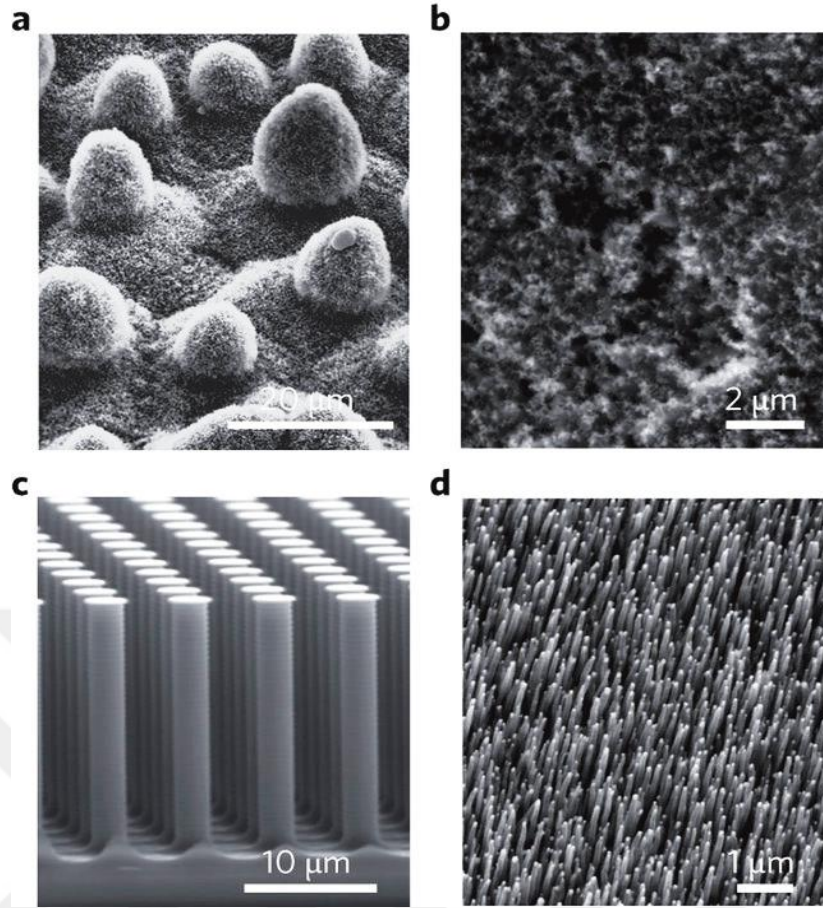
Süperhidrofobik yüzeyler genellikle mikro veya nano ölçekli pürüzlerle kaplıdır. Su, pürüzlere nüfuz edebilir veya pürüzlerin üzerinde asılı kalabilir (Li, Reinhoudt ve Crego-Calama, 2007). Her iki durum için, düz yüzeyde ölçülen açığa kıyasla çok daha yüksek temas açıları gözlemlenir. Bu iki duruma, karşılık gelen teorik modellere Wenzel durumu ve Cassie – Baxter durumu adı verilir (Cassie, 1948; Cassie ve Baxter, 1944; Wenzel, 1936). Bu modeller, süperhidrofobik yüzeyler çalışmasının temel prensiplerini oluşturur.

Teorik olarak Wenzel modelinin daha düşük bir enerjiye karşılık geldiği Cassie-Baxter modeli tarafından önerildi. *Cassie-Baxter* 'a göre sıvı pürüzlü yüzeyin üstünde ve katı yüzey ile arasında havanın hapsediği gerekçesiyle damlacığının yüzeyden taşınması ve yuvarlanmasının kolay olacağını modelledi (Cassie ve Baxter, 1944):

$$\cos \theta_{CB} = f_S \cos \theta_Y - (1 - f_S) \quad (2.11)$$

f_S ve f_V , sıvı ile temas eden katı ve buhar (hava) fraksiyonlarıdır ($f_S + f_V = 1$). Yüzey pürüzlülüğünün artması f_S 'yi düşürür ve θ_{CB} 'de büyük bir artışa neden olur.

Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri arasında net bir sınır yoktur. Hafif pürüzlü yüzeyler Wenzel davranışı izlerken oldukça pürüzlü yüzeylerde Cassie-Baxter davranışına uyması beklenir. Orta pürüzlülük durumlarında her iki model izlenebilir. Süperhidrofobik bir yüzey elde etmek için, sıvı ve havanın temas alanını genişletmek aynı zamanda pürüzlü yüzeyin fraktal boyutlarının tasarlanması çok önemlidir. Dolayısıyla, yüzey serbest enerjisini değiştirmek veya pürüzlülük yüzey yapısını veya her ikisini birden imal ederek süperhidrofobik bir yüzey elde edebilir (Li, vd., 2017).



Şekil 2.20: Farklı yapılarıdaki süperhidrofobik materyallerin mikroskop görüntüsü; a-lotus yaprağı b-yanmış mum külü c-desenli mikro sütunlar d-karbon nanotüp halı (Bocquet ve Lauga, 2011)

Doğada bulunan tüm örnekler kopyalanarak, hidrofobikliğin yüzey dokuları tarafından süperhidrofobikliğe dönüştürülmesi mümkündür. Yukarıda tartışıldığı gibi, bir süperhidrofobik yüzeyin imal edilmesinde iki önemli faktör; dayanıklı mikro/nanopartiküller ile uygun hiyerarşik yapı ve düşük enerjili bir yüzey eldesidir (Ma ve Hill, 2006). Bu ilkelere dayanarak, süperhidrofobik yüzeylerin ve kaplamaların hazırlanması için çeşitli sentetik yaklaşımlar geliştirilmiştir (Dong, vd., 2019; Ren, vd., 2018; Wei, vd., 2018; Zhou, vd., 2019). Şekil 2.20’de bu sentetik yaklaşımlardan biri verilmiştir.

Süperhidrofobik yüzey öncü örneklerinden biri olan, 1996 yılında Kao Corporation’da Onda, Shibuichi, Satoh ve Tsujii tarafından alkil keton dimer mumunun fraktal yapıları büyütülerek ve cam yüzeylere kaplanarak elde edilmiştir. O zamandan beri, süperhidrofobik yüzeyleri ve kaplamaları imal etmek için tasarlanmış yöntemlerin

sayısı literatürde hızla artmaktadır. İstenilen yüzeyi tasarlamak için kullanılan sentetik stratejileri üç gruba ayırabiliriz (Kim, 2008).

- Hidrofobik malzemenin pürüzlendirilmesi

Düşük yüzey enerjileri nedeniyle, florlanmış polimerler doğası gereği güçlü hidrofobiklik sergiler. Düz politetrafloroetilen (PTFE) yüzeyler üzerindeki su temas açısı $\theta_Y = 115 - 120^\circ$ 'dir. Bu polimer yüzeylerin örneğin plazma aşındırma gibi yöntemlerle pürüzlendirilmesi süperhidrofobikliğe yol açar. Plazma tarafından üretilen yüksek enerjili oksijen türleri, florlanmış polimer malzemeleri rastgele aşındırarak su temas açısını $\sim 170^\circ$ 'ye çıkarmak için gereken yüzey pürüzlülüğünü oluşturabilir.

PTFE malzemelerde olduğu gibi hidrofobik hidrokarbon malzemelerin yüzeylerinin pürüzlendirilmesi ile süperhidrofobik özellikler kazandırabilir. 1953'te Bartell ve Shepard (Bartell ve Shepard, 1953) parafin yüzeylerini makine ile işleme yoluyla pürüzlendirerek süperhidrofob yüzey elde edilebileceğini gösterdiler. Aynı şekilde plazma tekniği ile polipropilen malzemelerin yüzeyinde pürüzlülük oluşturularak süperhidrofobiklik elde edilebilmektedir (Youngblood ve McCarthy, 1999).

- Hidrofobik muameleleri takiben yüzeyde kaba yapılar oluşturmak (desenleme)

Hassas yüzey mühendisliği ile malzeme yüzeyini pürüzlendirmek ve ardından yüzey kimyasını hidrofobik işlemlerle değiştirmektir (Carré ve Mittal, 2009). İyi tasarlanmış geometrilere sahip yapılardan oluşan belirli mikro dokular ile süperhidrofobik yüzeyler elde edilir. Örneğin içsel su temas açısı 74° olan hidrojenle sonlandırılmış silisyum nanopartikül yüzeylerinde süperhidrofobik bir davranış oluşturmak için mikro dokuların tasarımı ve üretimi çalışılmıştır (Cao, Hu ve Gao, 2007). Pürüzlendirme işleminden sonra bu yüzeyler, süperhidrofobik özellikler üretmek için alkilsilan veya florlanmış silan molekülleri ile işlenebilirler (Yang, vd., 2018). Bu alanda yaygın kullanılan yaklaşımlardan biri de sol-jel işlemidir. İnce filmlerin çökertilmesinden sonra yüzey pürüzlülüğü oluşturmak için, ikincil bileşen sol-jel çökeltme işlemine dahil edilir (Kim, 2008). Bu şekilde modifiye florlu silan nanopartikülleri ile kaplama, sol-jel ile işlenmiş filmleri süperhidrofobik hale getirebilmektedir (Zhou, vd., 2012).

- Kaba dokulara hidrofobik materyallerin yerleştirilmesi

Literatürde, aynı anda tek bir adımda hem geometri hemde hidrofobik yüzey kimyası üretilmesi şeklinde tasarlanır. Örneğin 150 ° 'den büyük temas açılarına sahip sol-jel faz ayırma işlemi kullanılarak hazırlanan süperhidrofobik köpükler, hidrofobik özelliği organo-fonksiyonelleştirilmiş inorganik monomerler kullanılarak ve koşulların üründe tutulacak şekilde ayarlanmasıyla oluşturulmuştur (Shirtcliffe, vd., 2003).

Süperhidrofobik yüzeylerin ve kaplamaların sayısız potansiyel pratik uygulamasıyla vardır. Literatürde bu yüzeylerin eldesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Süperhidrofobik yüzeyler inşa edilirken hedef substrat yüzeyine göre uygun pürüzlülük ve hidrofobiliği sağlayacak en iyi yöntemi seçmek artık mümkündür. Deneysel sonuçlar ve gözlemler, süperhidrofobikliğin temelleri hakkında daha fazla teorik araştırmanın olacağına göstergesidir.

2.2.2. Çizilme Önleyici Nanopartikül Destekli Nanokompozit Yüzeyler

Organik veya inorganik malzemelerin herhangi bir katkı olmaksızın çizilme olasılıkları çok yüksektir. Özellikle birçok alanda sıklıkla kullanılan sert materyaller istenen dayanıklılığı sağlamakta fakat kendisine göre daha sert bir malzeme ile teması neticesinde çizilme durumunun önüne geçilememekte ve malzemede kalıcı hasarlar bırakabilmektedir.

Günümüzde malzemedan istenen özellikler neticesinde çizilmeye karşı dirençli yüzey özelliklerine sahip uygulamalar geliştirilmiştir. Metal yüzeylerin aşınması ve çizilmesini önlemek için en değerli ve etkili yöntemler, bir metal substrat üzerine harici bir polimerik kaplama tabakası uygulamaktır (Karimi, Amiri ve Zori, 2020). Nanopartiküllerin dahil olduğu organik-inorganik hibrit kaplamalar ile yüzeye istenilen birçok özellik sağlanabilirken aynı zamanda çizilme önleyici bir form kazandırılabilir.

Çizilme önleyici yüzeylerde yapılan analizler yüzeyin daha sert ve keskin bir materyal ile çizilmesi sonucu çizilme kapasitesinin belirlenmesi şeklinde yapılır ve yapıların

sertliği daha çok çizme sertliği cinsinden Mohs sertlik skalasına göre belirlenir. Bu skala Avusturyalı mineralog Friedrich Mohs tarafından 1812 de ortaya konulmuştur.

2.2.3. Korozyon Önleyici Nanopartikül Destekli Nanokompozit Yüzeyler

İnorganik organik hibrit ve nanopartikül destekli kaplamaların endüstriyel olarak en önemli uygulamalarından bir tanesi korozyon önleyici yüzeylerdir. Özellikle araba jantları, metal endüstrisi yüzeyleri atmosferik ortamlardan ve iyonik sebeplerden dolayı çok büyük zarar görürler. Korozyon genellikle bir oksidasyon ve redüksiyon işlemlerini beraber gerçekleştirmektedir. Dolayısıyla efektif bir kaplama bu iki prosesinde kontrol altına alınmalıdır. Bunu yapabilmek için genellikle yüzeyde izolatör olarak organik boyalar kullanılmakla birlikte nanokompozit kaplamalarda nanopartiküller de bu işleme dahil edilirler (Radhamani, Lau ve Ramakrishna, 2020). Bu sayede korozif etki gösteren çözeltilerin yüzeyde difüzyonu önlenir ve ayrıca polimer-nanopartikül arayüzeyi oldukça etkin bir şekilde doldurulduğu için korozyon etkisi minimize edilir. Antikorozyon etkisini elde edebilmek için nanopartiküllerin arayüzeyde iyi bir dolgu etkisi göstermesi gerekir. Bu da genellikle düşük boyutlu nanopartiküller vasıtası ile gerçekleştirilir. Hall Petch etkisi denen bir etki arayüzeylerin daha stabil kalması için nanopartiküllerin de küçük boyutlu olmasını öngörmektedir (Zhao, Li ve Jiang, 2003). Böylece nanopartiküllerin boyutu vasıtası ile arayüzey noktaları tıpkı bir iğne başlığı noktası gibi o bölgelerin korozyona karşı düşük performans göstermesini önlemiş olur.

2.3. Kaplama Metotları

2.3.1. Püskürtme (Spray) Tekniği

Püskürtme tekniği (sprey kaplama) kullanılan kaplamalarda, bir spray gun veya sabit püskürtme sistemleri ile yüzeyler kolaylıkla kaplanabilmektedir. Bir altlık üzerine püskürtülen sıvı damlaları yüksek reaktiviteleri nedeniyle yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur. Püskürtme sonrası yapılan sertleştirme/buharlaştırma işlemi ile çözücü, çözeltili içerisinde uzaklaştırılır. Kaplamanın kalınlığı, kullanılan materyalin

nozül büyüklüğü, çözeltilinin viskozitesi, püskürtme hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir (Carey, vd., 2018).

Püskürtme tekniği karmaşık şekillerin dahi kolayca kaplanmasına olanak sağlaması, düşük maliyet ve ucuz donanıma sahip olması açısından avantajlı bir kaplama tekniğidir. Fakat kaplama verimi düşük olup homojen bir film elde etmek için uygun püskürtme şartlarını sağlamak gerekmektedir. Kaplama kalınlığı her zaman her yerde aynı olmayabilir. Sprey kaplama teknikleri sanayide organik vernikler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Preslenmiş cam parçalar, lambalar gibi düzensiz şekilli cam formlarını kaplamak için de uygundur.

2.3.2. Döndürme (Spin) Tekniği

Döndürerek kaplama tekniğinde, kaplama alanına dik bir eksen etrafında döndürülen substrat yüzeyinin ortasına çözeltilinin damlatılması ve çözeltilinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle altlığın ortasından kenarlarına yayılması esasına dayanmaktadır. Döndürme işlemi, mikro elektronikte döndürülen camlar ve dönme simetrisine sahip alt tabakalar, örneğin optik lensler veya gözlük camları için geliştirilmiştir.

Döndürerek kaplama işlemi çözücünün biriktirilmesi, döndürme, döndürmenin sonlandırılması ve işlem bittikten sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla oluşan jel tabakası şeklinde ilerler. Kaplamanın kalitesi kaplama sıvısının reolojik parametrelerine ve çevreleyen atmosferin Reynolds sayısına bağlıdır. Dönme hızı atmosferik sürtünmenin yüksek Reynolds sayılarına (türbülans) yol açtığı bir aralık içindeyse, optik kalitede bozulmalar gözlemlenir (Lawrence ve Zhou, 1991). Döndürerek kaplanmış bir tabakanın son kalınlığının işleme ve açılma hızı, viskozite ve çözücü buharlaşma hızı gibi parametrelere bağımlılığı birtakım formüllerle tasarlanmıştır (Meyerhofer, 1978). Döndürme yönteminin avantajları; yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Sonuç olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik göstermesidir.

2.3.3. Daldırma (Dip) Tekniği

Bu teknikte prensip olarak, kaplanacak substratın bir sıvıya daldırıldığı ve daha sonra kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında doğru hesaplanmış bir hız ile geri çekildiği işlem olarak tanımlanabilir. Kaplama kalınlığı esas olarak geri çekme hızı, kaplanacak yüzeyin kimyası ve sıvının viskozitesi gibi parametrelerle belirlenir. Daldırma yöntemiyle kaplama işlemi daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma gibi 5 ana safhadan oluşmaktadır. Kaplama sonunda elde edilen jelin ısıtılmasıyla işlemle yoğunlaştırılması gerekir.

Daldırma tekniğinde özellikle su gibi yüksek yüzey gerilimli çözücüler kullanıldığında, alt tabakayı homojen olarak ıslatmanın zorluğu ile karşı karşıya kalınır. Ayrıca ultra ince (< 20 nm) veya ultra kalın (> 1000 nm) tabakaların yüksek oranda seyreltilmiş veya yüksek viskoziteli solüsyonlardan hazırlanması gerektiğinde kalınlığın kontrol edilmesinin zorlaşacağı bildirilmiştir (Grosso, 2011). Ayrıca, bu teknik için kaplanmış yüzeyin üzerine birden fazla kaplama yapılabilir. Bu şekilde birçok metal oksit tabakaları birbiri üzerine kaplanabilir. Bu şekilde elde edilen yüzeylerde örneğin geçirgenlik ve yansıtma gibi birden çok özelliğin bir arada bulunması sağlanır.

2.3.4. Akıtma (Flow) Tekniği

Akımlı kaplama işleminde, sıvı kaplama sistemi, substratın üzerine aşağı yukarı dökülmek suretiyle gerçekleştirilir. Kaplama kalınlığı, alt tabakanın eğim açısına, çözeltilerin viskozitesine ve çözücü buharlaşma hızına bağlı olduğu bilinmektedir. Akıtma tekniğinin avantajı, düzlemsel olmayan büyük yapıların dahi oldukça kolay kaplanabilmesidir. Ayrıca akıtma yönteminin ardından döndürme işleminin yapılması ile daha homojen bir kaplama elde etmek mümkündür. Döndürme işleminin uygulanmadığı durumlarda kaplama kalınlığında yukarıdan aşağıya doğru bir artış gözlenecektir (Chen, 1983).

Bu çalışmada sentezlenen organik-inorganik hibrit kaplamalar, kullanım kolaylığı ve optimize edilebilir kaplama kalınlığı sağlayabilmesi açısından sprey kaplama (püskürtme tekniği) kullanılarak paslanmaz çelik yüzeylere uygulanmıştır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde partikül sentezi ve modifikasyonu için Tetraetilortosilikat–TEOS (Dynasytan, Evonik), Oktiltrietoksisilan–OCTEO (Dynasytan, Evonik), solvent olarak izopropil alkol–IPA (Sigma Aldrich), katalizör olarak %25’lik amonyum hidroksit solisyonu–NH₄ (Sigma Aldrich), partiküllerin yıkanmasında etil alkol, metil alkol ve aseton (Sigma Aldrich) kullanıldı.

Tablo 3.1.1: Kullanılan kimyasalların kısaltma isimleri ve formülleri

TEOS	$Si[OC_2H_5]_4$
OCTEO	$Si[OC_2H_5]_3C_8H_{16}$
GPTMS	$Si[OCH_2]_3C_3H_6OCHOC_2H_3$
FAS	$F_{13}(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$
ATSB	$Al-sec - [O(C_4H_9)]_3$
HAcacOEt	$C_2H_5OC_4H_5O_2$

Kaplama mazlemesi için γ –glisidiloksiopropiltrimetoksisilan–GPTMS (Dynasytan, Evonik), Floroalkilsilan–FAS (Dynasytan, Evonik), Epoksi reçine (Baumex-210), Alüminyum trisekonderbütoksit–ATSB (abcr), Etilasetoasetat–HAcacOEt (Alfa Aesar), kullanıldı (Tablo 3.1.1). Hidrolizat hazırlamak için kullanılan HCl (hidroklorik asit), Merck’ ten temin edildi. SiO₂ nanopartikül sentezinde ve tüm diğer gerekli yerlerde kullanılan su, deiyonize su (25 °C’de iletkenlik 18,2 μ S) olarak alınmıştır (Millipore Simplicity@UV, MERCK).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen SiO₂ nanopartiküllerinin morfolojik, boyutsal analizi ve atomik haritalaması SEM-EDX (Zeiss Gemini 500, Almanya), termal özellikleri TG/DTA (Seiko SII-7300, Japonya), yüzey fonksiyonel grupları ve atomik analizi XPS (Thermo Scientific-Nexsa, ABD), kristal yapıları XRD (Stoe-Stadi MP, ABD) ile karakterize edilmiştir. Kaplanmış yüzeylerde kontak açısı ölçümleri Temas açısı ölçüm cihazı (Biolin Scientific Attension-Theta Lite, İsviçre) kullanılarak yapıldı. Partiküllerin yüzey modifikasyonu ve kaplamaların polimerizasyon reaksiyonları için ATR modüllü FT-IR (Shimadzu-IRTracer-100, Japonya) kullanılmıştır. Image-J görüntü işleme programı ile partiküllerin boyut hesapları yapılmıştır. Reaksiyonlar için ısıtıcı kontrollü IKA RCT manyetik karıştırıcı ve partikülleri çözeltiden ayırmak için HITACHI CR 22N yüksek hızlı ve soğutucu özelliği olan santrifüj kullanılmıştır (5 000-12 000 *rpm*). Reaksiyon ortamı pH ve sıcaklık kontrolü Milwaukee M150 pH metre ile sağlanmıştır.

SiO₂ nanopartikülleri içeren kaplama karışımlarının hazırlanmasında IKA T18 marka ve modeli dijital Ultra Turrax kullanılarak malzemenin homojenizasyonu sağlanmıştır. Kaplama karışımı sprey kaplama yöntemi ile AISI 304 paslanmaz çelik plakalara (10 cm × 10 cm × 5 cm) uygulanmıştır. Kaplanacak plakaların temizliğinde ISOLAB Ultrasonik banyo, kaplanmış plakaların sertleştirilmesi için 300 °C' ye ayarlanabilen Memmert UN55 etüv seçilmiştir.

SEM analizleri için örnek etanol çözeltisinde hazırlandıktan sonra bazen bakır şerit üzerine bazen de karbon bant üzerine 1 damla damlatılarak kurutulur. İletkenliğin iyileştirilmesi için yüzey yaklaşık 5 nm civarında altın ile kaplanır. EDX analizleri 400 μm^2 alanda gerçekleştirilmiştir.

TG/DTA analizleri için, genelde 5-10 mg civarında katı malzeme, 20 °C/*dk* ısıtma hızı ile 900 °C' ye kadar azot atmosferinde standart bir ağırlığa göre ısıtılmıştır.

XPS, X-ışını fotoelektron spektroskopisi yüzey karakteri ve elementel kompozisyon ölçümü gerçekleştirildi. Ölçümlerin alınması için mono kromatize edilmiş Al K α X-ışını ($h\nu=1486.6$ eV) kaynağından iyon tabancası ile yük notralize edici sistem birleştirildi. Geniş enerji aralığı taramaları 0-1360 eV bağlayıcı enerji aralığında, 200

eV detektör geçiş enerjisinde ve 1 eV enerji adım boyutunda kaydedilmiştir. 50 eV geçiş enerjisinde ve her atom için 0.1 eV enerji adımlarında yüksek çözünürlüklü spektrumlar elde edildi.

XRD ölçümleri STOE-STADI MP dikey sistem ile iletim modunda Cu'nun K_{α} ($\alpha = 0.15406$ nm) ışınması kullanılarak 2θ (Theta) = 10-80 aralığında ölçüldü.

Kontak açısı cihazı ile yüzeye ortalama 1,5 μ L su damlası damlatılarak alınan ölçümler led ışıklı kamera ile fotoğraflanmıştır.

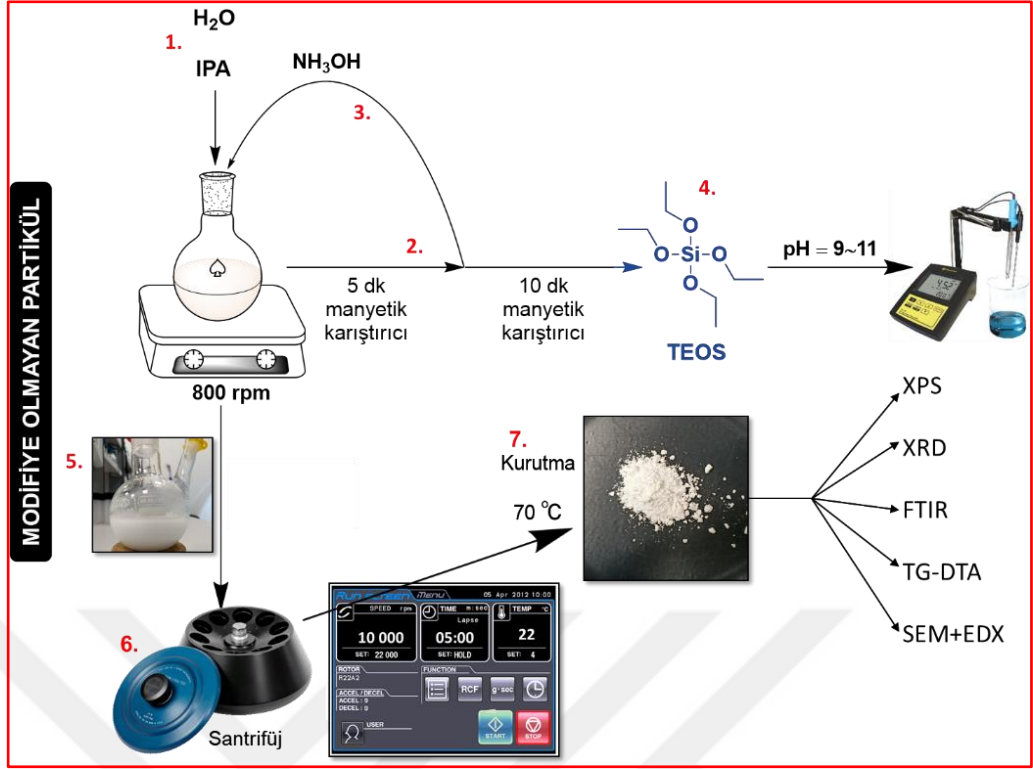
Kaplamaların tutunma ve çizilme özellikleri, ASTM D 3359 standartlarına uygun olarak, Multi Cross Cutter (Erichsen, type 295) markalı malzeme ile yapıldı. Korozyon testi için ASTM B368 standardına göre testler yapıldı.

3.2. Metot

3.2.1. SiO₂ Nanopartikül Sentezi

Nanoboyutta SiO₂ partikülleri kontrollü hidroliz-kondenzasyon imkanı sunan Stöber tekniği kullanılarak sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir. Sentez sırasında farklı parametrelerin etkisini gözlemlemek adına klasik teknik modifiye edilerek partiküller elde edilmiştir. Sabit ortam atmosferinde sıcaklık, süre, konsantrasyon ve tek kap içerisinde modifikasyon gibi değişken parametreler farklı boyut ve morfolojilerde nano-partikül sentezini bize sunmuşlardır. Bütün partiküller ilgili değişkenler ile genel olarak Tablo 3.2.1'de gösterilmiştir.

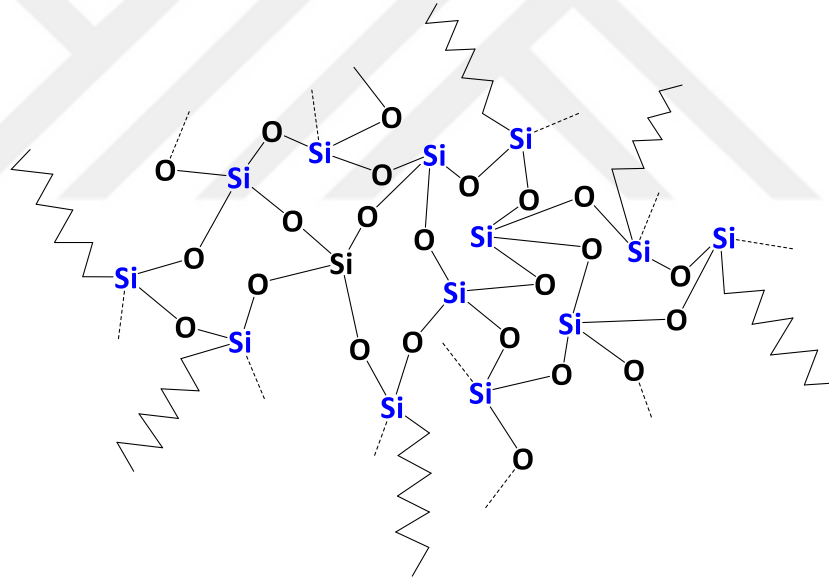
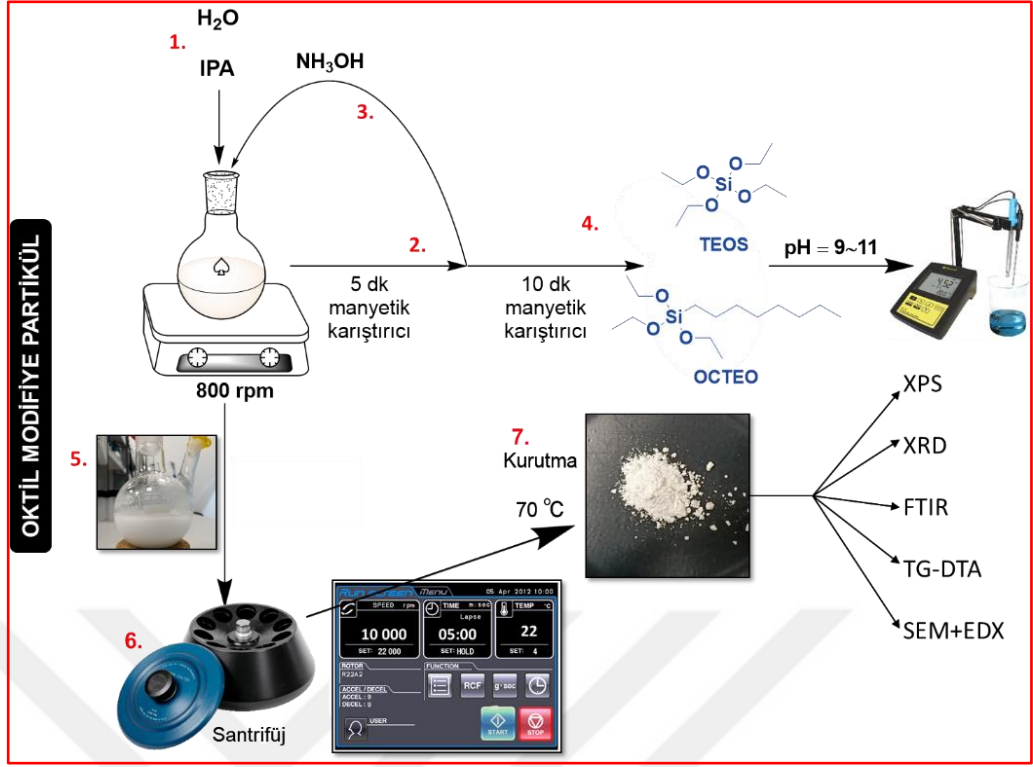
Nanopartikül sentezi için belirli bir konsantrasyonda TEOS hazırlanır. Farklı bir kap içerisinde 0 °C ayarlanmış buzlu su ortamı oluşturularak, 250 mL'lik balon içerisinde IPA/Su/Amonyak (3/6/1) karışımının üzerine hızlı bir şekilde damlatılır. Sıcaklık 15 dk boyunca 0 °C'de tutulur. Daha sonra pH ölçümü yapılır. Şayet pH değeri 10,5-11,5 değerinin altında ise ilave amonyak ile pH ayarlaması yapılır. pH ayarından sonra buz banyosu uzaklaştırılarak gerekli süre boyunca karıştırma devam eder.



Şekil 3.1: Sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen modifiye olmayan SiO₂ nanopartiküllerin akım şeması ve oluşan ağın şematik görüntüsü

Bazı deneylerde başlangıçtaki 0 °C ayarlaması yapılmaksızın partikül sentezi gerçekleştirilir. OCTEO ile yüzey modifikasyonları deneylerinde her iki yöntem de kullanılmıştır.

SiO₂ nanopartikül sentezi sonunda, nanopartikül içeren çözelti 9000 rpm, 5 dk 25 °C’de santrifüjlendi. Daha sonra partikül ve sıvı kısım ayrılarak partiküller etanol ve aseton ile 2 kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 3.2: Sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen Oktıl modifiye SiO₂ nanopartiküllerin akım şeması ve oluşan ağın şematik görüntüsü

Yıkama esnasında partiküllerin yıkama solüsyonunda tekrar disperse olmasına özen gösterildi. Bu sayede yüzeyde adsorbe olan iyonik yapılar daha kolay uzaklaştırılır. SiO₂ nanopartikül sentezinin akım şemaları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de görülmektedir.

Tablo 3.2.1: SiO₂ ve Modifiye -SiO₂ nanopartiküllerin farklı parametreler ile sentezi

Partikül ismi	TEOS (mol)	OCTEO (mol)	IPA/NH ₃ (mol)	Süre	Soğuk tuzak	Modifikasyon
NP1	0,1	-	3/1	3 s	Var	-
NP2	0,1	-	3/1	4 s	Var	-
NP3	0,1	-	3/1	5 s	Var	-
NP4	0,05	-	3/1	6 s	Var	-
NP5	0,09	-	3/1	6 s	Var	-
NP6	0,1	-	3/1	6 s	Var	-
NP7	0,1	-	3/1	10 s	Var	-
NP8	0,1	-	3/1	12 s	Var	-
NP9	0,1	-	3/1	18 s	Var	-
NP10	0,1	-	3/1	24 s	Var	-
NP11	0,1	-	3/1	36 s	Var	-
NP12	0,1	-	3/1	48 s	Var	-
NP13	0,1	-	3/1	72 s	Var	-
NP14	0,1	-	3/1	96 s	Var	-
NP15	0,09	0,06	3/1	1 s	Var	Var
NP16	0,09	0,06	3/1	3 s	Var	Var
NP17	0,09	0,06	3/1	6 s	Var	Var
NP18	0,09	0,06	3/1	6 s	Oda sıcaklığı	Var
NP19	0,1	0,03	3/1	6 s	Var	Var
NP20	0,05	-	3/1	6 s	Oda sıcaklığı	-
NP21	0,09	-	3/1	6 s	Oda sıcaklığı	-
NP22	0,1	-	3/1	6 s	Oda sıcaklığı	-

3.2.2. Paslanmaz Çelik İçin Temizleme Metodu ve Kaplamaların Uygulanması

Çalışmada kullanılan paslanmaz çelik plakalar, 60 °C'de 1 s boyunca yüzey aktif bir madde ile yüzeyden yağların giderilmesi işlemi için ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra yüzeyleri saf su ile yıkanarak 90 °C'de 1 s etüvde kurutuldu (Şekil 3.3).



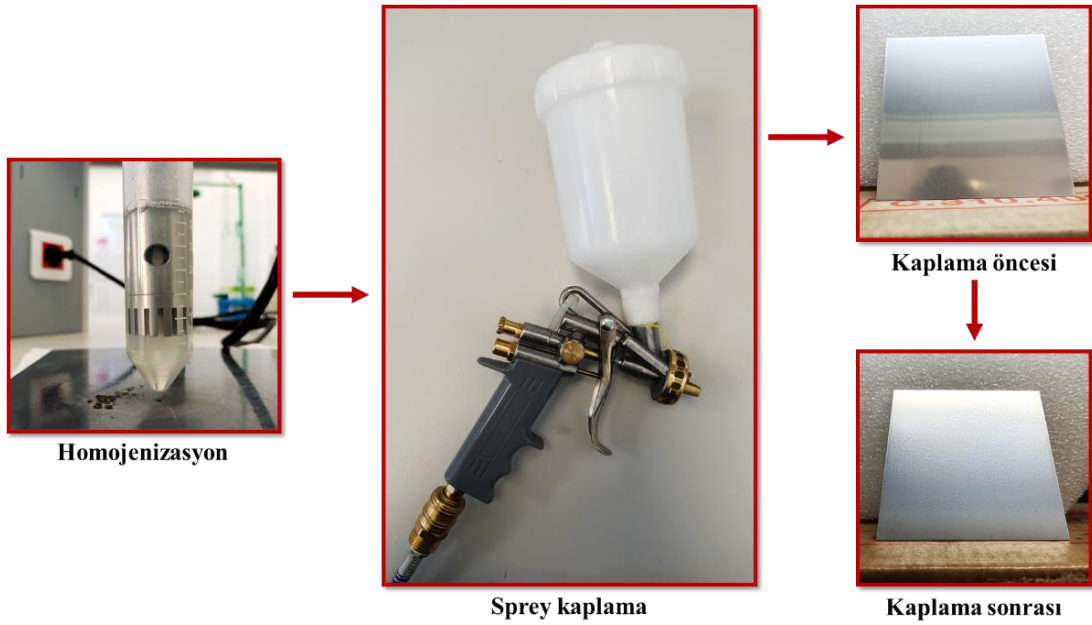
Şekil 3.3: Plakaların ultrasonik banyoda yıkama ve etüvde kurutma işlemi

Kaplamalar yüzeylere spreylendirme tekniği ile bir spreylendirme tabancasına boya haznesinin yukarıdan monte edildiği bir sistemle uygulanmıştır. Kaplama haznesine nanokompozit kaplama malzemesi doldurularak basınçlı tabanca ile (5-8 bar) manuel olarak yapılmıştır (Şekil 3.4). Kaplanan plakalardaki nanokompozit malzeme sertleştirme için 160 °C'de 15 dk boyunca etüvde tutulmuştur.

Paslanmaz çelik yüzeylere yapılan kaplamaların hepsi için değişken parametreler ile Tablo 3.2.2'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2.2: Kaplanan plakalar ve değişen parametreler

Kaplama	Partikül	SiO ₂ %	Oktil modifiye@SiO ₂ %	Ağ Dönüştürücü %10	Kaplama kalınlığı (µm)
K1	NP22	20	-	-	18
K2	NP18	-	20	-	15
K3	NP18	-	25	-	15
K4	NP22	25	-	-	16
K5	-	-	-	-	14
K6	NP22	30	-	-	16
K7	NP22	20	-	FAS	15
K8	NP22	20	-	OCTEO	14
K9	NP18	-	30	-	16
0	Paslanmaz çelik plaka	-	-	-	-

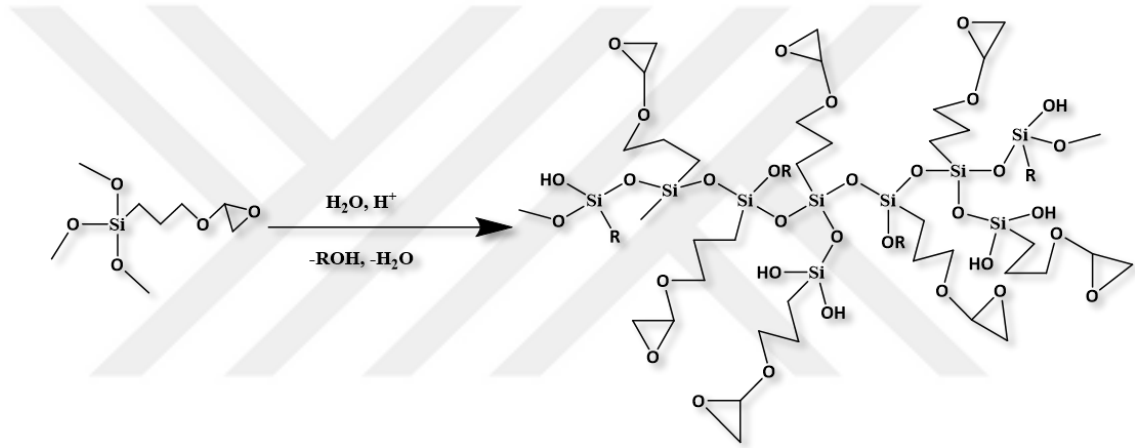


Şekil 3.4: Sprey boya haznesi ve plakaların kaplanması

3.2.3. Nanokompozit Hibrit Kaplamanın Hazırlaması

3.2.3.1. γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan bileşiğinin ön hidrolizi

γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan bileşiğinin ön hidrolizi nanokompozit kaplama karışımları için hayati derecede önemlidir. Bu epoksisilan bileşiği kaplama bileşeni olarak kullanılmadan önce hidroliz edilmesi gerektiğinden öncelikle 6/1 mol oranında 0,1 M HCl çözeltisi epoksisilan bileşiğine eklendi. Ekleme sonrası yaklaşık 6-8 s oda sıcaklığında hidrolizden sonra epoksi silan bileşiğine 6/2 oranında 0,1 M HCl bir kez daha eklenir ve 12 s daha karıştırılır. Hidroliz ve gerçekleşiyorsa kondenzasyon reaksiyonları FT-IR spektroskopisi ile izlenebilir.

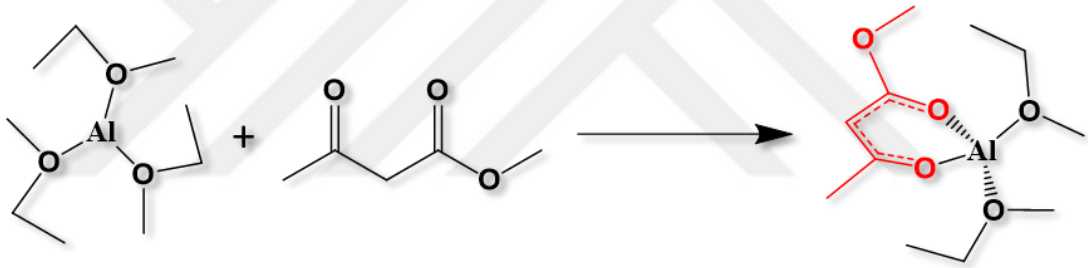


Şekil 3.5: Epoksisilan (GPTMS)'ın ön hidrolizi, (R=glisidiloksipropil)

Elde edilen sonuçlar açıkça göstermektedirki kademeli hidroliz ve kondenzasyon çözöelti kontrolünü büyük ölçüde arttırmaktadır. FT-IR pikleri de oluşan silanol gruplarını gözlememizde yardımcı olur. Şekil 3.5'te hidroliz sonrası γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan bileşiğinin olası yapısı gösterilmektedir. Farkedileceği gibi özellikle epoksi halkasının açılmadan hassaslaştırılmış bir halde bulunması bir sonraki halka açılması veya nanopartikül yüzeyi modifikasyonu için hayati önem taşımaktadır.

