

**TRANSPARAN SÜPERHİDROFİLİK YÜZEYLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Songül AKNAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2013

ANKARA

**TRANSPARAN SÜPERHİDROFİLİK YÜZEYLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Songül AKNAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2013
ANKARA**

Songül AKNAR tarafından hazırlanan “TRANSPARAN SÜPERHİDROFİLİK YÜZEYLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet BİÇER
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Ahmet BİÇER
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Ş.E. Ü.

Tez Savunma Tarihi: 25 /12/ 2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Songül AKNAR

**TRANSPARAN SÜPERHİDROFİLİK YÜZEYLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Songül AKNAR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2013

ÖZET

Katı yüzeylerin ıslanma davranışı malzeme bilimi ve temel araştırmalar için oldukça önemli bir yere sahiptir. Oldukça geniş bir uygulama alanına sahip olduğundan, son yıllarda bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Katı yüzeylerin ıslanabilirliği temas açısıyla tanımlanır. Eğer yüzeyin suyla yaptığı temas açısı 90° ’dan küçükse yüzey hidrofiliktir. Temas açısı değeri 0° ’a yaklaştıkça yüzey süperhidrofilik olarak adlandırılır.

Bu çalışmada cam yüzeyler ve kuvars plaka üzerine sol-jel /daldırma yöntemi kullanılarak $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ve Ti içerikli mezogözenekli silika (CrMS-TiMS) ince filmleri hazırlandı. Daha sonra yüzey modifikasyonu yapılarak süperhidrofilik ve transparan özelliği kazandırıldı. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla CeO_2 ince filmleri de hazırlandı. Nanopartikül konsantrasyonu ve boyutuna göre temas açısı ölçümleri yapıldı.

Yüzey karakterizasyon çalışmaları kapsamında; CrMS-CeMS-TiMS filmlerinin transparanlığı UV-vis spektrofotometreyle, temas açısı ölçümleri DSA 100 temas açısı ölçüm cihazıyla, mikro yapısı taramalı elektron mikroskopuyla(SEM), yüzeylerin kimyasal bileşimi X-ışını kırınım spektroskopu (XRD) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile incelendi.

Analiz sonuçlarına göre; hazırlanan mezogözenekli ince filmler karşılaştırıldığında CrMS filmin en güçlü süperhidrofilik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Aynı orandaki CeO_2/TEOS $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{TEOS}$ ve TEOT/TEOS içeren ince filmlerin süperhidrofilik özellikleri karşılaştırıldığında; kalsinasyon işlemi sonucunda daha hidrofilik bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Yüzeyin gözenekli yapısının artması ve silika yüzeyinin diğer yüzeylere kıyasla daha fazla hidroksi (-OH) aktif grupları içermesi de hidrofilik yapının oluşmasında etkili olmuştur. Hazırlanan tüm ince filmler cama yakın transparan özellik göstermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : Nano partikül, Süperhidrofilik ,Yüzey Kaplama

Sayfa Adedi : 79

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRANSPARENT SUPERHYDROPHILIC SURFACES

(M. Sc. Thesis)

Songül AKNAR

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

December 2013

ABSTRACT

The wet ability of solid surfaces is an important role in material science and fundamental research. Because of having their numerous potential applications, intensive researches have been done in recent years. Wetting of solid surfaces is characterized by the contact angle. If the value of the water contact angle is smaller than 90° , the surface is hydrophilic. Surfaces with the water contact angle close to 0° the surface is called superhydrophilic.

In this study, Using a sol-gel/dip-coating method with organic template, the transparent mesoporous silica thin films containing chromium oxide and titanium be prepared on quartz plate by surface modification was to make superhydrophilic and transparent features. CeO_2 in order to enable a comparison of the thin films were prepared. Nanoparticle contact angle measurements were performed according to the concentration and size.

Surface characterization studies were performed by using UV-Vis spectrometry, the contact angle was measured with DSA100 contact angle meter, Scanning electron microscope (SEM) was used for surface morphology, and chemical composition of surface was investigated using X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

According to result analysis; compared with the mesoporous silica thin films, these CrMS thin films have demonstrated a strong superhydrophilic surface property. It is found that appropriate amount of CeO_2/TEOS $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6/\text{TEOS}$ or/and TEOT/TEOS is effective on the super-hydrophilic property ; it was observed that the more hydrophilic structure occurred as a result of calcination. The increase in the surface porous structure and more than other surfaces of silica surface hydroxy (-OH) also contain a hydrophilic structure has been effective in the formation of the active groups. And all of thin films are showed close to transparent features like glass film.

Science Code : 912.1.092

Key Words : Nanoparticle, Superhydrophilic, Surface Coating

Page Number : 79

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından 06/2012-20 kod numaralı “Transparan Süperhidrofilik ve Süperhidrofobik Yüzeylerin Sentezi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi” konulu proje kapsamında sağlanan destekle gerçekleştirilmiş olup, bu desteklerinden dolayı BAP Komisyonuna ve deneysel çalışmalarım sırasında gerekli olan madde ve malzemelerin tedarikinde titizlik ve gayret gösteren tüm BAP birimi çalışanların’a;

Çalışmalarım boyunca ortaya çıkan her türlü probleme getirmiş olduğu bakış açısı ve yaklaşımları ile bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan değerli Hocam Prof. Dr. Ahmet BİÇER’e;

Temas açılı ölçümlerinde bilgi ve tecrübelerini aktaran Gözde ULTAV’a;

UV-vis. Ölçümlerinde bilgi ve tecrübelerini aktaran Sena EREL AKKUŞ’a;

Bu çalışma ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini esirgemeyen Didem DEMİRKAYA’ya;

Yüksek lisans hayatım boyunca manevi desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Tuğçe KAVAK, Zübeyde KURU, Nesuha ŞENTÜRK ve Sahra DANDİL’e

Ve tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili annem, babam ve ablalarım Özlem AKNAR ve Medine Zelal AKNAR’a;

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. NANOTEKNOLOJİ VE NANOKOMPOZİT MALZEMELER.....	3
2.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Amaçları.....	3
2.2. Nanoyapılı Malzemelerin Sınıflandırılması	5
2.3. Nanoyapılı Malzemelerin Üretim Yöntemleri	6
2.4. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	7
2.5. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri	11
2.5.1. Daldırma ile kaplama (Dip-Coating) tekniği	11
2.5.2. Döndürerek kaplama (Spin-Coating) tekniği	13
2.5.3. Püskürterek kaplama (Spray Coating) tekniği	14
2.5.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği	14
2.5.5. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği	15
2.6. Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	15
2.6.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	15
2.6.2. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS).....	17

Sayfa

2.6.3. X Işınları difraktometresi (XRD)	18
2.6.4. UV ışınları	18
2.6.5. Temas açısı	20
3. SÜPERHİDROFİLİK YÜZEYLER	28
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	30
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1. Materyal ve Metot	35
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yüzey Malzemesi	35
5.2.1. Cam	35
5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
5.3.1. Krom oksit	38
5.3.2. Titanyum dioksit (TiO ₂).....	39
5.3.3. Seryum oksidin yapısal özellikleri	39
5.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	41
5.5. Deneysel Yöntem	42
5.5.1. Yüzey hazırlama	42
5.5.2. Çözeltilerin sol-jel tekniğiyle sentezi ve ince filmlerin hazırlanması	42
5.6. Kimyasallarla Kaplanan İnce Filmlerin Karakterizasyonu	44
5.6.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu	44
5.6.2. Yüzey karakterizasyonu	45
5.6.3. Yüzey temas açısı karakterizasyonu	45
5.6.4. Fiziksel yapı karakterizasyonu.....	45
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
6.1. Temas Açısı Ölçümleri.....	47

Sayfa

6.1.1. Kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin temas açısı ölçümleri	48
6.1.2. Seryum içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin temas açısı ölçümleri	52
6.1.3. Titanyum içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin temas açısı ölçümleri	54
6.2. SEM Analizleri.....	55
6.3. EDS Analizleri	59
6.4. UV-Visible Analizleri	61
6.5. XRD Analizleri.....	65
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	71
EKLER.....	75
EK -1. Seryum ve Titanyum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin Temas Açısı Ölçümleri.....	76
ÖZGEÇMİŞ	79