3.2.3.2. Alüminyum-HAcacOEt (1:1) kompleksi oluşturma

Sol-jel kimyasında silikon alkoksitlere kıyasla metal alkoksitlerin hidroliz kondenzasyon reaksiyon hızları oldukça yüksektir. Herhangi bir inhibisyon yapılmazsa geçiş metal alkoksitleri hava ile reaksiyona girerek çökme veya partikül oluşturma eğilimindedirler. Bu durumun kontrol edilebilmesi ve elde edilecek olan organik-inorganik hibrit kaplamaların daha homojen olması için, metal alkoksitlerin bir veya daha fazla alkoksi grubunun karboksilik asitler, β -ketoesterler, β -diketonlar gibi ligandlar kullanılarak kısmi kompleksleştirilmesi gerekmektedir (Şekil 3.6). Bu organik ligandlar sayesinde şelat bağı oluşur bu kompleks yapı metal alkoksitlerin kondenzasyon derecesini etkiler. Oluşan bu şelat yapıları vasıtası ile özellikle geçiş metal kompleksleri sol-jel tepkimelerinde havaya karşı daha büyük stabilite gösterirler ve en sonda elde edilecek olan organik-inorganik hibrit kaplama malzemesinin mekanik özelliklerini geliştirirler.



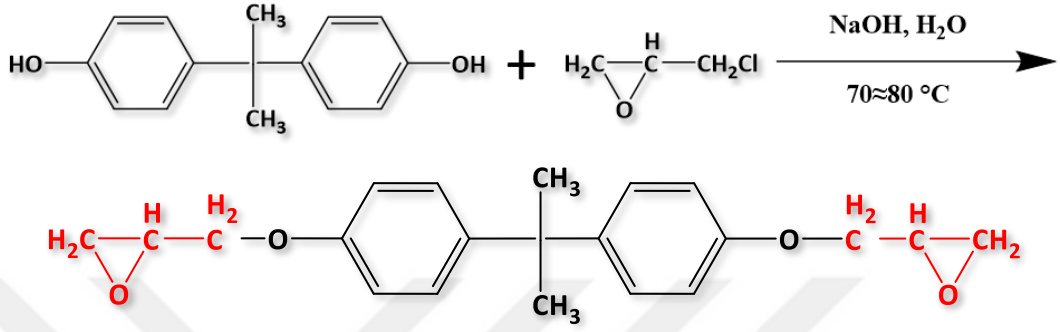
Şekil 3.6: Alüminyum trisekonderbutoksit'in ligand (etilasetoasetat) ile kopleksi

Hidrolize edilebilir alkoksi gruplarının sayısı şelasyon ile azaldığından ve metal merkezlerindeki ek koordinasyon bölgeleri engellendiğinden, oluşan ağdaki hidroliz oranı ve çapraz bağlanma derecesi azalır (Lichtenberger, Puchberger, Baumann ve Schubert, 2009). Böylece kontrol miktarı arttırılmış olur.

3.2.3.4. Bisfenol A bazlı epoksi reçineler

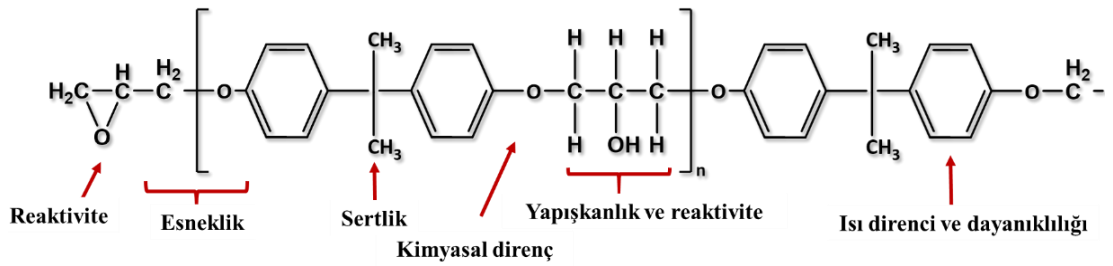
Epoksitler üç üyeli halkalı eter sınıfına girmektedirler. Epoksi reçineleri ise molekül başına iki veya daha fazla epoksi grubu ihtiva eden yapılardır. Epoksi reçineleri çeşitli sertleştirme ajanları ile tepkimeye girmesi sonucu çapraz bağlı, termoset polimerlere

dönüşürler. Termoset polimer sınıfına dahil epoksi reçinelerin su, asit ve alkaliye karşı direnci çok iyidir ve zamanla bu özelliğini kaybetmez. Bununla birlikte diğer reçine türlerine göre yüksek mekanik ve ısıl direnci vardır. Epoksi reçineler bu özellikleri ile inşaat, elektronik, otomotiv, havacılık gibi endüstrilerde, dolgu malzemesi, izolasyon, koruyucu kaplama, yapıştırıcı gibi amaçlar için uygulama alanı oluşturmuştur.



Şekil 3.7: DGEBA (bisfenol A'nın diglisidil eteri) sentezi

Epoksi yapıştırıcılar esas olarak epoksi reçine ve kürlenme maddesinden oluşmaktadır (Chen, vd., 2019) Epoksi reçineler esas olarak aktif hidrojenin epiklorohidrin ile reaksiyonundan sentezlenir. Şekil 3.7'de ilk ticarileştirilen ve halen yaygın olarak kullanılan bisfenol A tipi epoksi reçinesinin sentezi gösterilmektedir. Kısaca DGEBA olarak adlandırılan reçine, epiklorohidrin ile 2 reaktif hidrojen atomuna sahip fonksiyonel bileşikten sentezlenmektedir.

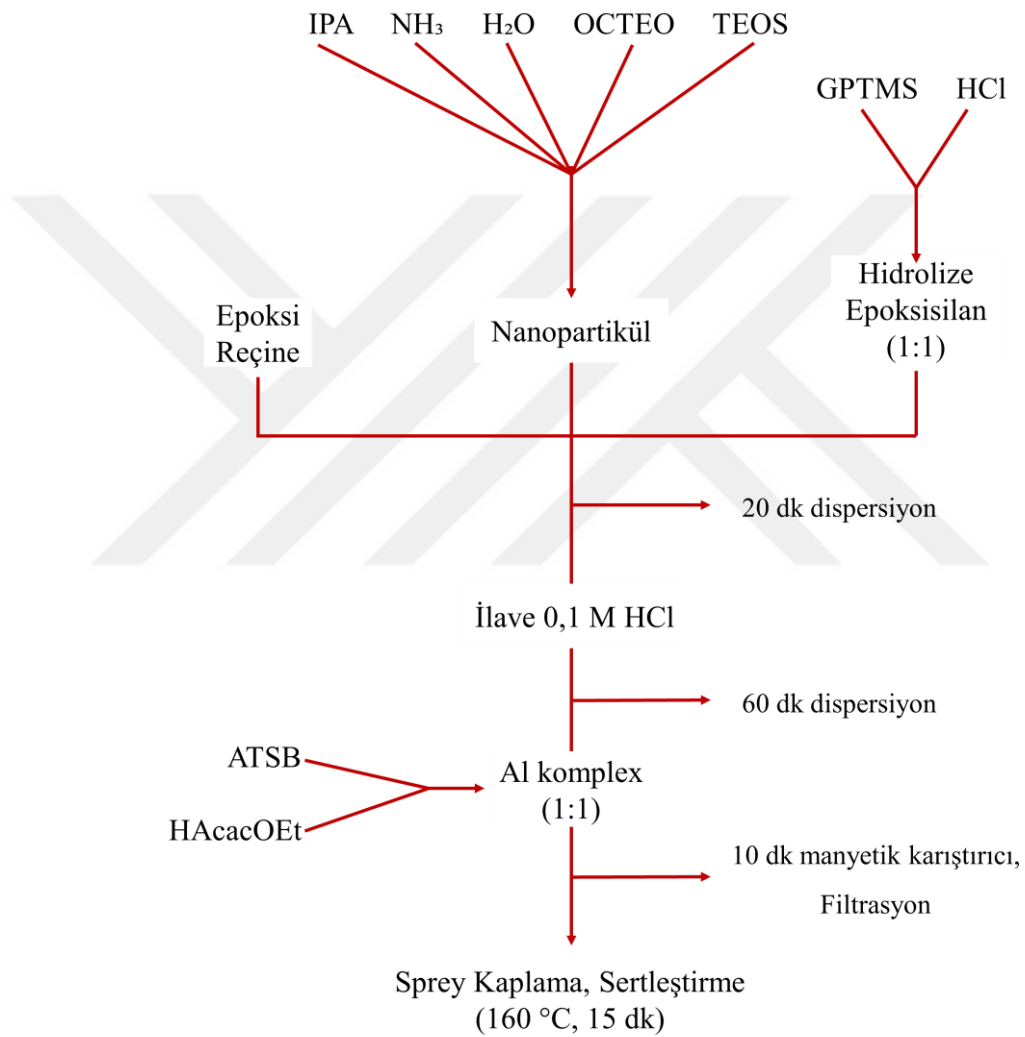


Şekil 3.8: DGEBA'nın kimyasal yapısı ve temel özellikleri

Endüstride kullanılan epoksi reçinelerin % 75'inden fazlasının bu tip reçineler olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.8, epoksi yapıştırıcılarda kullanılan en yaygın epoksi reçinesi olan bisfenol A diglisidil eter için çeşitli fonksiyonel grupların kimyasal yapısını ve temel özelliklerini göstermektedir (Weirong, vd., 2001).

3.2.3.5. Nanokompozit kaplamaların eldesi için akış şeması

Malzeme teknolojisi açısından yukarıda farklı şekillerde parametreleri tanımlanmış olan nanopartiküller organik-inorganik hibrit bir kaplama oluşturabilmek için sentezi gerçekleştirilen kaplama karışımında disperse edilmiştir. Nanokompozit hibrit kaplamaların hazırlanması için Şekil 3.9'daki akım şeması izlenerek sprej kaplama yöntemiyle paslanmaz çelik yüzeyler kaplanmıştır.



Şekil 3.9: Kaplama malzemesi eldesinde akım şeması

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada SiO₂ nanopartikülleri moleküler yapılardan çıkarak kontrollü bir şekilde sentezlenmiştir. Bu sentez esnasında, başlangıç malzemesi konsantrasyonu, soğuk tuzak metodu etkisi, reaksiyon süresi gibi parametrelerin elde edilen nanopartiküllerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Nanopartikül yüzeyleri hidrofobik olarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirmek için uzun alkil zincirli silanlarla beraber sentezlenmiş ve bu yüzey modifikasyonunun temel özellikleri incelenmiştir.

Daha sonra elde edilen yüzeyi modifiye olmamış ve oktil grupları ile modifiye olmuş nanopartiküller kullanılarak organik-inorganik hibrit kaplama yüzeyleri paslanmaz çelik üzerine spreysel kaplama metodu ile korozyon önleme ve kendi kendini temizleme amaçları ile uygulanmıştır.

Elde edilen SiO₂ nanopartiküllerinin sentez verimini, morfoloji ve boyutunu etkileyen optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu nanopartiküller analiz edilerek organik-inorganik hibrit kaplamalara eklenmiş ve hidrofobik, antikorozyon yüzeyler elde edilmeye çalışılmıştır.

Organik-inorganik hibrit kaplama formülasyonları temel olarak aynı malzemeleri içermekle birlikte:

- a. SiO₂ miktarı
- b. SiO₂ yüzey modifikasyonu
- c. FAS ve OCTEO gibi ikincil malzemeler

Vasıtasıyla geliştirilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki SiO₂ nanopartikülleri kontrollü bir şekilde boyutları kesin olarak belirlenmiş şekilde elde edilebilir ve bu nanopartiküller ayrıca tek bir reaksiyonla yüzeyleri istenilen şekilde modifiye edilmiş halde sentezlenebilir. Ayrıca boyutu ayarlanabilen bu nanopartiküller hibrit kaplamalara eklendiğinde hiçbir partikül içermeyen kaplama

karışımına göre, çizilme direnci, sertlik düzeyi, kendi kendini temizleme, antikorozyon etkiler açısından çok daha iyi sonuçlar göstermektedir.

4.1. SiO₂ Nanopartikül Sentezinin Kontrollü Geliştirilmesi

Nanopartikül sentezi Stöber tekniği kullanılarak sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Tetraetoksisilan Konsantrasyon Etkisi

Partikül sentezinde gerekli parametreler modüle edilerek farklı konsantrasyonlar ile eklenen öncül silanların partikül oluşumuna etkisi üzerine çalışılmıştır. Konsantrasyonlar mol hesabı ile 0,05 / 0,09 / 0,1 olarak 3 aşama da tekrarlanılmıştır.

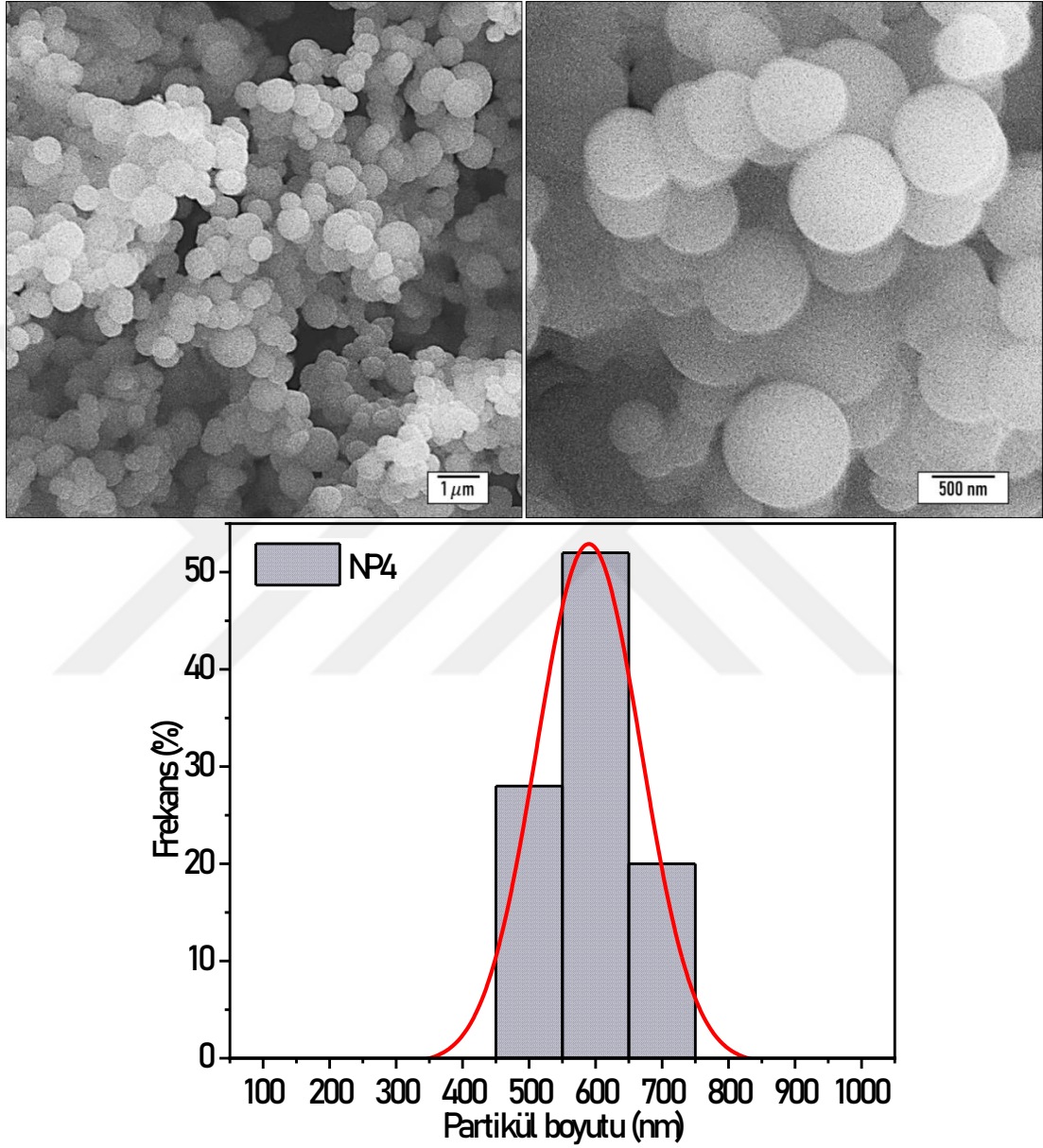
a. Konsantrasyon–Soğuk tuzak etkisi

Sol-jel sentezi sol sürecinde parçacık oluşum mekanizmasına bağlı olarak çok sayıda birincil parçacıklar çekirdeklenmektedir. Sonrasında birincil parçacıklar bir araya gelerek kümeleşirler ve zamanla daha kararlı partiküller oluşturmak için toplanırlar. Gerekli kararlılık (süper doyma) sağlandıktan sonra yeni oluşan çekirdeklenmeler kararlı partiküllerin daha fazla büyümesine sebep olurlar. Dolayısıyla bu durum son ürün partikül boyutunda çok boyutlu bir dağılım göstermesine sebep olmaktadır.

Tablo 4.1.1.1: Soğuk tuzakla sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerde konsantrasyon etkisi

Partikül numarası	TEOS (mol)	Soğuk tuzak
NP4	0,05	Var
NP5	0,09	Var
NP6	0,1	Var

Sentezlenen NP4, NP5 ve NP6 partiküllerde çekirdeklenme oluşum sürecindeki termodinamik kararsızlık ile değişken kümelenme ve büyüme sonucu farklı boyutlarda partiküller elektron mikroskobu ile tespit edildi. NP4, NP5 ve NP6 nanopartiküller ile ilgili detaylı bilgi Tablo 4.1.1.1’de verilmiştir.

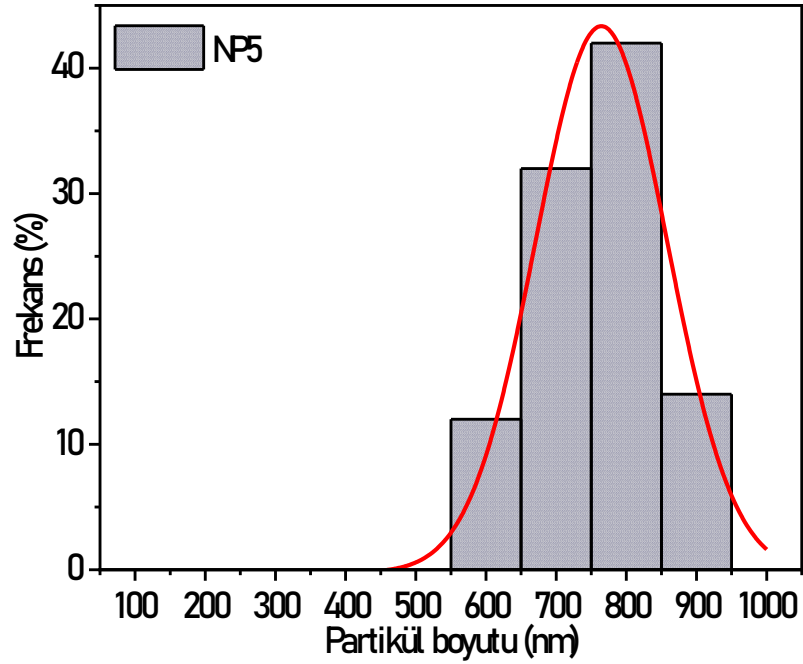
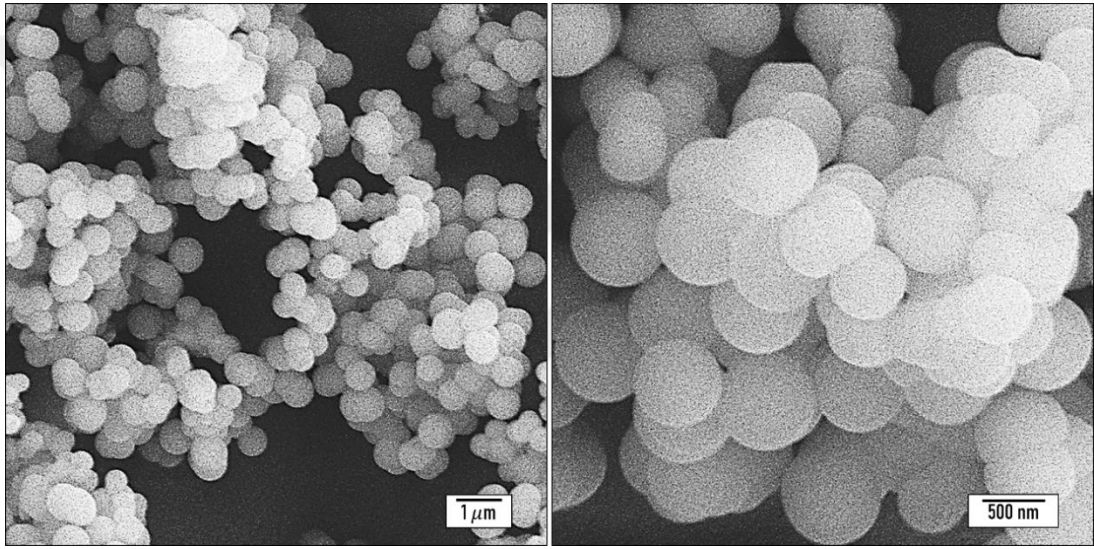


Şekil 4.1: NP4, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

1 μm ve 500 nm uzaklıktan elde edilen SEM resimleri Şekil 4.1’de bulunmaktadır. Ayrıca partikül boyutunun dağılımı istatistiksel olarak elde edilmiştir. Yaklaşık olarak $590 \pm 2,19$ nm olarak bulunmuştur. Partiküllerin küresel bir şekilde elde edildiği

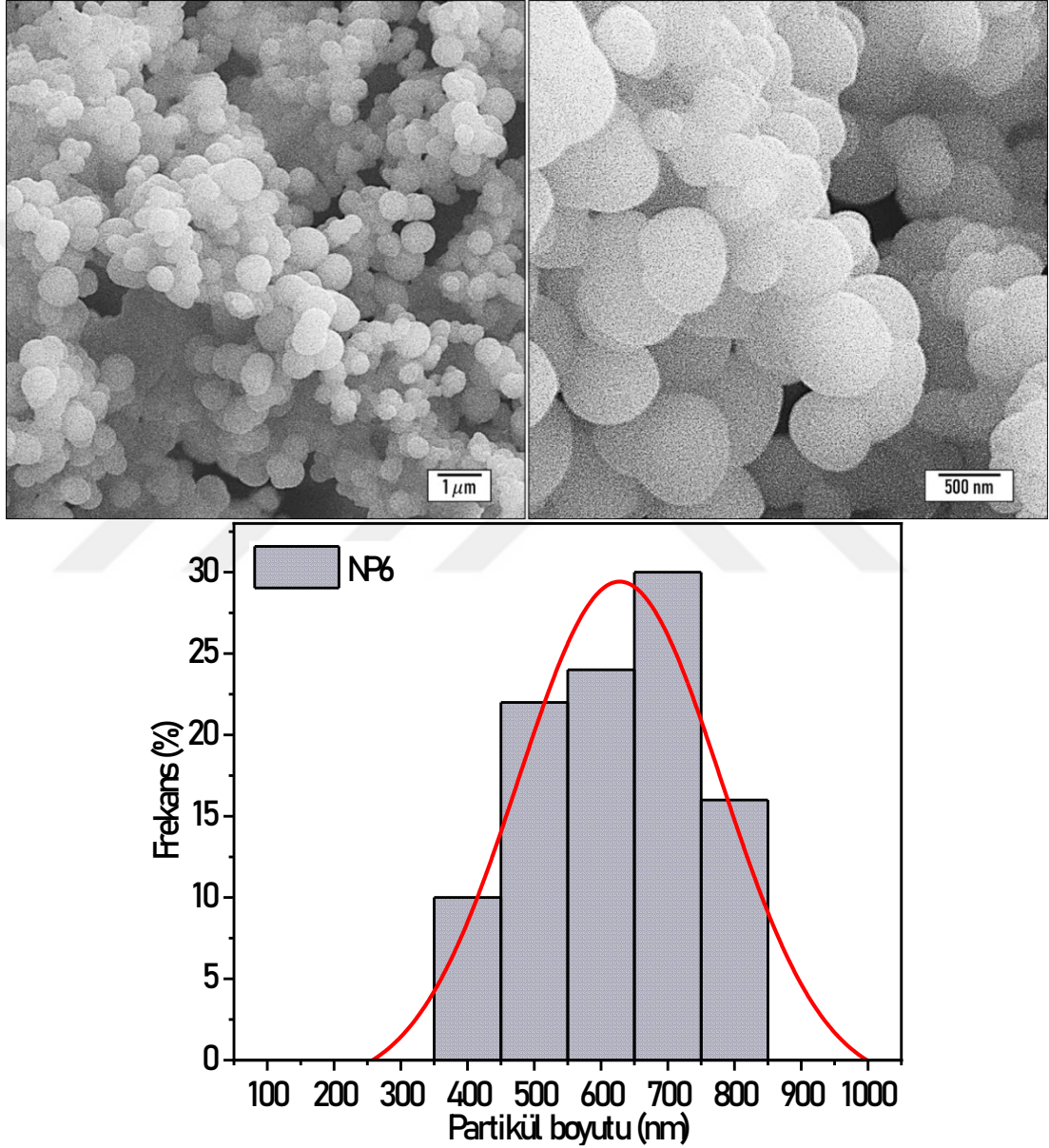
gözlenmektedir. Ancak Şekil 4.2 incelendiğinde partikül dağılımının daha geniş bir aralıkta olduğu ortaya konulmuştur.

Konsantrasyonun artırılması ile partikül boyutunun arttığı gözlenmiştir. Ancak monodispersite daha geniş bir aralığa yayılmıştır. Partikül boyutu $590 \pm 2,19$ nm'den $764 \pm 4,32$ nm'ye kaymıştır. NP5 için SEM resimleri daha monodispers bir karakter sergilese dahi partikül boyut aralığının artması NP4 ile karşılaştırıldığında beklenmeyen bir durum olarak ortaya çıkar. Dolayısıyla 0,05 mol'den 0,09 mol'e arttırılan TEOS konsantrasyonu partikül boyutunun artmasına ancak monodispersite aralığının genişlemesine neden olmuştur.



Şekil 4.2: NP5, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

Her iki parçacık NP6 ile karşılaştırıldığında monodispersitenin NP6 için daha geniş bir aralığa yayıldığı gözlenmektedir. Şekil 4.3'deki SEM resimleri küresel partikülleri açıkça göstermekle birlikte farklı boyuttaki partiküllerin varlığı ayrıca saptanmaktadır. NP6'nın boyutu $628 \pm 14,77$ nm olarak saptanmıştır. Konsantrasyon 0,09 mol'den küçük bir artışla 0,1 mol'e yükseltildiğinde kondenzasyon hızının hidrolize göre daha yavaş işlemeye başladığı söylenebilir.



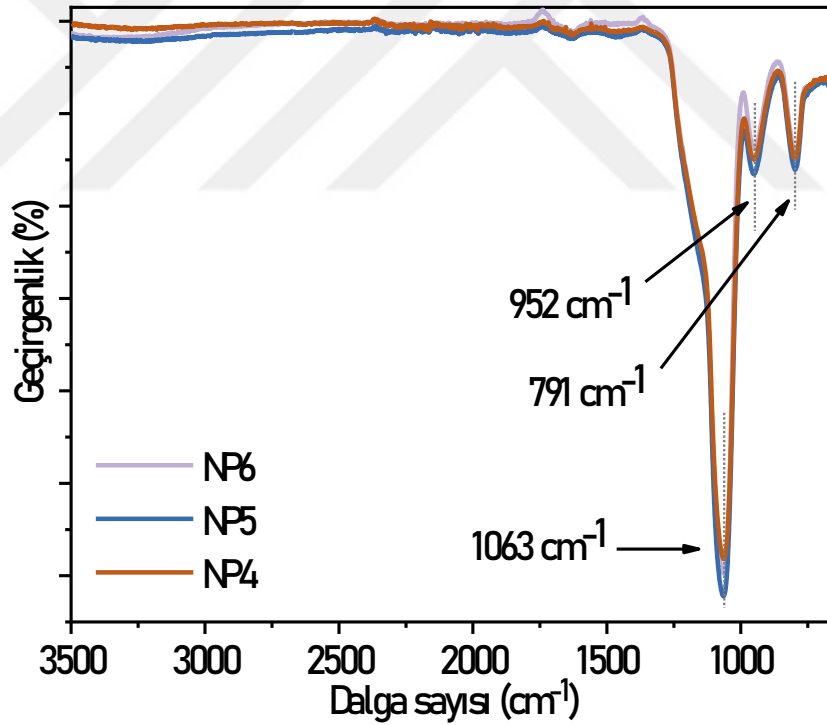
Şekil 4.3: NP6, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

EDX incelemesi, her üç partikül için Tablo 4.1.1.2'de ortaya konulmuştur. Si atomunun %18–20, O atomunun %69–71 aralığında olduğunu C atomu yapısında

%9–10 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Böylece her üç partikülün homojen ve birbirinden çok farklı olmayan reaksiyonlarla benzer partiküller ürettiği ortaya konulmuştur. Atomik içerikleri birbirine oldukça benzemektedir. En yüksek C atomu miktarı NP4'te gözlenmektedir. Ancak çok dikkate değer bir farklılık ortaya konulmamıştır.

Tablo 4.1.1.2: Partikül konsantrasyon (soğuk tuzak) etkisinin EDX incelemesi

	Si K	O K	C K	Soğuk tuzak
NP4	19,49	69,84	10,67	Var
NP5	18,32	71,85	9,83	Var
NP6	20,04	70,19	9,77	Var



Şekil 4.4: Farklı konsantrasyonlardaki (soğuk tuzak) nanopartiküllerin FT-IR spektrumu

Elde edilen partiküllerin yüzey analizi FT-IR ile gerçekleştirildiğinde partikül yüzeyinin birbirine benzer bir karakter içerdiği EDX sonuçlarını destekler nitelikte

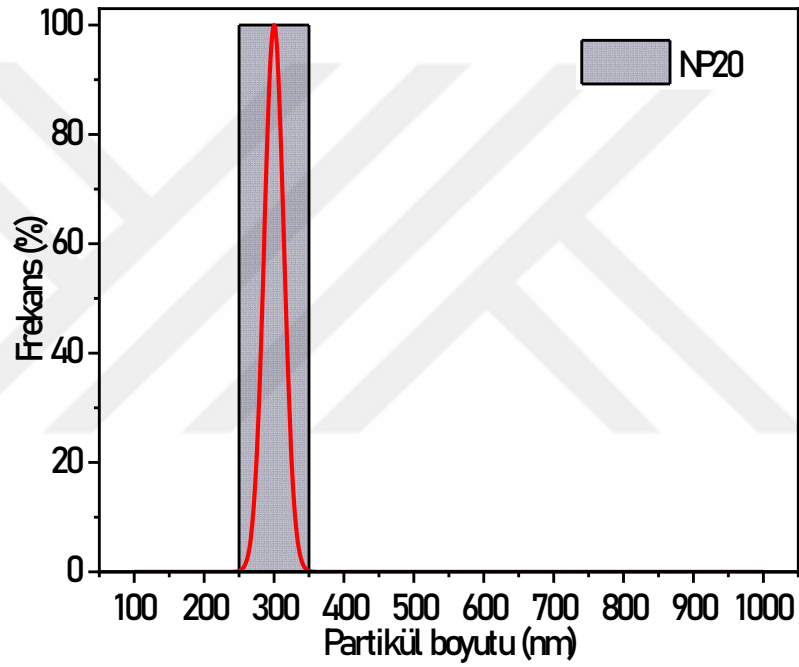
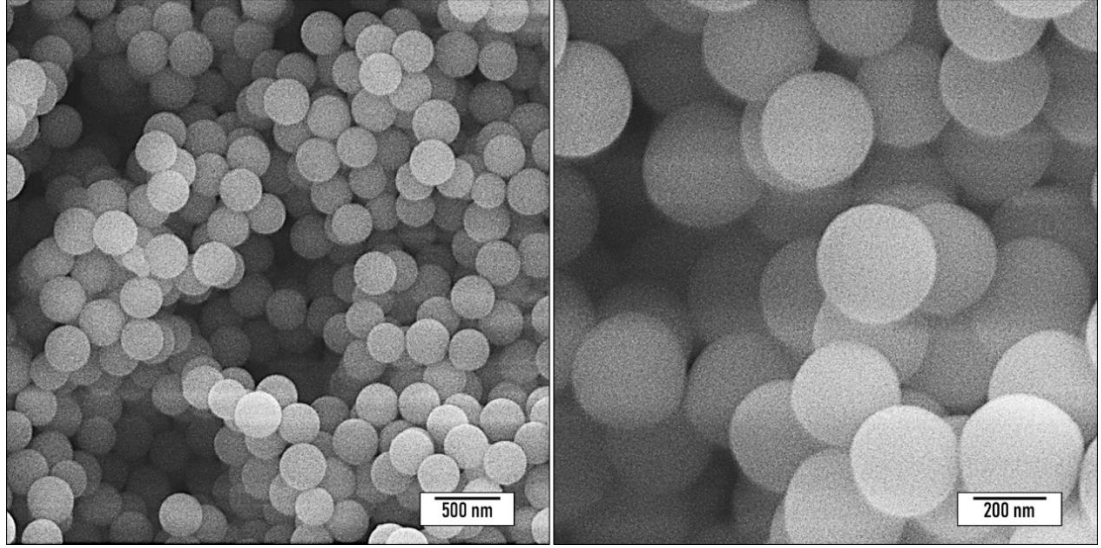
ortaya konulmuştur. Şekil 4.4'te 1063 cm^{-1} pikler Si–O–Si gerilme titreşimini vermektedir. 952 cm^{-1} pikler Si–OH gerilme titreşimi ve 791 cm^{-1} pikleri Si–O bükülme titreşimi bulunmaktadır.

Sonuç olarak konsantrasyonun artırılması soğuk tuzak metodunda partikül boyutunun artmasına neden olmaktadır. Ancak monodispersite aralığı genişlemiştir. EDX analizi ve FT-IR analizi incelendiğinde partikül yüzeylerinin ve atomik içeriklerinin konsantrasyonla büyük bir değişme göstermediğini ortaya koymuştur. Partikül boyutu kontrollü bir şekilde artırılabilir ancak bazı konsantrasyon limitlerinde kontrollü partikül boyut artırımı gerçekleştirilmeyebilir. Burada açık bir şekilde partikül oluşumu için düşük sıcaklığın çekirdeklenme üzerindeki olumsuz etkisi gözlenmiştir. Çekirdek oluşumu sonrası parçacıkların büyümesi ile meydana gelen nanopartiküller üzerinde sıcaklığın etkisi klasik çekirdeklenme teorisinde açıkça belirtilmiştir (Erdemir, Lee ve Myerson, 2019).

b. Konsantrasyon–Oda sıcaklığı

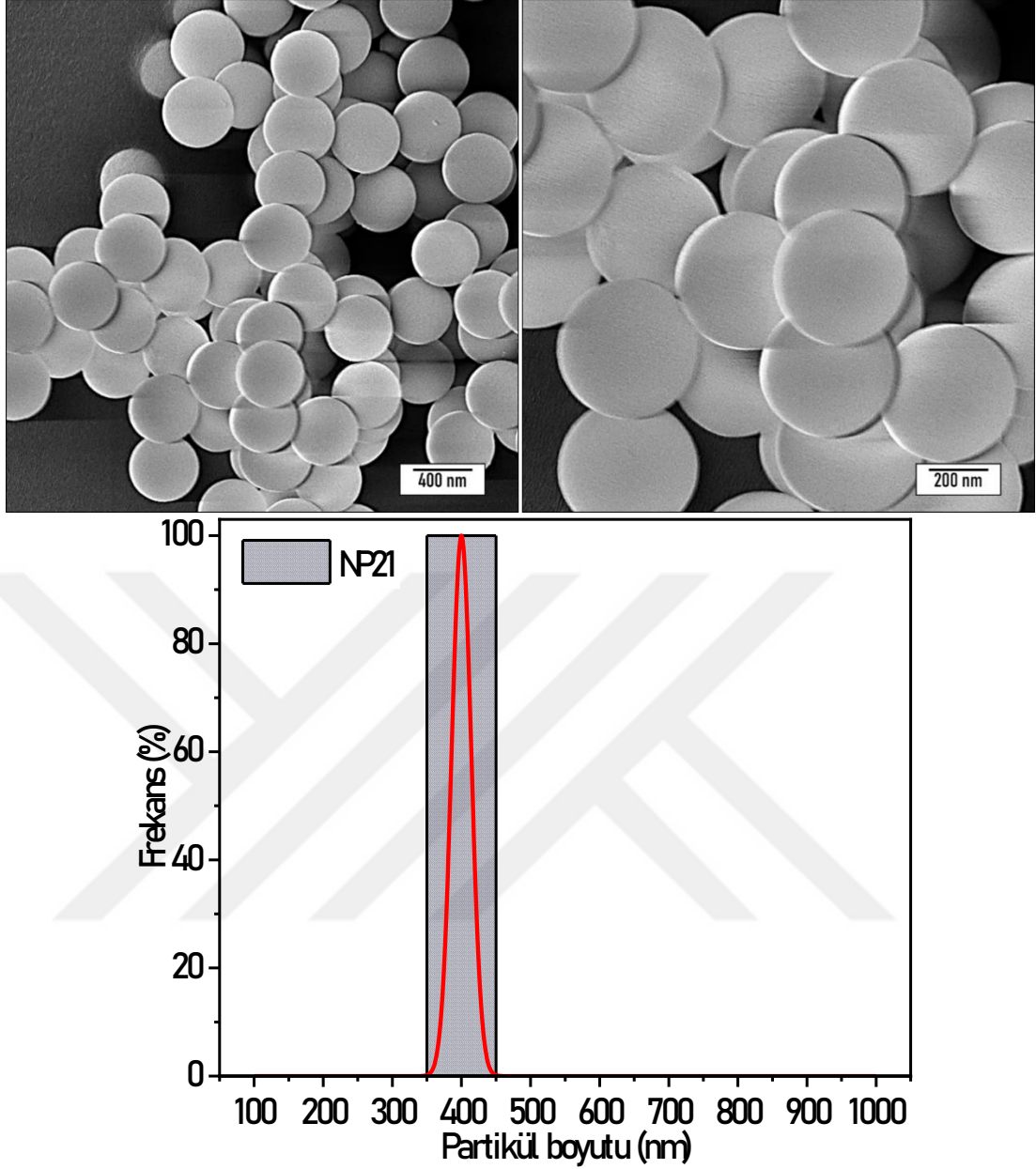
Tablo 4.1.1.3: Oda sıcaklığında sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerde konsantrasyon etkisi

Partikül numarası	TEOS (mol)	Soğuk tuzak
NP20	0,05	Oda sıcaklığı
NP21	0,09	Oda sıcaklığı
NP22	0,1	Oda sıcaklığı



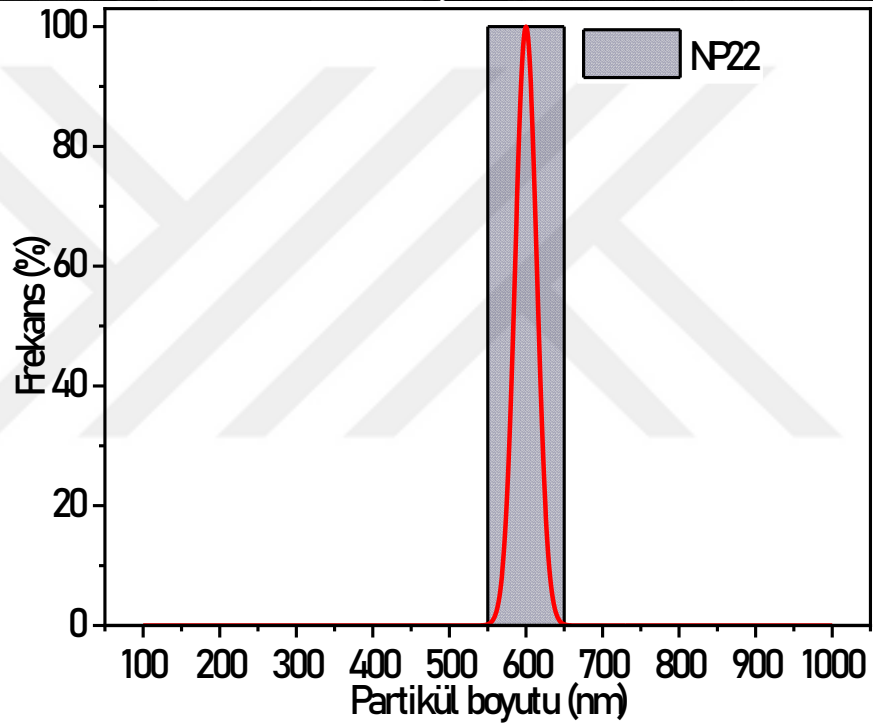
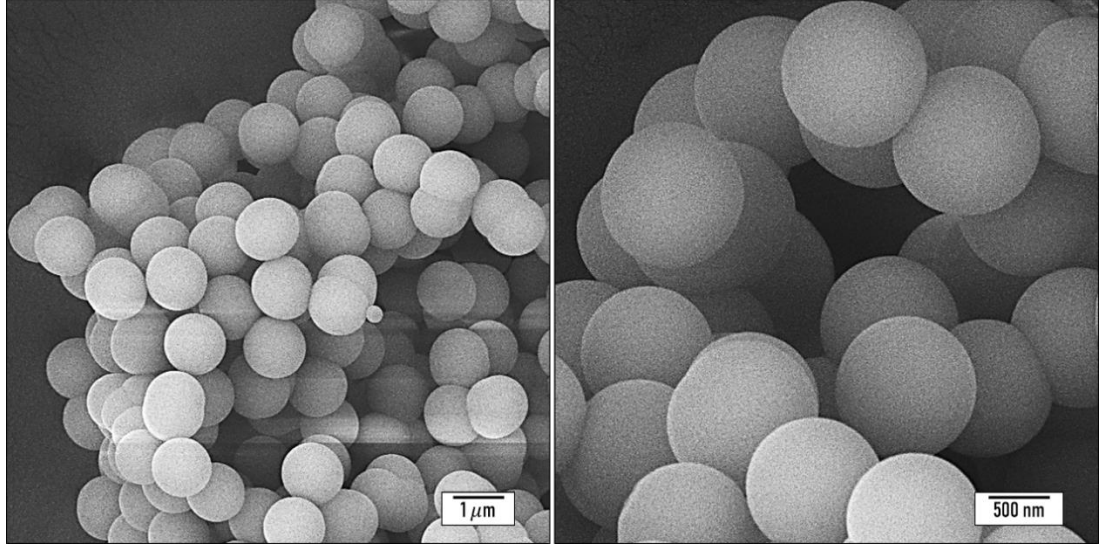
Şekil 4.5: NP20, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

Soğuk tuzak ile sentezlenen tüm partiküller, küresele yakın bir morfoloji sergilerken konsantrasyon artışı ile artan boyut dağılımı gözlenmiştir. Bununla birlikte monodispersite aralığı da artmıştır. Her ne kadar konsantrasyon artışı partikül boyutunu kontrollü bir şekilde artırsa da bunun bir limiti mevcuttur. Ancak oda sıcaklığında sentezlenen artan konsantrasyonlarla başlatılan reaksiyonlarda doğrusal bir artış sağlamıştır.



Şekil 4.6: NP21, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

Başlangıç konsantrasyonları Şekil 4.5'te 0,05 mol ve Şekil 4.6'daki 0,09 mol ile sentezlenen partiküllerin boyut dağılımları sırasıyla 300 nm ve 400 nm olduğu görülmektedir. Bu mükemmel bir monodispersite sağlamıştır. SEM fotoğrafları incelendiğinde NP20 ve NP21 için tamamen küresel ve boyutları tamamen birbirinin aynı (monodispers) partiküller açık bir şekilde gözlenmiştir. TEOS konsantrasyonu 0,1 mol'e artırıldığında partikül boyutu 600 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.7).



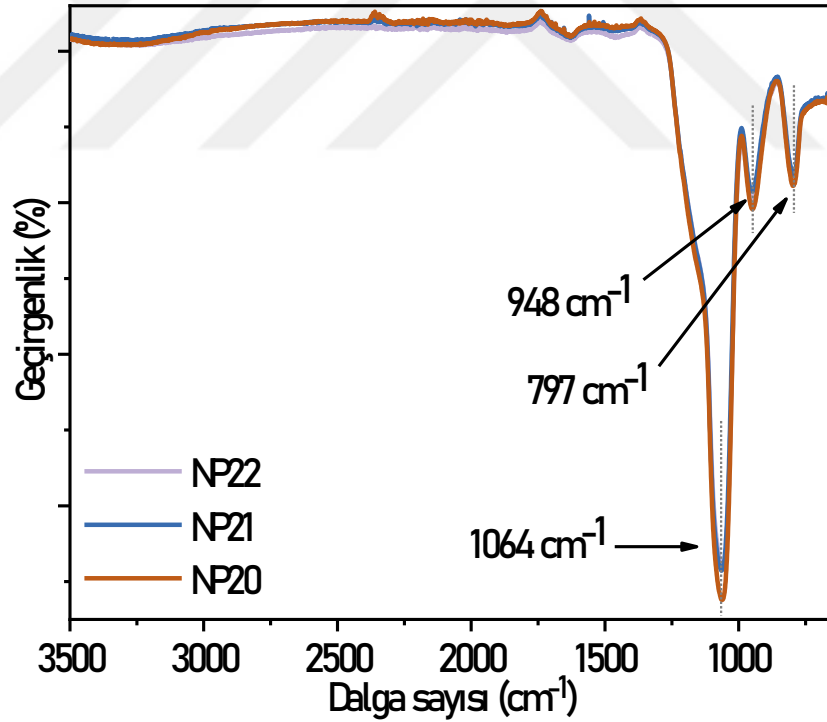
Şekil 4.7: NP22, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

Monodispersitenin değişmemesi oda sıcaklığı reaksiyonlarının hidroliz-kondenzasyon açısından değerlendirildiğinde soğuk tuzak reaksiyonlarına kıyasla daha homojen gerçekleştiği ortaya konulmuştur. Oda sıcaklığında artan konsantrasyon etkisi ile sentezlenen nanopartiküllerin boyutlarının doğrusal olarak arttığı literatürde yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Kurdyukov, vd., 2018; Wang, vd., 2010).

Tablo 4.1.1.4: Partikül konsantrasyon (oda sıcaklığı) etkisinin EDX incelemesi

	Si K	O K	C K	Soğuk tuzak
NP20	21,90	64,99	12,01	Oda sıcaklığı
NP21	22,44	62,75	12,26	Oda sıcaklığı
NP22	33,29	50,02	14,26	Oda sıcaklığı

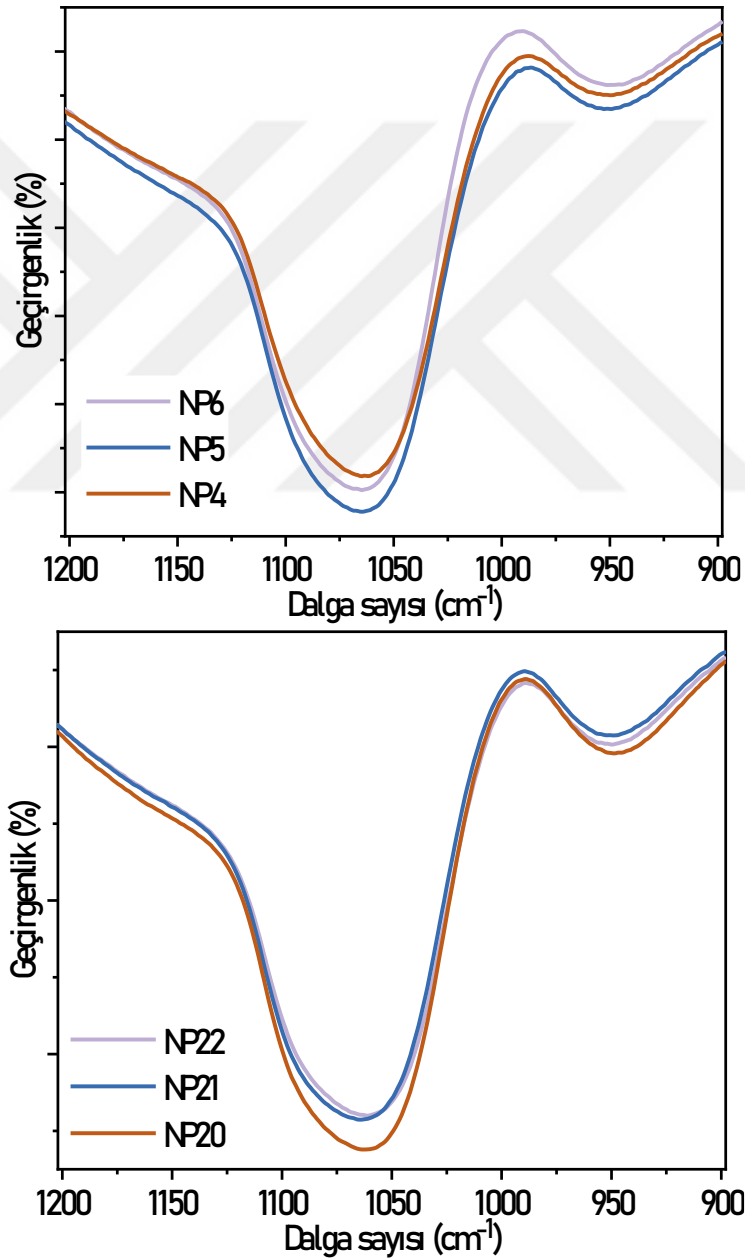
EDX incelemesi için Tablo 4.1.1.4'teki atomik değerlere bakılarak şu ortaya konulabilir ki oda sıcaklığındaki kondenzasyon derecesi soğuk tuzaktaki kondenzasyon derecesinden daha yüksektir. Bu durumda partiküllerin yüzeye yakın kısmında Si atomlarının varlığının görece olarak daha fazla bulunmasına neden olmaktadır. Böylece oda sıcaklığı reaksiyonunun kondenzasyon hızını artırdığı görülmüştür.



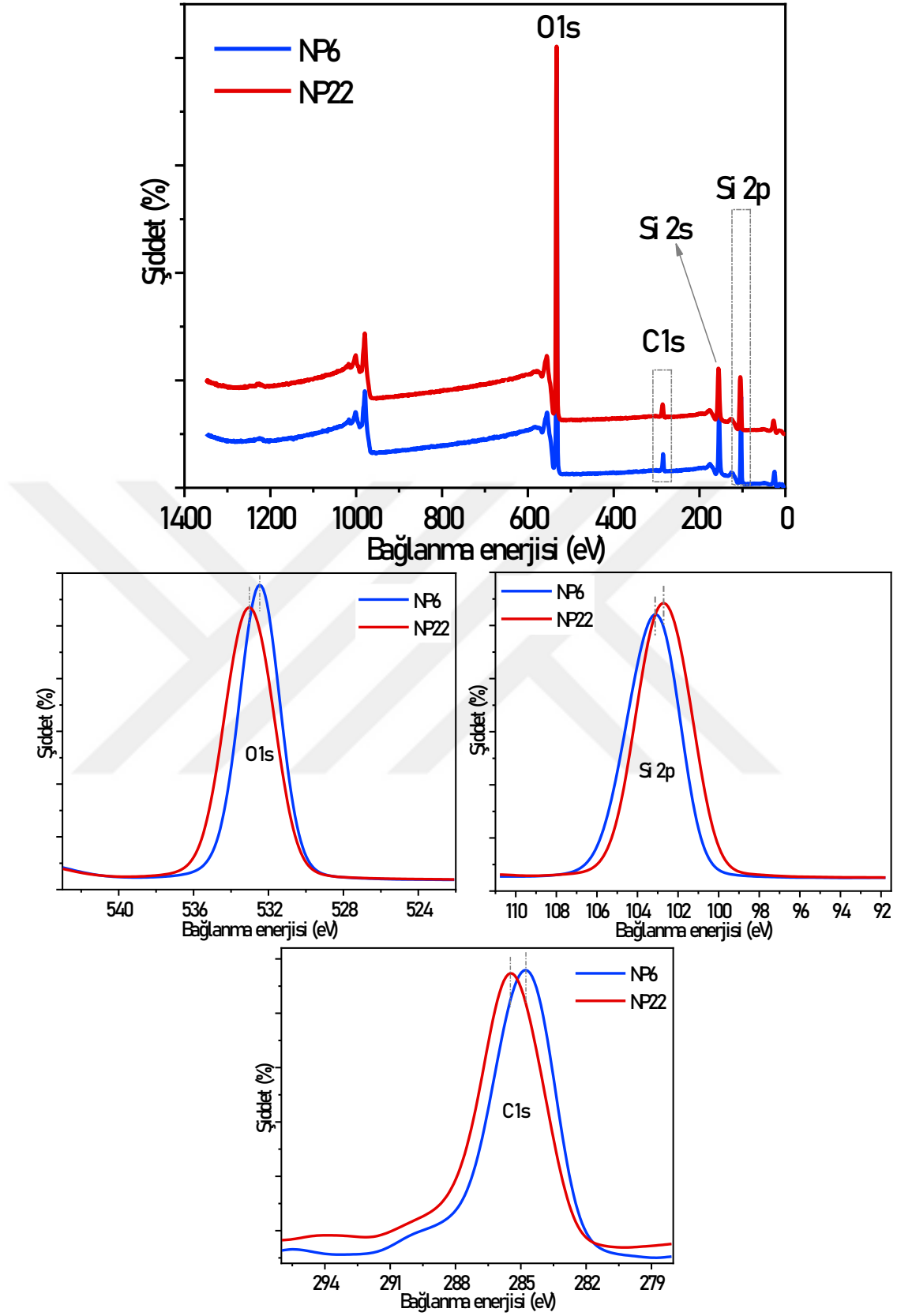
Şekil 4.8: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı) nanopartiküllerin FT-IR spektrumu

Tüm partiküllerin yüzey özellikleri FT-IR ATR yöntemi ile analiz edildiğinde beklenmedik bir yüzey fonksiyonunun bulunmadığı ancak Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 (yüksek

çözünürlüklü pikler) kıyaslandığında NP20'nin Si—O—Si bağının çok az bir şekilde daha büyük şiddete sahip olduğu gözlenmektedir. Si—O—Si pikinin soğuk tuzak ve oda sıcaklığı reaksiyonları karşılaştırılması durumunda (Şekil 4.9) pik pozisyonlarının değişmediği ancak pik şiddetlerinde soğuk tuzak nanopartikülleri için gelişigüzellik sergilenirken oda sıcaklığında elde edilen nanopartiküllerin birbirleri ile daha uyumlu pik şiddetleri verdiği gözlemlenmiştir. Monodispersite soğuk tuzakta daha azdır. Ancak oda sıcaklığında monodispersite daha küçük ve birbiri ile tutarlı rakamlarda toplanmıştır.

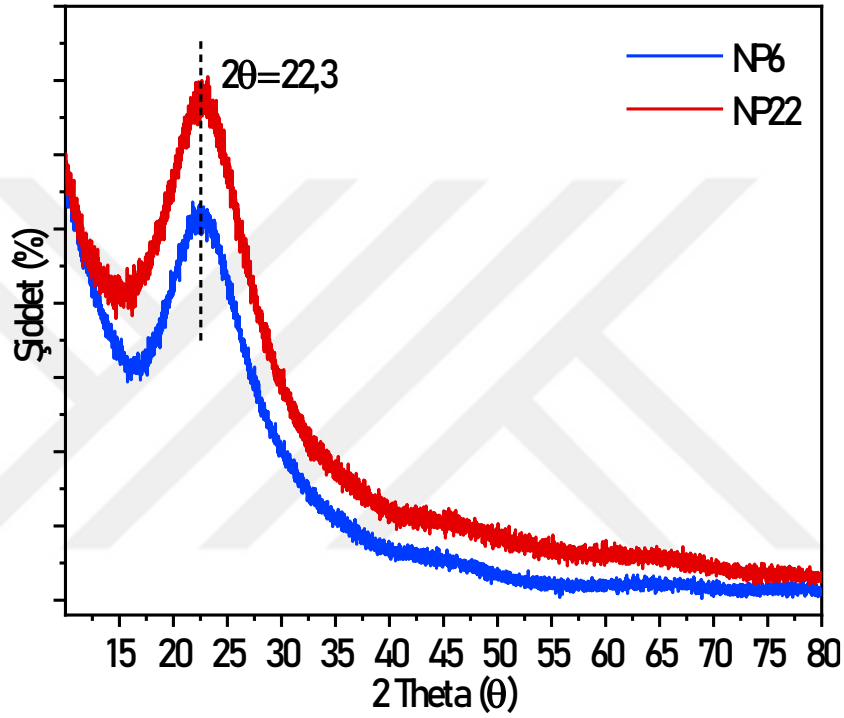


Şekil 4.9: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı-soğuk tuzak) nanopartiküllerin Si—O gerimi



Şekil 4.10: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı-soğuk tuzak) partiküllerin XPS analizi

Oda sıcaklığı ve soğuk tuzak metotlarının yüzey analizleri aynı zamanda XPS metotları ile de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10). Ek olarak Si, C ve O atomları için yüksek çözünürlüklü piklerin üst üste çakıştırılması gerçekleştirilmiştir. Buna göre oda sıcaklığında elde edilen piklerin o partiküller için daha büyük elektron yoğunluğuna sahip olduğu ortaya konulmuştur. Beklenmedik herhangi bir atom gözlenmemekle birlikte oda sıcaklığında sentezlenen nanopartiküllerin yüksek çözünürlüklü Si, C ve O pikleri her daim daha yüksek değerlerde ortaya çıkar.



Şekil 4.11: Farklı konsantrasyonlardaki (oda sıcaklığı-soğuk tuzak) partiküllerin XRD analizi

Şekil 4.11'deki XRD grafiği incelendiğinde oda sıcaklığı ve soğuk tuzak ile elde edilen Si nanopartiküllerin belirli bir kristalinite göstermediği ortaya konulmuştur. $2\theta=22,3$ bragg açısındaki XRD piki nanopartiküllerin amorf yapıda olduğunun en büyük delilidir. Bununla birlikte literatürde araştırmalarında SiO_2 nanopartiküllerinin amorf yapısı gözlenebilir (Tran, vd., 2013; Yu, Huang ve Shi, 2014). Benzer şekilde kristalinite açısından çok büyük bir farklılık gözlenmemektedir. Dolayısıyla oda sıcaklığı ve soğuk tuzak metotlarının kristal oluşumuna çok büyük bir katkısının olmadığını ortaya konulmuştur. Partiküller üzerinde bu iki metodun belirli bir kristal özelliğe doğru yönlendirdiği hakkında bir sonuç bulunmamaktadır.

4.1.2. Reaksiyon Süresi Etkisi

Sentezlenen nanopartiküllerde süre etkisini gözlemek için beş farklı süre aralığında gerçekleştirilen nanopartiküller analiz edilmek suretiyle seçilmiştir. Partiküller aynı konsantrasyonlarda ancak farklı zaman aralıklarında sentezlenmiştir.

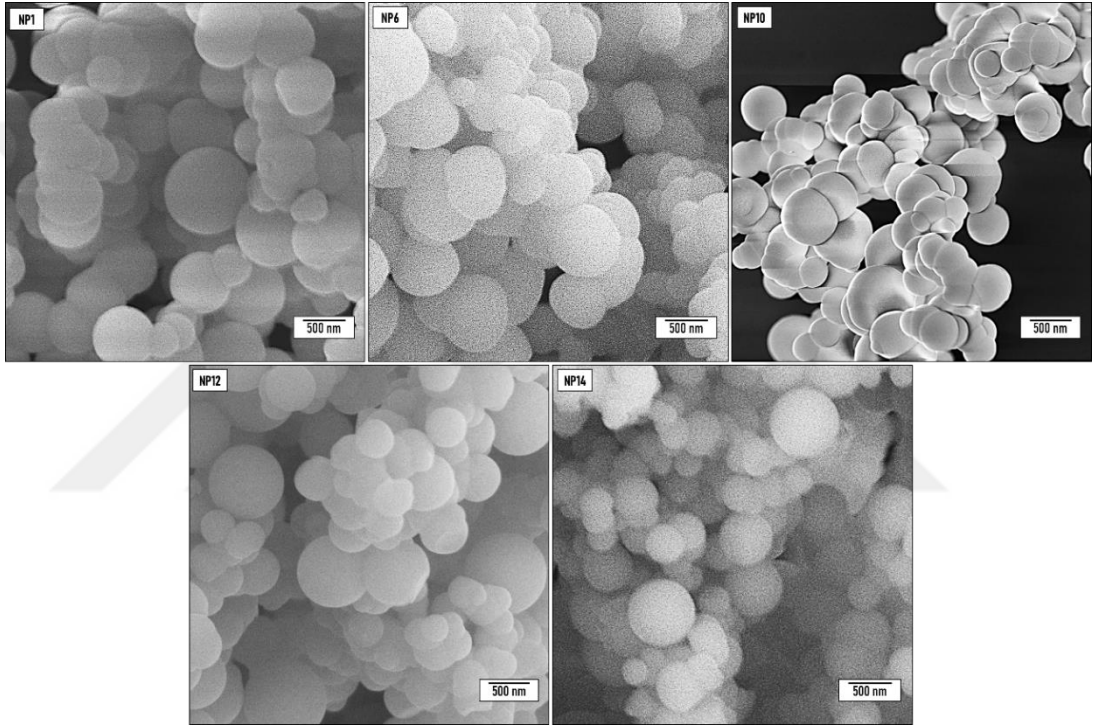
Tablo 4.1.2.1: Soğuk tuzakla sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerde süre etkisi

Partikül numarası	TEOS (mol)	Süre
NP1	0,1	3 s
NP6	0,1	6 s
NP10	0,1	24 s
NP12	0,1	48 s
NP14	0,1	96 s

3 s süre ile sentezlenen NP1'in SEM resimlerinde küresel nanopartiküllerin elde edildiği gözlenmektedir. Ortalama partikül boyutu $915 \pm 35,81$ nm'dir. Ancak 500 nm skalalı SEM resmi incelendiğinde monodispersitenin çok iyi olmadığı gözlenebilir (Şekil 4.12). Aynı zamanda SEM görsellerinden de belli olduğu gibi boyutlar genel olarak geniş bir aralıkta dağılım göstermiştir. 6 s süre ile sentezli nanopartiküllerin SEM resimleri, morfolojik olarak yine küresel nanopartiküllerin sentezlendiğini bununla birlikte monodispersitenin daha geniş bir aralığa yayıldığı gözlenmiştir. Ortalama partikül boyutu $628 \pm 14,77$ nm'dir. Partikül dağılım grafikleri Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Dolayısıyla artan sürenin ortalama partikül boyutu üzerinde azaltan bir etkisi olduğu söylenebilir.

Monodispersitenin FWHM değerleri göz önüne alındığında NP6'da daha dar bir aralıkta seyrettiği gözlenmiştir. NP10 değerlendirildiğinde ise partikül boyutu incelendiğinde $617 \pm 14,11$ nm olduğu ve monodispersitenin ise FWHM'den $315 \pm 42,91$ nm olduğu bulunabilir. Şekil 4.13'e göre monodispersite NP6'ya göre daha geniş bir aralıktadır. Ancak NP1'e göre daha dar bir aralıktadır.

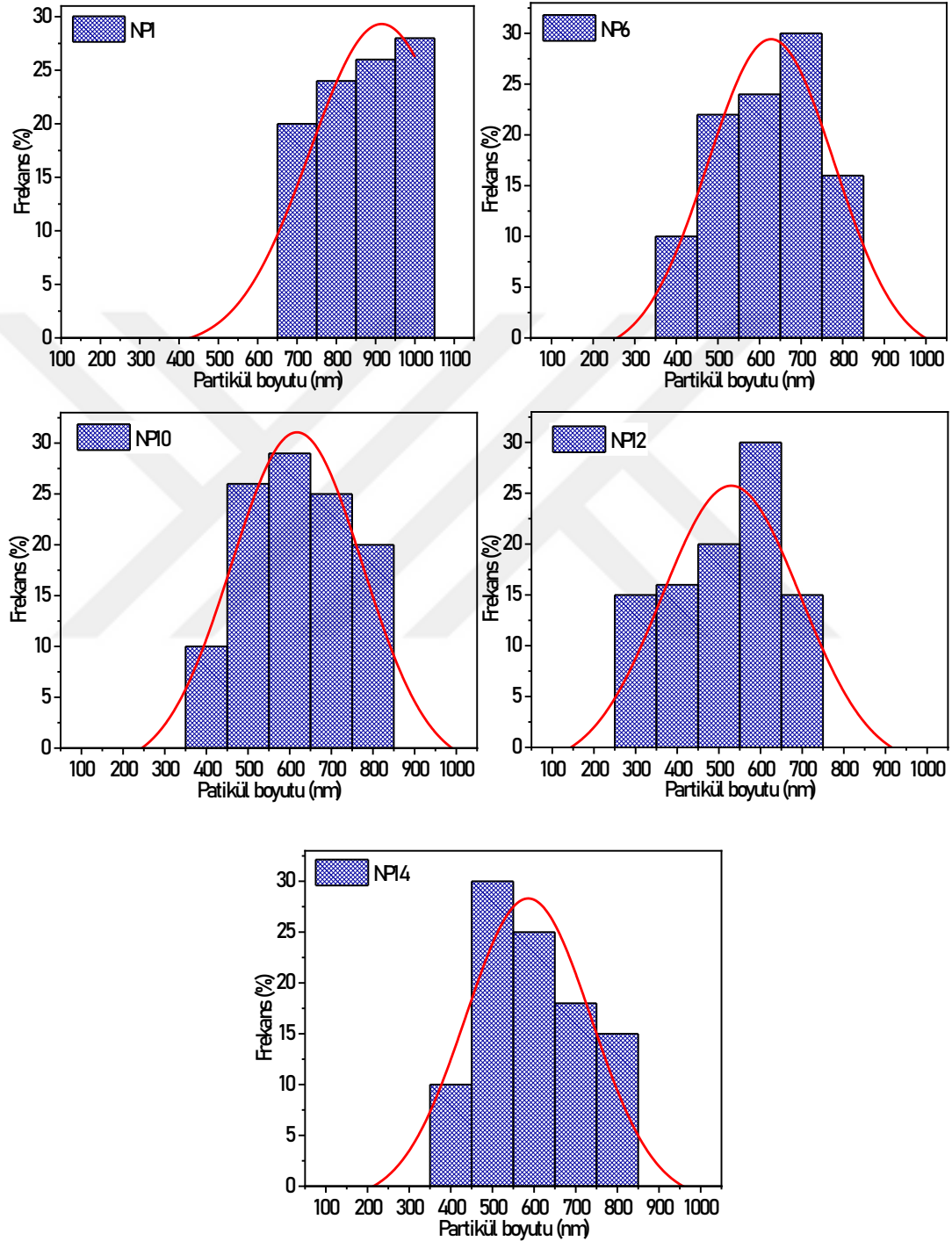
Sentezlenen nanopartiküllerin farklı boyutlarda ve bazen aglomera olmuş bir şekilde davranış gösterdiği SEM resimlerinden elde edilebilir. Reaksiyon süresinin uzatılması ortalama partikül boyutunu yine azaltan bir etki göstermiştir (Şekil 4.13). Ancak monodispersite aralığı genişlemiştir. Buna kıyasla NP12 incelendiğinde ortalama partikül boyutunu yaklaşık 100 nm azalarak $530\pm 25,16\text{ nm}$ olduğu gözlenmektedir. Partiküllerin farklı boyutlarda ve aglomere bir şekilde birbirine temas ettiği SEM resimlerinden çıkarılabilir. FWHM'side $333\pm 84,30\text{ nm}$ olduğundan monodispersite aralığının kısmen arttığı NP12 için söylenebilir.



Şekil 4.12: Soğuk tuzak ile sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin SEM görüntüleri ile incelenmesi

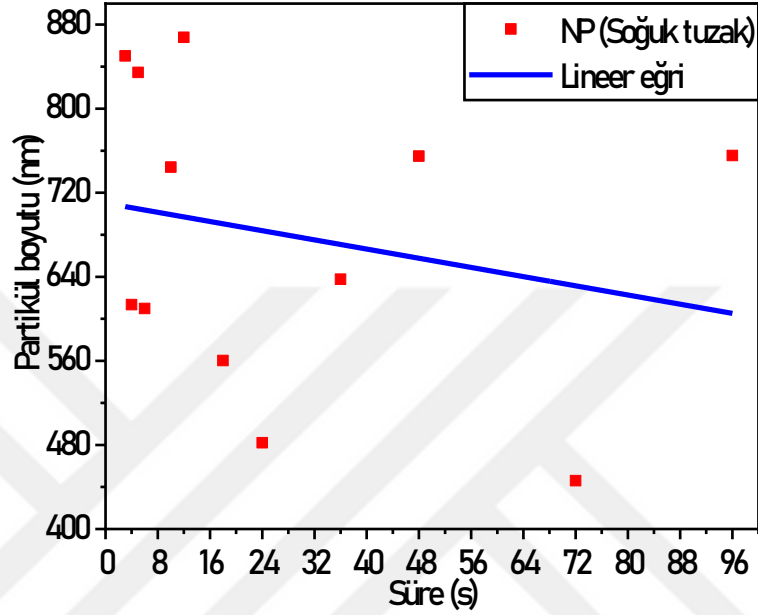
NP14 incelendiğinde SEM resimlerinde farklı boyutlardaki nanopartiküller küresel bir halde saptanır. Ancak istatistiksel inceleme ile tespit edilen boyutlardaki farklılıklar, NP1'den NP12'ye kadar gözlenmiş olan partikül boyutunun küçülme durumu burada bir kesintiye uğrar. Partikül boyutu ortalama $586\pm 19\text{ nm}$ 'dur. 3 s sentezden 96 s'lik senteze doğru zaman arttıkça azalan trendin temel nedeni süre artışı ile kondenzasyonun artması ve bununla birlikte farklı çekirdeklerin oluşmasından dolayı büyüme hızının farklı oluşur. Reaksiyon konsantrasyonu her zaman sabit tutulduğu için tek değişen parametre zamandır ve zamanda ortamın yüksek bazikliği nedeniyle

tüm TEOS bileşenlerinin partikül oluşumunu sağlamak üzere birbiriyle reaksiyonunu sağlar. Ancak zaman geçtikçe yeni çekirdeklerin ortaya çıkması irili ufaklı partiküllerinin dağılımının yüksek olmasına böylece partikül boyutunun düşmesine neden olur.



Şekil 4.13: Soğuk tuzak ile sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin partikül boyut dağılımı ile incelenmesi

Süre parametresi incelenerek elde edilen bütün partiküller gözden geçirildiğinde soğuk tuzak etkisi açık bir şekilde gözlenmektedir. Hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarının erken zamanlarında reaksiyon kabındaki sıcaklığın düşük olması nedeniyle çekirdekleşme ve büyüme hızlarındaki farklılık daha belirgin hale gelir. Buda monodispersitenin daha geniş bir aralıkta meydana gelmesini sağlar.



Şekil 4.14: Süre parametresi ile sentezlenen bütün SiO₂ nanopartiküllerinin istatistiksel analizi

Süre parametresi ile sentezlenen bütün SiO₂ nanopartiküllerin istatistiksel analizi Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Grafiğe göre oluşan sapmalar soğuk tuzak sentezinin etkisi olduğu bununla birlikte partikül boyutunun artan süre ile azalma eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Silika nanopartiküllerinin kontrollü büyüme süreci ile ilgili yapılan çalışmada artan sürenin boyuta etkisinin azalan şeklinde olduğu gözlenmiştir (Giesche, 1994).

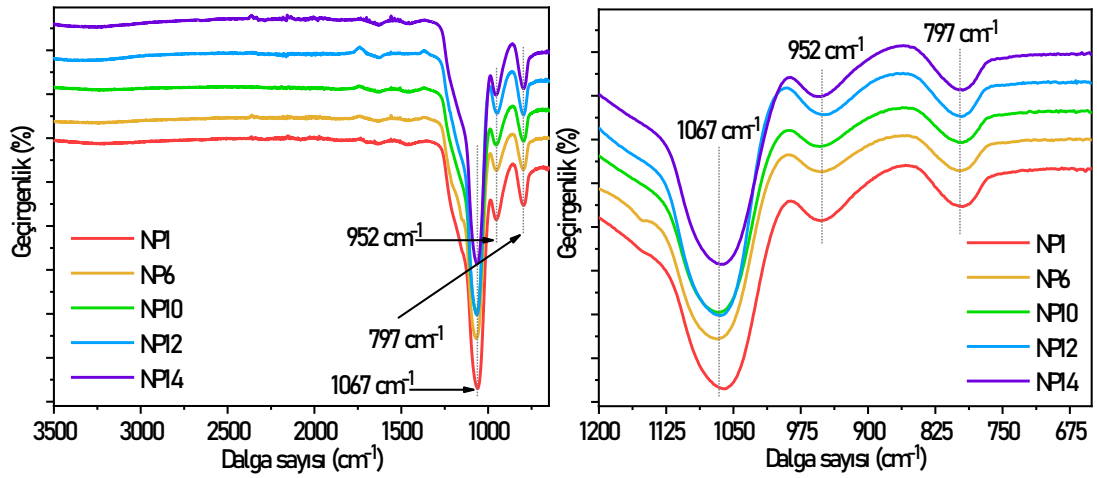
Süre etkisi ile sentezlenen tüm partiküllerin EDX analizleri gözden geçirildiğinde Si, O ve C atomlarının düzensiz bir oranda dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. Süre arttıkça NP1, NP6 ve NP10 için Si atomu oranları artmasına rağmen NP12'de büyük miktarda bir düşüş gözlenmektedir. NP14'te benzer şekilde düşük Si atomu konsantrasyonu içerir. O atomu değerleri NP10 için oldukça düşük olmakla birlikte genel olarak bir uyumluluk sergiler. %69-66 aralığında yüzdeler saptanmıştır. C atomu için ise ilginç

bir şekilde NP12 ve NP14 için benzer oranlar elde edilmiştir. Dolayısıyla NP12 ve NP14 için gözden kaçmayan bir sapmanın olduğu açıktır.

Tablo 4.1.2.2: Partikül süre etkisinin EDX incelemesi

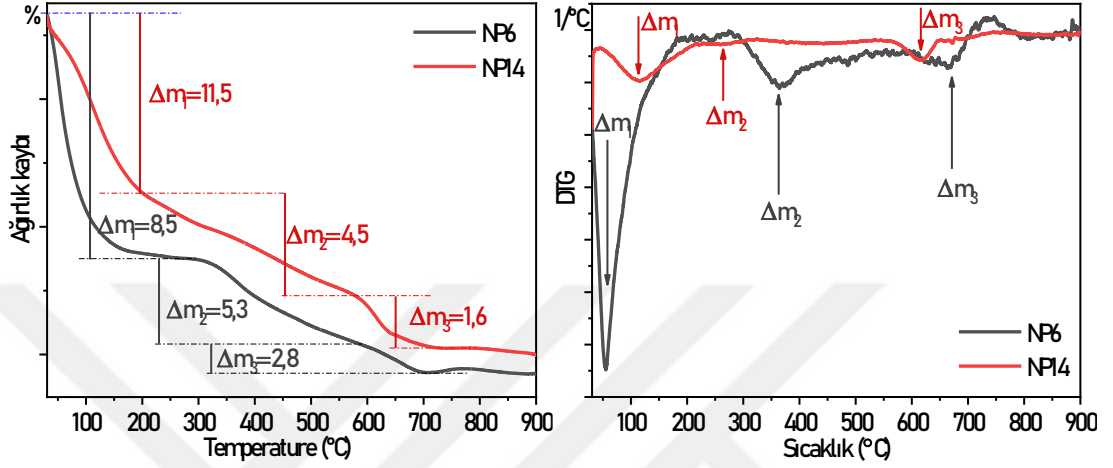
	Si K	O K	C K	Soğuk tuzak
NP1	19,51	69,79	10,7	Var
NP6	20,04	70,19	9,77	Var
NP10	27,11	62,64	7,79	Var
NP12	14,18	66,85	16,45	Var
NP14	16,28	69,41	14,31	Var

Elde edilen partiküllerin yüzey analizleri için FT-IR spektrumları incelendiğinde 1069 cm^{-1} 'de Si–O–Si piki 952 cm^{-1} 'de Si–O pikleri gözlenmekteyken başka bir Si–O pikinde 797 cm^{-1} 'de açıkça saptanır. Parmak izi bölgesinden uzaklaşıp fonksiyonel grup bölgesine gelindiğinde ise herhangi bir su adsorpsiyonu veya başka bir organik grup adsorpsiyonu gözlenmemiştir. $3500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığı lineer bir şekilde elde edilmiştir. Dolayısıyla partikül yüzeylerinin –OH grupları içermediği ve O atomunca yoğun bir yüzeye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15: Farklı sürelerde sentezlenen nanopartiküllerin FT-IR spektrumu ve yüksek çözünürlüklü FT-IR pikleri

Yüksek çözünürlüklü FT-IR grafiği (1200-650 cm^{-1} aralığında) incelendiğinde Si–O–Si pikleri arasında NP1’in en yüksek şiddete sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.15). Süre arttıkça Si–O–Si pikinin şiddetinin lineer bir şekilde azaldığı açıkça gözlenmektedir. Bu durum oksijence zengin bir yüzeyin olduğunun başka bir kanıtı olarak gösterilebilir.



Şekil 4.16: Farklı sürelerde sentezlenen nanopartiküllerin termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları

TGA/DTG grafikleri NP6 ve NP14 için karşılaştırıldığında aynı bozunma karakteristikleri gösterdiği ortaya konulmuştur. Her iki nanopartikül TG/DTG eğrisinde bozunmanın üç adımda gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.16). 700 °C’den sonra herhangi bir değişim gözükmemektedir. 200 °C’e kadar gerçekleşen Δm_1 ’de yüzeye adsorbe olan uçucu moleküller ve su molekülleri uzaklaştırılmaktadır. Δm_2 ’deki ağırlık kaybı, yüzeyde var olan organik C bileşiklerinin uzaklaştırılması ile oluşur. Δm_3 ’de ise C uzaklaştırılması esnasında tam olarak okside olamamış gruplar yüksek sıcaklıkta uzaklaştırılır.

NP6 için Δm_1 ’daki plato daha geniş bir şekilde gözlenmektedir. Buda o partikül için daha fazla ucucu bileşiğin veya suyun adsorbe oluşunu ortaya koyar. Partiküllerin ağırlık kayıpları Tablo 4.1.2.3’de gözlenebilir.

Tablo 4.1.2.3: Farklı sürelerde sentezlenen nanopartiküllerin termal ağırlık kaybı toplamları

$\% \Delta m$ °C	NP6	NP14
30-200	8,5	11,5
200-550	5,3	4,5
550-700	2,8	1,6
Toplam, Δm	% 16,6	% 17,6

Her iki TGA grafiği karşılaştırıldığında 700 °C’de ağırlık kaybının hemen hemen sonlandığı gözlenmektedir. Bu noktadan sonra tam olarak seramikleştirilmiş bir SiO₂ elde edilir. Soğuk tuzak metodu ile daha uzun sürelerde sentezi gerçekleştirilen nanopartiküller, hidroliz-kondenzasyon vasıtasıyla üzerlerindeki organik grupları daha etkin bir şekilde uzaklaştırmaktadır. Dolayısıyla ağırlık kaybı açısından değerlendirme yapıldığında uzun reaksiyon sürelerinin daha verimli olduğu veya organik gruplarının uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu söylenebilir.

4.2. SiO₂ Nanopartiküllerin Oktil Trietoksisilan İle Yüzey Modifikasyonu

Modifiye Stöber tekniği kullanılarak sol-jel yöntemi ile tek kap içerisinde modifiye SiO₂ nanopartiküller sentezlenmiştir.

4.2.1. Başlangıç Sıcaklığı Etkisi

Partikül modifikasyonu aynı kap içerisine Silan başlatıcıların eklenmesi ve tek kap içerisinde reaksiyonun devam etmesi ile sağlanmıştır. İlk modifikasyonda, sol-jel öncüllerine soğuk tuzak uygulandı ve nanopartiküllerin büyümesi incelendi. Başka bir modifikasyonda nanopartikül üretimi için oda sıcaklığı koşulları uygulandı. Sonuçta toplam yapının morfolojisi, boyut dağılımı, yüzey özellikleri, termal özellikleri,

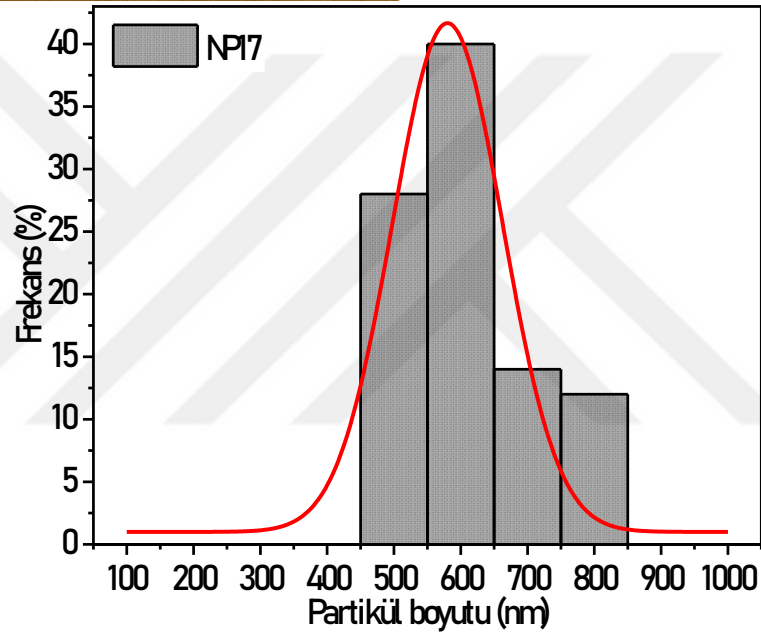
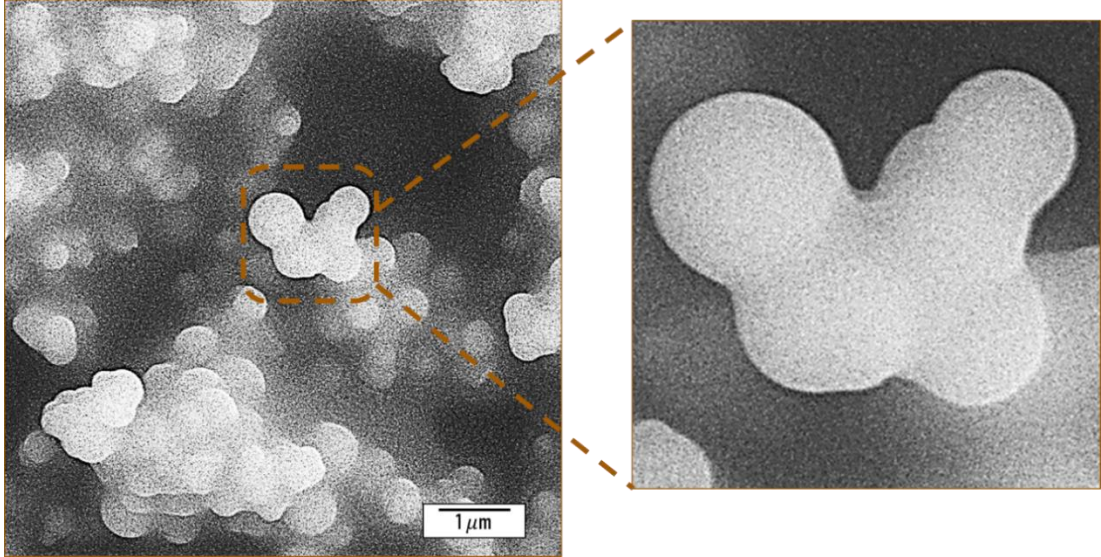
atomik bileşiminin, değişen parametre ile farklılaştığı görüldü. Tablo 4.2.1.1’de başlangıç sıcaklığı etkisi ile sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerin detaylı açıklaması verilmiştir.

Tablo 4.2.1.1: Sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerinde başlangıç sıcaklığı etkisi

Partikül numarası	TEOS (mol)	OCTEO (mol)	Soğuk tuzak
NP17	0,05	0,06	Var
NP18	0,05	0,06	Oda sıcaklığı

Partikül modifikasyonunu gerçekleştirebilmek için TEOS ve OCTEO aynı anda reaksiyon kabına eklenir ve hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşirken her iki sentez için aynı şartlar altında kalması sağlanır. Alkil modifiye silanların kondenzasyonları daha yavaş olacağından meydana gelen nanopartikül yüzeyleri ile ara reaksiyonlar birleşirler. SEM, XPS, FT-IR ve TG/DT analizleri göstermektedir ki aynı anda ekleme metodu partikül modifikasyonuna herhangi bir negatif etki oluşturmaz. Hem soğuk tuzak uygulaması hem de oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilen partikül modifikasyonunda, partiküllerin yüzeyinde yoğunlaşan alkil gruplarının yüzde oranları farklılaşmaktadır. Örneğin modifikasyon için soğuk tuzak uygulandığında 580 ± 11 nm boyutlarında nanopartiküller neredeyse monodispers olarak ele geçmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen Şekil 4.18’de görülen SEM resimlerinde, reaksiyon için kesinlikle çok daha monodispers ancak daha büyük SiO₂ nanopartiküller elde edilmiştir. Soğuk tuzağın monodispersiteye negatif etkisi daha önceki süre çalışmasında da gözlemlendiğinden yüzey modifikasyonu için oda sıcaklığı koşullarının kullanılması daha uygun gözükmektedir.