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. UV ışınlarının dalga boyu aralıkları.....	20
Çizelge 5.1. Cam çeşitleri.....	36
Çizelge 5.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	37
Çizelge 5.3. Saf ve Stokiyometrik Seryum Oksidin Çeşitli Parametreleri.....	40
Çizelge 6.1. 25 °C’de Karıştırılıp 120°C Etüvde Bekletilerek Kaplanan İnce Filmlerin ve saf camın Temas Açılı Ölçümleri	47
Çizelge 6.2. 25 °C’de Karıştırılıp 120°C Etüvde Bekletilerek Kaplanan İnce Filmlerin UV Işınlama Sonrası Temas Açılı Ölçümleri.....	47
Çizelge 6.3. Farklı Yüzdelerde hazırlanan Cr(NO ₃) ₆ içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri.....	63
Çizelge 6.4. Farklı Yüzdelerde hazırlanan Cr(NO ₃) ₆ /TEOS içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri.....	64
Çizelge 6.5. Farklı Yüzdelerde hazırlanan CeO ₂ /TEOS içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri.....	64
Çizelge 6.6. Farklı Yüzdelerde TEOT/TEOS içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri.....	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki temas açıları	2
Şekil 2.1. Nanoteknolojinin etkileşimli olduğu bilim dalları	4
Şekil 2.2. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar	5
Şekil 2.3. Nano partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar	6
Şekil 2.4. Nanoteknolojinin kullanım alanları	8
Şekil 2.5. Daldırma ile kaplama tekniği.....	12
Şekil 2.6. Döndürme ile kaplama tekniği.....	13
Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskobu(SEM) şematik olarak gösterimi	17
Şekil 2.8. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar, dalga boyları, frekansları ve en yoğun dalga boyunda ışınım yapan cisimlerin sıcaklığı	19
Şekil 2.9. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 faz	21
Şekil 2.10. Denge temas açısında yüzey enerjisi bileşenleri	21
Şekil 2.11. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının hareketi	22
Şekil 2.12. Sıvı molekülleri ve aralarındaki etkileşim kuvvetleri	26
Şekil 3.1. Farklı temas açılarında damla görüntüleri	28
Şekil 5.1. TiO ₂ yarı iletkenine ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c) rutil	39
Şekil 5.2. Seryum Oksidin Kristal Yapısı	40
Şekil 5.3. Kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin kaplama düzeneği.	43
Şekil 6.1. Temas açısının Cr(NO ₃) ₆ miktarı ile değişimi.....	51
Şekil 6.2. Temas açısının Cr(NO ₃) ₆ miktarı ile değişimi.....	52
Şekil 6.3. Temas açısının CeO ₂ / TEOS miktarı ile değişimi.....	53
Şekil 6.4. Temas açısının TEOT /TEOS miktarı ile değişimi.....	54
Şekil 6.5. % Cr (NO ₃) ₆ / TEOS kaplı örneklerin EDS spektrumu.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 6.6. %6 CeO ₂ / TEOS kaplı örneklerin EDS spektrumu.....	60
Şekil 6.7. %6 TEOT/ TEOS kaplı örneklerin EDS spektrumu	60
Şekil 6.8. %8 Cr(NO ₃) ₆ /TEOS 370 nm absorpsiyonu	61
Şekil 6.9. %4 CeO ₂ /TEOS 426nm absorpsiyonu	62
Şekil 6.10. %4TEOT /TEOS 426nm absorpsiyonu	62
Şekil 6.11. %8 Cr(NO ₃) ₆ 370 nm absorpsiyonu.....	63
Şekil 6.12. %6 Cr(NO ₃) ₆ içeren İnce Filmin XRD Spektrumu.....	65
Şekil 6.13. %6 TEOT/TEOS içeren İnce Filmin XRD Spektrumu.....	66
Şekil 6.14. %6 Cr(NO ₃) ₆ /TEOS içeren İnce Filmin XRD Spektrumu.....	66
Şekil 6.15. %6 CeO ₂ /TEOS içeren İnce Filmin XRD Spektrumu	67

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. DSA100 Temas açısı ölçüm cihazı	41
Resim 6.1. Kaplama yapılmamış cam yüzeyin temas açısı.....	48
Resim 6.2. % $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.....	49
Resim 6.3. %4 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı	49
Resim 6.4. %6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.....	50
Resim 6.5. %8 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.....	50
Resim 6.6. %10 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.....	50
Resim 6.7. %6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.....	51
Resim 6.8. %6 CeO_2 / TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı	52
Resim 6.9. %2 TEOT /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.....	54
Resim 6.10. %6Cr/ TEOS kaplı örneklerin SEM görüntüleri A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. X50.000 büyütülmüş SEM görüntüsü	55
Resim 6.11. %6 Sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ kaplı örneklerin SEM görüntüleri A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü	56
Resim 6.12. % 6 CeO_2 / TEOS kaplı örneklerin SEM görüntüleri A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. X50.000 büyütülmüş SEM görüntüsü	57
Resim 6.13. % 6 TEOT / TEOS kaplı örneklerin SEM görüntüleri A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. X50.000 büyütülmüş SEM görüntüsü	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
d	Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
E	Enerji
gmol	grammol
kg	Kilogram
m	metre
N	Newton
nm	nanometre
°C	Derece Celcius
T_c	Kristalleşme sıcaklığı, °C
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı, °C
T_m	Erime sıcaklığı, °C
γ	Yüzey Gerilimi
θ	Temas Açısı
λ	Işın dalga boyu

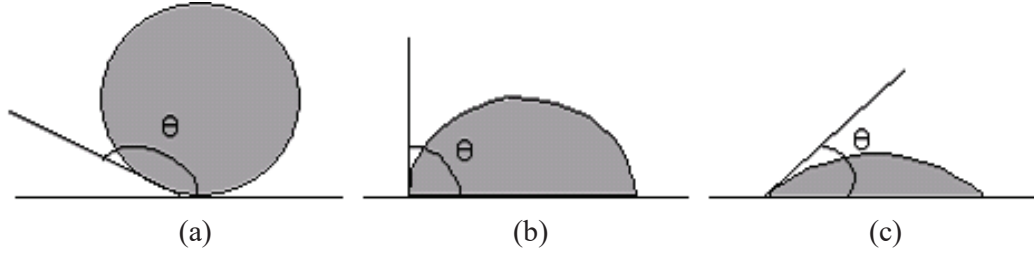
Kısaltmalar	Açıklama
Ce	Seryum
CeO₂	Seryumoksit
Cr	Krom
Cr(NO₃)₆	Krom (IV)Nitrat
CrMS	Krom İçerikli Mezogözenekli İnce Film
EDS	Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi
EtOH	Etanol

HCl	Hidrojenklorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEOS	TetraEtilOrtoSilikat
TEOT	TitanyumEtilOrtoSilikat
Ti	Titanyum
TiO₂	Titanyumoksit
TMS	Titanyum İçerikli Mezogözenekli İnce Film
UV-vis	UV Görünür
XRD	X-ışınları DifraktometresiSpektrometresi

1. GİRİŞ

Nano teknoloji, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometrelik düzeylerde işlevli yapıların oluşturulması olarak tanımlanmaktadır. Disiplinler arası bir bilim dalı olan nano teknoloji, bir yandan eski teknolojilere farklı bir bakış açısı getirir, diğer yandan önceleri imkansız gibi gözüken uygulamalara olanak sağlar. Birçok farklı alanı etkileme potansiyeline sahip olan nanoteknoloji çalışmalarıyla malzemelerin özellikleri daha iyi anlaşılmış ve bu sayede süperhidrofilik ve süperhidrofobik özellikli akıllı yüzeyler geliştirilmiştir. Bu yüzeyler çok geniş bir uygulama alanı bulundurduğundan akıllı mikro ve nano yüzeyler üzerinde yapılan araştırmalar günden güne artmaktadır.

Suyu çok seven yüzeyler, hidrofilik olarak adlandırılırlar. Bu tip yüzeyler, genellikle yüklüdür ve yapılarındaki polar gruplar sayesinde, su moleküllerini çekerler. Temas açısı değerleri 0° ile 180° arasında değişmektedir. Temas açısı $\theta < 90^\circ$ olan yüzeyler hidrofilik olarak değerlendirilmektedir ve sıvı damlası yüzeye temas ettiğinde yüzeye yayılır. Bu açı sıfıra yaklaştığında sıvı yüzeye tamamen kaplanmıştır ve kaplı yüzeyler süperhidrofilik olarak adlandırılır. Temas açısı $\theta > 90^\circ$ olan yüzeyler hidrofobik, $\theta > 150^\circ$ olan yüzeyler ise süper hidrofobik olarak adlandırılmaktadır. Hidrofilik ve Süperhidrofilik yüzeyler; üzerlerine düşen su damlası ile yaptıkları temas açısına göre adlandırılır. Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümü olan temas açısı, yüzey gerilimi sonucunda ortaya çıkar. Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Şekil 1.1’de hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerle ilgili temas açıları gösterilmiştir. İnce ve şeffaf bir film ile kaplanmış yüzeyin hidrofilik özelliğine sahip olup olmadığı, yukarıda da bahsedildiği gibi, yüzeye damlatılan polar moleküllerin (örneğin su moleküllerinin) yüzey ile oluşturdukları “yüzey temas açısının” ölçülmesi ile anlaşılmaktadır. Aşağıdaki şekil 1.1’de gösterildiği gibi, temas açısı sıfır dereceye ne kadar yaklaşırsa, yüzeyin o oranda hidrofilik olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 1.1. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki temas açıları
 (a) Katı bir yüzeyi ıslatmayan sıvı (hidrofobik yüzey)
 (b) Kısmen yüzeyi ıslatan sıvı
 (c) Katı yüzeyi ıslatan sıvı (hidrofilik yüzey)