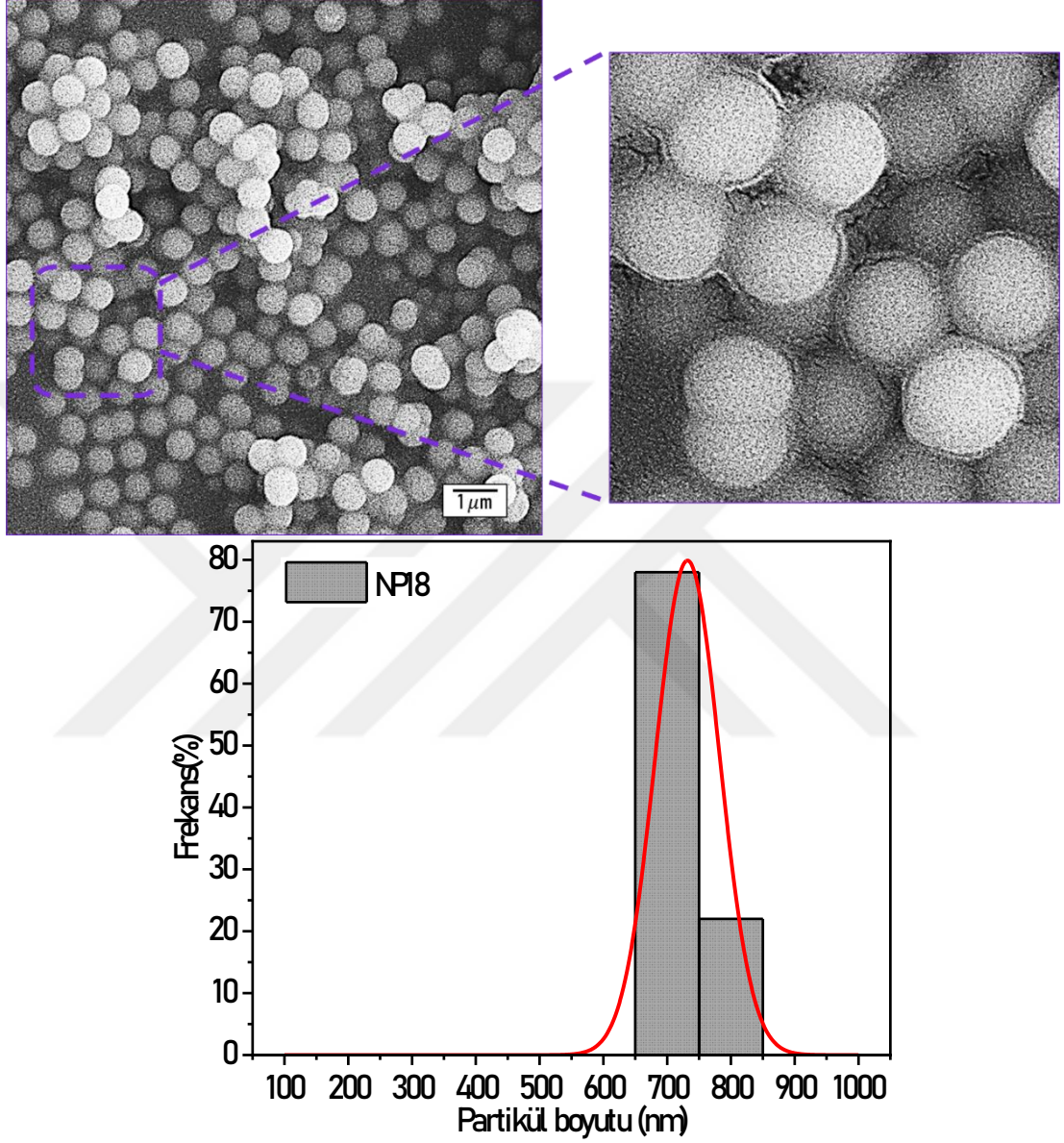
Sol-jel reaksiyonlarında silan öncüller kullanıldığı zaman asit ya da baz katalizör olmaksızın reaksiyonun hidroliz-kondenzasyon aşamalarının yavaş olacağı yaygın olarak bilinen bir gerçektir. Bu çalışmadaki partikül sentezinde iki farklı silan (TEOS ve OCTEO) ile aynı anda reaksiyon başlatıldığından, yan grupların farklılığından ötürü hidroliz-kondenzasyon reaksiyon hızları farklılık gösterir ve yan gruplar son küresel partiküle eklenirler.



Şekil 4.17: NP17, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

Şekil 4.17’de soğuk tuzak sentezi ile modifiye olan SiO₂ nanopartiküllerin SEM görüntüsü mevcuttur. Sonuçlara göre elde edilen nanopartiküllerin küresel bir morfoloji sergilediği fakat aglomerasyondan dolayı nanopartiküllerin gömülü olduğu jel benzeri bir matrisin varlığı anlaşılmıştır. Bu muhtemelen başlangıç TEOS ve OCTEO öncüllerinin yavaş hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Farklı silan öncüller ile sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerin görüntülerinde hidroliz-kondenzasyondan kaynaklanan farklılıklar gözlenmiştir (Barrera, Livotto ve Santos, 2016). Soğuk başlangıçla sentezlenen NP17 partiküllerinin Stöber tekniğine göre sentezinde monodispersite problemleri gösterdiği

gözenmiştir. OCTEO'nun alkil grupları ile çözeltideki organik havuz partikül büyümesini desteklerken çekirdekleşme ve büyüme hızlarının farklılaşmasını sağladığından monodispersite daha geniş bir aralıkta saptanmıştır.



Şekil 4.18: NP18, SiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ve boyut dağılımı

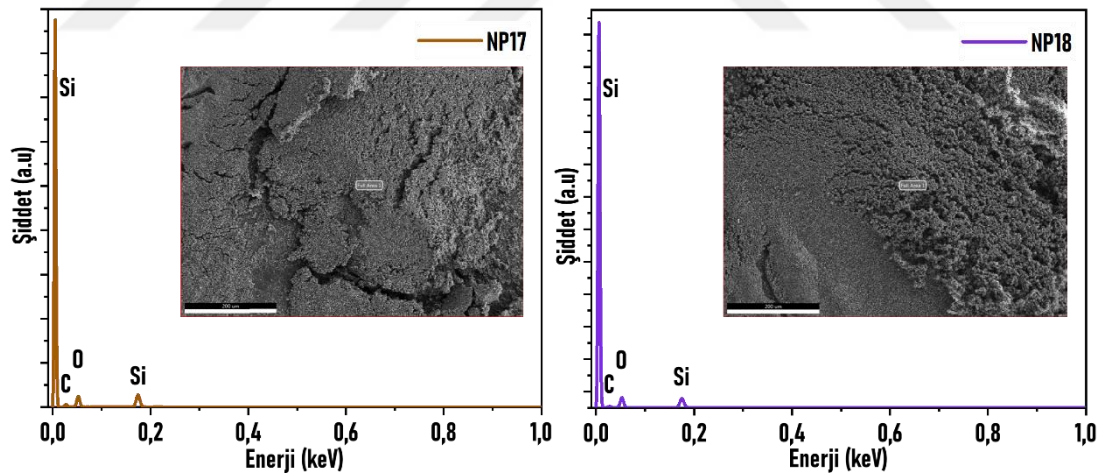
FWHM değerleri göz önüne alındığında NP17 165 ± 24 nm, NP18 ise 101 ± 36 nm monodispersite aralığını göstermektedir. Ortalama partikül boyutları NP17 için 580 ± 11 nm, NP18 için 732 ± 13 nm olarak hesaplandı. OCTEO'da bulunan oktil grupları ile çözelti içerisindeki organik havuz partikül büyümesini desteklerken, farklı

hidroliz-kondenzasyon davranışlarından kaynaklanan partiküllerde birden fazla boyutlar oluşmuştur (Şekil 4.17).

NP18 numaralı oda sıcaklığında sentezlenen oktil modifiye SiO₂ partikülün iki farklı büyütmadaki SEM görüntüsü Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Nanopartiküllerin monodispersitesi muazzam bir tutarlılık sergiler.

Nanopartiküller tek tek ayrılmassa da yoğun jelsi bir yapının içerisinde olmadıkları anlaşılmaktadır. İncelenen ortalama parçacık boyutu dağılımı, SiO₂ nanopartiküllerin soğuk tuzak yöntemiyle elde edilen nanopartiküllerden daha büyük olduğunu ortaya çıkarmıştır. Nispeten daha monodispers ve ortalama 732 ± 13 nm boyutunda SiO₂ nanopartiküller gözlenmiştir (Şekil 4.18).

Deney sonuçlarına göre oda sıcaklığı sentezinin, modifiye SiO₂ nanopartikülleri üretimi için hem TEOS hem de OCTEO öncüsünün düzenli hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarına izin verdiği gözlenmiştir. Reaksiyon sırasında inorganik polimerik yayılmanın yavaşlaması oda sıcaklığında ortadan kaldırıldığı için, artan nanopartikül boyutu elde edilmiş olur.



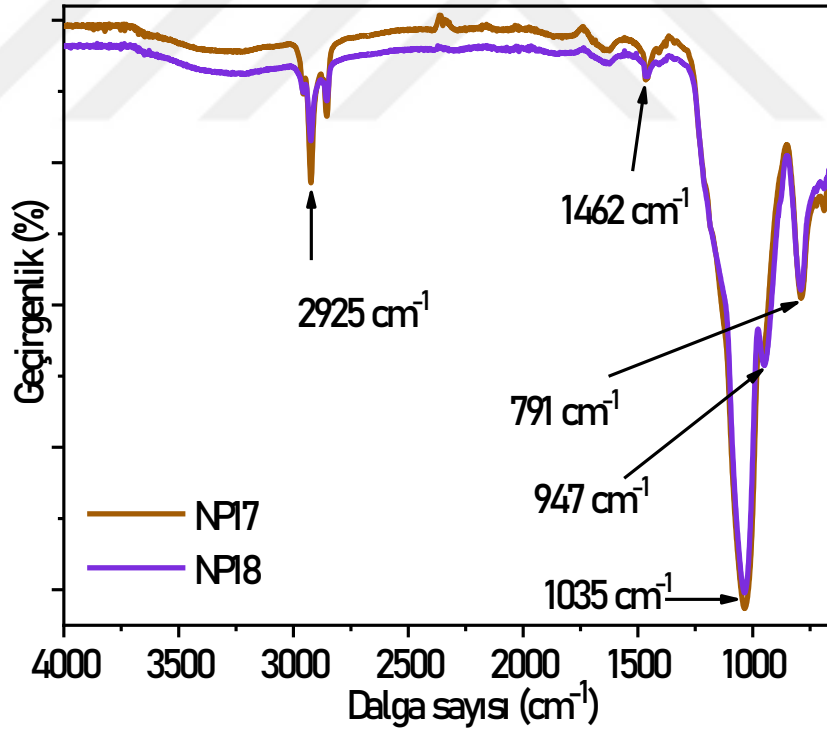
Şekil 4.19: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin EDX incelemesi

EDX analizleri için grafikler (Şekil 4.19) ve Tablo 4.2.2.2 gözden geçirildiğinde Si atomları aynı miktarda gözlenirken O ve C atomlarında farklılıklar açıkça ortaya konulmaktadır. Soğuk tuzakla elde edilen SiO₂ nanopartiküllerde C atomu miktarı organik jelsi havuz nedeniyle daha yüksek, O atomu miktarı ise daha düşüktür.

Tablo 4.2.2.2: Oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerde başlangıç sıcaklığı etkisinin EDX incelemesi

	Si K	O K	C K	Soğuk tuzak
NP17	10,71	50,41	36,19	Var
NP18	10,95	57,80	27,53	Oda sıcaklığı

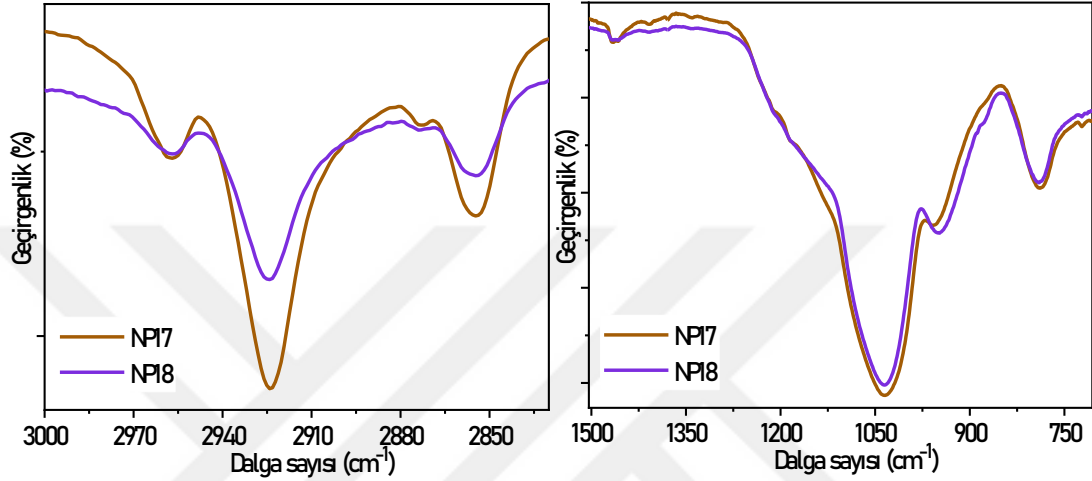
Her iki nanopartikülün yüzey modifikasyonları FT-IR ATR ile incelenmiştir. Sonuçlar, her iki nanopartikül için oktil modifikasyonunu gerçekleştirdiğini ancak oktil gruplarının yükleme oranının farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Modifiye olmamış silika nanopartiküllerin Si–O–Si piklerinin değeri olan 1067 cm⁻¹'ye (Şekil 4.15) nazaran modifiye Si nanopartiküllerde aynı piklerin pozisyonu 1035 cm⁻¹ olarak gözlenmektedir (Şekil 4.20). Benzer şekilde 952 cm⁻¹ 947 cm⁻¹'ye, 797 cm⁻¹ ise 791 cm⁻¹ kaymıştır.



Şekil 4.20: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin FT-IR spekturumu

Dolayısıyla oktil modifiye silika nanopartiküllerin yüzeylerinin elektron yoğunluğunun daha yüksek olduğunu söylemek doğru olacaktır. Uzun zincirli alkil

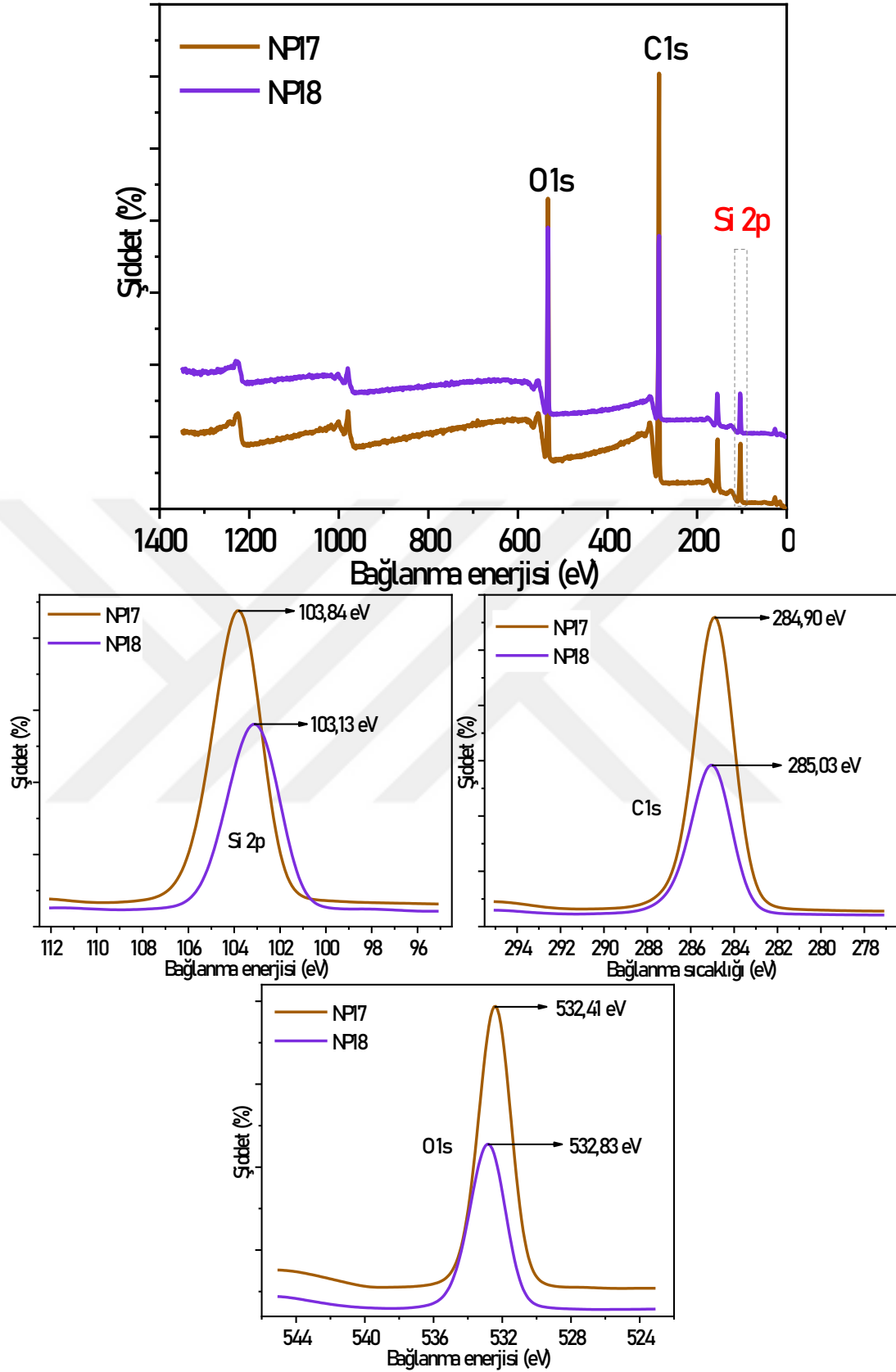
grupları silika yüzeylerine elektron sağlayarak elektron yoğunluğunu artırır (Barrera, Livotto ve Santos, 2016). Şekil 4.20’de görüldüğü üzere uzun alkil zincirlerinden dolayı 1462 cm^{-1} ’de her iki nanopartikül için $-\text{CH}_2$ eğilmeleri ayrıca 2925 cm^{-1} ’de $-\text{CH}$ gerilmeleri tespit edilmiştir. Beklendiği gibi yüksek çözünürlüklü FT-IR grafikleri incelendiğinde $-\text{CH}$ pik şiddetini soğuk tuzakta daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü FT-IR pikleri

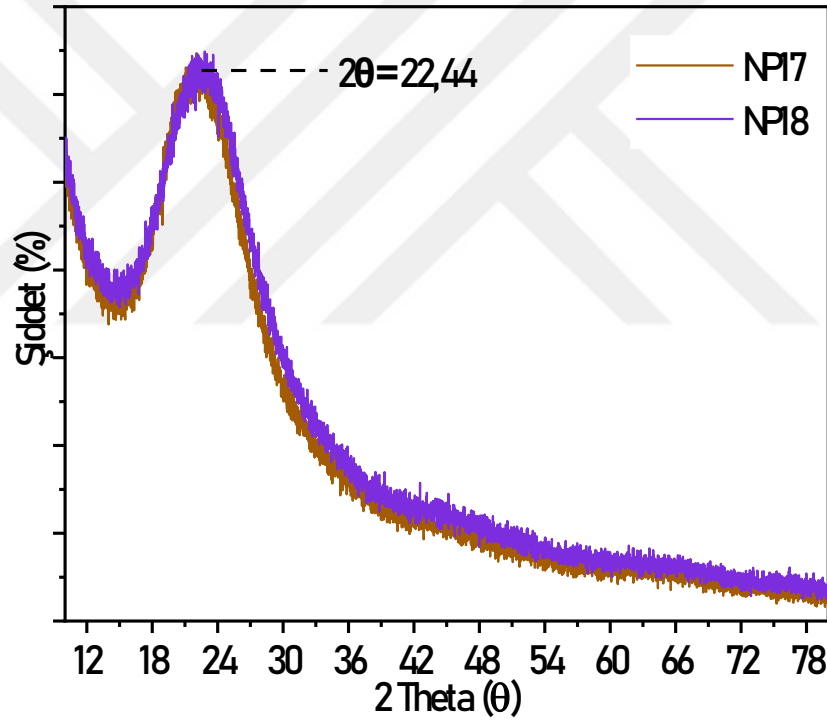
Elde edilen modifiye partiküllerin genel ve yüksek çözünürlüklü XPS analizleri gerçekleştirildiğinde SiO_2 nanopartiküllerinin Si, C ve O atomlarından oluştuğu bariz bir şekilde saptanır (Şekil 4.22). O, Si ve C atomu için yüksek çözünürlüklü XPS pikleri karşılaştırıldığında C 1s şiddetinin soğuk tuzak ile elde edilen nanopartikülde daha yüksek olduğu ve oda sıcaklığında sentezlenen silika nanopartikülünün C 1s pikinin $0,8\text{ eV}$ daha aşağısında olduğu ($284,3\text{ eV}$) gözlenmiştir. Buna ilaveten O 1s pikleri karşılaştırıldığında soğuk tuzak ile elde edilen silika nanopartikülünün O 1s pikinin oda sıcaklığı ile elde edilen silika nanopartikülün pikinden daha düşük değerde ($532,83\text{ eV}$) olduğu gözlenmiştir.

Yüksek çözünürlükte Si 2p pikleri karşılaştırıldığında soğuk tuzakla elde edilen Si 2p pikinin $103,84\text{ eV}$ değerinde olduğu oda sıcaklığında elde edilen partiküllerin Si 2p pikinin ise $103,13\text{ eV}$ değerine sahip olduğu gözlenmektedir. Soğuk tuzak yöntemi ile elde edilen partiküllerin elektron yoğunluğu yüksek çözünürlüklü Si 2p piklerinde görülmektedir.



Şekil 4.22: Oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerin XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler

Soğuk tuzak ve oda sıcaklığında sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerin X-ray kırınım pikleri Şekil 4.23'te gözlenmektedir. $2\theta = 22,44$ bragg açısında amorf bir pik gözlenmiştir. Sıcaklık artırıldığında bu amorf pikin daha düşük 2θ değerlerine kaydığı görülmektedir. Modifiye olmamış ve modifiye olmuş nanopartiküllerin 2θ değerlerindeki farklılık incelendiğinde modifiye nanopartiküllerin daha düşük değerlerde amorf pik maksiması verdiği saptanmıştır. Bilinmektedir ki TEOS'un suyla karıştırılma oranına ve ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak bu amorf pikler kuvarsa benzeyen kristobalit türü piklere dönüştüğü söylenebilir (Richard Drees, vd., 1989). Ancak açıkça nanopartikül modifikasyonunun amorf pik değerinin daha düşük değere kaydıracağı saptanmıştır. Buna ilaveten soğuk tuzak ile oda sıcaklığı sentezinin amorf pik maksiması üzerine bir değişim etkisi yoktur.

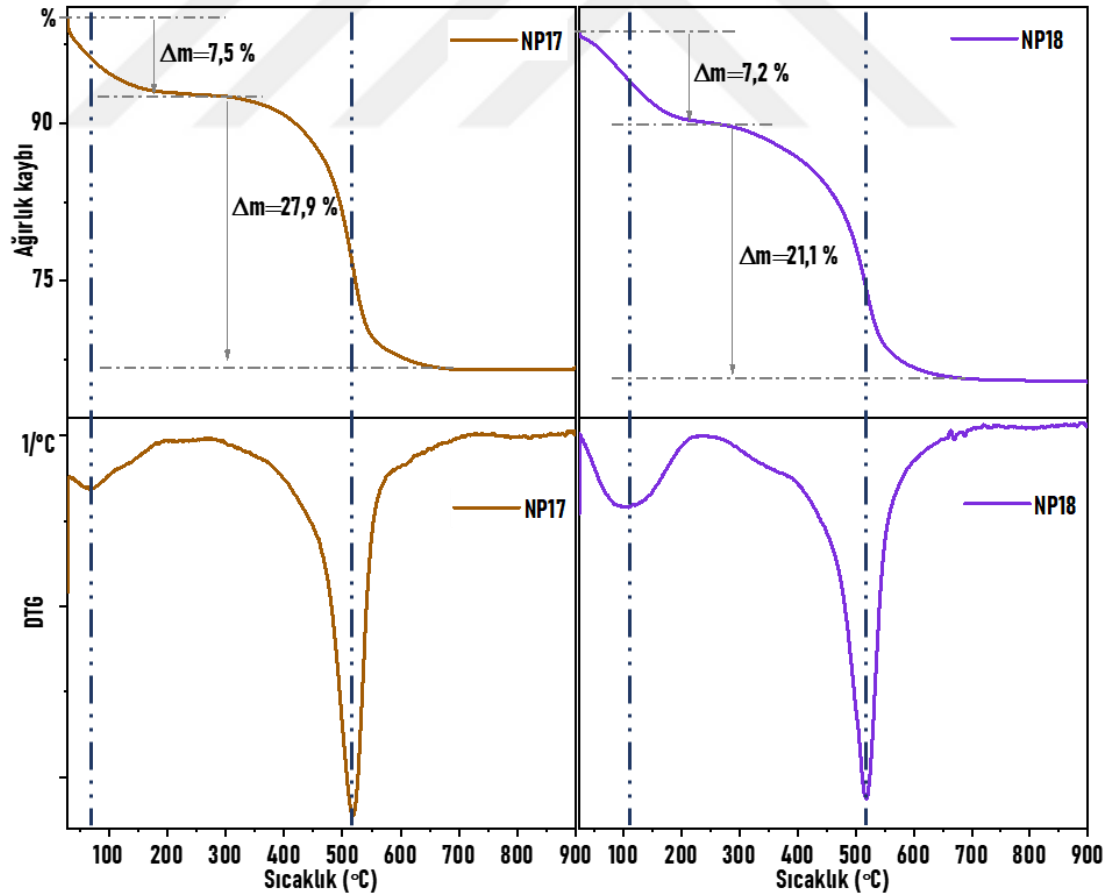


Şekil 4.23: Oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerde XRD analizi

TGA/DT analizleri karşılaştırıldığında iki basamaklı bozunma eğrileri saptanmaktadır (Şekil 4.24). İlk olarak 250 °C'de nanopartikül yüzeyindeki adsorbe olmuş su molekülleri ve uçucu bileşikler uzaklaşır. Soğuk tuzakta sentezlenen nanopartiküllerde bu birinci aşama daha yüksek miktarda ağırlık kaybına neden olur. Ayrıca birinci aşamadaki her iki bozunma eğrisi incelendiğinde oda sıcaklığında elde edilen nanopartiküllerin 100 °C'ye dek kısmen daha dayanıklı olduğu yani üzerinde daha az

uçucu bileşik içerdiği ayrıca total olarak da soğuk tuzak metoduna göre daha az ağırlık kaybına sahip olduğu saptanmıştır.

İkinci aşamada 650 °C'ye kadar devam eden organik bileşiklerin bozunma eğrisi saptanır. Soğuk tuzak ile elde edilen partiküllerin ilk bozunma kısmının bitişi daha hızlı ve düşük sıcaklıkta olmakla birlikte ikinci bozunmanın başlangıcına dek daha geniş bir platoya sahip olduğu söylenebilir. Her iki partikül için ikinci bozunma eğrileri karşılaştırıldığında soğuk tuzakla elde edilen nanopartiküllerde ikinci bozunma aşaması için yaklaşık %28 değerindeyken oda sıcaklığı için bu değer %21'dir. Dolayısıyla soğuk tuzak ve oda sıcaklığında elde edilen nanopartiküllerin total bozunması karşılaştırılırsa, soğuk tuzak için %35,4 oda sıcaklığı modifiye SiO₂ nanopartikülleri için %28,3 değeri çıkar (Tablo 4.2.2.3). Buda SEM ve FT-IR grafikleri ile elde edilen C yoğunluğunun uzaklaştırılabilir oktil grupları olduğunu ortaya koyar. Soğuk tuzak metodunun doğası gereği kondenzasyon hızı yavaşladığından yüzeyde daha fazla oktil grubu biriktirilmiş olur.



Şekil 4.24: NP17 ve NP18 nanopartiküllerinin termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları

Tablo 4.2.2.3: Oktil modifiye nanopartiküllerin termal ağırlık kaybı toplamları

Δm °C	NP17	NP18
30-250	7,5	7,2
200-650	27,9	21,1
Toplam, Δm	%35,4	%28,3

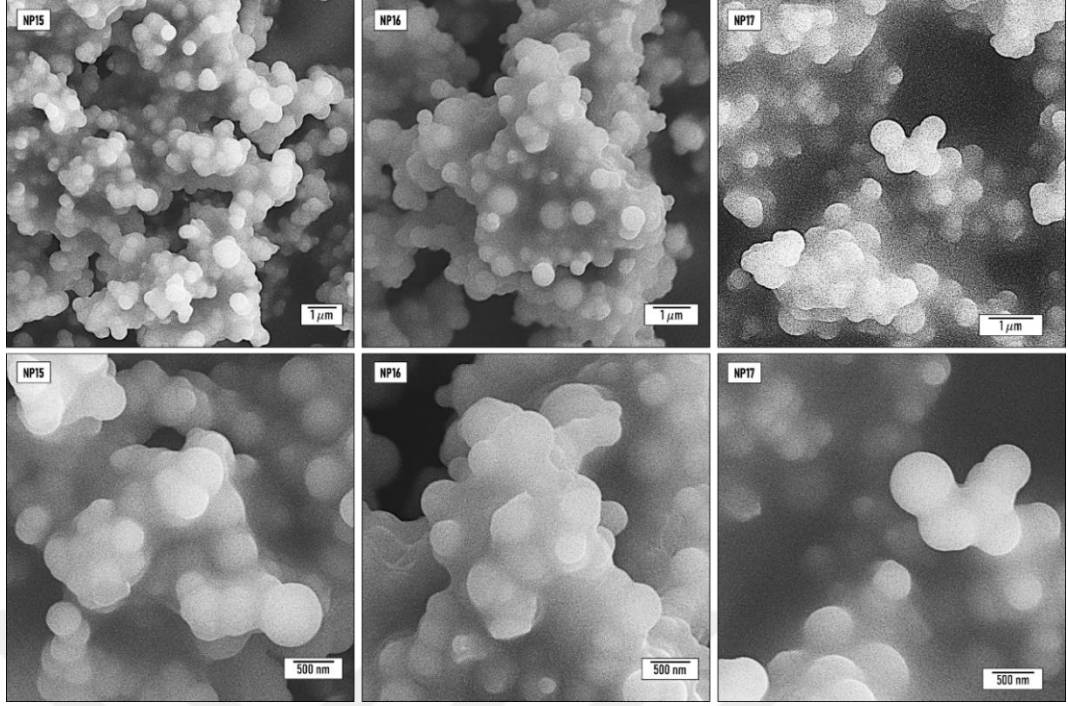
4.2.2. Reaksiyon Süresi Etkisi

Süre etkisi ile sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküller için SEM-EDX analizi, partikül boyut dağılımı ve FT-IR grafikleri incelenmiştir. Sentezlenen SiO₂ nanopartiküller Tablo 4.2.2.1’de detaylı açıklaması yapılmıştır.

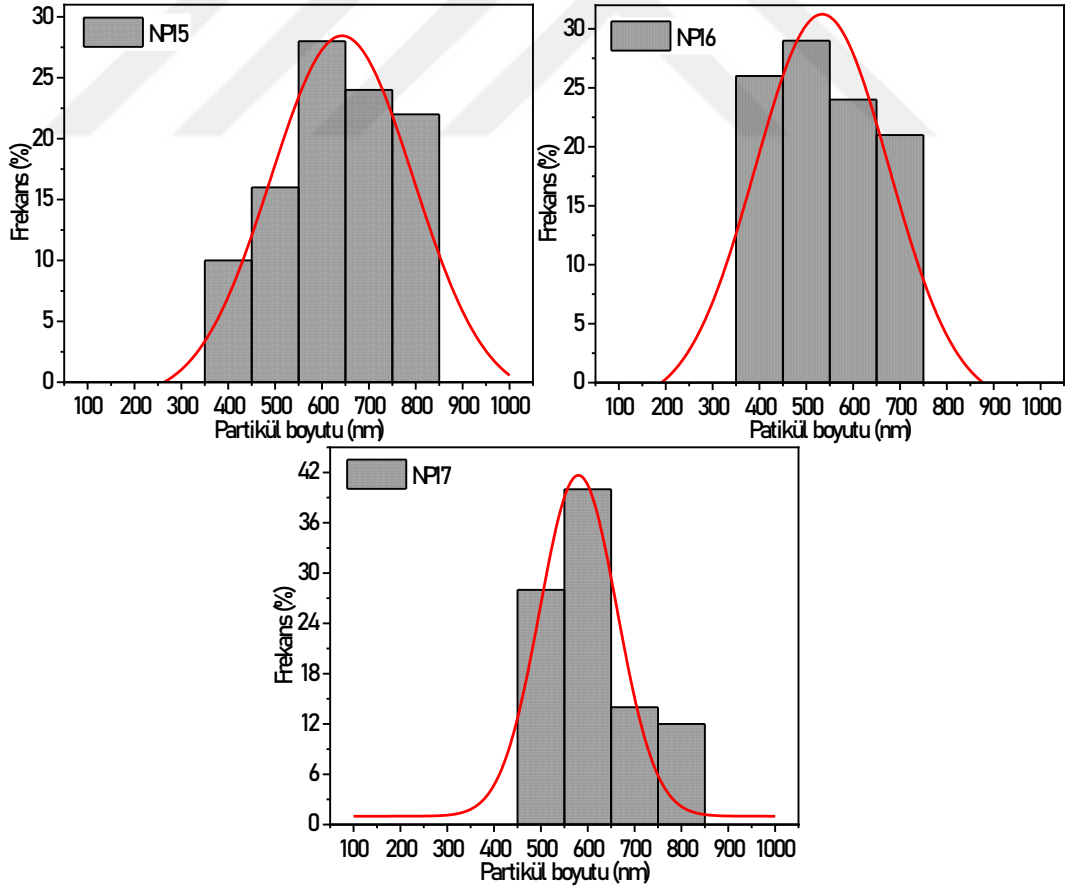
Tablo 4.2.2.1: Sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerinde süre etkisi

Partikül numarası	TEOS (mol)	OCTEO (mol)	Süre	Soğuk tuzak
NP15	0,05	0,06	1 s	Var
NP16	0,05	0,06	3 s	Var
NP17	0,05	0,06	6 s	Var

Partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.25’te mevcuttur. Partikül boyutları sırasıyla 643 ± 17 nm, 534 ± 20 nm, 580 ± 11 nm şeklindedir (Şekil 4.26). 1 s’den 3 s’e reaksiyon süresi artırıldığında ortalama partikül boyutu düşüyor olmasına rağmen reaksiyon süresi 6 s’e çıkarıldığında yine küçük bir artış gözlenmektedir. Dolayısıyla monodispersitenin daha dar bir aralığa doğru yönlendiği gözlenmektedir. SEM resimleri daha önceki soğuk tuzak deneyinden de gözlendiği üzere yüzeylerinde yoğun oktil grupları içeren ve jelimsi organik yapı içerisinde dağılan partiküller oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.25: Soğuk tuzak ile sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin SEM görüntüleri ile incelenmesi

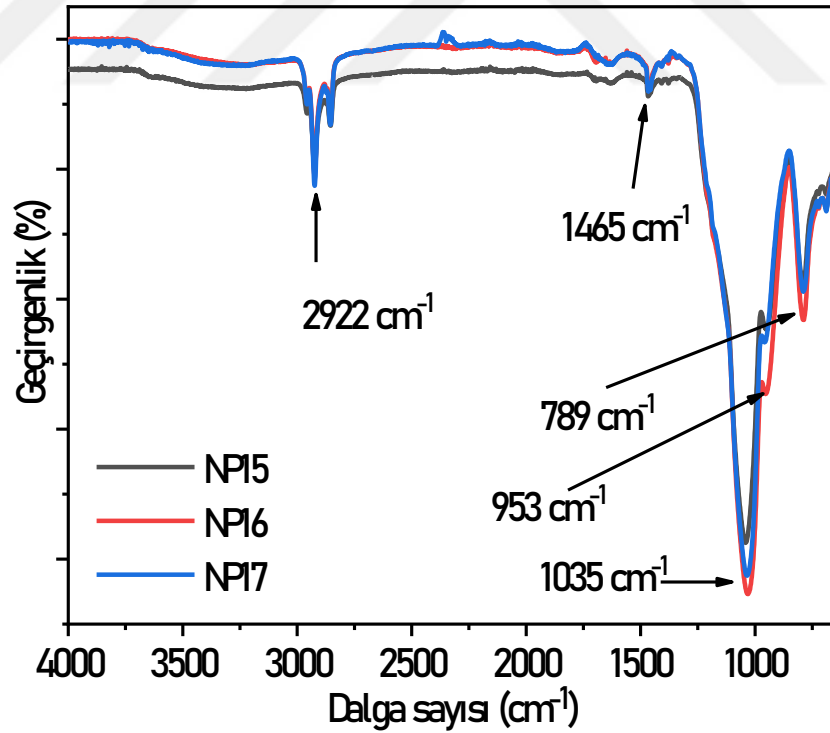


Şekil 4.26: Soğuk tuzak ile sentezlenen oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerinde süre etkisinin partikül boyut dağılımı

Tablo 4.2.2.2: Oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerde süre etkisinin EDX incelemesi

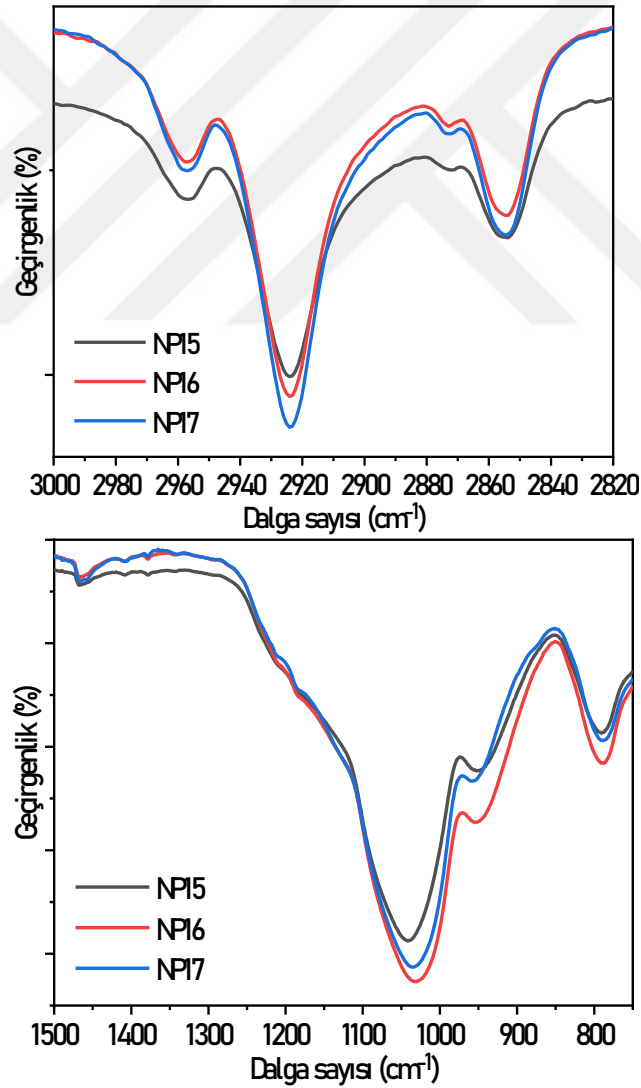
	Si K	O K	C K	Süre
NP15	8,61	53,04	30,56	1 s
NP16	10,06	52,01	31,51	3 s
NP17	10,71	50,41	36,19	6 s

EDX analizleri Tablo 4.2.2.2’de verilen bilgilere göre NP15 için Si atomu oranının görece düşük olduğu ancak NP16 ve NP17’nin Si atomu oranının neredeyse eşdeğer olduğu söylenebilir. C atomu oranları gözlemlendiğinde NP17 için daha yüksek C atomu oranı saptanmıştır. Süre arttıkça yüzeye toplanmakta olan modifiye ligandın (oktil grup) arttığı da bu sayede görülebilir. Ancak tersi bir surette O atomu miktarı azalmaktadır.



Şekil 4.27: NP15, NP16 ve NP17 nanopartiküllerinin FT-IR spektrumu

NP15, NP16 ve NP17'nin yüzey analizleri FT-IR ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27'deki sonuçlar göstermektedir ki her biri için Si—O—Si gerilim piki hepsinde 1035 cm^{-1} 'de saptanır. Sentezlenen oktil modifiyeli SiO_2 nanopartiküllerinin partikül modifikasyonun gerçekleştiğini kanıtlar nitelikte 1462 cm^{-1} piki $-\text{CH}_2$ eğilmeleri ayrıca 2925 cm^{-1} 'de $-\text{CH}$ gerilmeleri tespit edilmiştir. İlerleyen hidroliz-kondenzasyonun neticesinde oluşan diğer Si—O—Si eğilmeleri 953 cm^{-1} ve 789 cm^{-1} piklerinde görülmüştür. Yüksek çözünürlüklü 3000-2820 cm^{-1} ve 1500-800 cm^{-1} FT-IR spektrumlarında pik şiddetleri arasındaki gelişigüzel dağılım partiküllerin soğuk tuzak sentezi ile alakalı olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.28). Soğuk tuzak metodunun partikül sentezinde hidroliz-kondenzasyon aşamasını etkisi, yapılan kıyaslamalarla açıkça görülmektedir.



Şekil 4.28: NP15, NP16 ve NP17 nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü FT-IR pikleri

4.3. Nanopartikül güçlendirilmiş hibrit kaplamalar (Paslanmaz Çelik)

Malzeme teknolojisi açısından yukarıda farklı şekillerde parametreleri tanımlanmış olan nanopartiküller organik-inorganik hibrit bir kaplama oluşturabilmek için sentezi gerçekleştirilen kaplama karışımında disperse edilmiştir. Silika nanopartiküllerinin Mohs skalasında elmas ve SiC'den sonra en büyük sertliğe sahip malzemelerden biri olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla çizilmeyi önleyici sertlik sağlayıcı ve aynı zamanda transparan kaplamaların eldesi için sentezlenen monodisperse nanoboyuttaki SiO₂ partiküllerin kullanılması uygun olacaktır. Dolayısıyla nanokompozit hibrit kaplamaların hazırlanması için Şekil 3.9'daki akım şeması izlenerek sprey kaplama yöntemiyle paslanmaz çelik yüzeyler kaplanmıştır.

Kaplamalar temel olarak 4 ana başlık altında değerlendirilebilir.

1. Partikül olmayan kaplama
2. Yüzeyi modifiye olmamış SiO₂ nanopartikül içeren kaplamalar
3. Yüzeyi OCTEO ile modifiye olan SiO₂ nanopartikül içeren kaplamalar
4. Nanokompozit ağın hidrofobik dönüştürülmesi için OCTEO ve FAS eklenen kaplamalar

Kaplamaların elde edilmesi için NP22 ve NP18 partiküller hibrit nanokompozit sistemlere ilave edilecek nanopartiküller olarak seçilmiştir. Elde edilen kaplamaların tüm listesi Tablo 3.2.2'de gösterilmektedir. Bu tabloda kaplama numarası K1, K3 ve K9 kaplamalar için NP22 numaralı nanoboyuttaki silika partikülleri kullanılmıştır. Bu partiküllerin ortalama boyutu $600 \pm 0,71$ nm civarındadır. Kaplama hazırlama süresince Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'ye göre hazırlanan nanopartiküller başlangıç karışımına eklenirler. Başlangıç karışımında hidrolize GPTMS epoksi bileşiği ve nanopartiküller bulunmaktadır. Bir süre ultra turrax vasıtasıyla 1500 rpm'de disperse edilen nanopartiküller üzerine hidroliz-kondenzasyonun tamamlanması için 6/3 oranında 0,1 M HCl eklenir. 1 s dispersiyon işlemi sonrası kaplama karışımı bilyalardan arındırılarak üzerine gerekli inorganik ağın oluşturulması için hazırlanan Al:kompleks eklenir. 20 dk karıştırılmaya devam eden kaplama karışımı genellikle beyaz gri renkte homojen bir karışımdır. Sprey kaplama metodu için elde edilen bu karışım sprey sisteminin üst haznesine yerleştirilir. Ve daha önceden yağ alma işlemine tabi tutulmuş paslanmaz çelik yüzeylerine püskürtülür. Sprey çıkış noktası ile

paslanmaz çelik yüzeylere uzaklık 15 cm'dir. Genellikle 2-6 bar arasındaki basınçlarla kaplamalar yüzeye püskürtme ile uygulanır. Daha sonra 10 dk kaplamanın yüzeyde iyice dağılması ve yerleşmesi için beklenilir ve 160 °C fırına yerleştirilen kaplamalar 15 dk boyunca ısısal olarak sertleştirilir.

Yüzeyi OCTEO ile modifiye olan partiküllerin etkisini K2, K3 ve K8 kaplamalarda gözleyebilmek için modifiye silika nanopartikülleri NP18 seçilerek kullanılmıştır. Kaplamaların hazırlama prosedürü yukarıda anlatıldığı gibidir. Partikül boyutu $732 \pm 13,26$ nm'dir. Modifiye olmuş ve olmamış nanopartiküllerin kullanımı ile elde edilen kaplamaların, farklı fiziksel özelliklere sahip olduğu ortaya konulmuştur. Özellikle yüzeyi modifiye nanopartiküller kullandığında partiküllerin (şemsiye etkisi dediğimiz bir yöntemle) yüzeye doğru yönlendikleri ve yüzeyde daha yoğun olarak gözlendikleri saptanmıştır.

Son olarak ağ dönüştürücü yapılar olan OCTEO ve FAS bileşikleri partikül yüzeyinde değil hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları esnasında partikül dispersiyonu süresince kaplama karışımlarına başlangıçta eklenmiştir. Ayrıca böyle bir ilave yapılmasının temel nedeni hidrofobik-süperhidrofobik özellikler göstermesi amaçlandığından ağ dönüştürücü OCTEO ve FAS bileşiklerinin kaplamaya istenilen şekilde etki edip etmediği araştırılmıştır.

4.3.1. Partikül İçermeyen Hibrit Kaplama (Blank)

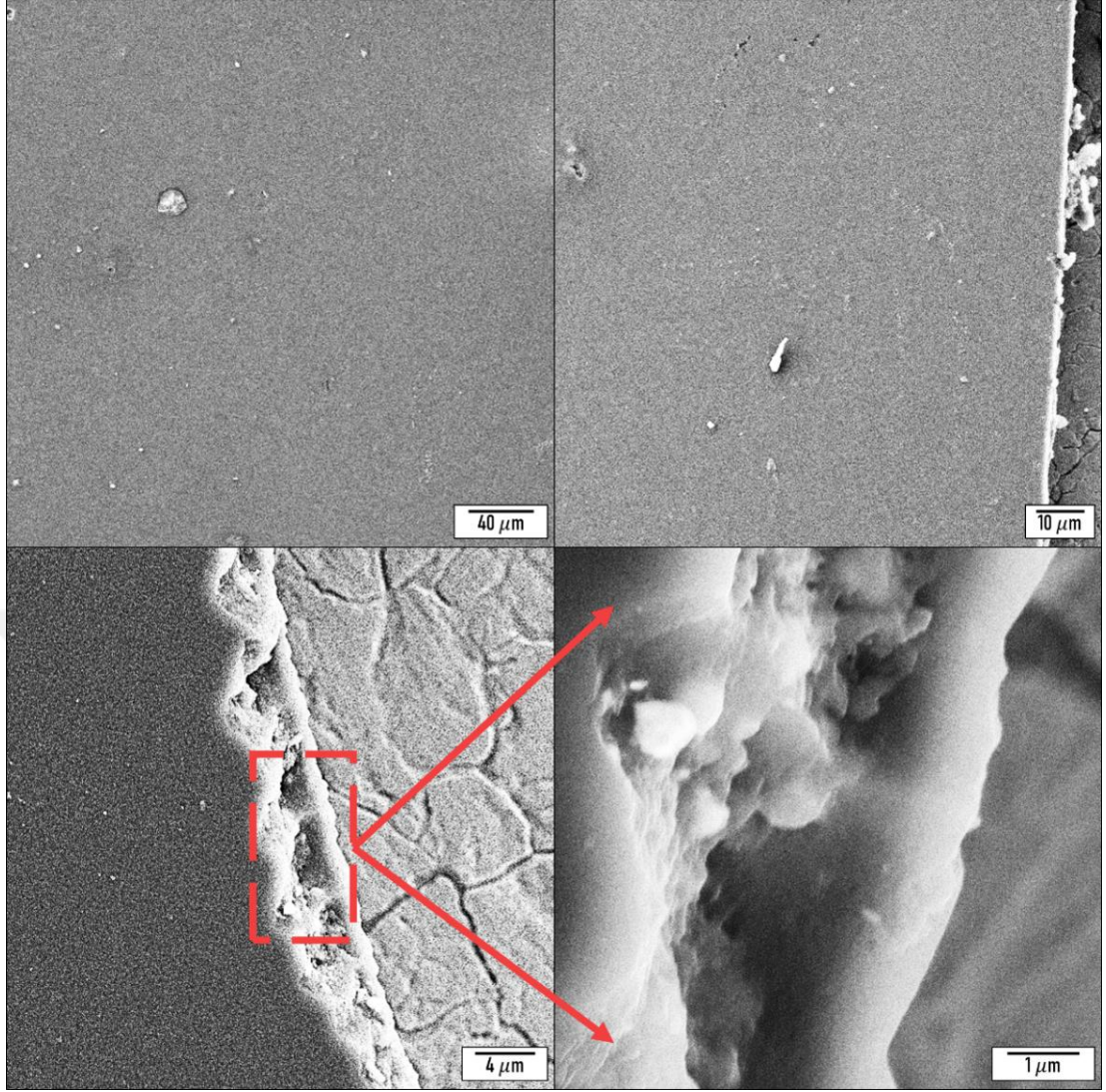
K5 sistemi olarak tanımlanan nanokompozit kaplama yapı sertleştirilmesi amacıyla ilave edilen silika nanopartiküllerini içermez. Aynı zamanda ağ dönüştürücü olan OCTEO ve FAS bileşikleri de eklenmemiştir. Dolayısıyla bu kaplamanın blank etkide olduğu söylenebilir. Partikül etkisinin etkin bir şekilde gözlenmesi ve karşılaştırma yapabilmesi için sentezlenmiş ve çelik yüzeylere uygulanmıştır. Kaplamanın oluşturulması işleminde sadece modifiye ve modifiye olmamış silika nanopartiküllerin eklenmesi veya ağ dönüştürücülerin ilavesi gerçekleştirilmeden diğer parametrelerin tamamı uygulanmıştır (Tablo 4.3.1.1).

Tablo 4.3.1.1: Partikül içermeyen kaplamanın özellikleri

Kaplama	Partikül	SiO₂ %	Oktil modifiye@SiO₂ %	Ağ Dönüştürücü %10	Kaplama kalınlığı (μm)
K5	-	-	-	-	14

Şekil 4.29'da blank kaplamanın farklı büyütme oranlarında SEM resimleri gösterilmektedir. SEM resimlerine göre yüzeyin pürüzsüz ve düzgün bir yapıda olduğu söylenebilir. Kaplamanın kesim yeri ile metal yapının birleştiği noktadaki cross section (enine kesit) SEM fotoğraflarında ise polimerizasyonun homojen bir şekilde gerçekleştiği, herhangi bir faz ayrımının olmadığı kaplamanın yüzeye istenen şekilde tutunduğu herhangi bir nanopartikülün kaplamada disperse olmadığı ayrıca kaplama kalınlıkları elde edilmiştir.

Dolayısıyla K5 numaralı kaplamanın istenilen şekilde yüzeye tutundurulduğu ve nanokompozit bir kaplama olarak işlev göreceği söylenebilir. Şekil 4.29'da 4 μ m ve 1 μ m büyütme düzeylerinden elde edilen SEM görüntülerinde kaplamanın cross section fotoğraflarının bize sağladığı bilgiler çok önemlidir. Dolayısıyla her bir uygulanan kaplama için bu şekilde enine kesit ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek büyütme oranlarında alınan SEM resimleri göstermektedir ki yüzeyde herhangi bir çatlak, delik, tepecik oluşumu veya dalgalanma gözlenmemektedir.



Şekil 4.29: K5 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü

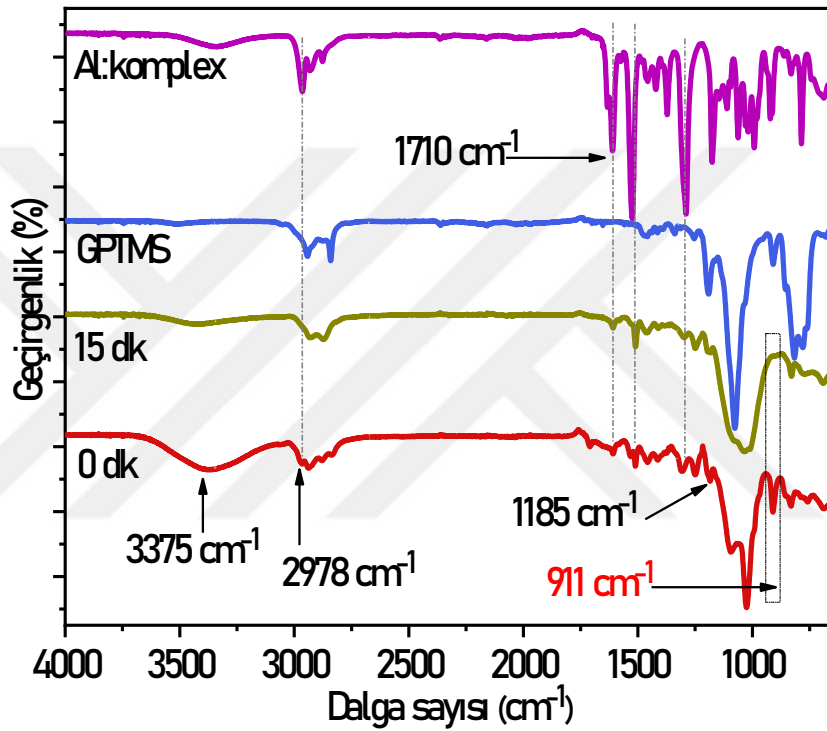
Tablo 4.3.1.2: K5 numaralı kaplamanın EDX incelemesi

	Si K	Al K	O K	C K
K5	3,09	1,12	38,18	57,61

Kaplamanın kimyasal kompozisyonu incelendiğinde Si, Al, O ve C atomlarının varlığı saptanmaktadır (Tablo 4.3.1.2). Si ve Al atomik kompozisyonu kaplama karışımlarından kaynaklıdır. Ayrıca bu oranlar daha sonra partikül ve ağ dönüştürücüler eklendiğinde yüzeyin nasıl dönüştürüldüğünün karşılaştırılması

açısından bir odak noktası olacaktır. Ayrıca kaplamanın yüzeye yakın kısmında %38,18 O, %57,61 C ve %1,12 Al atomik oranları bulunmaktadır.

Blank kaplama malzemesinin ısıl sertleştirilmesi FT-IR tekniği ile incelenmiştir. Hazırlanan organik-inorganik hibrit kaplamadaki epoksi grupları kürlenmemiş malzemede (0 dk) 911 cm^{-1} 'deki epoksi halkası gerilme titreşimi olarak görülür. Epoksi piklerinin kürlenmiş, yani ısı ile sertleştirilmiş malzemede azalması ve tercihen tamamen yok olması gerektiği daha önce yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir.



Şekil 4.30: K5 numaralı kaplamanın FT-IR spektrumu

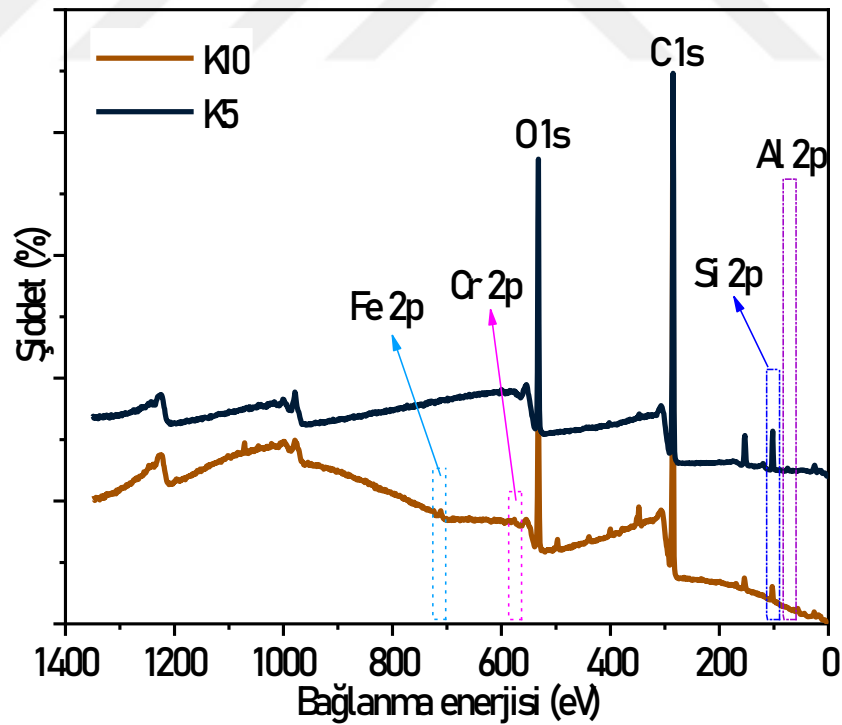
Şekil 4.30'daki 15 dk sertleşme süresi sonrası elde edilen spektrumda epoksi halkası pikinin kaybolduğu görülmektedir. Yapıda bulunan karakteristik -OH pikleri 3375 cm^{-1} 'deki gerilme hareketi ile kendini göstermiştir. Aynı zamanda 1100 cm^{-1} civarında oluşan Si-O-Si pikleri alkoksisilan gruplarının hidroliz-kondenzasyonundan kaynaklanan değişimleri göstermektedir. Tamamen kürlenmiş olan malzemenin spektrumunda (15 dk ısıl sertleşme sonrası) Si-O-Si piklerinin genişlediği görülmektedir. 2978 cm^{-1} noktasında -CH gerilmesi saptanmıştır. Bu gerilme şiddeti sertleşme süresi arttıkça 15 dk'da oldukça düşer. Sertleşme öncesi -CH gerilme bölgesinde 5 tane pik gözlenirken sertleşme sonrası sadece 2 tane -CH piki elde

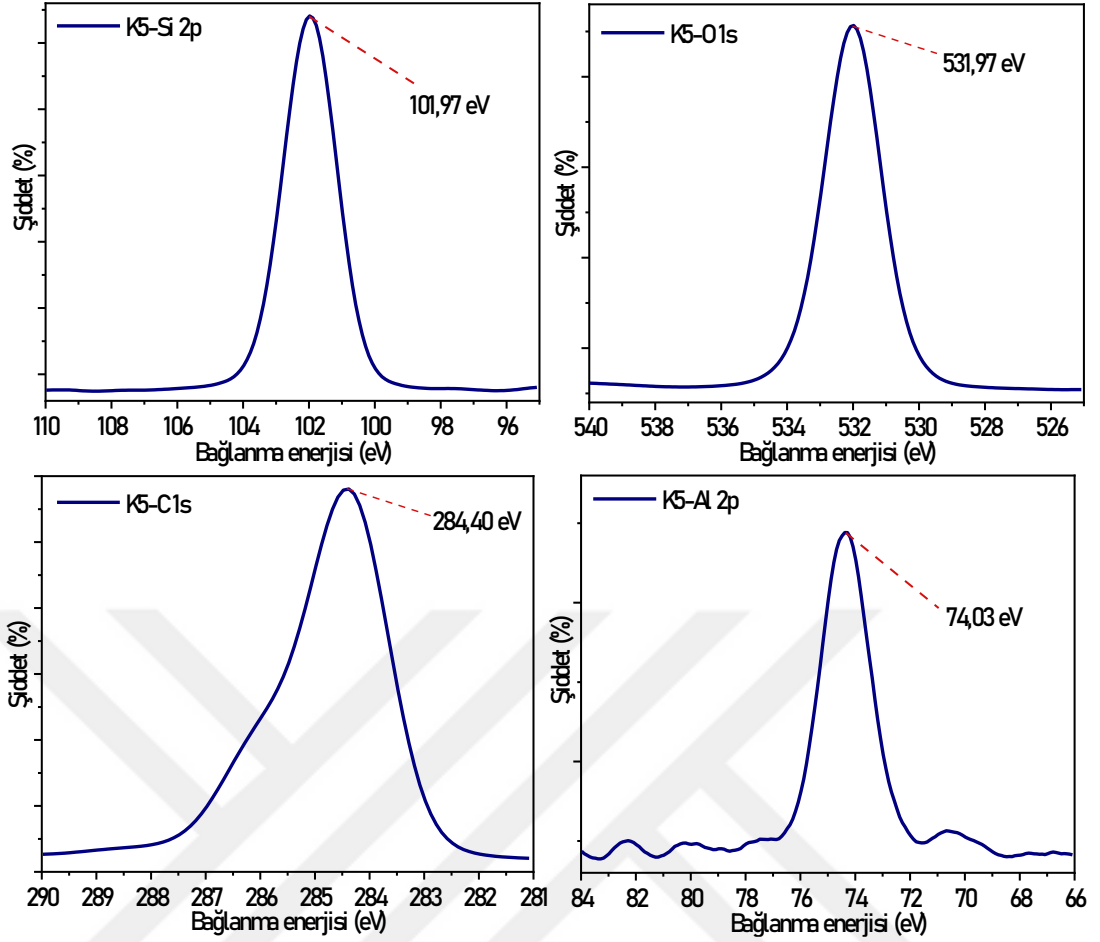
edilmektedir. Bunların da muhtemelen epoksi halkası sonrası açığa çıkan $-CH_2$, $-CH$ gruplarına ve GTMS'deki lineer alkil gruplarına ait olduğu söylenebilir. 3375 cm^{-1} $-OH$ gerilmesinin şiddeti oldukça azalmıştır. Ancak çok küçük ve yaygın bir pik olarak gözlenebilir.

Tablo 4.3.1.3: K5 numaralı kaplamanın XPS değerleri

	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	C 1s (eV)	Al 2p (eV)
K5	101,97	531,97	284,40	74,03

Kaplama yüzeyi için gerçekleştirilen XPS analizinde beklenen Al, O, Si ve C atomlarının pikleri açık bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.31). Tablo 4.3.1.3'deki veriler, K5 numaralı partikül için yüksek çözünürlükteki piklerin eV değerleridir. Elde edilen eV sonuçları blank kaplamanın XPS analizinden sonra diğer modifiye partikül katkılı kaplamalar ile karşılaştırılması yapılabilir.

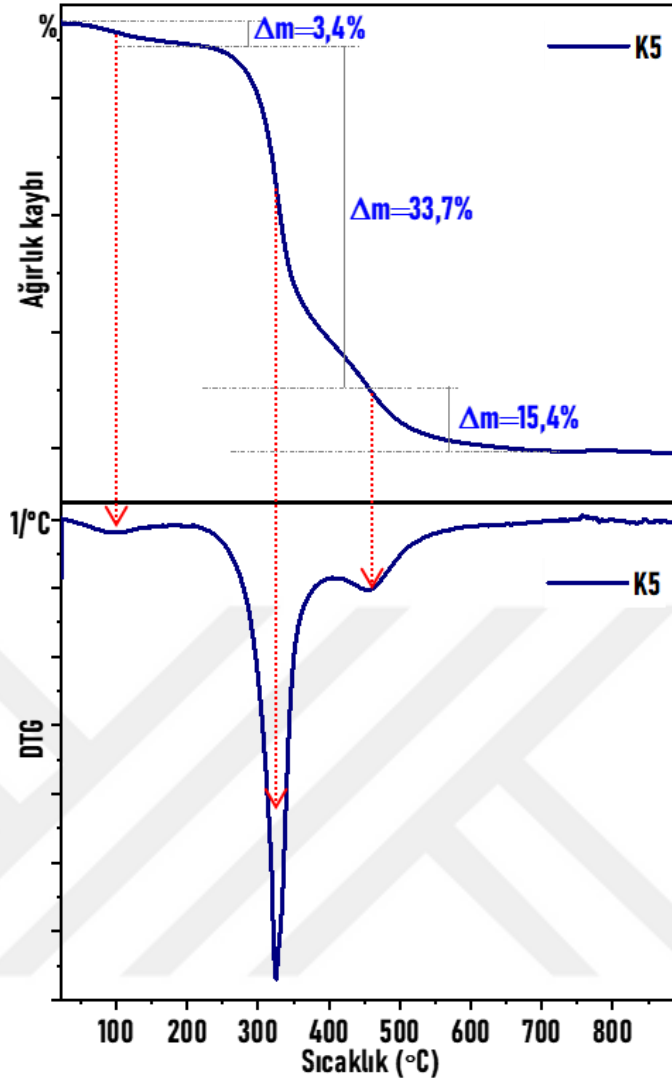




Şekil 4.31: K5 numaralı kaplamanın XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler

Tamamen kürlenmiş kaplama malzemesinin termogramını Şekil 4.32’de görüyoruz. Kaplamadaki ağırlık kaybı üç adım olarak görülmektedir. Birinci adımda %3,4 oranında uçucu bileşikler ve su kaybının olduğu anlaşılmaktadır. Beklenildiği gibi %33,7 organik maddelerin bozunduğu, %15,4 oksidasyon basamağıdır.

Blank kaplamanın termal analizi incelendiğinde 3 farklı bölgede bozunma gerçekleştiği saptanmıştır. Yaklaşık 250 °C’ye kadar absorbe su ve uçucuların uzaklaşmasından kaynaklanan ağırlık kaybı %3,4 olarak gerçekleşmiştir. Daha sonra 450 °C’ye kadar C bazlı okside olabilen yapıların uzaklaştığı ve ağırlık kaybının %33,7 olduğu gözlenmiştir. 450 °C’den 700 °C’e kadar olan bölgede ise oksidasyon sonrası gerçekleşen ilave reaksiyonlar atomik düzenlenmeler ve kalan bazı yapıların uzaklaştırılması gerçekleşmiştir. Bu kısımda da ağırlık kaybı %15,4 olarak gözlenmiştir. Total olarak %52,5 ağırlık kaybı saptanmıştır (Tablo 4.3.1.4).

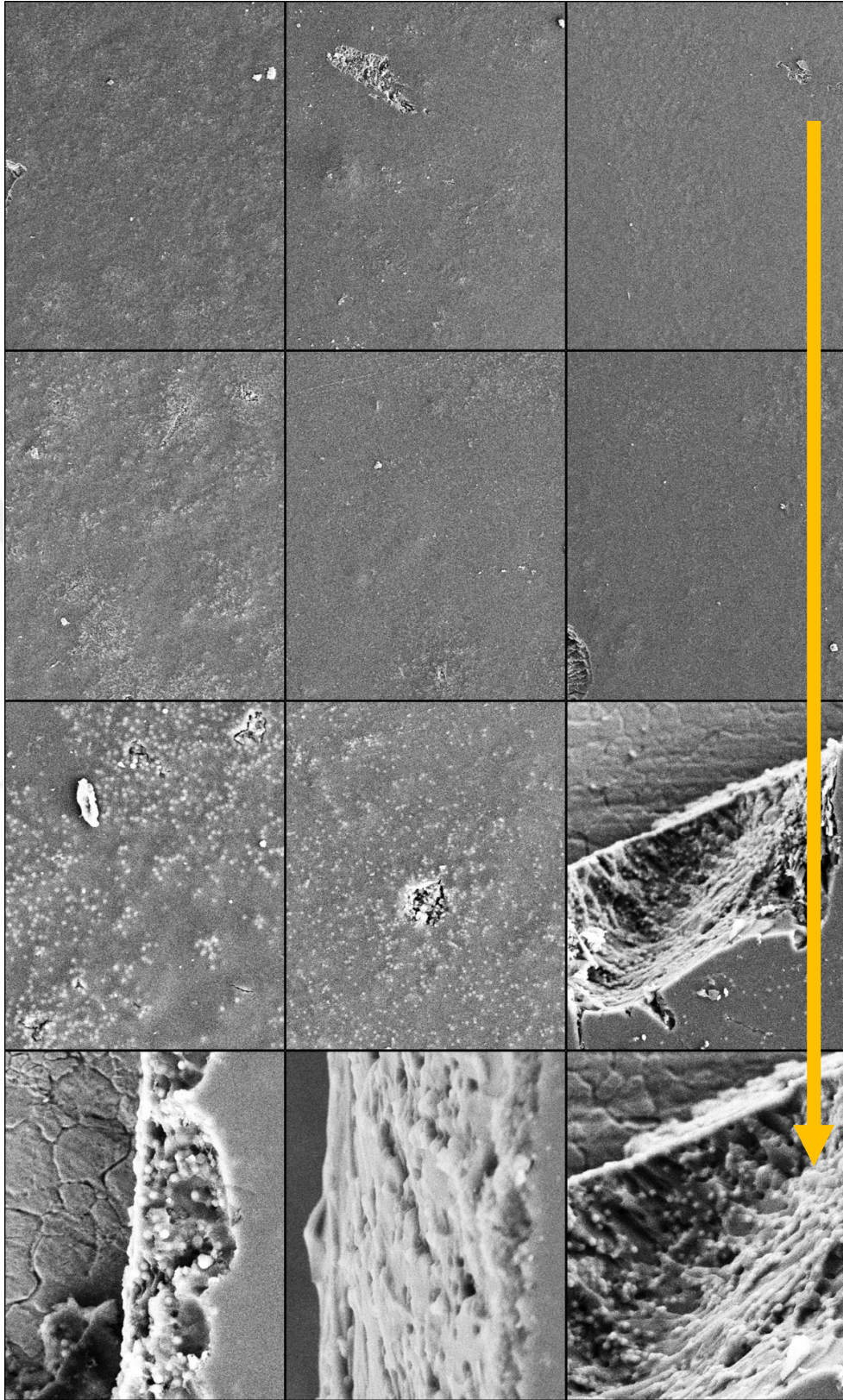


Şekil 4.32: K5 numaralı kaplamanın termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli

Tablo 4.3.1.4: K5 numaralı kaplamada termal ağırlık kaybı toplamı

°C \ % Δm	K5
30-250	3,4
250-450	33,7
450-700	15,4
Toplam, Δm	%52,5

4.3.2. Modifiye Olmamış SiO₂ Nanopartikül İçeren Hibrit Kaplamalar



Şekil 4.33: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların SEM görüntüsü (100 → 5 μm)

Tablo 4.3.2.1: Modifiye olmamış SiO₂ nanopartikülleri içeren kaplamanın özellikleri

Kaplamar	Partikül	SiO₂ %	Oktil modifiye@SiO₂ %	Ağ Dönüştürücü %10	Kaplama kalınlığı (µm)
K1	NP22	20	-	-	18
K4	NP22	25	-	-	16
K6	NP22	30	-	-	16

Şekil 4.33’de %20 üst sıra, %25 orta sıra ve %30 alt sıra modifiye olmamış nanopartikül olan NP22 nanosilika eklemiş organik-inorganik hibrit kaplamanın SEM görüntüleri sunulmuştur.

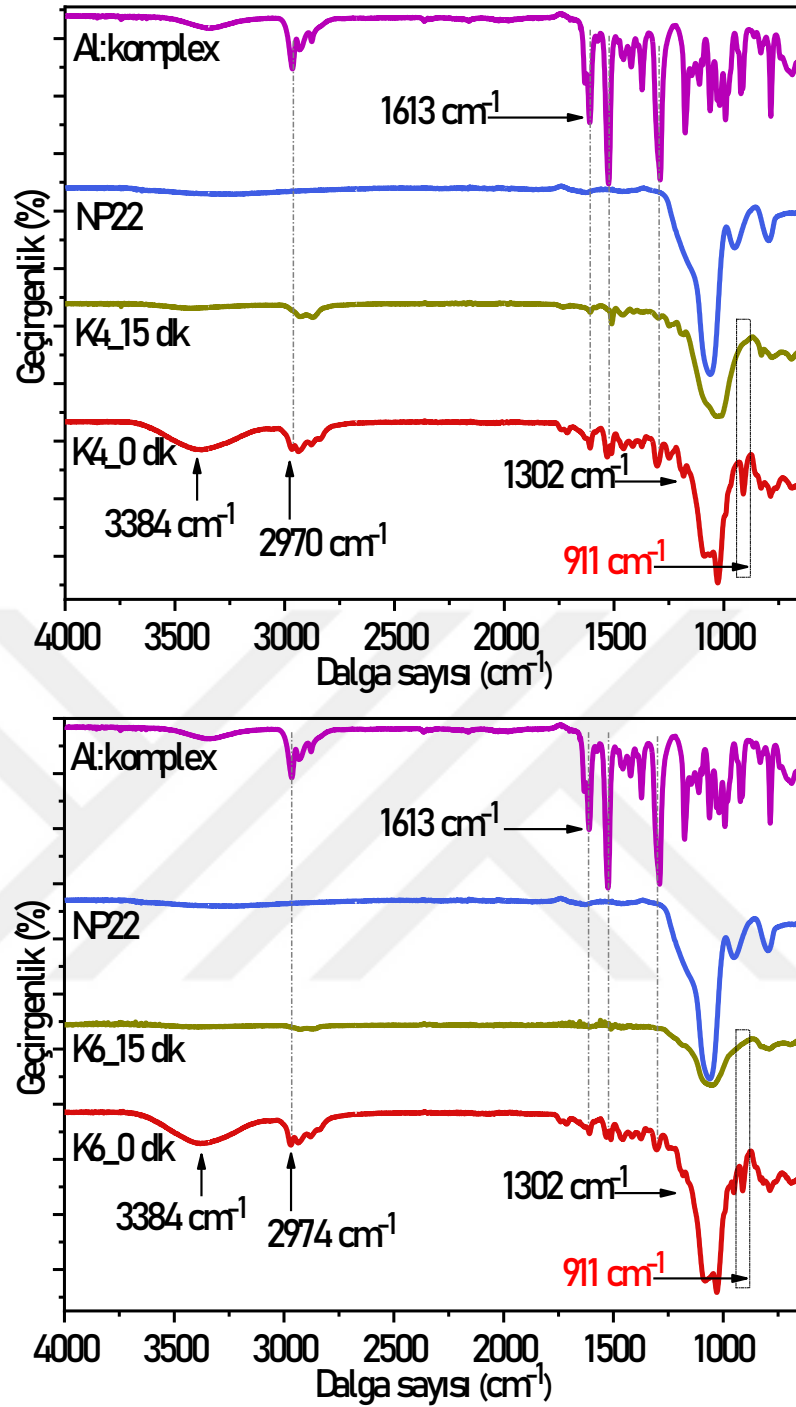
SEM görüntüleri gözden geçirildiğinde %20 silika içeren kaplamalarının yüzeylerinin oldukça düzgün ve muntazam olduğu yüzeyde herhangi bir dalgalanmanın gözlenmediği çatlak veya delik olmadığı ortaya konulmuştur. Aynı zamanda tepecikler de gözlenmemektedir. Ayrıca kaplamanın cross section fotoğrafları incelendiğinde silika nanopartiküllerin oldukça homojen ve muntazam bir şekilde kaplama karışımında dağılmış olduğu ve yukarıdan aşağıya kaplamanın her bölgesinde eşit bir şekilde var olduğu görülmüştür. Bununla birlikte herhangi bir faz ayrımı gözlenmemiştir. Silika nanopartikülleri kaplama karışımından ayrı başka bir aglomerasyon göstermemektedir. Yüzey resimleri ise nanopartiküllerin yüzeye çok yakın yerlerde yüksek miktarlarda gözlenmediğini ortaya koymaktadır. Nanopartikül ilave miktarın %20 olma nedeni daha önceki çalışmalarda özellikle çizilme ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda benzer uygulamalar için yüksek sertlik derecesine sahip silika nanopartiküllerin benzer yüzdelerle kaplamaya eklenmiş olmasıdır (Arslan, vd., 2007). %25 silika eklenmiş hibrit kaplamalar incelendiğinde ise %20 silika eklenmiş kaplamaya nazaran yüzeylerin nadiren tepecikler içermeye başladığı ve aynı zamanda yer yer küçük kraterler oluşturduğu gözlenmektedir. Silika partiküllerinin yüzeye yakın dağılımları ilginç bir karakter göstermektedir. Genelde herhangi bir baskın çatlak veya krater oluşmamasına rağmen nanopartiküllerin çok yüksek miktarda aglomera olduğu yüzeye yakın noktalarda küçük çatlaklar ve kraterler

oluşmaktadır. Özellikle yeterli büyüklük elde edildiğinde bu çatlakların etrafında silika nanopartiküllerin varlığı açık bir şekilde tespit edilmiştir. Cross sectional fotoğraflarda da silika partiküllerin tıpkı %20'lik kaplama çözeltisinde olduğu gibi homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Herhangi bir porozite veya delik gözlenmemektedir. Buda silika nanopartiküllerin kaplama içerisinde herhangi bir faz ayrımı oluşturmadan homojen bir şekilde dağıldığının göstergesidir. Kaplama karışımına eklenen silika miktarı %30'a çıkarıldığında ise yüzeydeki dalgalanma ve tepecik oluşumları fark edilir şekilde artmıştır. Bunun temel nedenlerinden bir tanesi %30 silika içeren hibrit kaplamaların yüzeylerindeki silika partikül yoğunluğunun diğerlerine göre bariz bir şekilde yüksek oluşudur. Göreli yüksek uzaklıklardan bile silika nanopartiküllerinin oluşturduğu tepecikler, zorda olsa fark edilmektedir. Benzer şekilde aglomerasyonun yüksek olduğu yüzeye yakın noktalarda küçük kraterlerin oluştuğu söylenebilir. Silika partiküllerinin yüzeye yakın olmasından dolayı kaplama karışımına nasıl dağıldığı kolayca saptanabilmektedir. Cross sectional fotoğraflarda ise benzer şekilde diğer % miktarları ile uyumlu olarak, herhangi bir faz veya homojenite sorunu olarak kaplamanın oluştuğu saptanmıştır.

Tablo 4.3.2.2: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamanın EDX incelemesi

	Si K	Al K	O K	C K
K1	2,34	0,91	39,80	56,95
K4	2,35	0,82	39,18	57,68
K6	3,08	0,93	39,81	56,17

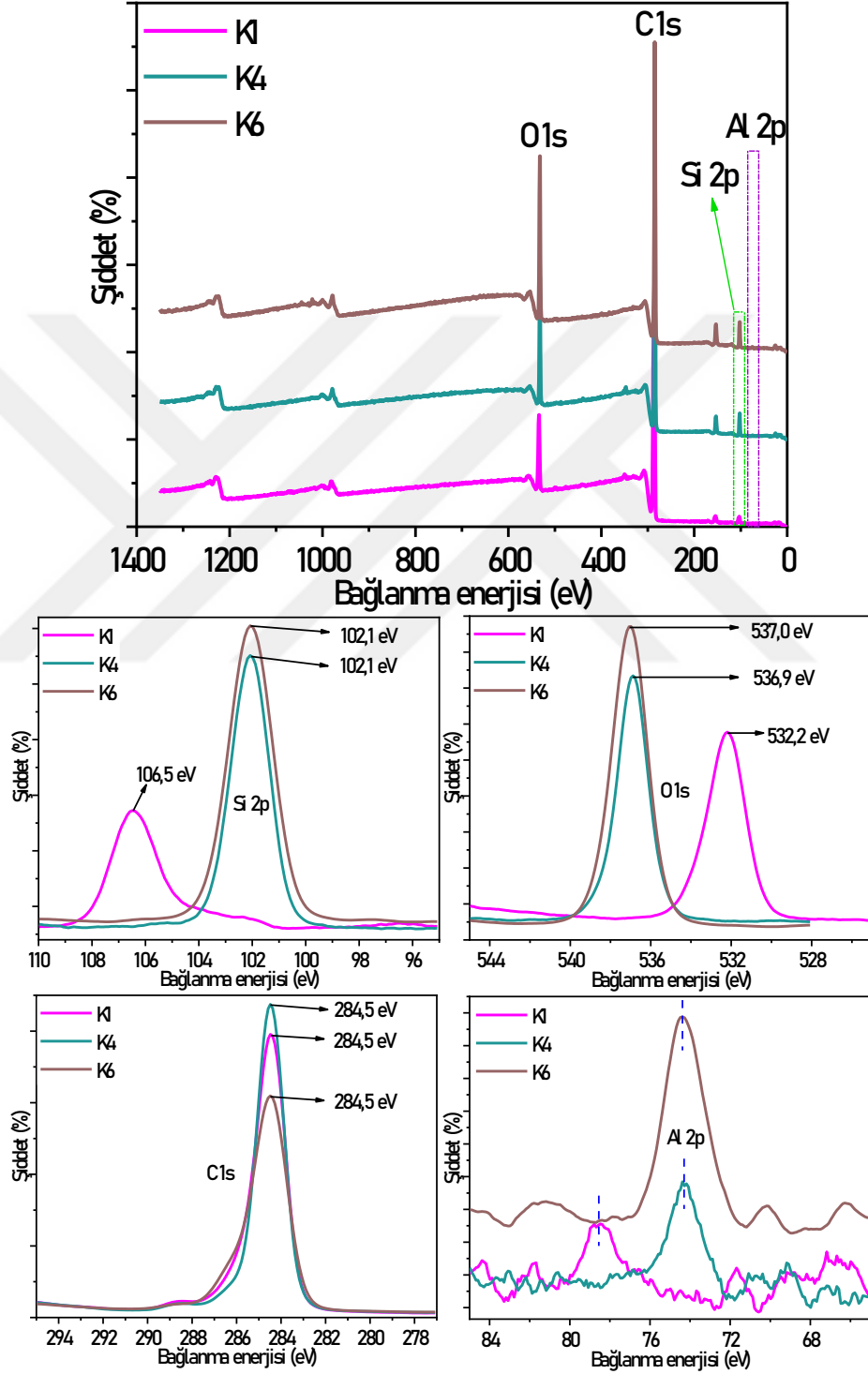
EDX oranları incelendiğinde ise SiO₂ nanopartikül miktarı arttıkça yüzeydeki Si atomu oranı artacağından uyumlu bir şekilde eklenen SiO₂ nanopartikül yüzde miktarı arttıkça Si atom konsantrasyonunun arttığı gözlenmektedir (Tablo 4.3.2.2). Al atomu miktarları ise birbirine uyumlu bir şekilde atomik yoğunluk gösterir. O ve C atomları miktarları neredeyse birbirinin aynıdır. Buda elde edilen kaplamaların birbirleri ile uyumlu bir şekilde sadece silika nanopartikül değişikliği ile değişiklik göstereceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.34: K4 ve K6 numaralı kaplamaların FT-IR spektrumu

Elde edilen kaplama karışımının ve küreldikten sonraki karışımın FT-IR spektrumları Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Kürlenme öncesi 3380 cm^{-1} civarındaki pik —OH gruplarını göstermektedir. Benzer şekilde 2970 cm^{-1} C—H gerilimlerini verir. Beklendiği şekilde 911 cm^{-1} epoksi halkası pikleri ve 1050 cm^{-1} 'de dublet olacak şekilde Si—O—Si gerilme pikleri gözlenmektedir. Kürlenmiş kaplamada ise 780 cm^{-1}

ve yine 1050 cm^{-1} civarında Si ve O ile bağlantılı olan pikler gözükmeyle birlikte, 2970 cm^{-1} civarındaki C–H bağları şiddeti oldukça düşmüş bir şekilde gözlenmektedir. –OH grupları ise tamamen kaybolmuştur. Buda ısısal kürlemenin kaplama da başarılı bir şekilde uygulandığını gösterir.