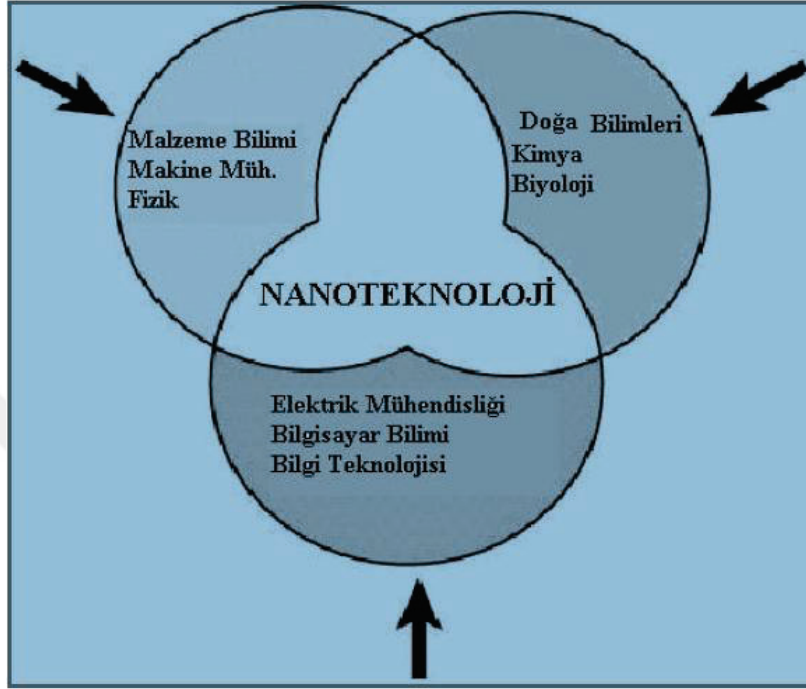
Bu tez çalışmamda; nanoteknoloji yardımıyla cam yüzeylerinin süperhidrofilik ve transparan ince filmlerle kaplanması ile elde edilen yüzeylerin özelliklerinin çeşitli tekniklerle belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan gözlemler ve ölçümlere göre nano partikül konsantrasyonu ve boyutunun süperhidrofilik ve transparanlık özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Karakterizasyon çalışması kapsamında elde edilen ince film yüzeyleri; yüzey temas açısı ölçümleri, XRD, SEM, UV-visible ve EDS teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. NANOTEKNOLOJİ VE NANOKOMPOZİT MALZEMELER

2.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Amaçları

Nano, fiziksel bir büyüklüğün bir milyarda birini ifade etmek için kullanılmaktadır. Nanometre, bir metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil etmekte ve yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom boyutlarındadır. Daha somut olarak ifade etmek gerekirse; ortalama olarak insan saç telinin kalınlığından yaklaşık 10,000 kez daha küçüktür [1].

Nanobilim ve nano teknolojinin tam bir tanımı olmamakla birlikte, genel görüşe göre nano teknoloji; 100 nanometreden küçük boyutlarda maddelerin anlaşılması, kontrol edilmesi, atomik seviyede değiştirilip, işlevsel hale getirilmesi olarak tanımlanabilir. Nanobilim ile ilgili yapılan en yaygın yorum; atom ve moleküler boyutta ölçüm, izleme ve üretim yapabilme ve bu boyutlarda yeni özellikleri işleyebilme olarak ifade edilmektedir [2]. Nano teknoloji; nano boyutta malzemeleri kontrol eden bilim ve teknolojiyi geniş çaplı tanımlayan kapsamlı bir terimdir [3]. Herhangi bir malzemeye atom boyutunda müdahale edebilme, hiç kuskusuz birçok bilim dalının karşılıklı etkileşimleri ile söz konusu olmaktadır. Şekil 2.1 nano teknolojinin kullanıldığı bilim dallarını göstermektedir [4]. Bilim ve teknolojideki gelişmelerle birlikte, bilimsel ve endüstriyel süreçte fen bilimleri (kimya, biyoloji, fizik v.b.) ve mühendislik bilimlerinin (elektronik, bilgisayar, malzeme, mekanik v.b.) yapacakları disiplinler arası çalışmalarla nano teknoloji ve nanobilim kullanım alternatifi oldukça fazla olan birer bilim dalı haline gelecektir. Şekil 2.2 nanoteknolojinin alternatif kullanım alanlarını göstermektedir [5].



Şekil 2.1. Nanoteknolojinin etkileşimli olduğu bilim dalları [6].

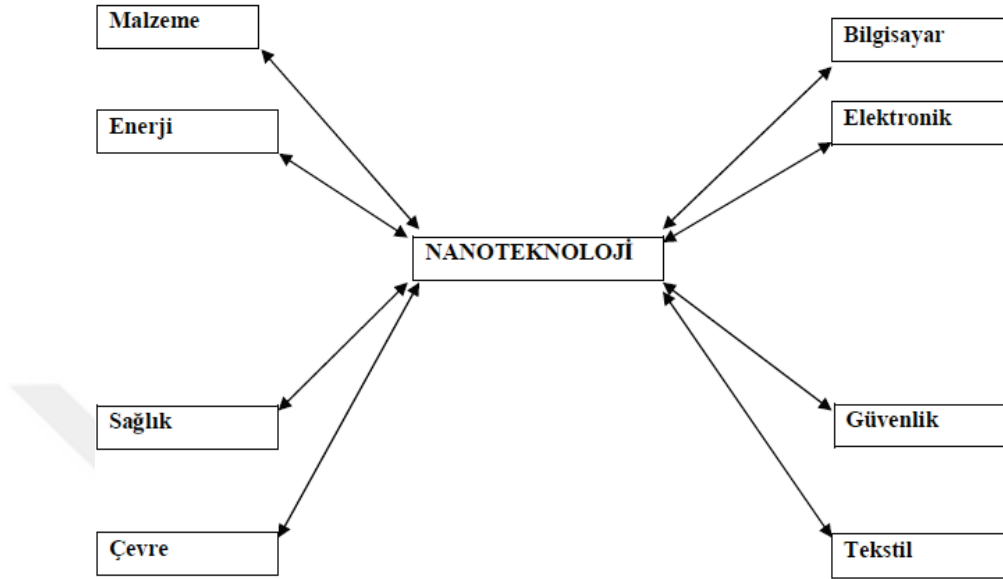
Ayrıca nanoteknoloji birtakım özel karakteristiklere de sahiptir. Bunlar;

Endüstri, tıp ve ekonomide sınırsız etkilere sahiptir (nanoteknoloji genel bilim ve mühendislik platformudur)

Yaşamın ve insan yapımı sistemlerin temeline ulaşmaktadır (bu daha güçlü araçların elde edilmesini sağlar)

Evrenseldir (piyasa ve çevresel etkilerinin sınırı yoktur)

Gelişimi lineer olmayan oranlarla hızlanan bir yolda ilerlemektedir [7].



Şekil 2.2. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar [5].

Nanoteknolojinin taşıdığı önem hakkında en anlamlı sayılabilecek ifade, Kolombiya Üniversitesi akademisyenlerinden fizik dalında Nobel ödüllü Horst Stormer tarafından dile getirilmiştir. Stormer’a göre; nanoteknoloji insanlığa atomlar ve moleküllerle oynayabilmek için mükemmel bir oyuncak kutusu vermekte ve böylece bu teknoloji ile her şey yapılabilmektedir [8].

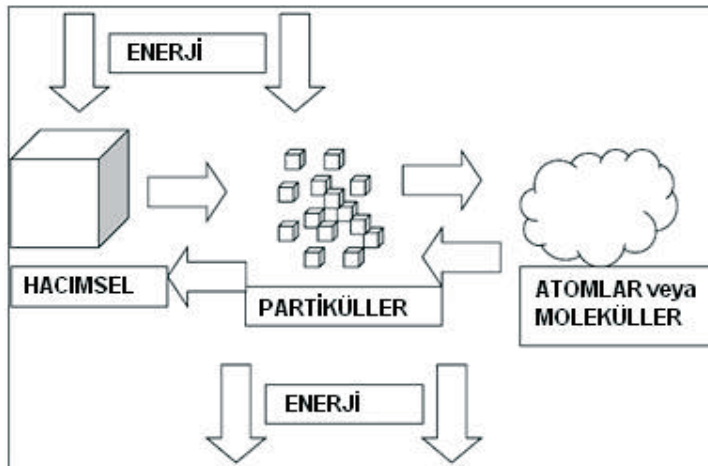
2.2. Nanoyapılı Malzemelerin Sınıflandırılması

Nanoyapılı malzemeleri ve sistemleri sınıflandırmada kullanılan yöntemlerden biri nanometre aralığında yer alan boyutların sayısına dayanmaktadır [9]. Malzemelerin boyutları bulundurdıkları serbest elektronların hareket serbestlikleri ile ilgilidir. Hareket serbestliğinden elektron akımının olabileceği anlaşılır. Eğer serbest elektronlar üç yönde de hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme 3D (üç boyutlu) yapı olarak adlandırılır. En sık rastlanan nanoyapılar, nanoyapılı kristallerdir ve bütün kristal yapılar üç boyutlu yapı sınıfına girer. Eğer serbest elektronlar sadece iki yönde hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme 2D (iki boyutlu) yapıya sahip demektir. Hemen hemen bütün katmanlı yapılar bu sınıfta yer almaktadır. Katmanlı

yapılarda bir kat bir cins atomdan oluşurken başka bir kat da başka bir cins atomdan oluşmaktadır. Serbest elektronları tek yönde hareket kabiliyetine sahip olan malzemeler ise 1D (bir boyutlu) yapılar olarak adlandırılır. Nanotel, nanotüp gibi yapılar bu grupta yer almaktadır. Ayrıca serbest elektronların bulunduğu, ancak yapının üç boyutta sınırlı olması nedeni ile hareket kabiliyeti olmayan yapılar bulunmaktadır. Bu yapılar 0D (sıfır boyutlu) yapılar grubunu oluşturur. Nanotop, kuantum nokta ve topaklar bu sınıfta yer almaktadır [10].