Şekil 4.35: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler

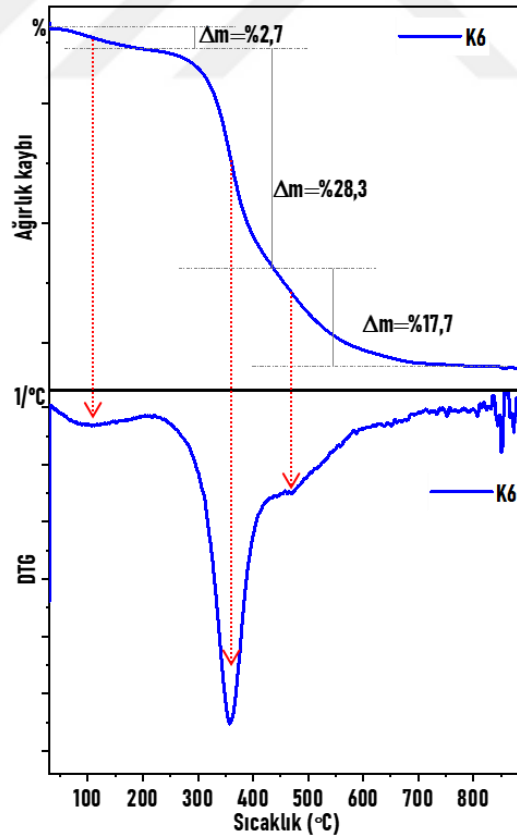
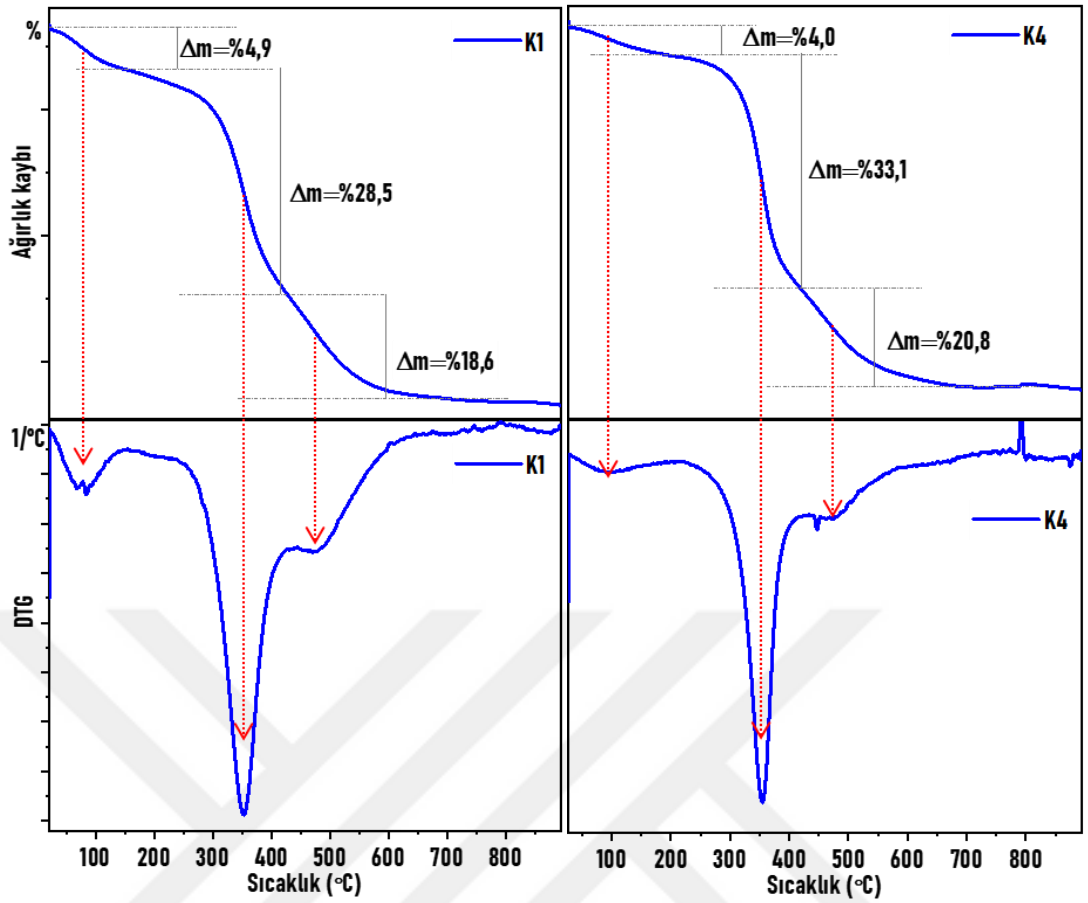
Xps grafikleri genel ve yüksek çözünürlüklü olarak incelendiğinde her bir atom için yüksek çözünürlük pikler Tablo 4.3.2.3’de gösterilmektedir. Pikler incelendiğinde herhangi bir anomaliye rastlanmamaktadır (Şekil 4.35). Sadece yüksek çözünürlüklü Si 2p ve O 1s piklerinde görüldüğü üzere K1 kaplama için Si 2p piki 106,5 eV, O 1s 532,2 eV değerlerinde gözlenmektedir. Bunun temel nedeni muhtemelen kaplama karışımının yüzeyinin dalgalanmasını önlemek için önlemek için ilave edilen FAS olabilir.

Tablo 4.3.2.3: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların XPS değerleri

	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	C 1s (eV)
K1	106,5	532,2	284,5
K4	102,1	536,9	284,5
K6	102,1	537,0	284,5

Modifiye olmamış silika nanopartikül içeren kaplamalar gözden geçirildiğinde termal kayıp grafiklerinin birbiri ile oldukça benzer olduğu ortaya konulmuştur (Şekil 4.36). Her üç TGA grafiğinde 200 °C’ye kadar uçucu ve su bileşikleri uzaklaştırılır. Daha sonra 450 °C’ye kadar birinci karbon bazlı bileşiklerin bozunması 450 °C’den sonra 700 °C civarına kadar olan ikinci kısımda, bozunmayan karbon bazlı bileşiklerin uzaklaştırılmasını sağlayan oksidasyon ve karbodizasyon işlemleri gerçekleşir. Tablo 4.3.2.4’de toplam ağırlık kayıpları ile ilgili yüzdeler mevcuttur.

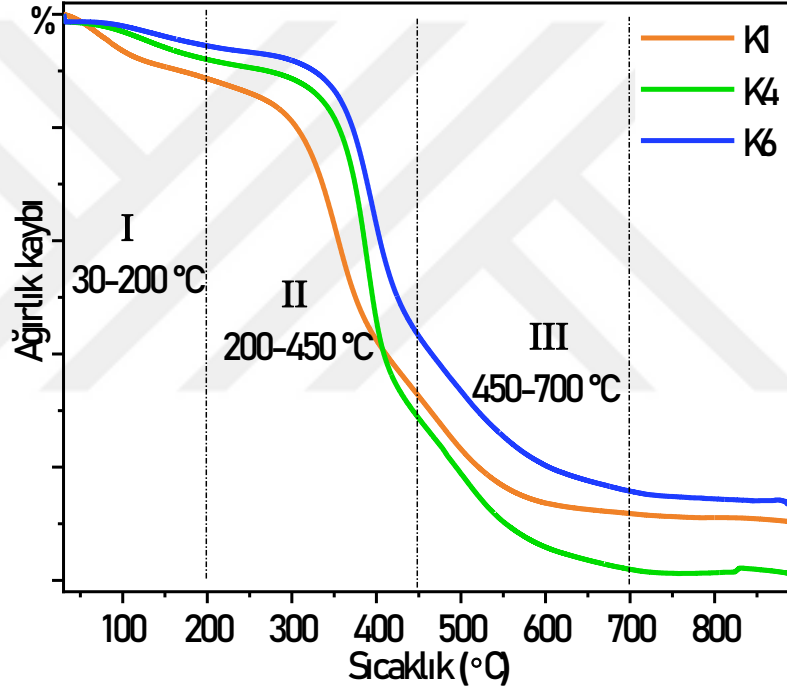
Silika partiküllerinin artan miktarı TGA grafiklerinin geometrisini değiştirmemiştir. Ancak uzaklaştırılan madde miktarı her bir grafik için farklıdır. Bütün grafikler gözden geçirildiğinde ortaya konulmaktadır ki, %25 silika nanopartikül içeren kaplama karışımının en yüksek ağırlık kaybına (%57,9) sahip olduğu gözlenmektedir. %30 silika nanopartikül eklenmiş kaplama karışımları en düşük ağırlık kaybına sahiptir (%48,7). Dolayısıyla termal olarak diğerlerinden daha dayanıklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.36: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları

Tablo 4.3.2.4: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların termal ağırlık kaybı toplamları

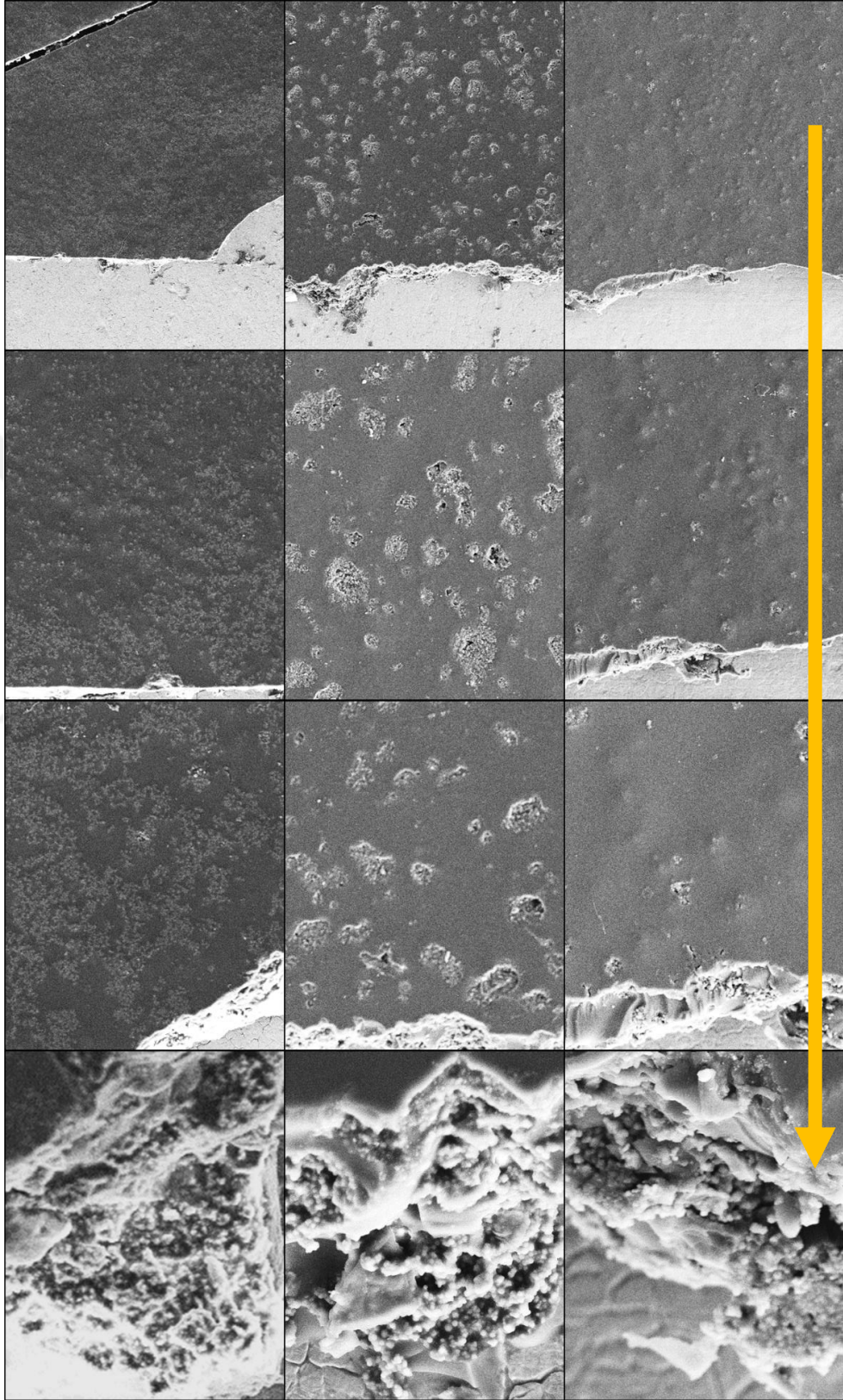
$\% \Delta m$ °C	K1	K4	K6
30-200	4,9	4,0	2,7
200-450	28,5	33,1	28,3
450-700	18,6	20,8	17,7
Toplam, Δm	%52,0	%57,9	%48,7



Şekil 4.37: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamaların TGA grafikleri

Şekil 4.37’de görüldüğü üzere 700 °C’ye kadar I, II ve III TGA bölgeleri gözden geçirildiğinde uzaklaşan madde miktarına dayalı olarak %30 silika nanopartikül ilaveli kaplama karışımlarının sıcaklığa, diğerlerine göre çok daha büyük dayanım gösterdiği ortaya konulmaktadır.

4.3.3. Oktiltrietoksisilan İle Modifiye olan SiO₂ Nanopartikül İçeren Hibrit Kaplamalar



Şekil 4.38: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların SEM görüntüsü (100 → 5 µm)

Tablo 4.3.3.1: Oktil modifiye SiO₂ nanopartikülleri içeren hibrit kaplamalar

Kaplamalar	Partikül	SiO ₂ %	Oktil modifiye@SiO ₂ %	Ağ Dönüştürücü %10	Kaplama kalınlığı (μ m)
K2	NP18	-	20	-	15
K3	NP18	-	25	-	15
K9	NP18	-	30	-	16

%20, %25 ve %30 oktil modifiye silika içerkli (NP18) organik-inorganik kaplama karışımlarının SEM resimleri farklı büyütmelemlerle Şekil 4.38 verilmiştir. SEM resimlerinde en üstteki %20, ortadaki %25 ve en alttaki %30 oktil modifiye silika nanopartikül içermektedir. SEM resimleri incelendiğinde modifiye olmamış silika nanopartikül içeren kaplamalara göre yüzeylerin daha dalgalı, çatlamış ve pürüzlü (roughness) olduğu gözlenebilir. Yine modifiye olmamış partikül içeren kaplamalara göre, oktil modifiyeli nanopartikül içeren kaplamalar da yüzeye yakın yerlerde saptanabilen silika nanopartikül miktarları görel olarak çok yüksektir. Ancak ilginç bir şekilde nanopartiküllerin yüzeye yakın yerlerde çeşitli kraterler oluşturduğu gözlenmektedir. Bu durum her üç oranda silika içeren kaplamalar için (%20, %25, %30) geçerli görünmektedir. Buradaki temel meselenin kaplama karışımının polar veya iyonik yapısı ile silika nanopartiküllerinin yüzeyinin apolar yapısı arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Silika nanopartiküller yüzeylerinde iyonik yapılardan kaçmayı sağlayan uzun oktil grupları içerdiğinden kendilerini yüzeye doğru yönlendirmektedirler. Benzer özellikler FAS ile modifiye edilmiş partiküller içinde gözlenmektedir ve buna şemsiye etkisi denir (Umbrella effect). Ancak bu çalışmada ilk defa oktil grupları gibi sadece –CH bağlarının yoğun olduğu ve yüzeyi kaplanmış nanopartiküllerin şemsiye etkisini de gösterebileceği kanıtlanmıştır. K2, K3, K9 numaralı kaplamalar birbiri ile karşılaştırıldığında K2 yüzeyinde kraterimsi ve delik içeren özel bölgelerin olduğu ve bu krater etrafında aglomere partiküllerin yoğun bir şekilde bulunduğu SEM resimleri ile gösterilmektedir. Özellikle K3 kaplamasında kraterler bütün yüzeye yayılmıştır ve hemen hemen her noktada gözlenebilir. İlginç bir şekilde %30 oktil modifiye silika

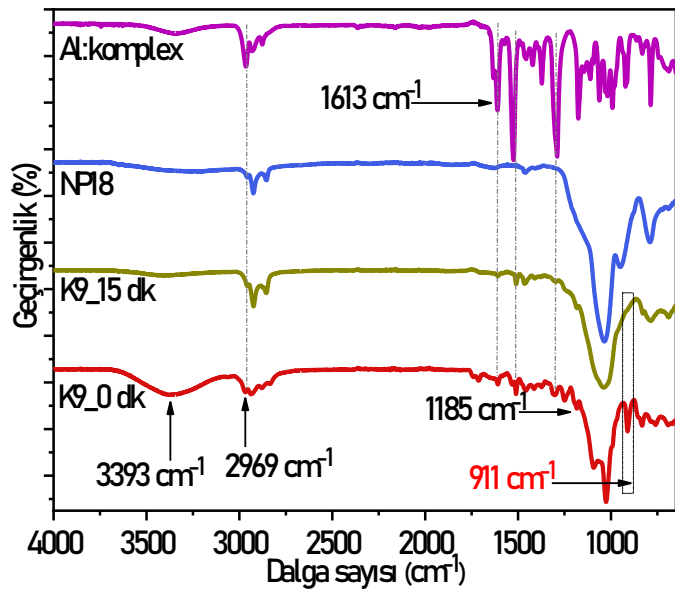
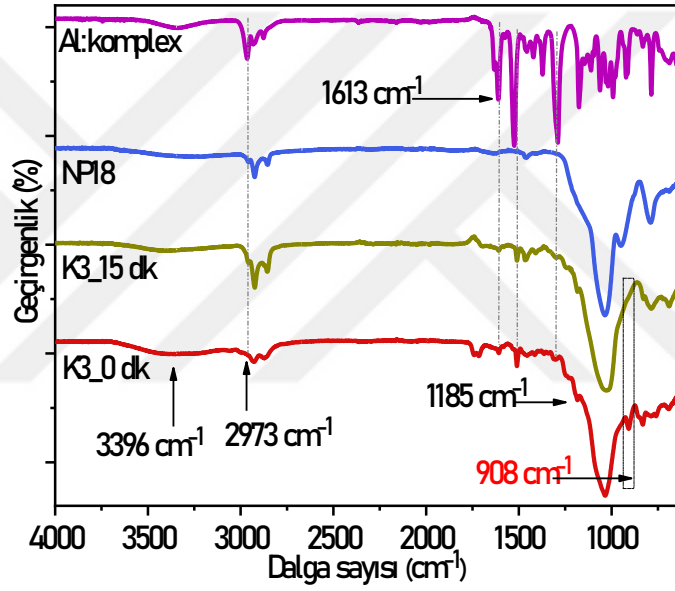
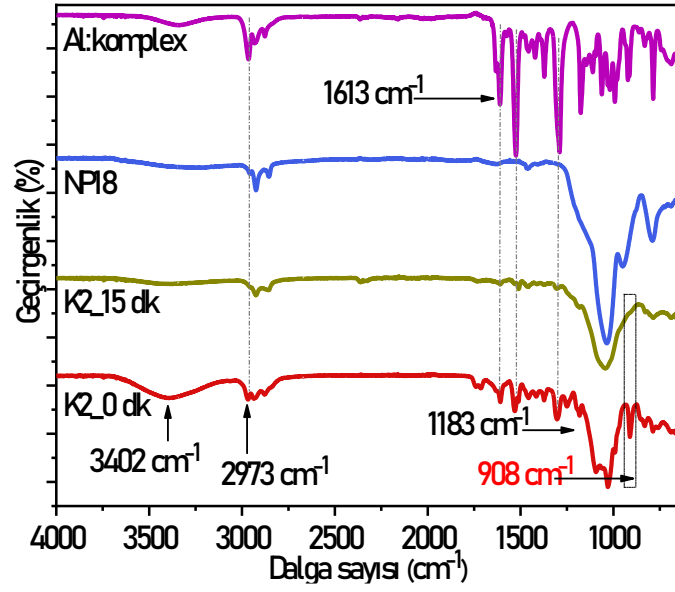
nanopartikül içeren kaplamalar gözlemlendiğinde ise kraterlerin görece olarak azaldığı onun yerine nanopartiküllerin yüzeyde çok bariz bir şekilde gözlemlendiği ortaya konulmuştur. Cross section'ların olduğu görsellerin her birinde partikülün bazen aglomerasyon olacak şekilde relatif homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Böylece modifiye olmamış silika nanopartikül içeren kaplamalara göre oktil modifiye olmuş silika nanopartikül içeren kaplamaların yüzeylerinde partiküllerin daha yoğun bir şekilde oluşacağı ortaya konmuştur.

Tablo 4.3.3.2: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların EDX incelemesi

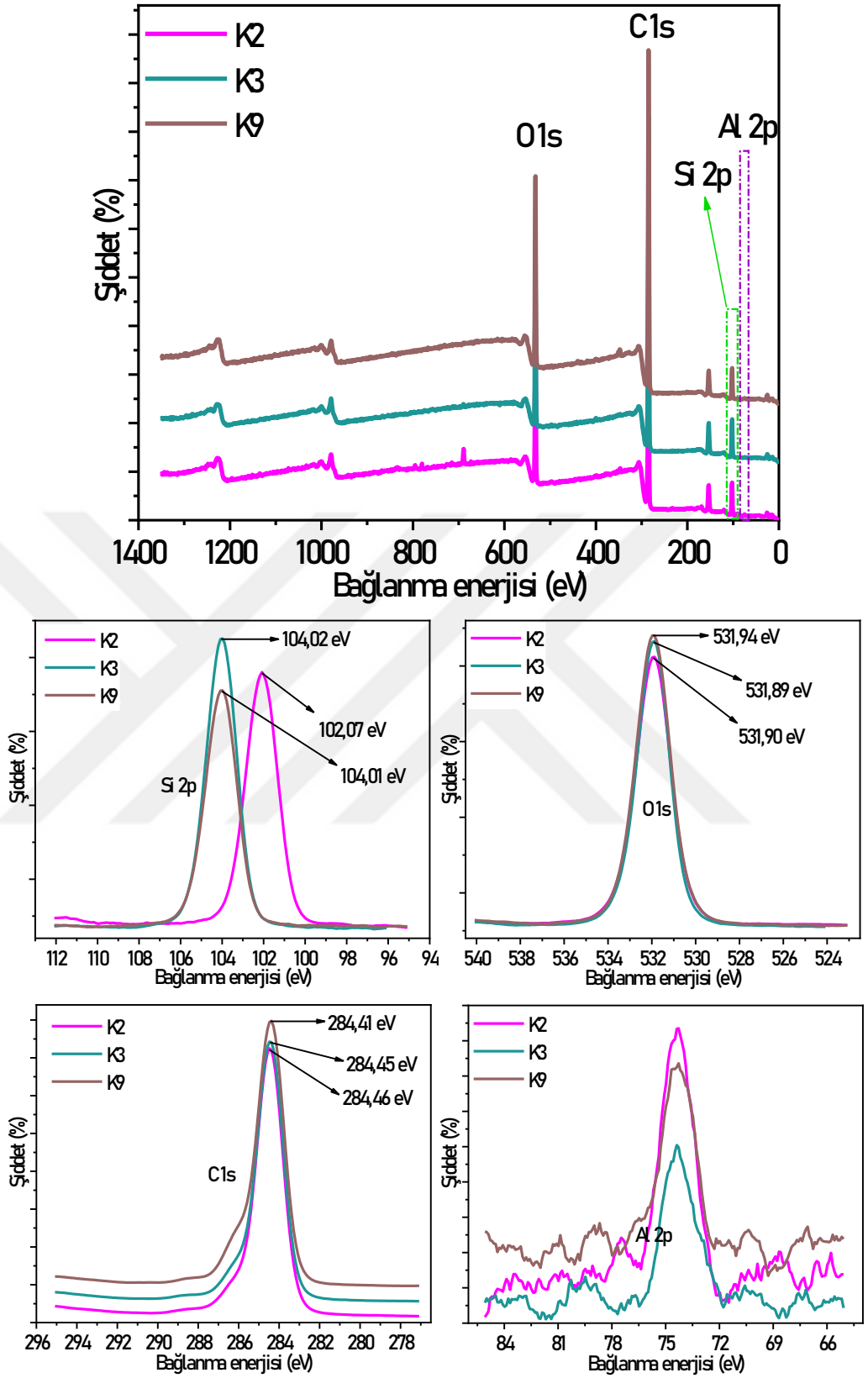
	Si K	Al K	O K	C K
K2	2,51	1,16	40,15	47,55
K3	3,36	0,90	40,64	55,10
K9	3,91	0,66	36,89	57,89

EDX tablosu (Tablo 4.3.3.2) incelendiğinde ise beklendiği gibi yüzeyde SiO₂ nanopartikül miktarı arttıkça Si atomunun konsantrasyonu artmaktadır. Yapıyla orantılı olarak Al atomu miktarının azaldığı gözlemlenmektedir. O ve C atomlarının çok fazla değişmediği söylenebilir. Sadece K9 ve K2 yapısı arasındaki C atomu miktarı, partikül yüzeylerinin oktil modifiye olmasından kaynaklı olabilir.

FT-IR grafikleri incelendiğinde ise genel olarak modifiye olmayan silika nanopartikül içeren kaplamalardaki davranışlar burada da gözlemlenmiştir. Silika nanopartiküllerin yüzeylerinin modifiye olması, C–H gerilimlerini gösteren piklerin daha şiddetli çıkmasına neden olur. Benzer şekilde –CH₂ grupları eğilmesi 1500 cm⁻¹'e yakın civarında gözlemlenmektedir. Kürlenmiş piklerdeki 2969 cm⁻¹ civarındaki pikler yüzeyde oktil grupları ile modifiye olmuş silikaların yüzeyi hidrofob hale getirdiğini göstermektedir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların FT-IR spektrumu

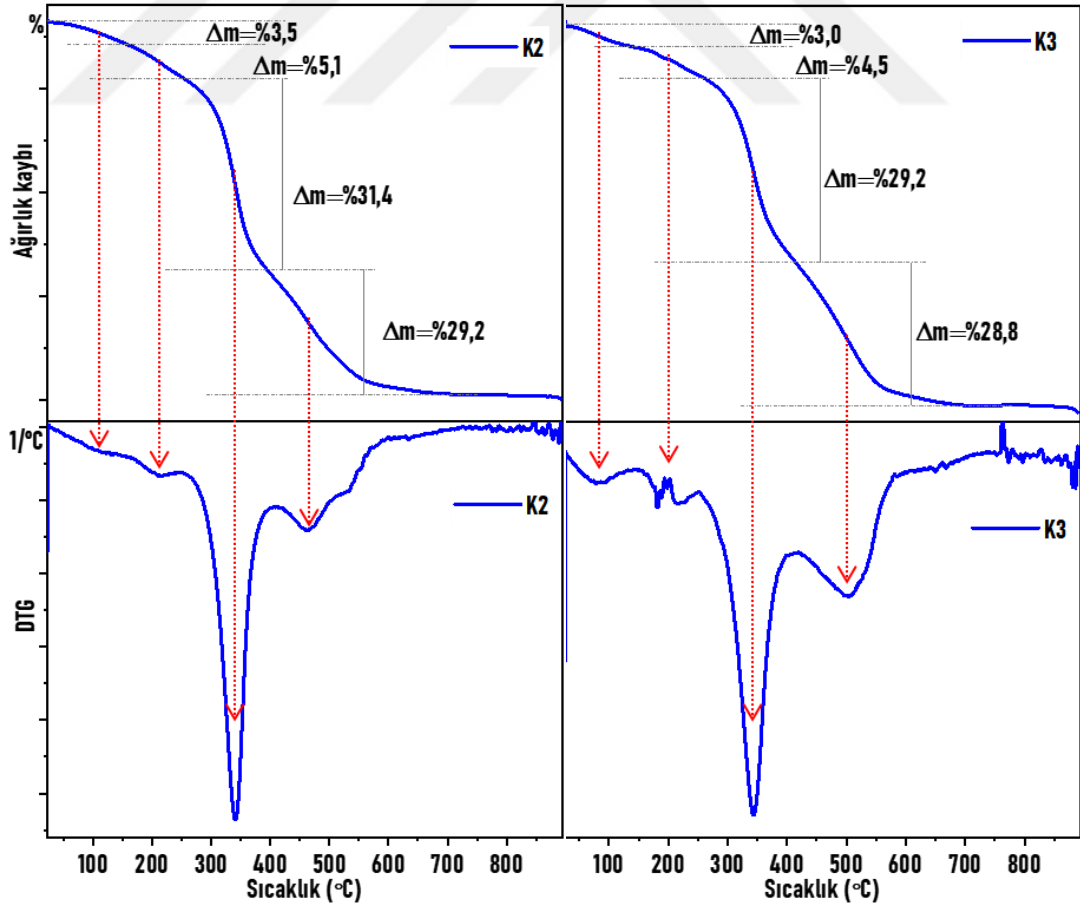


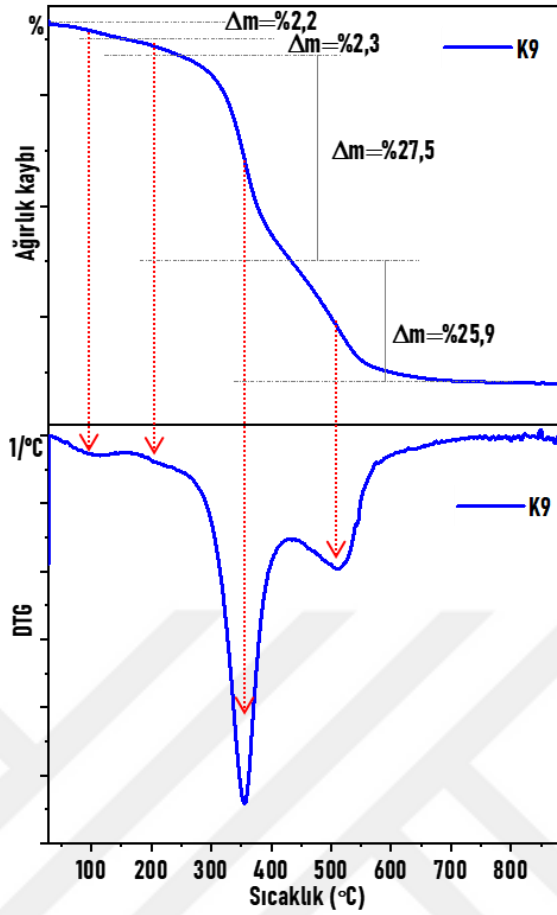
Şekil 4.40: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikler

Xps grafikleri genel ve yüksek çözünürlüklü olarak incelendiğinde her bir atom için yüksek çözünürlük pikleri Tablo 4.3.3.2’de gösterilmektedir. Pikler incelendiğinde herhangi bir anomaliye rastlanmamaktadır (Şekil 4.40). Sadece yüksek çözünürlüklü Si 2p piklerinde görüldüğü üzere K2 kaplama için Si 2p piki 102,07 eV’ta gözlenmektedir. Bunun temel nedeni muhtemelen kaplama karışımının yüzeyinin dalgalanmasını önlemek için ilave edilen FAS olabilir.

Tablo 4.3.3.3: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların XPS değerleri

	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	C 1s (eV)
K2	102,07	531,90	284,46
K3	104,02	531,89	284,45
K9	104,01	531,95	284,41





Şekil 4.41: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların termal bozunma eğrisi ve termal bozunma basamakları

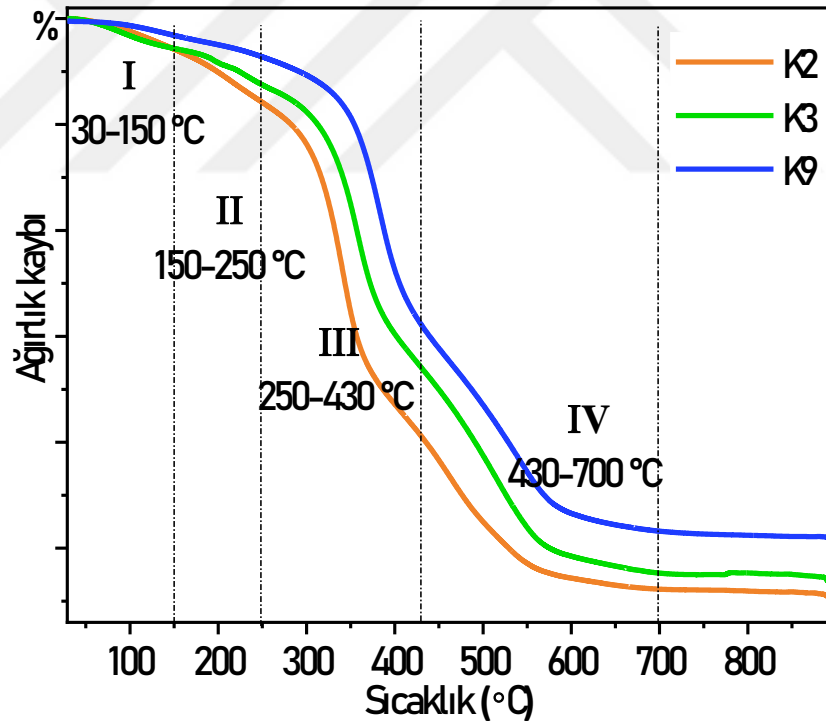
Oktil modifiye partikül eklenen kaplamaların TG/DTG grafikleri Şekil 4.41’de gözlenmektedir. Elde edilen kaplamaların termal analizleri gerçekleştirildiğinde dört farklı bozunma aralığı olduğu görülmüştür. Bu bozunma aralıklarınının 30-150 °C arasında olan birinci bölge (I) su ve uçucu bileşiklerin miktarını göstermekle birlikte yaklaşık 250 °C’ye kadar olan ikinci bölgede (II) yüzeylerde bulunan ve kolaylıkla okside olabilen karbon bazlı bileşiklerin uzaklaştırıldığını göstermektedir. Üçüncü bölgede (III) ise iç taraflarda bulunan karbon bazlı diğer yapılar bozundurulmuş ve uzaklaştırılmıştır. Son kısımda (IV) ise reaksiyona girmeyen karbonize yapılar ve gerçekleşebilecek oksidasyon tepkimeleri gözlenir.

Her üç TG eğrileri için total bozunmalar gözden geçirildiğinde en az ağırlık kaybının %30 oktil modifiyeli silika nanopartikül içeren kaplamalarda olduğu görülmüştür (Şekil 4.42). SiO₂ içerikli nanopartiküllerin kaplamalarda kullanılması termal kayıplarda daha yüksek ağırlık kayıplarına yol açtığı bilinmektedir. Özellikle

termogramlardaki II. bölge, yüzeyde kolay okside olabilen karbon gruplarının varlığını göstermektedir.

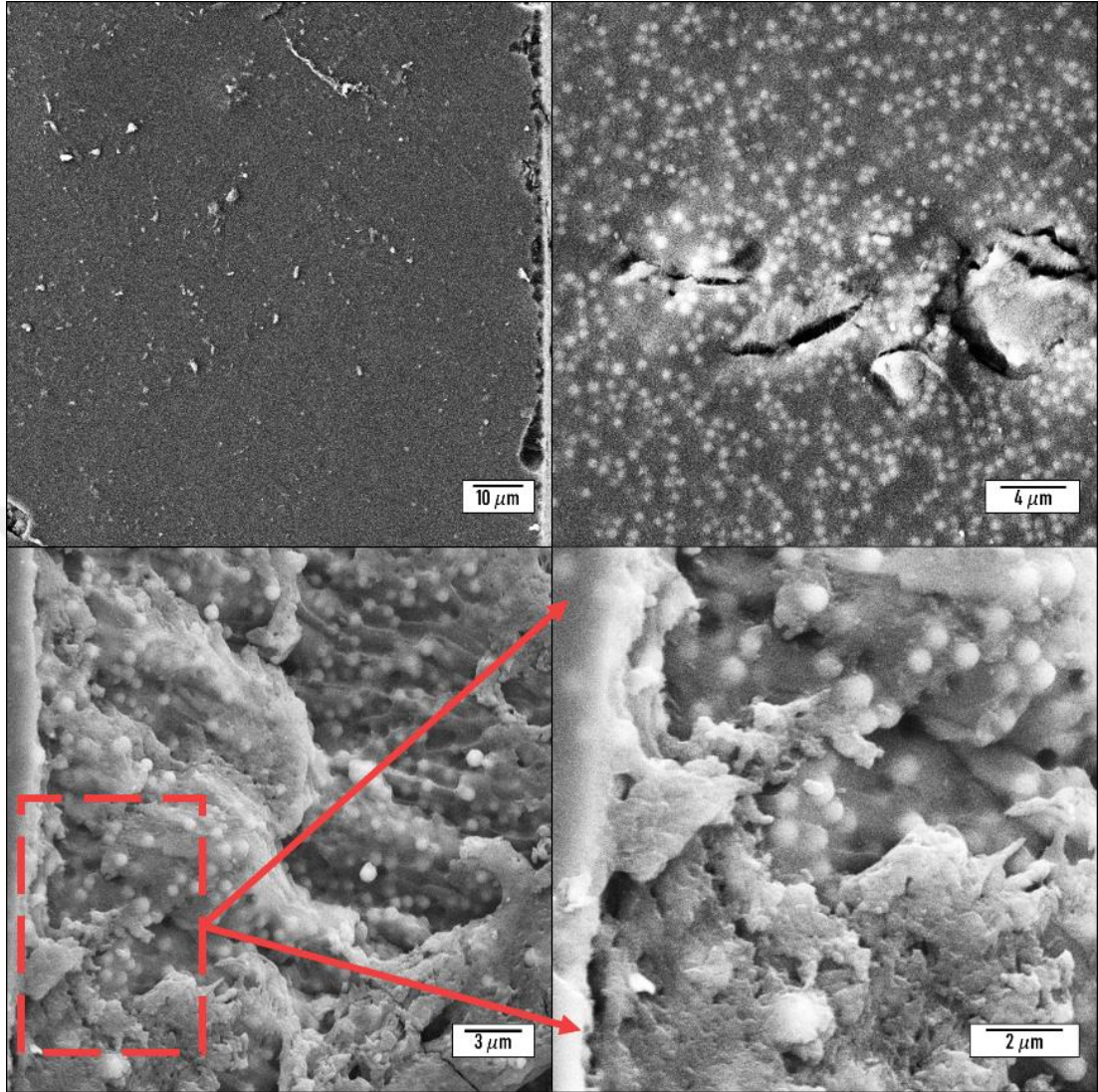
Tablo 4.3.3.4: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamaların termal ağırlık kaybı toplamları

$\% \Delta m$ °C	K2	K3	K9
30–150	3,5	3,0	2,2
150–250	5,1	4,5	2,3
250–430	31,4	29,2	27,5
530–700	29,2	28,8	25,9
Toplam, Δm	%69,2	%65,8	%57,9



Şekil 4.42: K2, K3 ve K9 kaplamalarının TGA grafikleri

4.3.4. Oktiltrietoksisilan ve Floroalkilsilan'ın Polimer Ağına Direkt İlavesi

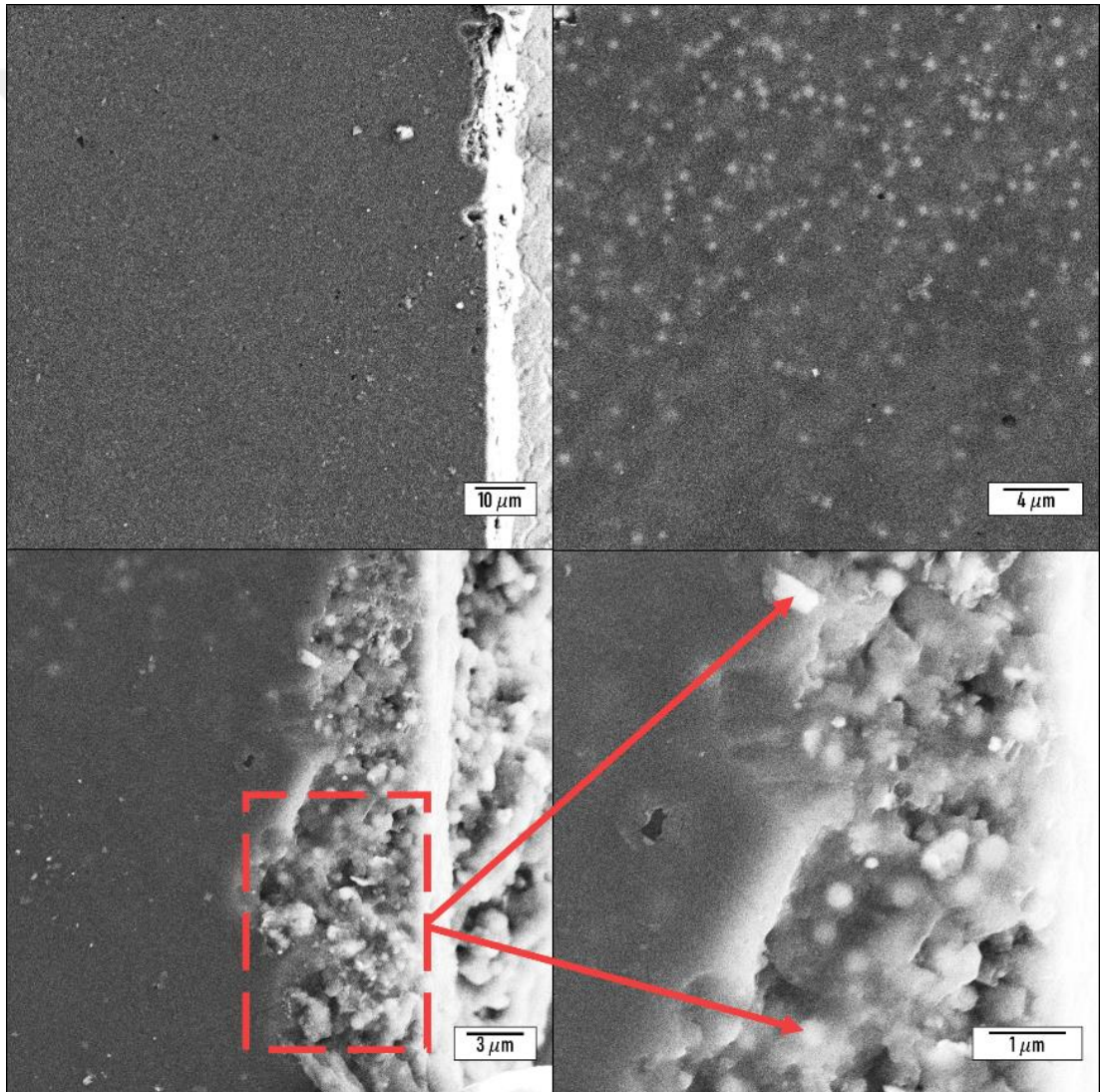


Şekil 4.43: K7 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü

Tablo 4.3.4.1: Polimer ağına OCTEO ve FAS eklenen kaplamalar

Kaplamalar	Partikül	SiO ₂ %	Oktil modifiye@SiO ₂ %	Ağ Dönüştürücü %10	Kaplama kalınlığı (μm)
K7	NP22	20	-	FAS	15
K8	NP22	20	-	OCTEO	14

Şekil 4.43’de ağ dönüştürücü olarak ağırlıkça %10 oranında hibrit kaplama karışımına eklenmiş olan FAS içeriğinin, %20 modifiye olmamış silika NP22 ile hazırlanmış kaplamalar gözlenmektedir. SEM fotoğraflarına göre yüzeyde nadir olsa da çatlaklar gözlenmektedir. Aynı zamanda dalgalanmalar ve küçük tepelikler gözlenebilir. Bunun temel nedeninin hibrit karışımına eklenen nanopartiküller olduğu düşünülmektedir. Ağ dönüştürücü olarak FAS eklenmesi daha sonra da kontak açısı ile gösterileceği üzere yüzeyin hidrofobik olarak dönüştürülmesine yardımcı olmuştur. Yakınlaştırılmış SEM fotoğraflarında 4 μm uzaklıkta nanopartiküllerin homojen bir şekilde yüzeyde dağıldığı ancak bölge bölge çatlaklar oluşturduğu saptanmıştır.