2.3. Nanoyapılı Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nano partiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanan nano partiküller, nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Bu partiküller diğer ticari malzemelerden genellikle farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nano partiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Nano partiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler Şekil 2.3’de görüleceği üzere aşağıdan yukarı (bottom-up) ve yukarıdan aşağı (top-down) olarak adlandırılan iki temel yaklaşım altında incelenebilir.



Şekil 2.3. Nano partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar

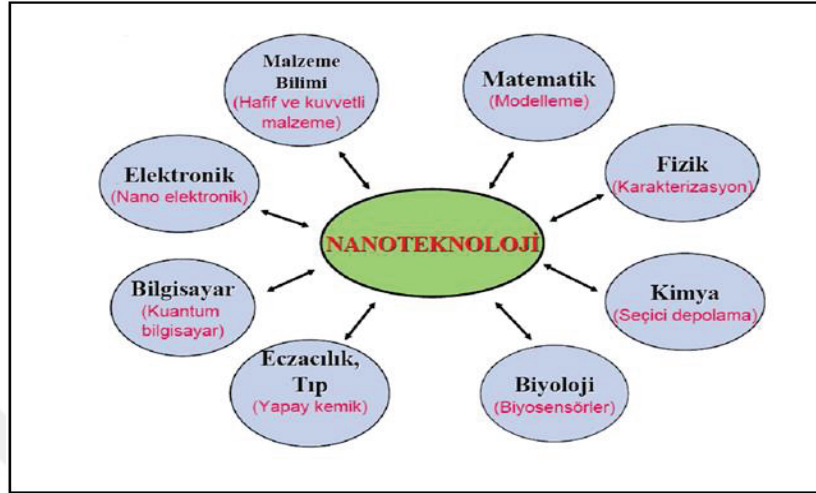
Yukarıdan aşağıya yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilen yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekanik veya kimyasal işlemlerle enerji verilmesi sonucunda malzemenin nanoboyuta kadar inebilecek küçük parçacıklara inmesi esas alınmaktadır. Bu yöntemlere verilebilecek en genel örnekler mekanik öğütme ve aşındırmadır.

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı adı altında sıralanan yöntemlerde ise, atomik veya moleküler boyutlardaki yapılar kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi sağlanır. Gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol-gel ve sprej piroliz yöntemleri bu yaklaşım adı altında verilebilecek örneklerdendir.

Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin bu iki temel yaklaşım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [11] .

2.4. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanometre ölçeklerindeki malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri kullanarak çeşitli alanlarda (bilgi ve iletişim, elektronik, biyoteknoloji, tıp, savunma, tekstil, inşaat, makine vb. gibi) teknolojik devrim niteliğinde yeni ürünler elde edilebilmektedir. Nanoteknolojinin uygulama alanları oldukça geniş olmakla birlikte bazı alanlardaki etkisinin ve öneminin daha fazla olması beklenmektedir. Şekil 2.4’de nanoteknolojinin kullanım alanları yer almaktadır [12] .



Şekil 2.4. Nanoteknolojinin kullanım alanları [12]

Malzeme ve imalat sektörü

Nano teknoloji gelecekte yapılması düşünülen malzeme ve aygıt üretim yöntemlerinin değişmesini; nano ölçekte işlevi olan malzeme ve aygıtların makroskobik boyutlardaki malzeme içine yerleştirilmesini ve bunların çok miktarda hatasız üretilmesi için yeni yöntemlerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Nano ölçekteki malzemelerin daha hafif, daha sağlam, programlanabilir malzemeler olması, daha az malzeme kullanımı, üretim safhasında daha az enerji gereksinimi, artık malzeme üretmemesi gibi özellikler nano imalatla önemli avantajlardır [10]. Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve daha hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [12] .

Ayrıca malzemelerin sürtünme, yapışma, suyu sevme ya da sevmeme, biyolojik etkileşim ve benzeri yüzey özellikleri tamamen nanometre boyutundaki en üst katmanların kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi tarafından belirlenmektedir. Dolayısıyla bu yüzey özelliklerinin kontrollü ve akıllı bir şekilde kullanımı nano teknoloji yardımıyla sağlanmaktadır. Yakın bir gelecekte akıllı yüzeylerin hemen her yerde karşımıza çıkması beklenmektedir. Suyu ittiğinden dolayı silecekleri gerektirmeyen otomobil camları, buğulanmayan banyo aynaları ve araç iç camları,

kendi kendini temizleyen bina dış cepheleri, tıkanmayan stent çeperleri, yosun ve deniz hayvanlarının yapışamadığı gemi dış yüzey boyaları ve sürtünmesiz yüzeyler akıllı yüzeylerin uygulamalarından bazılarıdır.

Suyu seven (süperhidrofilik) ve suyu iten (süperhidrofobik) yüzeyler birçok kritik uygulamada kullanılmaktadır. Yakın gelecekte dış etkenlere maruz kalacak ve temiz kalmasını istediğimiz her şey süperhidrofobik ve süperhidrofilik parçacıklar içerecek ya da tamamen bunlarla kaplanmış olacaktır. Reaksiyonlar bu yüzeylerde gerçekleştirilerek daha yüksek verim sağlanması, sürtünmeden dolayı kaybolan enerjinin minimuma indirilmesi ve böylelikle yakıttan da tasarruf edilmesi mümkün olabilecektir [13,14] .

Nanoelektronik ve bilgisayar teknolojisi

Nano ölçekte elektronik devre elemanlarının üretilmesiyle bilgisayar mimari tasarımında yeni gelişmeler beklenmektedir. Nano ölçekte elektronik devre elemanları daha az enerji ile işlevlerini yerine getirebildiğinden nano teknoloji ürünü bilgisayarların günümüz teknolojisi ile üretilen bilgisayarlara kıyasla ebat olarak daha küçük, hız ve kapasite olarak daha büyük, harcadığı enerji bakımından daha ekonomik olacağı tahmin edilmektedir. Bu sahadaki gelişme, bilişim teknolojilerinin gelişmesini de sağlayacaktır.

Havacılık ve uzay çalışmaları

Havacılık ve uzay araçları çok maliyetli teknolojilerdir. Bu araçların imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı, maliyetlerin artışında çok önemli bir yer tutmaktadır. Uzay yolculuklarında gerekli olan yakıt hem ağırlık bakımından hem de hacim bakımından günümüz teknolojileri ile sınırlı miktarda alınabilmektedir. Nanoteknoloji ürünü malzemeler ve aygıtların kullanılması bu alandaki zorluklara da çözüm getirecektir. Nanoyapılı malzemeler daha hafif, daha sağlam, sıcaklığa karşı daha dayanıklı olmaları sebebiyle roket ve uzay istasyonlarının yapımında önemli olmaktadır [12].

Tıp ve sağlık

Canlıların yapıtaşı olan hücreler nanometre ölçekteki moleküllerden oluşmaktadır. Günümüzde gen çalışmalarının zorluğunun nano ölçekteki aygıtlarla giderilebileceği görüşü yaygındır. Bu alandaki gelişmelerin hem teşhiste hem de tedavide yeni yöntemlerin geliştirilmesini sağlayacağı düşünülmektedir. Nano teknolojinin tıp ve sağlık alanında uygulanmasıyla aşağıdaki şekilde sıralanabilecek pek çok gelişme beklenmektedir.

- Daha hızlı gen çalışmalarının yapılması ile teşhis ve tedavide yeni gelişmelerin olması,
- Vücut içerisine yerleştirilebilen muhtelif ölçüm cihazları ile daha hassas ve ekonomik ölçümlerin yapılabilmesi,
- İlaçların vücut içerisinde sadece gerekli olan bölgede kullanılarak olası yan etkilerin yok edilmesi,
- Vücut tarafından reddedilmeye dayanıklı suni doku ve organ malzemesi üretilmesi,
- Duyma ve görme işlevlerinde yeni gelişmelerin sağlanması.

Yakın vadede beklenen en önemli katkı ise nano ölçekte malzemelerin nasıl kendi kendini ürettiğinin anlaşılmasıyla, proteinlerin ve çeşitli organik maddelerin üretim şeklinin kopyalanabilmesidir.