Şekil 4.44: K8 numaralı kaplamaların SEM görüntüsü

Cross section fotoğraflarda ise modifiye olmamış nanopartiküllerin muntazam bir şekilde homojen olarak kaplama karışımında disperse olduğu saptanmıştır. Nanopartiküller kaplamanın içerisinde açık bir şekilde gözlenebilir.

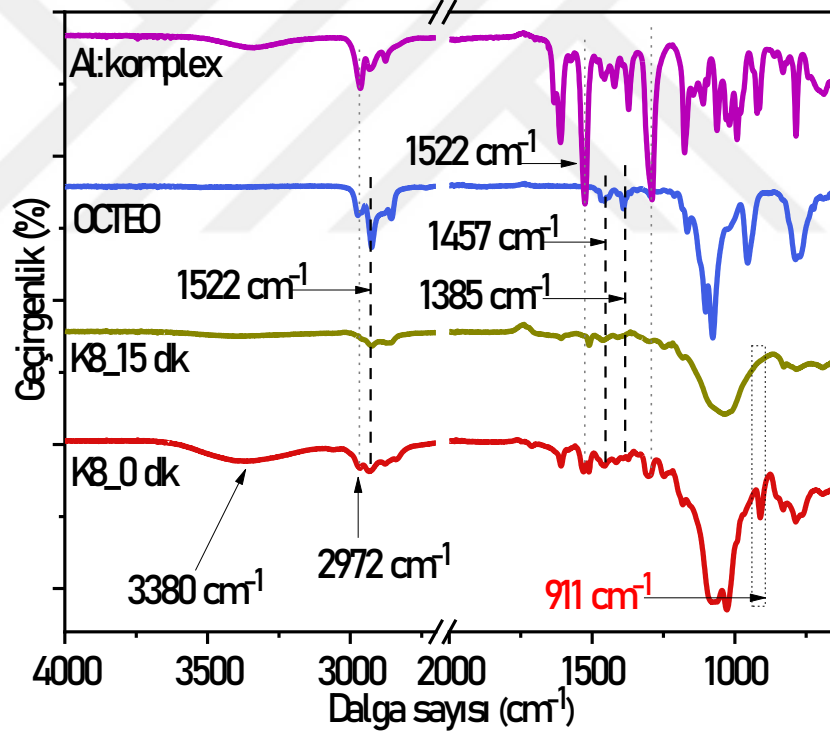
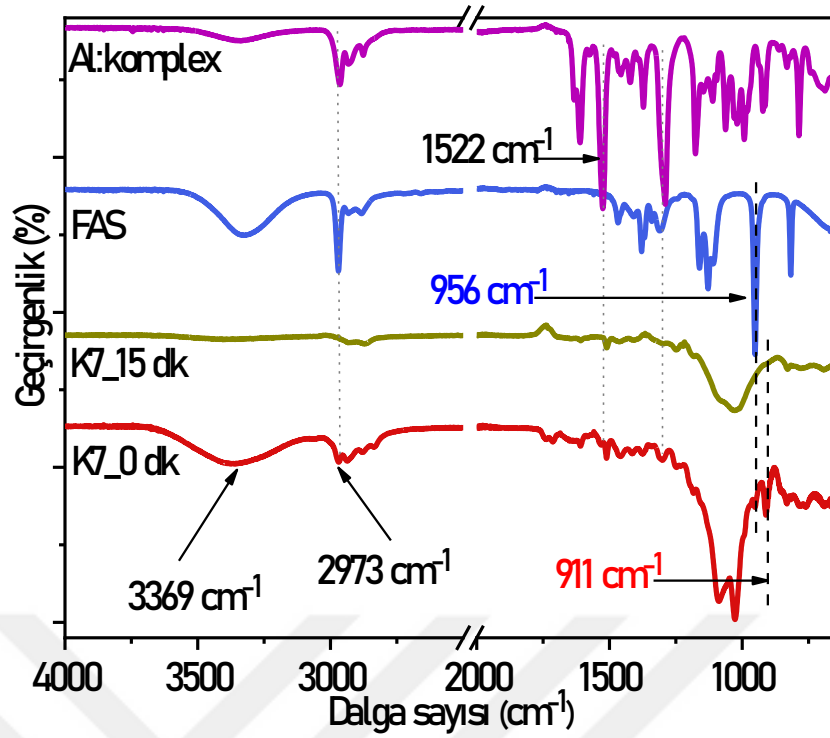
K8 numaralı hibrit kaplama karışımına %10 OCTEO katılarak ağın dönüştürüldüğü kaplamalarda ise FAS katkılı nanokompozit yapıya göre yüzeyin daha homojen çatlat içermeyen dalgalanmaların az olduğu gözeneklerin olmadığı bir yüzey elde edilmiştir. Şekil 4.44'te yüzeye yaklaştırılmış SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, nanopartiküllerin yüzeye yakın konumda pozisyon aldığı belli olmaktadır. Ancak FAS ağ dönüştürücüde olduğu gibi nanopartiküller nedeniyle yüzeyde çatlak veya krater tipi yapılar gözlenmemektedir. Buda ağ dönüştürücü yapıların birbirleri ile karşılaştırıldığında en büyük farkı olarak ortaya çıkar. Cross section fotoğraflarda ise nanopartiküllerin homojen bir şekilde kaplama içerisinde disperse olduğu açık bir şekilde ortaya konulmaktadır.

Tablo 4.3.4.2: K7 ve K8 numaralı kaplamaların EDX incelemesi

	Si K	Al K	F K	O K	C K
K7	2,26	0,67	0,64	39,15	57,28
K8	3,35	1,04	-	37,55	58,06

EDX tablosu incelendiğinde FAS içerikli kaplamaların Si atomu bakımından OCTEO modifiye kaplamalara göre daha az miktarda yüzeyde Si içerdiği saptanmıştır. Benzer şekilde Al atomu için aynı yorum yapılabilir. Ancak O atomu miktarı FAS modifiyeli kaplamalarda görece daha yüksek olmakla birlikte, C atomik miktarı neredeyse birbiriyle eşdeğerdir. Buda FAS'ların yüzeye doğru yönelmesi nedeniyle Al ve Si gibi atomların yüzeyini perdeleyebileceği sonucunu ortaya çıkarır.

K7 ve K8 kaplama karışımlarının FT-IR grafikleri göz önünde bulundurulduğunda FAS için 956 cm^{-1} civarında C–F piki açık bir şekilde gözlenebilir. Buna ilaveten 3370 cm^{-1} civarında O–H gerilim piki 2070 cm^{-1} civarında C–H pikleri ve aynı zamanda $1200\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ civarındaki Si–O–Si gerilim pikleri açık bir şekilde gözlenmektedir.



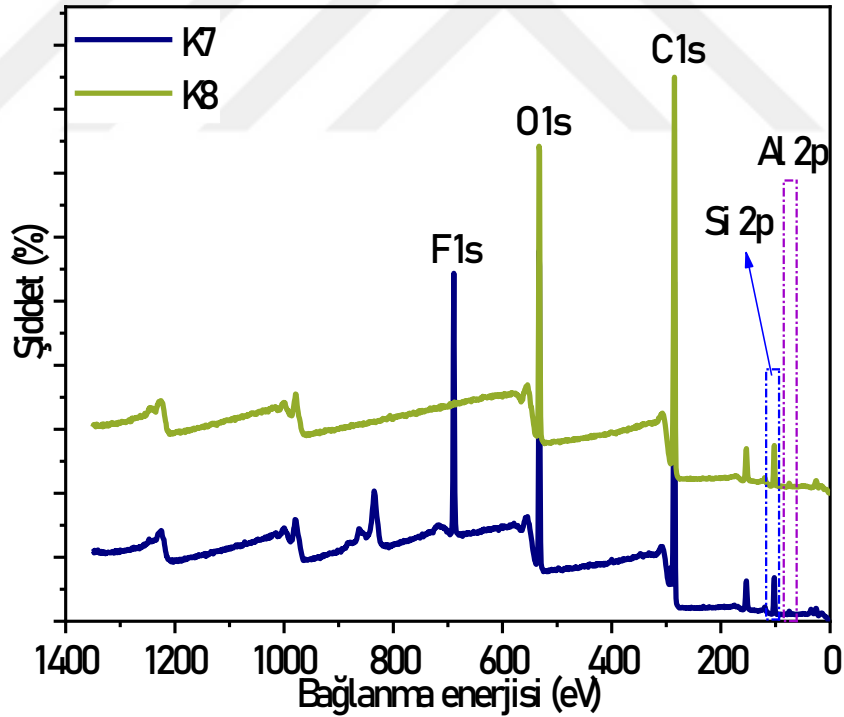
Şekil 4.45: K7 ve K8 numaralı kaplamanın FT-IR spektrumu

Ayrıca 1522 cm⁻¹'de ligantla ATSB'nin oluşturduğu -O piki bulunmaktadır (Şekil 4.45). Benzer şekilde K8 grafiği 3380 cm⁻¹ civarında O-H gerilim piki, 2070 cm⁻¹ civarında C-H gerilimleri, 1522 cm⁻¹'de Al:komplex piki ve 1200-1050 cm⁻¹

civarında Si–O–Si gerilim pikleri gözlenmektedir. Aynı zamanda epoksi halkasının da zamanla ısıl küleşme ile yok olduğu saptanmaktadır (Şekil 4.45).

Tablo 4.3.4.3: K7 ve K8 numaralı kaplamaların XPS değerleri ve atomik ağırlıkları

	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	C 1s (eV)	F 1s (eV)	Al 2p (eV)
K7	102,5	531,1	286,6	688,5	75,3
K8	102,5	531,1	286,6	-	75,3
	Si 2p (%)	O 1s (%)	C 1s (%)	F 1s (%)	Al 2p (%)
K7	10.31	23.79	46.13	17.75	2.02
K8	13.00	24.54	60.01	-	2.44



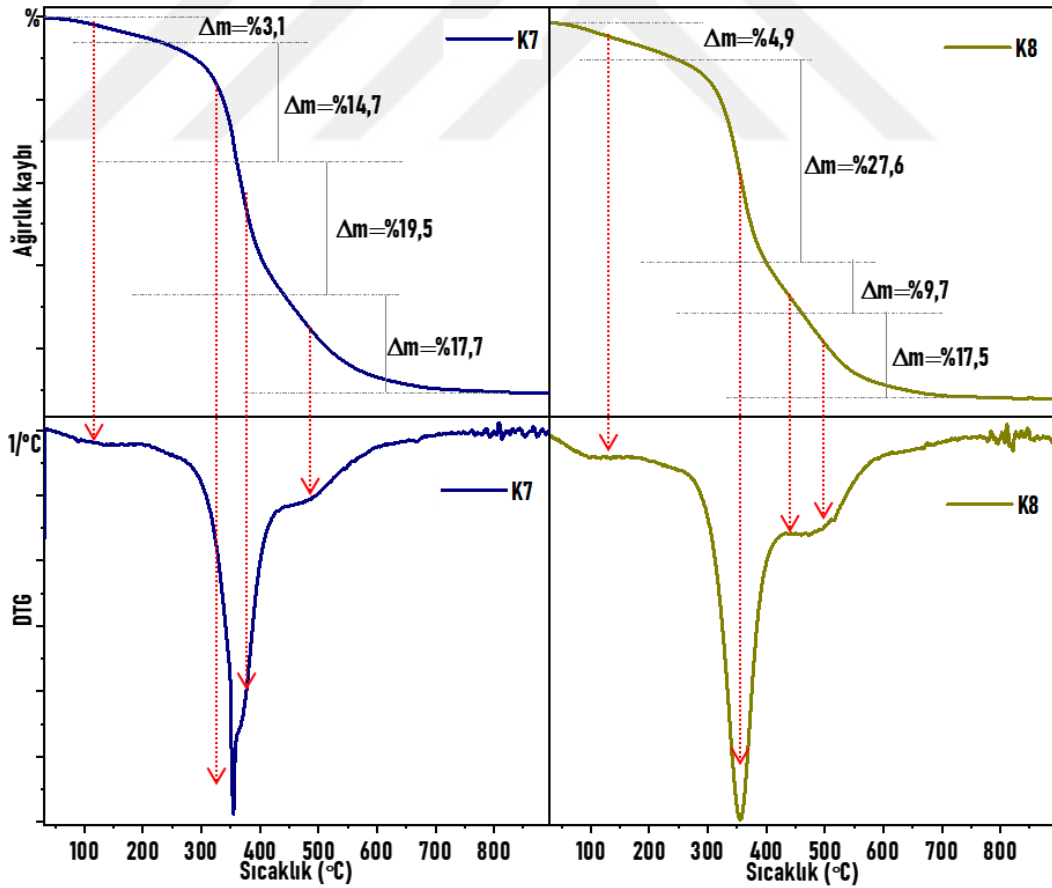
Şekil 4.46: K7 ve K8 numaralı kaplamaların XPS analizleri

Genel XPS grafikleri birbirleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 3.46’da verilmiştir. FAS katkılı ağ dönüştürücü için F atomunun piki yaklaşık 690 eV civarında

gözlenmektedir. Bunun yanında diğer O, C, Si ve Al atomlarının pikleri beklenen eV değerlerinde görülmektedir.

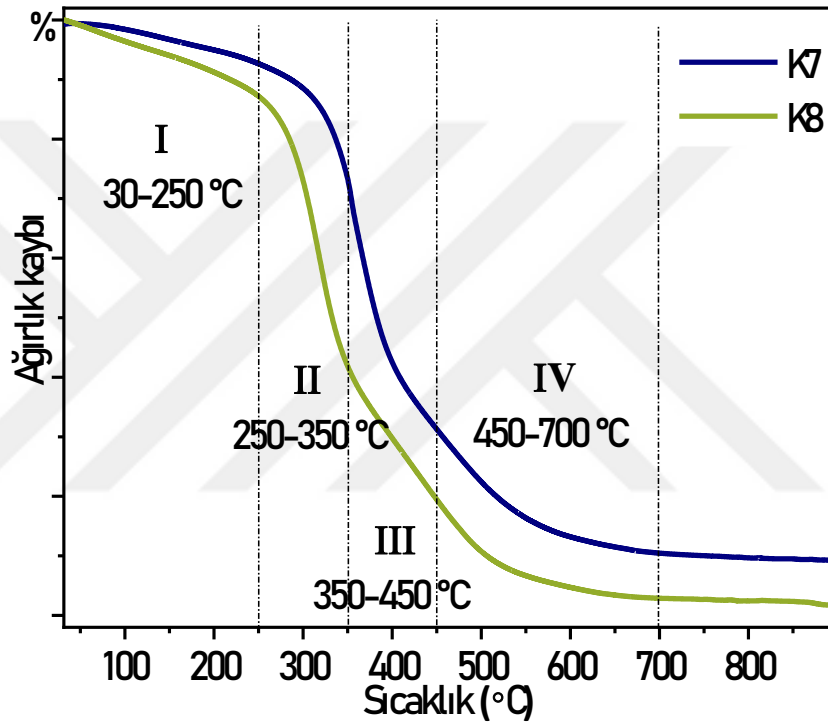
Tablo 4.3.4.4: K7 ve K8 numaralı kaplamaların termal ağırlık kaybı toplamları

Δm / °C	K7	K8
30–250	3,1	4,9
250–350	14,7	27,6
350–450	19,5	9,7
450–700	17,7	17,5
Toplam, Δm	%55	%59,7



Şekil 4.47: K7 ve K8 numaralı kaplamaların termal bozunma eğrisi ve bozunma basamakları

TGA grafikleri gözden geçirildiğinde her iki grafikte de 4 bozunma bölgesi saptanmıştır (Şekil 4.47). 250 °C'ye kadar olan I. bölge uçucu bileşikler ve adsorbe olmuş suların yapıdan uzaklaştırıldığı aşamadır. II. bölge de yüzeye yakın ve kolay okside olabilen C yapıları FAS dahil uzaklaştırılır. II. bölge 350 °C'ye kadar devam eder. III. bölge de ise iç bölgede kalmış ve zor okside olan C bazlı yapılar FAS için belki de C–F bağları bozundurulur. III. bölge 450°C'ye kadar sürmektedir. Son bölgede ise karbonizasyon ve oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklı ağırlık değişimleri saptanır (Şekil 4.48).



Şekil 4.48: K7 ve K8 kaplamaların TGA grafikleri

OCTEO ağ dönüştürücü ilavesiyle FAS ağ dönüştürücü ilavesinin yapıya olan termal katkıları karşılaştırıldığında, FAS moleküler ağırlık olarak daha yüksek bir yapıya sahiptir fakat OCTEO ağ dönüştürücü içeren yapının daha fazla ağırlık kaybı verdiği saptanmıştır. Sıcaklığa dayanımı karşılaştırıldığında FAS içeren hibrit kaplamalar OCTEO içeren kaplamalara nazaran özellikle II. ve III. bölgelerde görüldüğü üzere daha büyük termal dayanıma gösterir. F–C bağının bu dayanıma büyük destek verdiği bilinmektedir. Ayrıca kaplamaların kimyasal analizleri EDX ve XPS atomik ağırlıklarına bakıldığında (Tablo 4.3.4.2 ve 4.3.4.3) C, F ve O atomları karşılaştırılması

yapılabilir. OCTEO ilaveli kaplamanın FT-IR spektrumunda da görüldüğü üzere C ve O atomu miktarlarının oktil grupları sayesinde FAS ekli kaplamaya göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca FAS'daki F-C bağının daha dayanıklı olduğu bilindiğine göre K8 numaralı kaplamadaki ağırlık kaybının K7'den daha fazla olması olası bir durumdur.

4.4. Kaplanmış Yüzeylerde Fiziksel Testler

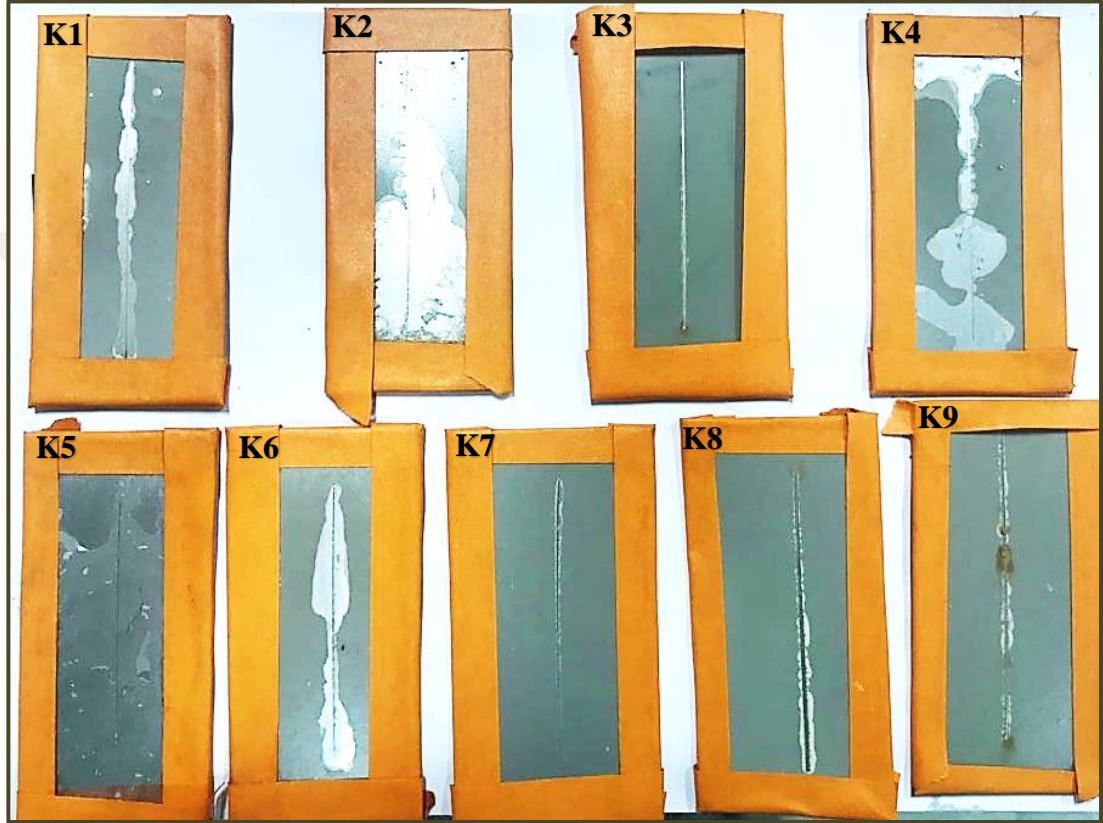
- **Korozyon testleri**

Özellikle metal malzemeler için neredeyse tüm ortamlar bir dereceye kadar korozyona neden olabilir, çünkü korozif durum (yüzeylerde aşınma) malzeme için daha kararlı bir durumdur. Yaygın olarak korozyon, yapısında demir bulunan malzemelerde oksijenle reaksiyona girerek demir oksit bileşiklerini oluşturması ile gerçekleşir. Korozyon havadan veya sudan gelen oksijen varlığında gerçekleşebilir. Havadaki oksijen bir sıvı olmadan metal ile reaksiyona girdiğinde kuru korozyon veya oksidasyon oluşur. Yüzeyin yapısına göre korozyon ile oluşan oksit tabakasının oluşma süresi ve miktarı değişmektedir.

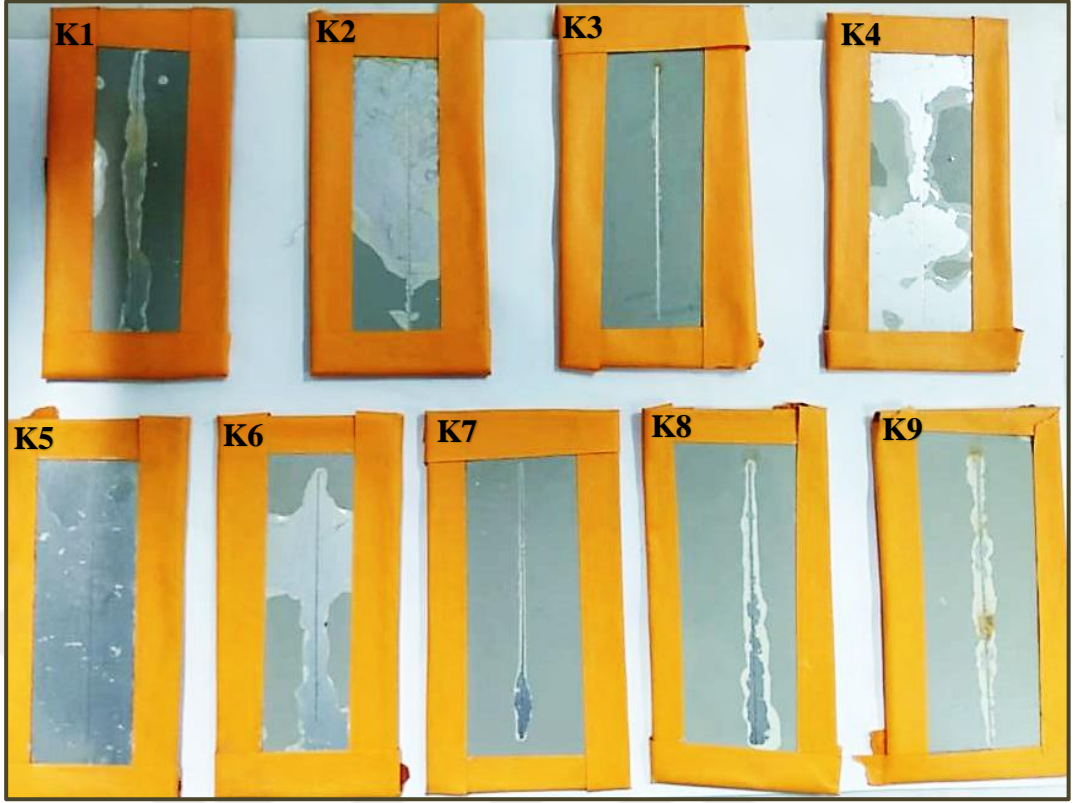
Su ile metallerin teması sonucu zamanla oluşan elektrolit ortamın varlığı ile oluşan korozyon tipine ıslak korozyon denmektedir. Metallerin ıslak korozyonu, oksidasyon ve redüksiyon (indirgeme) olmak üzere iki reaksiyon basamağında elektron transferi yoluyla gerçekleşir. Oksidasyon ile metal atomları elektron kaybederken çevreleyen ortam (su veya nem) daha sonra elektronları indirgeme ile kazanır. Elektronların kaybolduğu metale anot denir. Elektronları kazanan diğer metal, sıvı veya gaza katot denir. Malzeme de korozyonun en sık görülen tipi ıslak korozyondur. Ayrıca ıslak ve kuru korozyon dışında çeşitli korozyon türleri mevcuttur.

Malzeme de istenmeyen korozif etkileri önlemek için genellikle malzeme yüzeyleri çeşitli yüzey kaplama teknikleri kullanılarak kaplanmaktadır. Koruyucu kaplamalar, metalin aşındırıcı bir ortama maruz kalmasını sınırlayarak korozyonu azaltmanın basit bir yoludur. Koruyucu kaplamalar için önemli hususlar, kaplamanın metale iyi yapışması ve bozulmadan kalması veya yeniden kaplanmasında bir problem oluşturmamasıdır.

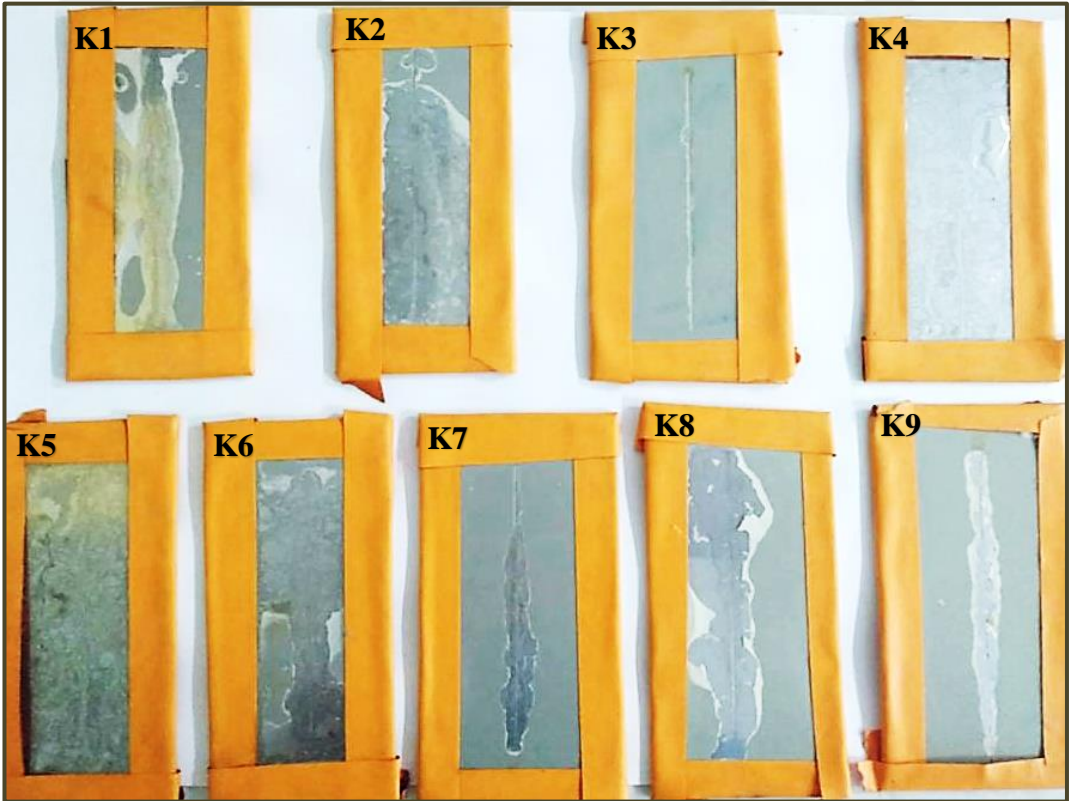
Korozyon testi gerçekleştirmek için ASTM B368 standart test içeriği kullanılmıştır. Seçilen standarda göre öncelikle % 5'lik NaCl zeltisi hazırlanır. Daha sonra reaktif sınıfı $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bakır klorür dihidrat) zeltisi %0,025 oranında ilave edilir. Çözelti pH'sı asetik asit ilave edilerek 3.2'ye ayarlanır. Korozyon testi öncesi plaka yüzeyine atılan 3 mm'lik çizik etrafında oluşan korozyon, kaplamanın performansının göstergesidir.



şekil 4.49: 24 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu



Şekil 4.50: 72 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu

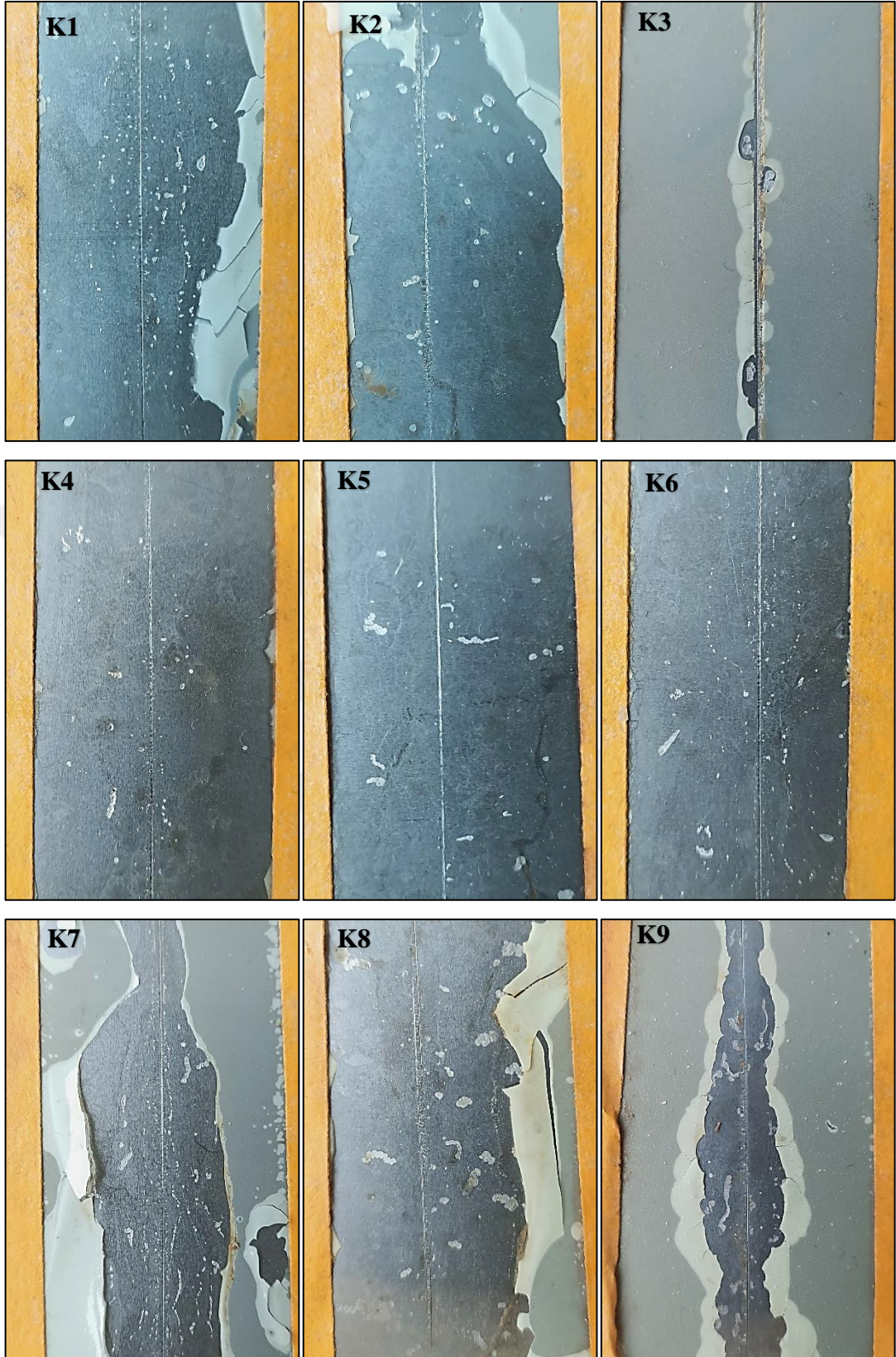


Şekil 4.51: 120 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu

Paslanmaz çelik plakalara uygulanan kaplamaların korozyon testlerine göre ilk 24 saat içerisinde K2, K4, K5 ve K6 numaralı kaplamalarda daha fazla aşınma gözlenmiştir (Şekil 4.49). 72 saat sonra ek olarak K1 numaralı kaplamada daha fazla olmak üzere K1 ve K7 numaralı kaplamalarda aşınmanın olduğu görülmektedir (Şekil 4.50). 120 saat sonra K3, K7 ve K9 korozyona hala en dirençli kaplamalar olarak görünmektedir (Şekil 4.51). Ancak korozyon analizlerinin son bulduğu 10. günün sonunda bütün kaplamalarda korozif etkiler artmış olarak görülmüştür (Şekil 4.52). Analiz sonuçlarına göre endüstriyel olarak uygulanabilecek kaplamaların K3, K7 ve K9 olduğuna karar verilebilir.

Genel olarak ağ dönüştürücü (FAS ve OCTEO) eklenen K7 ve K8 numaralı kaplamalar korozyona dirençli olduğu Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de görülmüştür. Fakat 120 s ve 240 s (10 gün)'de kaplamaların büyük oranda aşındığı tespit edildi. 240 s sonunda (Şekil 4.52) K3 ve K9'un nispeten daha dayaklılığı olduğu görülmüştür.

K5 numaralı kaplama partikül dahil edilmeyen blank kaplamadır. K5 numaralı kaplama için ilk 24 saat itibariyle korozyon direncinin zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte partikül dahil edilen kaplamalarda korozyon direncinin olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada nanopartiküllerin hibrit sol-jel sistemlerine dahil edilmesi, mekanik özelliklerin iyileştirilmesinin yanı sıra daha düşük gözeneklilik ve daha düşük çatlama potansiyeli nedeniyle korozyon koruma özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir (Zheludkevich, Salvado ve Ferreira, 2005). Kaplamaları kendi içerisinde değerlendirecek olursak modifiye olmayan partikül katkılı kaplamaların (K1, K4, K9) korozyon direnci oktil modifiye partikül katkılı kaplamalara (K2, K3, K9) nispeten daha az olduğu görülmüştür. K2, K3 ve K6 numaralı kaplamalarda organik yoğunluk korozyon direncini beraberinde getirmiştir. Literatürde ayrıca organik olarak modifiye edilmiş sol-jel kaplamaların, önemli ölçüde daha iyi korozyon koruması sergilediğini tespit edilmiştir (Voevodin, 2001).



Şekil 4.52: 240 saat sonra kaplamalardaki korozyon durumu

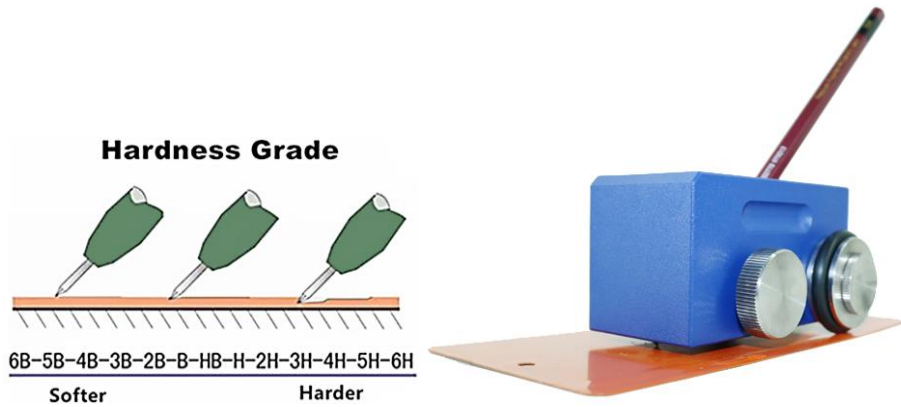
- **Çizme-tutunma**

Kaplamaların çizme-tutunma özellikleri, ASTM D3359 standartlarına uygun olarak, Multi Cross Cutter (Erichsen, type 295) markalı malzeme ile yapıldı. Çok dişli kesici bir bıçakla yüzeye çapraz bir sistem oluşturulur. Çizme-tutunma testinde alet kaplama yüzeyine bastırılarak kaplamada çapraz bölgeler oluşturulur. Genellikle düz veya hafif yatay yüzeylere uygulanabilir. Daha sonra bu gölgelerde tutunma testi gerçekleştirilir. Bir bant yardımıyla yüzeyden kalkan kaplamanın yüzdesi hesaplanır. Hesaplamalar Tablo 4.4.2’de belirtildiği gibi yapılmıştır.



Şekil 4.53: Kaplamalarda çizme-tutunma testinin yüzeye uygulanması

Çizme-tutunma testleri genellikle kaplama malzemelerinde sertliği belirlemek ve tutunmayı hesaplamak için uygulanır. Şekil 4.53’de çizme-tutunma testi için kullanılan örnek bir ekipman mevcuttur.



Şekil 4.54: Kalem sertlik ölçme cihazı ve kalem sertlik skalası

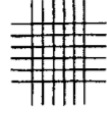
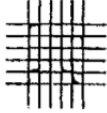
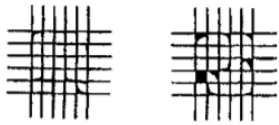
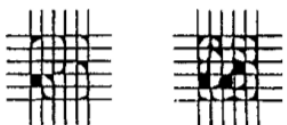
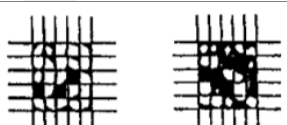

Kalem sertlik test cihazı, kaplamaların sertliklerini, çizilme ve aşınmaya karşı dirençlerini test etmek için kullanılır. Test yöntemi, bilinen bir sertlik derecesine sahip olan kalemlerin, sabit bir açı ve basınçta test edilecek yüzey üzerinde hareket ettirilmesine izin verir. Kurşun kalem sertlik ölçme cihazı ile 6B'den 6H sertlik değerleri arasında değişen kalemler kullanılarak analiz yapılır (Şekil 4.54).

Tablo 4.4.1: Kaplamalarda kurşun kalem ile çizme testi sonuçlarının değerlendirilmesi

	Sertlik Derecesi
K1	6H
K2	3H
K3	2H
K4	6H
K5	4H
K6	6H
K7	6H
K8	6H
K9	6H

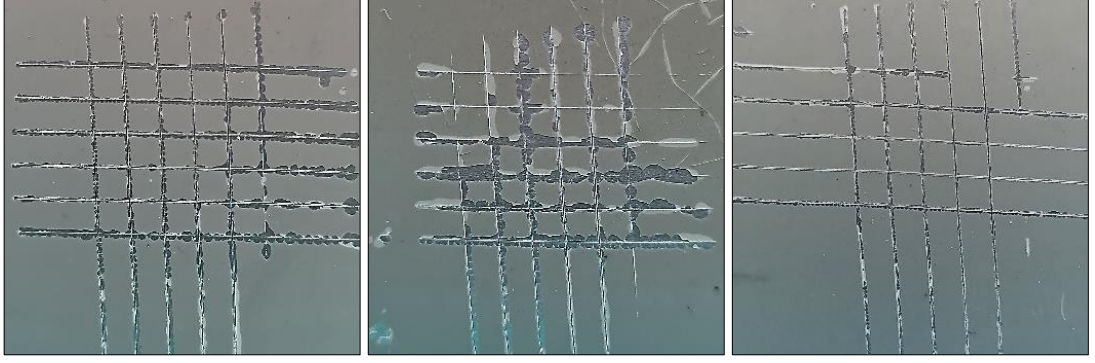
Kaplamalar kurşun kalem ile çizilme direnci (sertlik derecesi) açısından değerlendirildiğinde K2, K3 ve K5'in sertliğinin diğer kaplamalara kıyasla düşük olduğu görülmüştür. Burada modifiye partikül katkılı sistemlerdeki (K2, K3) farklılık yüzeyde oluşan kraterlerden ve oktil modifiye partiküllerin organik içeriğinin fazla olmasından kaynaklanmıştır. K9 numaralı kaplamasının da oktil modifiye nanopartikül içerdiği bilinmektedir fakat SEM görüntüleri incelendiğinde, oluşan krater tipi yapıların K2 ve K3'e göre daha az olması kaplamada çizilme direnci (sertlik) sağlamış olabilir. Sonuçta kraterler, sertliğin tam olarak belirlenmesi için sorun oluşturduğu tespit edildi. K4'ün sertliğinin çok iyi olduğu ancak tutunmasının düşük olduğu görülmüştür. K1, K6, K7, K8 ve K9 ise sertliğinin endüstriyel düzeyde olduğu yani ticari olarak uygulanabileceği görülmektedir.

Tablo 4.4.2: Yüzeye tutunma testi için ASTM standartları

Kaplamalar	Sınıflandırma	% Kayıp oranı	Görünüm
-	5B	%0	
K3, K6, K9	4B	> %5	
K7, K8	3B	%5'ten %15'e	
K2, K1	2B	%15'ten %35'e	
K4	1B	%35'ten %65'e	
-	0B	< %65	

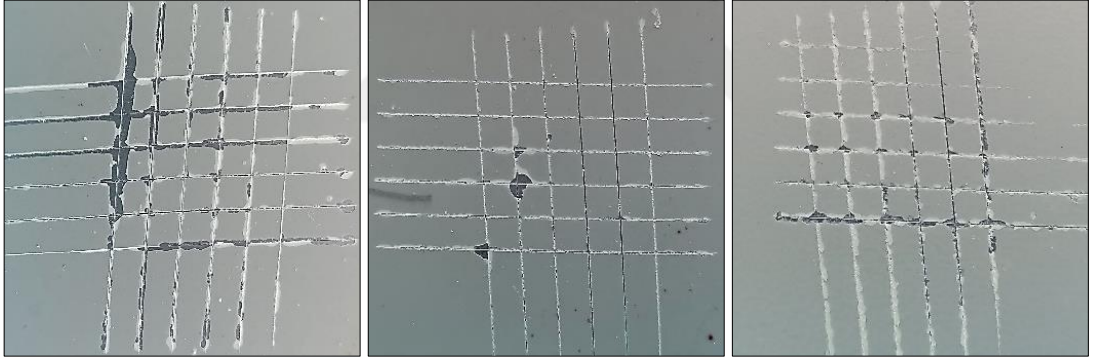


Şekil 4.55: K5 numaralı kaplamada tutunma testi

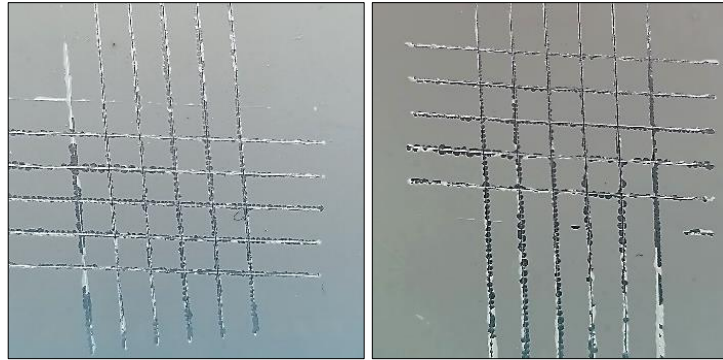


Şekil 4.56: K1, K4 ve K6 numaralı kaplamalarda tutunma testi

Tutunma testi ile ilgili yapılan çalışmalarda Tablo 4.4.2’de görüldüğü üzere en iyi sonuçları K3, K6 ve K9 kaplamaları vermiştir. Çizme-tutunma testleri ile ilgili görseller; blank kaplama Şekil 4.55, modifiye olmayan partikül katkıli kaplamalar Şekil 4.56, oktil modifiye partikül katkıli kaplamalar Şekil 4.57 ve ağ dönüştürücü ilaveli kaplamalar Şekil 4.58’ de verilmiştir.