Biyoteknoloji ve tarım

Tıp ve sağlık sektöründe uygulanabilecek teknolojilerin genişletilmesi ile biyo teknoloji, ilaç ve tarım sektörlerinin de ürünlerinde nano teknolojik yöntemleri kullanması mümkün olacaktır [12]. Biyolojik yapıtaşlarının suni malzemelerin ve aygıtların içine yerleştirilmesiyle biyolojik işlev ve başka istenilen özelliklere sahip malzemeler üretilebilir. Tarımsal alanda ise bitkileri böceklerle karşı korumak için moleküler seviyede kimyasalların geliştirilmesi mümkün olabilir.

Savunma sektörü

Nano teknolojinin savunma sanayi ve askeri alanda geniş uygulama potansiyeli mevcuttur. Daha hafif ve daha emniyetli silah sistemlerinin geliştirilmesi, askeri alanda akıllı üniformaların kullanılması, nükleer savunma sistemlerinin kontrol edilmesi, haberleşme yöntemlerinin geliştirilmesi, robot sistemlerinin etkin kullanımıyla daha az insan gücü kullanımının sağlanması nano teknolojinin bu sektörde sağlayabileceği önemli gelişmeler arasında sayılabilir.

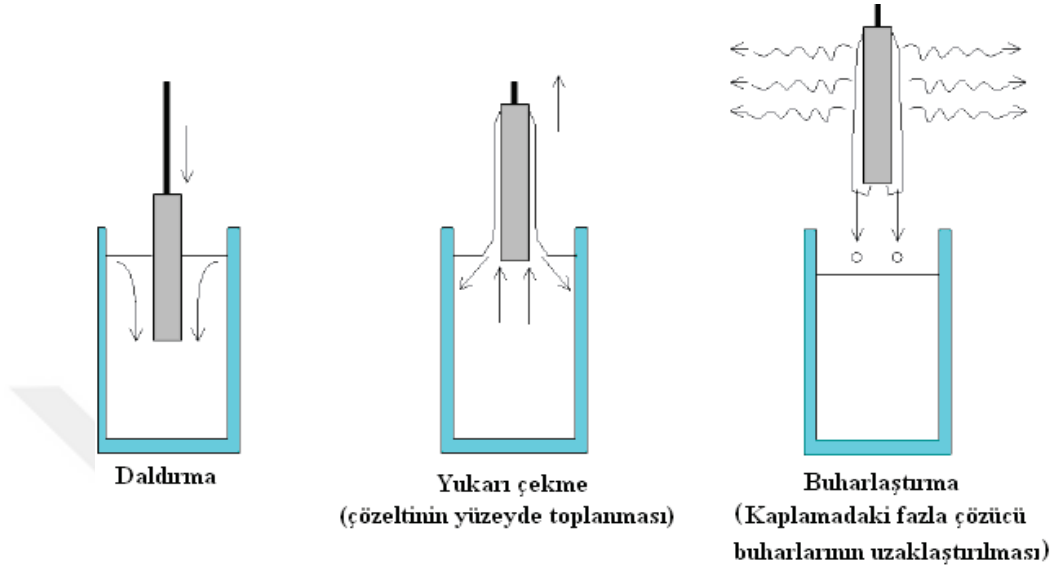
2.5. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

Farklı kullanım özelliklerine uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği
- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği
- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği

2.5.1. Daldırma ile kaplama (Dip-Coating) tekniği

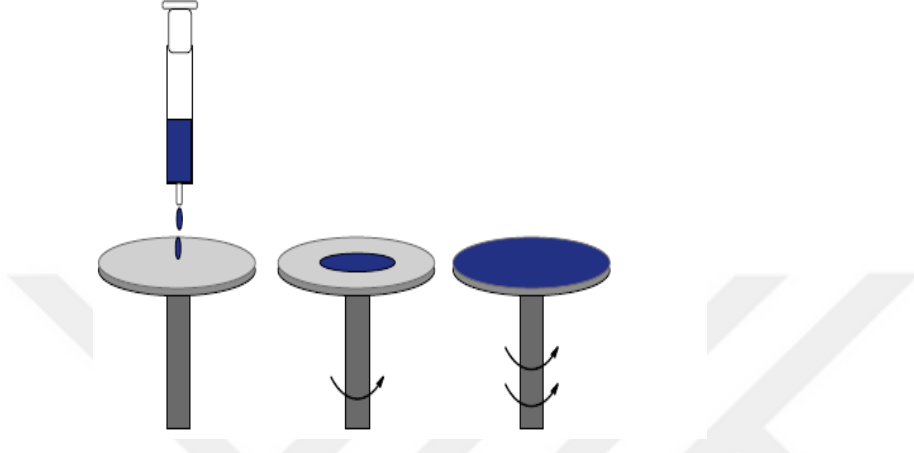
Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesi olarak kullanılacak bir solün bulunduğu kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı doğru çekilmesi esasına dayanır. Uygulanan daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak şekil2.5’de görülmektedir.



Şekil 2.5. Daldırma ile kaplama tekniği

Herhangi bir yüzeyin bu teknikle kaplanmasında, arzu edilen kalınlıkta kaplamaların elde edilmesi, daldırma ve çekme hızlarının yanı sıra, kaplama çözeltisinin yoğunluğu ve viskozitesi ile de ilişkilidir. Genellikle hızlı yapılan daldırma-çekme işlemleri sonucunda kalın kaplamalar, yavaş yapılan daldırma-çekme sonucunda ise ince kaplamalar oluşmaktadır. Bunun dışında kaplama çözeltisi ne kadar viskoz ise kaplama kalınlığı da o oranda artmaktadır. Kaplanmış yüzeyler oda sıcaklığında bir süre bekletilerek fazla olan çözücü moleküllerinin buharlaşması sağlanır. Daha sonra kontrollü ısıtma işlemleri ile kaplama uygun sertliğe getirilir. Ardından uygulanan ışınlama işlemleri ile yüzeye aktiflik kazandırılır. Yüzeyi kaplanacak olan malzemenin, kaplama çözeltisine daldırılıp tekrar çekilmesinde kullanılan kaplama kabinlerinin titreşimsiz olması, kaliteli bir kaplamanın yapılabilmesi için çok önemlidir.

2.5.2. Döndürerek kaplama (Spin-Coating) tekniği



Şekil 2.6 . Döndürme ile kaplama tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği, uzun zamanlardan beri ince film oluşturmada kullanılmaktadır. Döndürme ile kaplama, şekil 2.6’da görüldüğü gibi, kaplama çözeltisinin, küçük bir gölet oluşturacak şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra substratın yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanır. Merkezci hızlandırma, kaplama çözeltisinin tamamının substrat üzerinde yayılmasını ve yüzeyde ince bir film oluşmasını sağlar. Film kalınlığı ve diğer özellikler kaplama çözeltisinin özelliğine (viskozite, katı oranı, yüzey gerilimi v.b) bağlıdır ve kaplama işlemindeki parametreler kaplama çözeltisinin özelliğine göre seçilir. Son döndürme hızı, hızlandırma, döndürme süresi ve buhar çıkışının bitmesi (uçucu malzemeler için) gibi faktörler filmin özelliklerini ve kalitesini belirler. Döndürme ile kaplamada en önemli faktörlerden birisi tekrarlanabilirliktir. Parametrelerdeki küçük bir değişiklik kaplamada çok fazla değişikliğe neden olabilir.

Döndürme ile kaplamanın işlem sırası temel olarak, substrat yüzeyinde kaplama çözeltisinin dağıtılması, sıvının ince bir şekilde yayılması için yüksek hızla (500-3000 rpm) döndürme ve film üzerinden çözeltinin fazlasının uzaklaştırılması için kurutma basamaklarını içerir. Döndürme hızı 10 saniye ile birkaç dakika arasında olabilir. Dönme hızı ve süresi kaplamanın kalınlığını belirlemede önemlidir. Genel

olarak 1500- 1600 rpm gibi yüksek döndürme hızı ve daha uzun döndürme süresi, oldukça ince bir kaplamanın elde edilmesini sağlamaktadır.

2.5.3. Püskürterek kaplama (Spray Coating) tekniği

Bu teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, spreylenmesiyle kaplama yapılır. Özellikle, daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntemle kaplama tercih edilmektedir. Kaplama kalınlığının yüzeyin her tarafında aynı olmaması ve kaplanan yüzeylerde pürüzlülüğe neden olmasından dolayı her yüzeye(amaca bağlı olarak) uygulanamamaktadır.

2.5.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği

CVD, yüksek saflıkta ve yüksek performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) gerçekleşen kimyasal bir yöntemdir. Basit bir şekilde, CVD tekniğinde işlem basamakları aşağıdaki gibidir;

1. Önceden belirlenen reaktif gaz karışımları ve seyreltici inert gazlar sabit bir akış hızıyla reaksiyon ortamına verilir,
2. Gazlar substrat üzerine taşınarak adsorplanır,
3. Reaktantlar, film oluşturmak için substrat ile kimyasal reaksiyona girerler,
4. Reaksiyonda yan ürün olarak oluşan gazlar desorbe olur ve reaksiyon ünitesinden vakum yardımıyla uzaklaştırılır.

CVD tekniğinde reaktant gazlar sadece substrat materyal ile değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Substrat yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir.

2.5.5. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği

PVD, temel olarak, buharlaştırılarak uygulanan kaplama yöntemidir ve mekanizmasının temelinde atom vardır. Atom katı fazdan gaz fazına transfer olur ve daha sonra tekrar katı faza döner. Dereceli olarak kaplanacak yüzey üzerinde film oluşturulur. Etkili bir birikmenin olması için, biriktirilecek materyalin, gaz fazında biriktirilecek yardımcı materyal ile etkileşmesi gerekmektedir.

PVD tekniğinde üç temel yöntem uygulanmaktadır. Bunlar, iyon kaplama, buharlaştırma ve saçılma dır. Her bir PVD teknoloğisi, farklı amaçlarda kullanılacak malzemelerin depolanmasında kullanılmaktadır. Bunlar üç temel basamak içerirler:

1. Kaplama malzemesinden buhar fazı oluşturulur,
2. Buhar kaynaktan substrat üzerine transfer edilir,
3. Substrat üzerinde biriktirme ve film oluřturma gerçekteřtirilir.

Kaplamada istenilen özelliklere göre, bu basamaklar birbirinden bağımsız olabildiği gibi birbiriyle çok fazla ilişkili de olabilir.

2.6. Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada kaplanan yüzeylerin karakterizasyonu için; yüzey topografileri Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ,Enerji Dağılımı X ışını Spektroskopisi (EDS),kristal yapı değişimleri X Işını Difraktometresi ve geçirgenlik ölçümü için UV-vis Spektrumu ile çalışılmıştır.

2.6.1. Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

Bu yöntemde elektron demeti incelenecek bölge üzerinde tarama yapacak şekilde gezdirilir. Bir elektron demeti bir malzemeye çarptığı zaman bu malzemeden birtakım elektronlar ve ışınlar yayılır. Elektron- malzeme çarpışması sonucu yayılan ışınların ve elektronların kaynakları ve işlevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

X-ışınları: Malzeme atomlarının iç kabuk elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır; malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi verir.

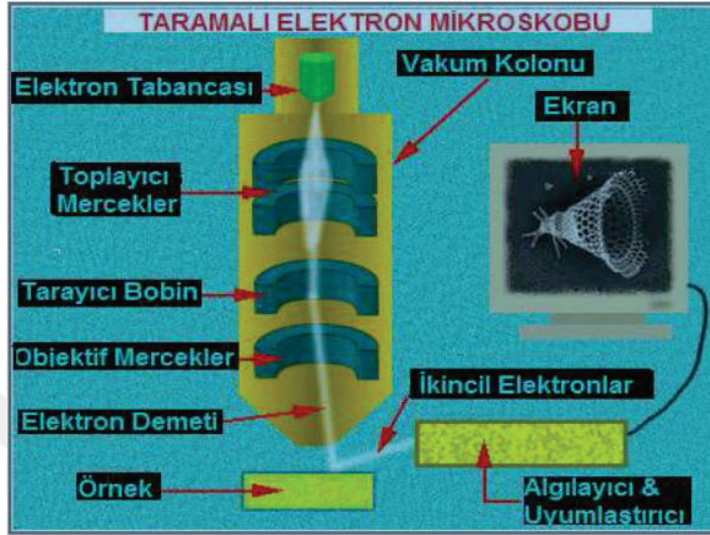
Katot ışıması: Malzeme atomlarının valans (dış yörünge) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır; malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

Auger elektronları: Malzeme atomlarının iç yörüngelerinden gelen elektronlardır; malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi verir.

Birincil geri saçılan elektronlar: Elektron demetine ait elektronlardır; malzeme atomları ve yüzey yapısı hakkında bilgi verir.

İkincil elektronlar: Malzeme atomlarından gelen elektronlar; malzeme yüzeyi hakkında bilgi verir.

Elektron demetindeki elektronların enerjisi 1-40 kilovolt civarında değişebilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemeden birtakım elektronlar çıkar, bu tür malzemeden çıkan elektronlar ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar algılayıcılarla (dedektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların oluşturduğu sinyal görüntüye dönüştürülür, böylece incelenen malzemenin yüzeyi hakkında bilgi edinilir [44].



Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskobu(SEM)'nin şematik gösterimi [43]

Bu yöntemin uygulanabilmesi için malzemenin biraz iletken olması ve topraklanması, yüzeyi çok temiz olması gerekir. Bu yöntemle ağır atomlardan oluşmuş malzeme yüzeyleri (altın gibi) çok iyi görüntülenebilir, ancak hafif atomlardan oluşmuş malzemeler için görüntü pekiyi olmaz [44].

2.6.2. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS)

Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS); numuneden çıkan karakteristik X ışınlarının enerjilerinin toplanması ve değerlendirilmesine dayalı bir tekniktir. Bu amaçla SEM'e takılan ve sıvı azot ile soğutulan bir detektör kullanılır. Malzeme içindeki atomlar yüksek enerjili elektronlar tarafından iyonlaştıklarında, karakteristik X ışınları yayarlar. Bu X ışınlar, EDS dedektöründe bulunan bir Si(Li) kristali tarafından elektronik sinyallere çevrilir, sonuçlar numune içinde bulunan atomların X ışınları enerji histogramlarına dönüştürülür.

Bu çalışmada cam üzerinde oluşan tabakaların elementsel analizleri, tabaka üzerinden belirli bölgelerden veya görüntünün tümünden alınan EDS analizleri sayesinde yapılmıştır.

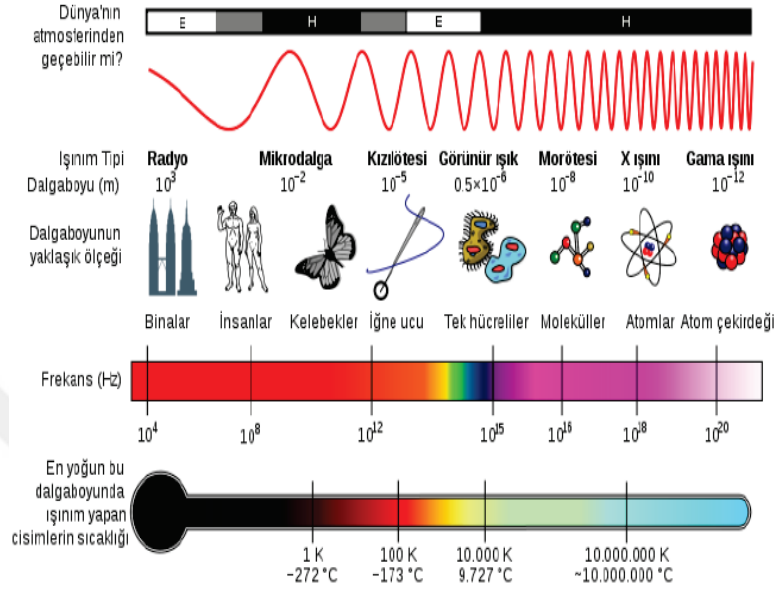
2.6.3. X ışınları difraktometresi (XRD)

X ışınları difraktometresi (XRD); numunelerdeki kristal yapıdaki fazları belirlemek için kullanılır. Her kristal yapılı malzeme, X ışını kaynağı tarafından radyasyona maruz bırakıldığında, kendine has farklı bir X ışını difraksiyon yapısı oluşturur. Oluşan bu yapıyı, literatürdeki yapılarla karşılaştırarak numunenin kristal yapısı tanımlanır.

2.6.4. UV ışınları

Elektromanyetik spektrumda ışınlar artan enerjilerine göre radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür ışık, morötesi, X ışını ve gama ışını olarak sıralanmaktadır. Şekil 2.8' deki elektromanyetik spektrumda bu dalgalara ait dalga boyları, dalga boyunun yaklaşık ölçeği, frekansları ve o dalga boyunda en yoğun ışınım yapan cisimlerin yaklaşık sıcaklıkları verilmiştir. Radyo dalgalarından gama ışınlarına doğru gidildikçe dalga boyu küçülmekte, enerji miktarı ve frekans ise artmaktadır. Elektromanyetik spektrumdaki ışınların dalga boyu aralıkları Çizelge 2.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

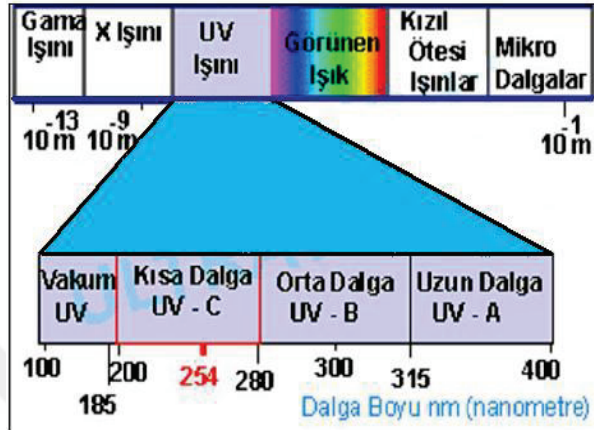
UV ışınları elektromanyetik spektrumda X ışınları ile görünür ışınlar arasında (200-400 nm) yer almaktadır. Bu ışınlar iyonlaştırıcı olmayan ışınlardır. İyonlaştırıcı olmayan bir ışın molekül tarafından absorblandığı zaman molekülleri pozitif veya negatif yüklü iyonlara ayrıştıramamaktadır.