Şekil 4.57: K2, K3 ve K9 numaralı kaplamalarda tutunma testi



Şekil 4.58: K7 ve K8 numaralı kaplamalarda tutunma testi

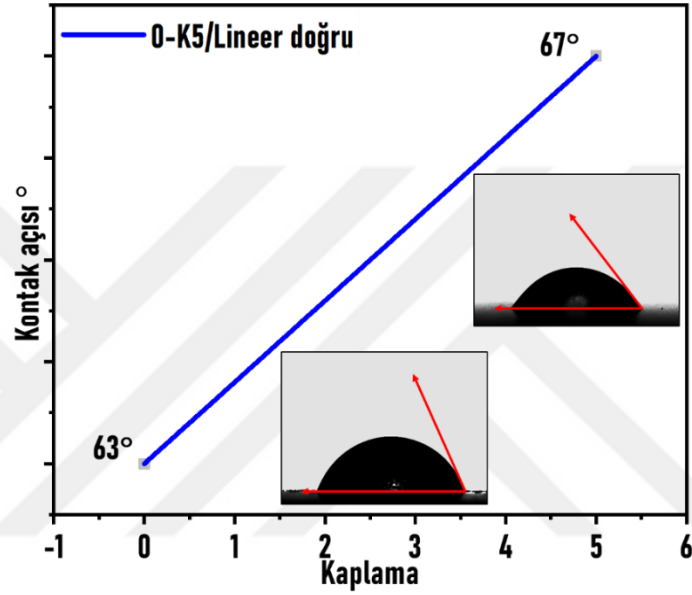
Genel olarak bütün kaplamalar gözden geçirildiğinde oktil modifiye nanopartikül destekli kaplamaların daha iyi tutunma sonucu verdiği görülmüştür (Şekil 4.57). Fakat tamamlayıcı nitelikte olan çizilme testlerinde K6 ve K9 kaplamaları hem çizilme hem de tutunma açısından en iyi sonuçları veren kaplamalar olmuştur. Burada K6 ve K9 numaralı kaplamalar %30 oranında nanopartikül içermesi tutunmayı desteklemiştir. Çünkü inorganik nanopartiküller polimer yüzey ve substrat arasındaki bağlanmayı kuvvetlendirir. Dolayısıyla partikül miktarı artınca tutunmanın artması beklenen bir durumdur.

Sonuç olarak fiziksel testlere göre 6H sertlik derecesine sahip K1, K4, K6, K7, K8 ve K9 kaplamalarının endüstriyel olarak uygunluğu saptanmıştır. Bununla birlikte K3, K6 ve K9'un en iyi tutunmayı gösterdiği ve genel olarak en iyi korozyon direncinin K3 ve K9 kaplamasında olduğu görülmüştür.

4.5. Kaplanmış Yüzeylerde Kendi Kendini Temizleme Etkisi

a. Hibrit malzeme ile kaplanmayan plaka ve partikül içermeyen hibrit kaplama

Paslanmaz çelik substratların kendi kendini temizleme etkileri yüzeydeki kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla su damlatılması ve mekanik temizleme metoduyla incelendi. Hiçbir kaplama içermeyen yüzeyi tamamen metal paslanmaz çelik incelendiğinde yüzeyin suyla 63° açı yaptığı ortaya konmaktadır. Partikül katkısız organik-inorganik hibrit kaplamaların yüzeye uygulanmasıyla suyun yüzeye yaptığı açı 65° olarak neredeyse hiç değişmeden kalmaktadır. Ancak muhtemelen K5 numaralı kaplamanın kaplanmamış yüzeye göre kayma açısı (temas açısı histerezisi) daha yüksek olduğu için su damlacıkları yüzeyden kirlilikleri uzaklaştırabilir gözükmektedir. Kirlilikler çıplak metal yüzeyinde daha iyi tutunma göstermektedir (Şekil 4.59). Ancak kaplamanın uygulanması kendi kendini temizleme açısından paslanmaz çelik yüzeylere farklılık getirmektedir.

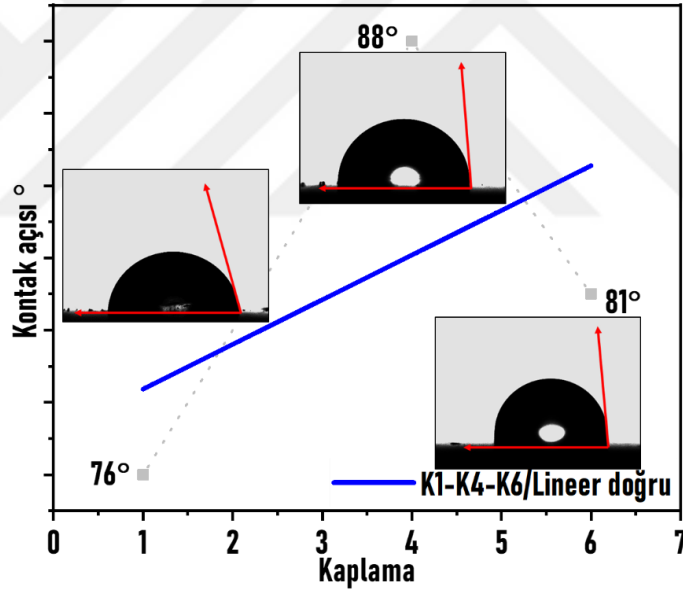


Şekil 4.59: Kaplanmamış (sol üst_0) plaka ve partikül katkısız hibrit kaplanmış (sağ üst_K5) plakaların kendini temizleme etkisi

b. Modifiye olmamış SiO₂ nanopartikül içeren hibrit kaplamalar

Modifiye olmamış silika nanopartikülleri içeren K1, K4 ve K6 kaplamaları kendini temizleme özelliği açısından incelendiğinde suyla yapılan açıların sırasıyla 76°, 88° ve 81° olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.60). Partikül ilavesiyle lineer bir su kontak açısı olmayışının temel nedeninin, %30 partikül katkılı K6 kaplamasında çeşitli krater ve yüzeydeki çatlakların olduğu düşünülmektedir. Kendini temizleme etkisi incelendiğinde K4 yapısının yüzeyde daha yuvarlak özellik gösterdiği, damlatılan su vasıtasıyla kirlilikleri kendi bünyesine katarak daha güzel bir kendi kendini temizleme özelliği gösterdiği ortaya konulmuştur. K1 kaplamasında ise damlacıklar kirlilikleri tam manasıyla K4'te olduğu gibi yüzeyden uzaklaştırılmaz ve kendini temizleme etkisi

tam olarak gözlenemez. K6 kaplaması K4'e benzer şekilde damlacıkların kirlilikleri bünyesine katarak, yüzeyle de oldukça hidrofobik bir ilişki içerisinde kendi kendini temizleme etkisi gösterdiği gözlenmiştir. Şayet hibrit kaplamaya ilave edilmiş olan nanopartikül uygun bir şekilde disperse edildikten sonra kaplama yüzeyindeki çatlak ve kraterler engellenebilirse, K6 kaplamasının da K4 veya K4'ten daha iyi kendi kendini temizleme etkisi göstereceği öngörülmektedir.

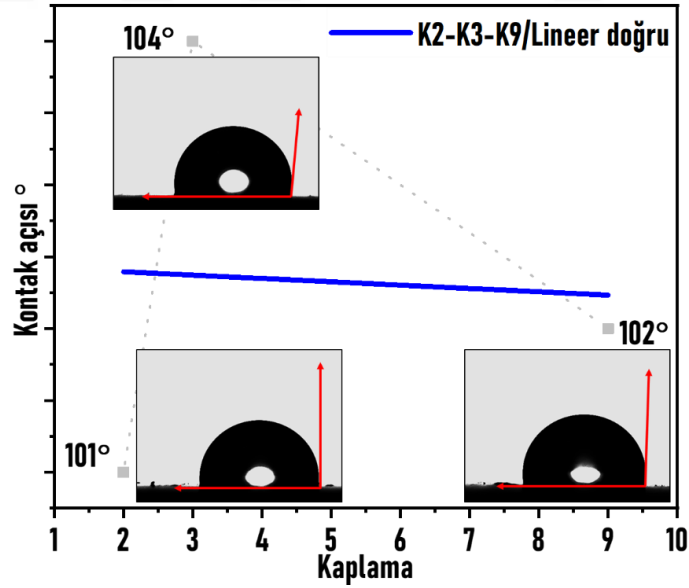


Şekil 4.60: K1 (sol üst) K4 (orta) ve K6 (sağ üst) plakaların kendini temizleme etkisi

b. Oktiltrietoksisilan ile modifiye olan SiO₂ nanopartikül içeren hibrit kaplamalar

Oktil modifiyeli silika nanopartikül içeren K2, K3 ve K9'un kendi kendini temizleme özelliği incelendiğinde modifiye olmamış nanopartikül içeren yapılara göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Suyla kontak açıları sırasıyla sırasıyla 101°, 104° ve

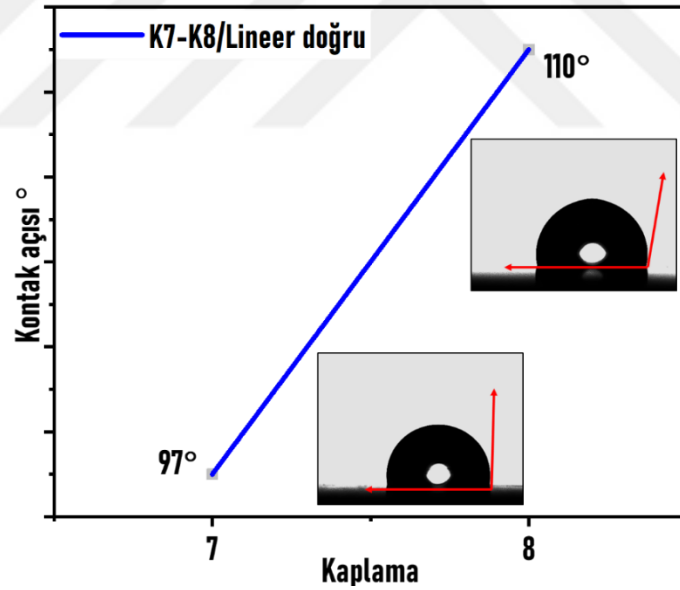
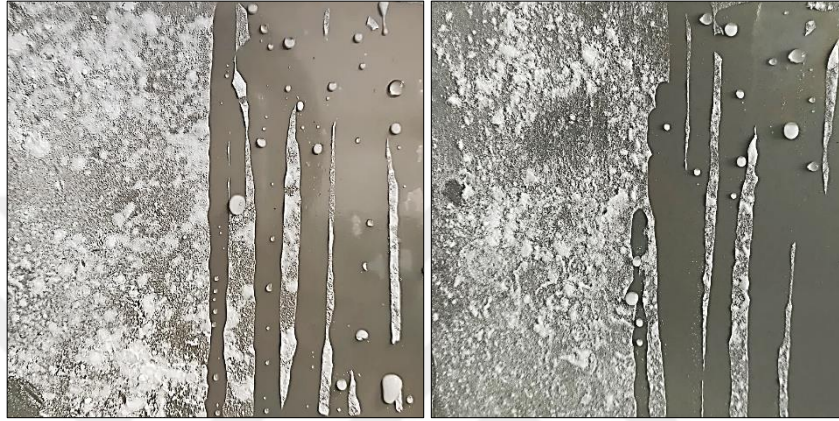
102° olan kaplamalarda yüzey temizleme etkisi incelendiğinde daha küçük taneciklerin yüzeyde kirlilikleri bünyesine alarak uzaklaştığı ve gözle görünecek bir hidrofobluğun oluştuğu saptanmıştır (Şekil 4.61). Suyla yapılan kontak açının oktil modifiyeli SiO₂ nanopartikül içeren hibrit kaplamalarda yüksek olmasının temel nedeni nanopartiküllerin yüzeyinde oktil gruplarının olması ve bu partiküllerin yüzeye yakın bir pozisyonda yerleşmesidir. %25 oktil modifiyeli SiO₂ nanopartikül içeren kaplamaların ayrıca neredeyse regüler bir şekilde kraterimsi yapıları yüzeyinde barındırdığı bilinmektedir. Bu yapı ilginç bir şekilde hidrofobik açının artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla kraterimsi yapıların hidrofobisite ve kendini temizlemeye, tıpkı lotus efekt etsinde olduğu gibi yardımcı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.61: K2 (sol üst) K3 (orta) ve K9 (sağ üst) plakaların kendini temizleme etkisi

c. Oktiltrietoksisilan ve Floroalkilsilan'ın polimer ağına direkt ilavesi

Ağ dönüştürücüler olarak FAS ve OCTEO eklenen kaplamaların su kontak açıları Şekil 4.62'de verilmiştir. K7 numaralı kaplamanın kendi kendini temizleme etkisi incelendiğinde, yüzeyin su damlacıklarıyla oldukça hidrofob bir etkileşimde olduğu, damlacıkların kirlilikleri kendi bünyesine alarak kolay bir şekilde uzaklaştırdığı gözlenmektedir. Su damlacıklarının çeşitli boyutlarda olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.62: K7 (sol üst) ve K8 (sağ üst) plakaların kendini temizleme etkisi

Benzer şekilde %10 OCTEO'nun ağ dönüştürücü olarak ilave edildiği K8 numaralı kaplamanın suyla kontak açısının 110° olduğu saptanmıştır. Buda ticari olarak kullanılan teflon kaplamasının suyla yaptığı kontak açısına eşdeğerdir. Ancak bilindiği gibi çizilme sonrası teflon kaplamalar oldukça zararlı bir hale gelmekte ve flor bazlı toksikasyonlar gerçekleşebilmektedir. Bu kaplamalar vasıtası ile ticari olarak teflona

alternatif ayrıca çizilme, tutunma ve kendini temizleme özelliği artırılmış bir kaplama elde edilmiştir. Su damlacıklarının yüzeydeki kirliliği muntazam bir şekilde içerlerine partikülleri alarak uzaklaştırdığı ortaya konmuştur. Bu örneğin ticari olarak çeşitli uygulamalarda (cam, tahta, metal yüzeyler gibi) kullanılabileceği öngörülmektedir.



SONUÇ

Bu tez kapsamında öncelikle boyutları kontrol edilebilen, sıcaklık, süre ve konsantrasyon gibi farklı parametreler kullanılarak SiO₂ nanopartikül sentezi gerçekleştirildi. Partikül sentezinde Stöber tekniği kullanılarak benzer morfolojik yapıda, aglomere olmamış ve küresel partiküllerin sentezi amaçlandı. Aynı zamanda yüzeyin kontrollü bir şekilde modifiye edilmesi için partiküller eşzamanlı olarak OCTEO ve TEOS silan başlatıcılarla sentezlenerek oktil modifiye olmuş SiO₂ nanopartikül eldesi gerçekleştirildi.

- a. Partikül sentezinde birincil amacımız partikül boyutunun kontrollü bir şekilde eldesi ve morfolojik olarak regüler bir küreselliğe sahip yapılar elde etmektir.
- b. Tez için sentezlenen nanopartiküllerin boyut, morfoloji, yüzey özellikleri başlangıç sıcaklığı, konsantrasyon, reaksiyon süresi ve modifikasyon ajanı parametreleri ile değiştirilmiştir ve kontrol edilmiştir.
- c. Modifikasyon metodunda yine sıcaklık, süre ve konsantrasyon parametreleri ile değişen yüzey özellikleri incelenmiştir. Dolayısı ile sentez sırasında reaksiyonda kullanılan silan başlatıcılara göre modifiye olan ve modifiye olmayan nanopartiküller olarak nitelendirdiğimiz SiO₂ nanopartikülleri elde edildi. Bununla birlikte partikül sentezinde kullandığımız süre, sıcaklık ve konsantrasyon parametreleri bize en iyi morfolojide partikülleri seçebilme imkanı sunmuştur.
- d. Sonuç olarak şu söylenebilir ki eğer SiO₂ nanopartiküllerinin SEM-EDX sonuçları analiz edilirse en iyi nanopartikülün aynı zamanda en monodispers partikül olma gerekliliği ortaya çıkmıştır.
- e. TEOS ile başlayarak Stöber tekniği ile elde edilen nanopartiküller de en iyi monodispersitenin 6 s sürede oda sıcaklığında sentezlenen partiküller ile elde edildiği görülmüştür.
- f. Oktil modifiye partiküller için yine 6 s sürede ve oda sıcaklığında sentezlenen partiküllerde istenen monodispers yapı elde edilmiştir.
- g. Aynı durum modifiye olmayan partiküller için de görülmüştür. Beraberinde yapılan XPS, TGA analizleride bu tezi destekler niteliktedir.

- h. Organik-inorganik hibrit kaplamaların sentezinde, yapıya eklenen nanopartiküllerin etkisinin oldukça fazla olduğu literatürde yapılan çalışmalar ile anlaşılmaktadır. Bu çalışma da epoksi reçine destekli kaplamalara %20, %25 ve %30 oranlarında SiO₂ ve oktil modifiye SiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesi ile karşılaştırmalar yapılmıştır.
- i. Ayrıca %20 SiO₂ destekli ve yapıya ağ dönüştürücü olarak FAS (K7) ve OCTEO (K8) eklenmesi suretiyle, farklı kaplama yüzeyleri elde edilmiştir.
- j. Kaplama malzemesini sentezlerken birincil amacımız partikül destekli hibrit yapılar ile hidrofobik-süperhidrofobik, kendi kendini temizleyebilen, paslanmayan, çizilmeyen akıllı nanohibrit yüzeyler elde etmek olmuştur. Bu sebeple kaplamalar için birtakım yapısal ve fiziksel analizler gerçekleştirilmiştir.
- k. Yapısal analiz sonuçlarına göre elde ettiğimiz nanohibrit kaplamalar içerisinde oktil modifiye SiO₂ nanopartikül eklediğimiz yapıların yüzeyinde daha önce yapılan çalışmalarda FAS modifiye yapılarda gözlenen ‘Umbrella Effect’ yani şemsiye etkisi denilen olayın gerçekleştiği gözlenmiştir.
- l. Ayrıca modifiye olmuş ve olmamış SiO₂ nanopartikül destekli hibrit kaplamalar incelendiğinde, özellikle %25 oktil modifiye SiO₂ nanopartikül eklenmiş hibrit kaplamada daha fazla olmakla birlikte, kaplamaların yüzeyinde daha önce görülmeyen krater şeklinde yapılar gözlemlenmiştir.
- m. Şemsiye etkisinin kısmen nanopartikül agregasyonuna ve krater oluşumuna yol açtığı ve yüzeyi benzer derecede hidrofobik yaptığı saptanmıştır.
- n. Özellikle K3 numaralı kaplama için (%25 oktil modifiye SiO₂ nanopartitül eklenmiş) çizilme ve korozyon testi sonuçlarının genel olarak sertlik korozyon gibi özelliklerinin daha iyi olması bu krater tipi yapıların varlığı ile sağlanmış olabilir.
- o. Kaplamalarda kendi kendini temizleme özelliği gösteren testlere göre en iyi sonuçlar ağ dönüştürücü olarak yapıya dahil edilen sırasıyla OCTEO daha sonra FAS ile, aynı zamanda %25 oktil modifiye SiO₂ nanopartikül eklenmiş hibrit kaplamalarda elde edilmiştir.
- p. Sonuç olarak endüstriyel olarak kullanılan teflona alternatif bir yüzey kaplaması geliştirilmiştir.

Bu sayede nanoboyutta ve gıda endüstrisi, malzeme endüstrisi, kimyasal endüstriler, adsorpsiyon endüstrisi, filtreleme endüstrisi gibi birçok alanda kullanılacak boyutları istenildiği gibi kontrol edilebilen SiO₂ nanopartikülleri elde edilerek, kendini temizleyen ve çizilmeye aşınmaya, korozyona dayanıklı kaplamaların elde edilebileceği gösterilmiştir.



KAYNAKÇA

- Advani, S. G. (2006). *Processing and Properties of Nanocomposites*. WORLD SCIENTIFIC.
- Akman, P., Uluşan, S., Banerjee, S. ve Yılmaz, A. (2020). Core/shell type, Ce³⁺ and Tb³⁺ doped GdBO₃ system: Synthesis and Celecoxib drug delivery application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 308, 110528.
- Arshadi, S., Moghaddam, J. ve Eskandarian, M. (2014). LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu₂O nanoparticles using supersaturation theory. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(11), 2020-2026.
- Arslan, O. (2014, 3 Kasım). *Synthesis, Characterization and Surface Modification of Titanium and Zinc Oxide Nanostructures for Nanotoxicity, Visible Light Emission and Photocatalytic Studies*. (Text.thesis.doctoral). <http://www.uni-koeln.de/> adresinden erişildi.
- Arslan, O., Arpaç, E., Sayılkan, F., & Sayılkan, H., (2007). Hybrid sol-gel coating on Al. *Journal Of Materials Science*, vol.42, no.6, 2138-2142.
- Arslan, O., Arpac, E. ve Sayılkan, H. (2010). Siliconcarbide Embedded Hybrid Nanocomposites as Abrasion Resistant Coating. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20(2), 284-292.
- Arslan, O., Aytac, Z. ve Uyar, T. (2016). Superhydrophobic, Hybrid, Electrospun Cellulose Acetate Nanofibrous Mats for Oil/Water Separation by Tailored Surface Modification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(30), 19747-19754.
- Barrera, E. G., Livotto, P. R. ve Santos, J. H. Z. dos. (2016). Hybrid silica bearing different organosilanes produced by the modified Stöber method. *Powder Technology*, 301, 486-492.
- Bartell, F. E. ve Shepard, J. W. (1953). The Effect of Surface Roughness on Apparent Contact Angles and on Contact Angle Hysteresis. I. The system Paraffin–Water–Air. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(2), 211-215.

- Bocquet, L. ve Lauga, E. (2011). A smooth future? *Nature Materials*, 10(5), 334-337.
- Bogush, G. H., Tracy, M. A. ve Zukoski, C. F. (1988). Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104(1), 95-106.
- Bracho, D., Dougnac, V. N., Palza, H. ve Quijada, R. (2012). Functionalization of Silica Nanoparticles for Polypropylene Nanocomposite Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-8.
- Bréchnignac, C., Houdy, P., Lahmani, M. ve European Materials Research Society (Ed.). (2007). *Nanomaterials and nanochemistry*. Berlin ; New York: Springer.
- Brinker, C. J. ve Scherer, G. W. (2013). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- Bültzingslöwen, V. C., McEvoy, A. K., McDonagh, C., MacCraith, B. D., Klimant, I., Krause, C., & Wolfbeis, O. S. (2002). Sol-gel based optical carbon dioxide sensor employing dual luminophore referencing for application in food packaging technology. *Analyst*, 127(11), 1478-1483.
- Cannavale, A., Fiorito, F., Manca, M., Tortorici, G., Cingolani, R. ve Gigli, G. (2010). Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses. *Building and Environment*, 45(5), 1233-1243.
- Cao, L., Hu, H.-H. ve Gao, D. (2007). Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials. *Langmuir*, 23(8), 4310-4314.
- Cao, L., Jones, A. K., Sikka, V. K., Wu, J. ve Gao, D. (2009). Anti-Icing Superhydrophobic Coatings. *Langmuir*, 25(21), 12444-12448.
- Carey, T., Jones, C., Le Moal, F., Deganello, D. ve Torrisi, F. (2018). Spray-Coating Thin Films on Three-Dimensional Surfaces for a Semitransparent Capacitive-Touch Device. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(23), 19948-19956.
- Carré, A. ve Mittal, K. L. (2009). *Superhydrophobic Surfaces*. Brill. <http://qut.eblib.com.au/patron/FullRecord.aspx?p=634935> adresinden erişildi.
- Cassie, A. B. D. (1948). Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3, 11.

- Cassie, A. B. D. ve Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546.
- Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., ... Watkins, R. (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 25(3), 241-258.
- Chen, B. T. (1983). Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin films. *Polymer Engineering and Science*, 23(7), 399-403.
- Chen, C., Li, B., Kanari, M., & Lu, D. (2019). Epoxy Adhesives. İçinde A. Rudawska (Ed.), *Adhesives and Adhesive Joints in Industry Applications*. IntechOpen.
- Chen, L., Remondetto, G. E., & Subirade, M. (2006). Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. *Trends in Food Science & Technology*, 17(5), 272-283.
- Chen, M., Mikecz, V. A. (2005). Formation of nucleoplasmic protein aggregates impairs nuclear function in response to SiO₂ nanoparticles. *Experimental Cell Research*, 305(1), 51-62.
- Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Pavlidou, E. ve Bikiaris, D. (2009). Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 485(1), 65-71.
- Cui, J., Zhou, Z., Xie, A., Meng, M., Cui, Y., Liu, S., ... Dong, H. (2019). Bio-inspired fabrication of superhydrophilic nanocomposite membrane based on surface modification of SiO₂ anchored by polydopamine towards effective oil-water emulsions separation. *Separation and Purification Technology*, 209, 434-442.
- Curri, M. L., Comparelli, R., Striccoli, M. ve Agostiano, A. (2010). Emerging methods for fabricating functional structures by patterning and assembling engineered nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(37), 11197-11207.
- Çamurlu, H. E., Akarsu, E., Arslan, O. ve Mathur, S. (2016). Nanocomposite glass coatings containing hexagonal boron nitride nanoparticles. *Ceramics International*, 42(7), 8856-8862.
- Danks, A. E., Hall, S. R. ve Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.

- Dickinson, E. (2010). Food emulsions and foams: Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15(1-2), 40-49.
- Dixit, C. K., Bhakta, S., Kumar, A., Suib, S. L. ve Rusling, J. F. (2016). Fast nucleation for silica nanoparticle synthesis using a sol–gel method. *Nanoscale*, 8(47), 19662-19667.
- Dong, X., Gao, S., Huang, J., Li, S., Zhu, T., Cheng, Y., ... Lai, Y. (2019). A self-roughened and biodegradable superhydrophobic coating with UV shielding, solar-induced self-healing and versatile oil–water separation ability. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(5), 2122-2128.
- El-Naggar, M. E., Hassabo, A. G., Mohamed, A. L. ve Shaheen, T. I. (2017). Surface modification of SiO₂ coated ZnO nanoparticles for multifunctional cotton fabrics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 413-422.
- Erdemir, D., Lee, A. Y. ve Myerson, A. S. (2019). Crystal Nucleation. A. S. Myerson, D. Erdemir ve A. Y. Lee (Ed.), *Handbook of Industrial Crystallization* içinde (3. bs., ss. 76-114). Cambridge University Press.
- Espitia, P. J. P., Soares, N. de F. F., Coimbra, J. S. dos R., de Andrade, N. J., Cruz, R. S. ve Medeiros, E. A. A. (2012). Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1447-1464.
- Finney, E. E. ve Finke, R. G. (2008). Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2), 351-374.
- Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F.-X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., ... Varma, R. S. (2016). Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews*, 116(6), 3722-3811.
- Gogotsi, Y. (Ed.). (2006). *Nanomaterials handbook*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.
- Grant, S. A. ve Glass, R. S. (1997). A sol–gel based fiber optic sensor for local blood pH measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 45(1), 35-42.

- Grosso, D. (2011). How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17033.
- Gibbs F. B., Kermasha S., Alli I., Mulligan N. C., (1999). Encapsulation in the food industry: a review. *International journal of food sciences and nutrition*, 50(3), 213-224.
- Giesche, H. (1994). Synthesis of monodispersed silica powders II. Controlled growth reaction and continuous production process. *Journal of the European Ceramic Society*, 14(3), 205-214.
- Guglielmi, M. ve Carturan, G. (1988). Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 16-30.
- Guglielmi, M., Kickelbick, G., & Martucci, A. (Eds.). (2014). *Sol-Gel Nanocomposites* (pp. 1-19). New York: Springer.
- Gupta, R. ve Chaudhury, N. K. (2007). Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(11), 2387-2399.
- Haas, K.-H. ve Wolter, H. (1999). Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(6), 571-580.
- Hannon, J. C., Kerry, J., Cruz-Romero, M., Morris, M., & Cummins, E. (2015). Advances and challenges for the use of engineered nanoparticles in food contact materials. *Trends in Food Science & Technology*, 43(1), 43-62.
- Jafari, S. M., Assadpoor, E., He, Y., & Bhandari, B. (2008). Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying technology*, 26(7), 816-835.
- Jyotishkumar, P., Hameed, N., Kurian, T. ve Yu, Y. (Ed.). (2017). *Nanocomposite materials: Synthesis, properties and applications*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Karimi, L. S., Amiri, S. ve Zori, M. H. (2020). Synthesis and Characterization of Anti-Scratch and Anti-Corrosion Hybrid Nanocomposite Coatings Based on Sol-Gel Process. *Silicon*.

- Kessler, V. G. (2018). The Synthesis and Solution Stability of Alkoxide Precursors. L. Klein, M. Aparicio ve A. Jitianu (Ed.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* içinde (ss. 31-80). Cham: Springer International Publishing.
- Kim, S. H. (2008). Fabrication of Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(3-4), 235-250.
- Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Chrzanowski, W. ve Namieśnik, J. (2010). Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40(3), 172-186.
- Kubota, N., Yokota, M. ve Mullin, J. W. (1997). Supersaturation dependence of crystal growth in solutions in the presence of impurity. *Journal of Crystal Growth*, 182(1-2), 86-94.
- Kurdyukov, D. A., Eurov, D. A., Kirilenko, D. A., Sokolov, V. V. ve Golubev, V. G. (2018). Tailoring the size and microporosity of Stöber silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 258, 205-210.
- Lai, Y., Tang, Y., Gong, J., Gong, D., Chi, L., Lin, C. ve Chen, Z. (2012). Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Journal of Materials Chemistry*, 22(15), 7420.
- LaMer, V. K. ve Dinegar, R. H. (1950). Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847-4854.
- Lapresta-Fernández, A., Doussineau, T., Moro, A. J., Dutz, S., Steiniger, F. ve Mohr, G. J. (2011). Magnetic core-shell fluorescent pH ratiometric nanosensor using a Stöber coating method. *Analytica Chimica Acta*, 707(1), 164-170.
- Lawrence, C. J. ve Zhou, W. (1991). Spin coating of non-Newtonian fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 39(2), 137-187.
- Lee, J.-A., Kim, M.-K., Song, J. H., Jo, M.-R., Yu, J., Kim, K.-M., ... Choi, S.-J. (2017). Biokinetics of food additive silica nanoparticles and their interactions with food components. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 150, 384-392.

- Li, S., Huang, J., Chen, Z., Chen, G. ve Lai, Y. (2017). A review on special wettability textiles: Theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(1), 31-55.
- Li, X.-M., Reinhoudt, D. ve Crego-Calama, M. (2007). What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1350.
- Lichtenberger, R., Puchberger, M., Baumann, S. O. ve Schubert, U. (2009). Modification of aluminum alkoxides with β -ketoesters: New insights into formation, structure and stability. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50(2), 130-140.
- Liu, F., Shen, J., Zhou, W., Zhang, S. ve Wan, L. (2017). *In situ* growth of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanospheres on glass substrates *via* solution impregnation for antifogging. *RSC Advances*, 7(26), 15992-15996.
- Liu, Z., Sun, L., Li, F., Liu, Q., Shi, L., Zhang, D., ... Qiu, Y. (2011). One-pot self-assembly of multifunctional mesoporous nanopores with magnetic nanoparticles and hydrophobic upconversion nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 21(44), 17615-17618.
- Livage, J., Henry, M. ve Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4), 259-341.
- Luo, J., Chu, W., Sall, S. ve Petit, C. (2013). Facile synthesis of monodispersed Au nanoparticles-coated on Stöber silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425, 83-91.
- Ma, M. ve Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4), 193-202.
- Meier, M., Ungerer, J., Klinge, M. ve Nirschl, H. (2018). Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538, 559-564.
- Meyerhofer, D. (1978). Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, 49(7), 3993-3997.
- Mullin, J. W. (2001). *Crystallization*. Elsevier.

- Murray, E., Born, P., Weber, A. ve Kraus, T. (2010). Synthesis of Monodisperse Silica Nanoparticles Dispersable in Non-Polar Solvents. *Advanced Engineering Materials*, 12(5), 374-378.
- Nanotechnology—Definition and Introduction. (t.y.). 25 Mayıs 2020 tarihinde https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_1.php adresinden erişildi.
- Parnell, S. R., Washington, A. L., Parnell, A. J., Walsh, A., Dalglish, R. M., Li, F., ... Pynn, R. (2016). Porosity of silica Stöber particles determined by spin-echo small angle neutron scattering. *Soft Matter*, 12(21), 4709-4714.
- Patankar, N. A. (2009). Hydrophobicity of Surfaces with Cavities: Making Hydrophobic Substrates from Hydrophilic Materials? *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(3), 413-433.
- Pierre, A. C. (2020). *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer Nature.
- Pokropivny, V. (Ed.). (2007). *Introduction to nanomaterials and nanotechnology*. Tartu: Tartu University Press.
- Polte, J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36), 6809-6830.
- Pourhashem, S., Saba, F., Duan, J., Rashidi, A., Guan, F., Nezhad, E. G. ve Hou, B. (2020). Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88, 29-57.
- Radhamani, A., Lau, H. C. ve Ramakrishna, S. (2020). Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review. *Journal of Composite Materials*, 54(5), 681-701.
- Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K. ve Thomas, S. (2018). Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* içinde (ss. 121-139). Elsevier.
- Reiss, H. (1951). The Growth of Uniform Colloidal Dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 19(4), 482-487.

- Ren, G., Song, Y., Li, X., Wang, B., Zhou, Y., Wang, Y., ... Zhu, X. (2018). A simple way to an ultra-robust superhydrophobic fabric with mechanical stability, UV durability, and UV shielding property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 522, 57-62.
- Richard Drees, L., Wilding, L. P., Smeck, N. E., & Senkayi, A. L. (1989). Silica in soils: quartz and disordered silica polymorphs. *Minerals in soil environments*, 1, 913-974.
- Sajid, M. ve Płotka-Wasyłka, J. (2020). Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences. *Microchemical Journal*, 154, 104623.
- Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3559-3592.
- Santo, L. ve Davim, J. P. (2012). 4 - Nanocomposite coatings: A review. J. Paulo Davim (Ed.), *Materials and Surface Engineering* içinde , Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series (ss. 97-120). Woodhead Publishing.
- Sargsyan, A., Tonoyan, A., Davtyan, S. ve Schick, C. (2007). The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data. *European Polymer Journal*, 43(8), 3113-3127.
- Shirsath, S. E., Wang, D., Jadhav, S. S., Mane, M. L. ve Li, S. (2018). Ferrites Obtained by Sol–Gel Method. L. Klein, M. Aparicio ve A. Jitianu (Ed.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* içinde (ss. 1-41). Cham: Springer International Publishing.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Newton, M. I. ve Perry, C. C. (2003). Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol–Gel Foams. *Langmuir*, 19(14), 5626-5631.
- Shirtcliffe, Neil J., McHale, G., Atherton, S. ve Newton, M. I. (2010). An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, Physico-chemical and flow behaviour of droplet based systems, 161(1), 124-138.

- Stelzner, T., Pietsch, M., Andrä, G., Falk, F., Ose, E. ve Christiansen, S. (2008). Silicon nanowire-based solar cells. *Nanotechnology*, 19(29), 295203.
- Stöber, W., Fink, A. ve Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62-69.
- Surface Wettability | Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology | University of Stuttgart. (t.y.). 12 Kasım 2020 tarihinde <https://www.igvp.uni-stuttgart.de/en/research/plasma-technology/processes/surface-wettability/> adresinden erişildi.
- Tadros, T. (2013). Steric Stabilization. T. Tadros (Ed.), *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* içinde (ss. 1048-1049). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Thanh, N. T. K., Maclean, N. ve Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610-7630.
- Tiwari, J. N., Tiwari, R. N. ve Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724-803.
- Tohver, V., Smay, J. E., Braem, A., Braun, P. V. ve Lewis, J. A. (2001). Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(16), 8950-8954.
- Travan, A., Marsich, E., Donati, I., Benincasa, M., Giazzon, M., Felisari, L. ve Paoletti, S. (2011). Silver-polysaccharide nanocomposite antimicrobial coatings for methacrylic thermosets. *Acta Biomaterialia*, 7(1), 337-346.
- Tran, T. N., Pham, T. V. A., Le, M. L. P., & Nguyen, T. P. T. (2013). Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(4), 045007.

- Venables, J. A. ve Spiller, G. D. T. (1983). Nucleation and Growth of Thin Films. V. T. Binh (Ed.), *Surface Mobilities on Solid Materials* içinde (ss. 341-404). Boston, MA: Springer US.
- Venkatesan, R. ve Rajeswari, N. (2019). Preparation, Mechanical and Antimicrobial Properties of SiO₂/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films for Active Food Packaging. *Silicon*, 11(5), 2233-2239.
- Vidal, K., Gómez, E., Goitandia, A. M., Angulo-Ibáñez, A. ve Aranzabe, E. (2019). The Synthesis of a Superhydrophobic and Thermal Stable Silica Coating via Sol-Gel Process. *Coatings*, 9(10), 627.
- Voevodin, N. N., Grebasch, N. T., Soto, W. S., Kasten, L. S., Grant, J. T., Arnold, F. E., & Donley, M. S. (2001). An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 287-293.
- Wang, Y., Yang, H. ve Zou, W. (2019). Preparation of amorphous sphere-like TiO₂ with excellent photocatalytic performance. *Materials Letters*, 254, 54-57.
- Weirong Dang, Kubouchi, M., Yamamoto, S., Sembokuya, H., Arai, K., & Tsuda, K. (2001). Decomposition mechanism of epoxy resin in nitric acid for recycling. Proceedings Second International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, 980-985. Tokyo, Japan: IEEE Comput. Soc.
- Wei, J., Zhang, G., Dong, J., Wang, H., Guo, Y., Zhuo, X., ... Li, Y. (2018). Facile, Scalable Spray-Coating of Stable Emulsion for Transparent Self-Cleaning Surface of Cellulose-Based Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(9), 11335-11344.
- Wenzel, R. N. (1936). RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.
- Wu, L. Y. L., Zhao, Q., Huang, H. ve Lim, R. J. (2017). Sol-gel based photochromic coating for solar responsive smart window. *Surface and Coatings Technology*, 320, 601-607.

- Yang, X., Chan, S., Wang, L. ve Daoud, W. A. (2018). Water tank triboelectric nanogenerator for efficient harvesting of water wave energy over a broad frequency range. *Nano Energy*, 44, 388-398.
- Yeap, S. P., Ahmad, A. L., Ooi, B. S. ve Lim, J. (2012). Electrosteric Stabilization and Its Role in Cooperative Magnetophoresis of Colloidal Magnetic Nanoparticles. *Langmuir*, 28(42), 14878-14891.
- Yin, Y. ve Alivisatos, A. P. (2005). Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature*, 437(7059), 664-670.
- Yong, W. Y. D., Zhang, Z., Cristobal, G. ve Chin, W. S. (2014). One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 27th European Colloid and Interface Society conference (27th ECIS 2013), 460, 151-157.
- Youngblood, J. P., & McCarthy, T. J. (1999). Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma. *Macromolecules*, 32(20), 6800-6806.
- Yu, L. Y., Huang, Z. X., & Shi, M. X. (2014). Synthesis and characterization of silica by sol-gel method. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1030, pp. 189-192). Trans Tech Publications Ltd.
- Zhang, J. H., Zhan, P., Wang, Z. L., Zhang, W. Y. ve Ming, N. B. (2003). Preparation of monodisperse silica particles with controllable size and shape. *Journal of Materials Research*, 18(3), 649-653.
- Zhao, M., Li, J. C., & Jiang, Q. (2003). Hall–Petch relationship in nanometer size range. *Journal of Alloys and Compounds*, 361(1-2), 160-164.
- Zheng, Y., He, Y., Qing, Y., Zhuo, Z. ve Mo, Q. (2012). Formation of SiO₂/polytetrafluoroethylene hybrid superhydrophobic coating. *Applied Surface Science*, 258(24), 9859-9863.
- Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M., & Ferreira, M. G. S. (2005). Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*, 15(48), 5099-5111.

Zhou, Hua, Wang, H., Niu, H., Gestos, A., Wang, X. ve Lin, T. (2012). Fluoroalkyl Silane Modified Silicone Rubber/Nanoparticle Composite: A Super Durable, Robust Superhydrophobic Fabric Coating. *Advanced Materials*, 24(18), 2409-2412.

Zhou, Huimin, Chen, R., Liu, Q., Liu, J., Yu, J., Wang, C., ... Wang, J. (2019). Fabrication of ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy. *Chemical Engineering Journal*, 368, 261-272.



ÖZGEÇMİŞ

- **Ad Soyad**

Bilge BOYLU

- **Öğrenim Durumu**

Lisans	2016, Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği
Yüksek Lisans	2021, İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

- **İş Deneyimi**

01/2018-10/2018	Gıda Mühendisi, Kervan Yemek Üretim, İstanbul
07/2015-09/2015	Stajyer Mühendis Kerevitaş Gıda Sanayi, Bursa

- **Yayınlar**

- Boylu, B., Arslan, O., & ABALI, Y. (2020). Effects of the cool beginnings: modulation of SiO₂ nanoparticles. *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(3), 26-31.
- Boylu, B., Arslan, O., & ABALI, Y. (2020, Kasım). Engineered Fabrication of the SiO₂ Nanoparticles by Tailored Stoeber Process. 4th International Conference (ICENTE), 2020. Konya/TÜRKİYE
- Boylu, B., & Arslan, O. (2020, Ekim). One Pot Hydrophobic Surface Modification of the Stoeber SiO₂ Nanoparticles. 2nd International African Conference on Current Studies, 2020. Abuja/NIGERIA.

- **Kişisel Beceriler**

Yabancı Dil	İngilizce, B2
Dijital Beceriler	Microsoft office OriginLab ChemDraw