Şekil 2.8. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar, dalga boyları, frekansları ve en yoğun dalga boyunda ışıyan cisimlerin sıcaklığı

UVR olarak adlandırılan ve 200-400 nm arasında yer alan ultraviyole (mor ötesi) radyasyonu dalga boylarına ve enerjilerine göre UV-A, UV-B ve UV-C olmak üzere temelde üçe ayrılmaktadır (Şekil 2.8). UV-A, dalga boyu 320-400 nm arasında değişen ışıklardan oluşmaktadır. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Endüstride genellikle ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır. UV-B, dalga boyu 280-320 nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-B ışınlarının % 70'e yakın bir kısmı atmosfer tarafından tutulmaktadır. Endüstride ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır. UV-C, dalga boyu 100-280 nm arasında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Koruyucu önlemler alınmadan hiçbir şekilde UV-C radyasyonuna maruz kalınmamalıdır. Güneş kaynaklı UV-C ışınları ozon tabakası tarafından süzülmemekte veya atmosferdeki gazlar tarafından tutulmaktadır. Bu yüzden ancak elektronik-endüstriyel işlemler sonucunda elektrik enerjisi kullanılarak üretilmektedir.

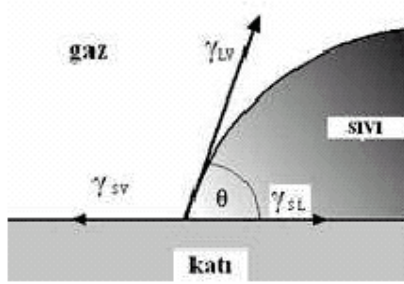
Çizelge 2.1. UV ışınlarının dalga boyu aralıkları



2.6.5. Temas açısı

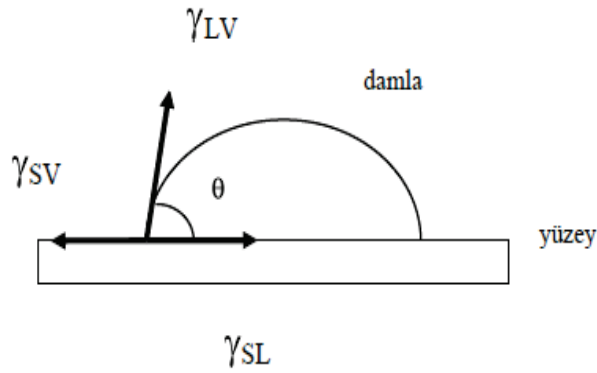
Islanabilirlik; herhangi bir katı yüzeyin, herhangi bir sıvı ile temas ettiğinde sıvıyı absorbe etme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Islanabilirlik, sıvının katı yüzeydeki bulunma durumunu/yayılmasını belirlemektedir. Katı bir yüzeye bir damla bırakıldığı zaman, damla ya aynen kalmakta, ya da kısmen veya tamamen dağılmaktadır. Eğer katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı molekülleri arasında bulunan adhesif kuvvetleri sıvı-sıvı arasında bulunan kohesif kuvvetlerden daha zayıf ise, sıvı katı yüzeyde yayılma eğilimi gösterecek; daha güçlü ise, damla halinde yayılmadan kalacaktır. Eğer ıslanabilirlik iyi ise, bu damla materyalin yüzeyinde ince bir film tabakası meydana getirmektedir.

Yüzeyin ıslanabilirliğinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi temas açısı ölçümüdür. Temas açısı, katı, sıvı ve gaz olarak adlandırılan maddenin üç fazının bir arada olduğu noktadan damlaya teğet çizilen doğrunun eğimidir (Şekil 6.5). Temas açısının küçük olması, ıslanabilirliğin iyi; büyük olması ise yetersiz olduğunu göstermektedir. Temas açısı 0° olduğunda sıvı katı yüzeye tamamen yayılmakta; 180° olduğunda hiç yayılmamaktadır. Açı 90° 'nin üzerinde olduğunda, katı yüzey hidrofob; açı 90° 'nin altında olduğunda hidrofilik olmaktadır. Temas açısını; yüzey gerilimi, sıvının viskozitesi, sıvının katı yüzeyi ıslatma hızı, sıvının sıcaklığı gibi faktörler etkilemektedir.



Şekil 2.9. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 faz [45]

Sıvı damlası düzgün, homojen, çözünmeyen ve katı (rigid) bir yüzeyle temasa geçtiği zaman, denge temas açısı gösterir. Temas açısı, sıvı ile yüzey arasındaki taban çizgisi ile damlanın dış hattının üç faz noktasına teğeti arasındaki açıdır (Şekil 2.10.) . Bu değer her sistem için spesifikdir ve üç ara yüzeyin etkileşimi ile belirlenmektedir [46].



Şekil 2.10. Denge temas açısında yüzey enerjisi bileşenleri[46]

Eğer sıvı düz katı bir yüzeyle temas ederse üç ara yüzey serbest enerjisi göz önüne alınmaktadır ve düşen damlanın kenarındaki denge kuvvetleri Young's eşitliği (Eş. 2.1) ile tanımlanmaktadır.

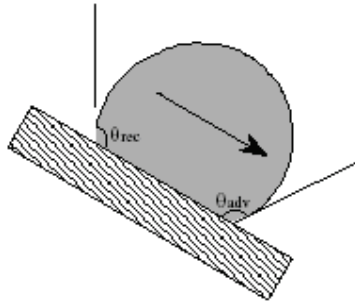
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'deki γ_{SL} katı ile sıvı arasındaki yüzey gerilimini; γ_{LV} sıvı ile hava arasındaki yüzey gerilimini; γ_{SV} katı ile hava arasındaki yüzey gerilimini ve θ ise denge temas açısını göstermektedir [47].

Temas açısı, incelenecek materyalin üzerine her hangi bir sıvıdan bir damla bırakılarak, çeşitli optik sistemlerin yardımıyla belli bir süre sonra damlanın boyutlarına bakılarak belirlenebilmektedir. Temas açısının belirlenmesinde farklı teknikler kullanılmakta ve kullanılan donanımın özelliğine göre tekniğin hassasiyeti değişmektedir. Çekilen fotoğraftan temas açısı manuel olarak belirlenebilmektedir. Kullanılan tekniklerden birisi, merceğinde açı ölçümünü sağlayan mikroskoptur. Sıvının görünümü yatay ekseninde açıölçer bulunan bir ekrana yansıtılıp ölçülür. Bu yöntemlerle kullanılan sıvının kritik yüzey geriliminden ve meydana gelen temas açısından yola çıkılarak malzemenin yüzey enerjisi belirlenebilmektedir.

İlerleyen ve gerileyen temas açıları

Üzerine damla bulunan yüzeye eğim verilecek olursa, düşük seviyedeki temas açısı artacak, yüksek seviyedeki temas açısı ise azalacaktır. Sınır bölgesine ulaşıncaya kadar damla hareketine devam edecektir. Bu durumdaki temas açıları ilerleyen ve gerileyen temas açıları denir[49].



Şekil 2.11. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının hareketi[49]

Sıvı Buharlaşmasının Temas Açısına Etkisi

Sıvı buharlaşması, atmosferde damlanın çevresindeki sıvının buhar ile doymuş olması dışında kaçınılmazdır. Damla buharlaşması, temas açısının (θ) azalmasıyla sonuçlanır. Polimer yüzeyindeki damla temas açısı etkisini daha iyi anlayabilmek için, durgun hava veya kontrollü atmosferik durumlarında ıslatma ve yüzey karakterizasyonu büyük bir öneme sahiptirler[49].

Pürüzlülüğün Temas Açısına Etkisi

Young denklemi, yüzey pürüzsüzken kullanılabilir. Yüzey pürüzlü ise, yüzey pürüzlülüğü temas açısına iki şekilde etki eder. Bunlar temas açısının artışı ve su damlasının yüzeye yaptığı keskin açılarının etkisine dayanır. Damlanın boyutu yüzey pürüzlülüğünden daha küçük boyutlarda ise temas açısına etki etmez. Wenzel, Young denklemini dönüştürerek pürüzlülüğü, eşitlik 2.2 olarak ifade edilmiştir. Wenzel 'in pürüzlülük bağıntısı;

$$r = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'} \quad (2.2)$$

θ' , gerçek katının ortalama temas açısı; θ , düzgün yüzeydeki temas açısı; r , makroskopik alanda, gerçek alanın, görünür alana oranıdır [49].

Temas Açı Ölçüm Yöntemleri

Optik Teleskop Yöntemi (Gonyometre):

Yakalanmış kabarcık yöntemi ve durgun damla yöntemi olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Yakalanmış kabarcık yöntemini üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyinde hava-sıvı kabarcıkları bir mikro şırınga yardımıyla gönderilir. Hava kabarcığının yüzey ile yaptığı temas açısı doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların

hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır. Durgun damla yöntemi katı-sıvı faz sisteminden oluşur. Bu sistem katı örneğin Gonyometre üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye sıvı damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Su damlasının yüzey ile yaptığı açı doğrudan ya da damlanın yüzey ile bilgisayar kontrollü kameraya kayıt edilmesiyle hesaplanır. Bu yöntemin olumsuz yönleri vardır. Bunlardan biri tanjant çizgisinin, uygulayanın nesnelliğine bağlı olarak yerleştirilmesidir. Bir diğer olumsuzluk da (fiber) tellerin ölçümlerinde uygulanan yüzeye yeterince küçük damla damlatılamamasından kaynaklanır.

Tensiyometre:

Tensiyometrik yöntemde; katı bir örnek test sıvısı ile temasa geldiği andaki kuvveti ölçer. Dinamik tensiyometrenin kullanılabilmesi için temas açısı etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisinin bilinmesi gerekmektedir. Bundan dolayı ilk önce yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da DuNöuy halka yöntemiyle ölçülür. Katı örnek, dengelenmiş sıvı üzerine asılır. Sıvının bulunduğu tablanın yükselmesiyle katının sıvı ile teması artacak ve dengede farklı kuvvetler bulunduracaktır. Sıvının katı ile temasa geçtiği noktaya “0 dalma derinliği” denir. Katı derin bir noktaya daldırılacak olursa, bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve kaldırma kuvvetleri toplamına eşit olacaktır. Islatma kuvveti, sıvı hava arasındaki yüzey geriliminden, katının çevresinden ve temas açısının kosinüsünden bulunur. Sıvı içine daldırılmış sıvının temas açısı, ilerleyen temas açısı θ_a ve gerileyen temas açısı θ_r ile bulunur.

$$F_{\text{toplam}} = \text{Islatma kuvveti} - \text{Kaldırma kuvveti} \quad (2.3)$$

$$F_{\text{toplam}} = \gamma_{LV} P \cos \theta - V_{\text{batan}} \quad (2.4)$$

Tensiyometrenin, birçok olumlu yanı vardır. Histerisis kolayca hesaplanabilir, gonyometrede problem yaratan teller (fiberler) üzerindeki temas açısı sorunsuz bir biçimde ölçülebilir, katı çevresinin girilmesi ile temas açısının ortalama değeri bulunur. Ancak tensiyometrenin üç büyük kısıtlaması vardır. Katıyı daldırmak için yeterli miktarda sıvıya ihtiyaç duyulmaktadır. Katı boyunca sabit bir çevreye sahip

olmalısı gerekir. Tensiyometrenin dengesini sağlayabilmek için katı yeterince ufak olmalıdır.

Washburn Yöntemi:

Gözenekli yapılarda sıvının gözeneklere girme ihtimalinden dolayı ölçüm zordur. Bu problemi çözmek için uygun yöntem Washburn tarafından geliştirilmiştir. Gözenekli bir katı bir sıvı ile temas halindeyse, sıvı gözeneklere şu bağıntıya göre yükselir:

$$T = \left(\frac{\eta}{C_p^2 \gamma \cos \theta} \right) M^2 \quad (2.5)$$

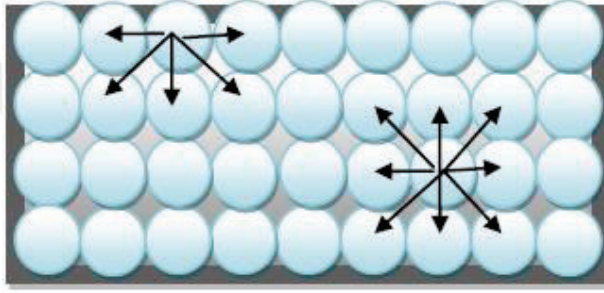
T temastan sonraki zaman, M absorblanan kütle, θ temas açısı, C materyal sabiti, η sıvının viskozitesi, ρ sıvının yoğunluğu ve γ sıvının yüzey gerilimidir. Viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk diğer deneylerle ölçülebilir. Temas açısı (θ) ve materyal sabiti (C) iki bilinmeyen olarak kalmaktadır. Washburn deneyleri C' yi düşük yüzey gerilimli ve tamamen ıslatabilen sıvı kullanılarak bulunmuştur. Temas açısı (θ), 0 yapılarak; C hesaplanabilir ve katı çeşitli sıvılarda kullanılabilir[49].

Yüzey

Materyallerin yüzeyi, malzemenin performansı açısından önemlidir. Çünkü çevreyle etkileşime geçen ve uyumu sağlayan ilk kısım yüzeydir. Genel olarak polimerik malzemelerin yüzey kimyasal bileşimi ve özellikleri gövdeninkinden farklıdır. Bu durum yüzeydeki moleküllerin komşu moleküllerle ve çevreyle etkileşimi sonucu farklı kuvvetlerin etkisinde kalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca çevredeki kirliliklerin yüzeyde adsorplanması, malzemenin içindeki katkı maddelerinin yüzeye sızması ya da yüzey gruplarının oksidasyonu veya hidrolizi gibi olaylarda yüzey özelliklerinde farklılığa yol açmaktadır [15].

Yüzey Serbest Enerjisi

Malzeme gövdesi moleküllere etkileyen net kuvvet yoktur ancak yüzeydeki moleküllerde komşu moleküllerden ve çevreden kaynaklanan net bir kuvvet vardır. (Şekil 2.12). Bu kuvvet yüzey gerilimi ya da yüzey serbest enerjisi olarak adlandırılmaktadır [15].



Şekil 2.12.Sıvı molekülleri ve aralarındaki etkileşim kuvvetleri

Yüzey serbest enerjisi yüzey alanını bir birim artırmak için yapılan iş olarak tanımlanmaktadır ve birimi mN/m, mJ/m² or dynes/cm dir . Yüzey serbest enerjisinin polar (γ^P_s) ve apolar (γ^D_s) olmak üzere iki temel bileşeni bulunmaktadır ve bu bileşenler yüzeyin polar ve apolar özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu bileşenlerin toplamı da toplam yüzey enerjisini (γ^T_s) vermektedir.

$$\gamma^T_s = \gamma^D_s + \gamma^P_s \quad (2.6)$$

Polar ve apolar etkileşimleri ilk kez Owens-Wendt-Rabel ve Kaelbe fark etmiştir. Polar etkileşimler kalıcı (permanent) dipol ve kalıcı dipol ile uyarılmış dipol arasındaki Coulomb etkileşimlerini içermektedir. Apolar etkileşimler ise molekül içerisindeki yük dağılımındaki dalgalanmalardan kaynaklanmaktadır [16]. Van Oss, Good and Chaudhury tarafından öne sürülen Asit-Baz yaklaşımında ise yüzey serbest enerjisinin polar ve apolar bileşenlerinin yanında yüzey hakkında daha detaylı bilgi veren asidik ve bazik bileşenleri de bulunmaktadır. [17].Asit baz yaklaşımına göre Lifshitz-van der Waals bileşenleri (γ^{LW}_s) apolar etkileşimlere ve asit-baz bileşenleri

(γ^{AB}_s) de polar etkileşimlere karşılık gelmektedir. Asit-baz bileşenleri ise elektron alan asidik (γ^+_s) ve elektron veren bazik (γ^-_s) bileşenlerden oluşmaktadır (Eş. 2.7.).

$$\gamma^T_L (1+\cos\theta) = 2 * [(\gamma^+_1 S^+ LW * \gamma^+_1 L^+ LW)^{1/2} + (\gamma^+_1 S^+ + * \gamma^+_1 L^+ -)^{1/2} + (\gamma^-_1 S^- * \gamma^-_1 L^-)^{1/2}] \quad (2.7)$$

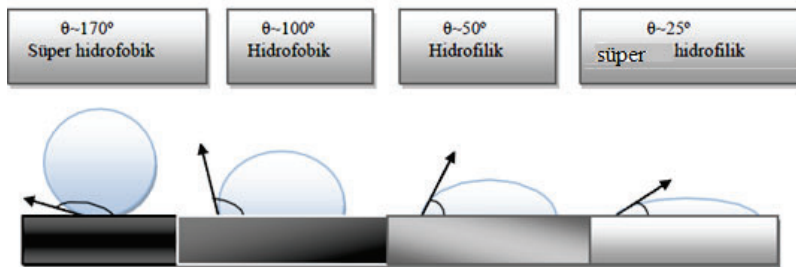
Asit- baz yaklaşımına göre yüzey enerjisini hesaplayabilmek için biri apolar olmak üzere üç farklı sıvı kullanılması gerekmektedir. Literatürde verilen sıvılara ait enerji bileşen değerleri kullanılarak, yukarıdaki eşitliğe göre katı yüzeylerin yüzey serbest enerjilerini hesaplamak mümkündür. Yüzey enerjisinin artması yüzeye eklenen polar fonksiyonel gruplarla açıklanmaktadır. Yüzeyde OH, NH₂ gibi polar grupların bulunması hidrojen bağ etkileşimi arttırmakta dolayısıyla temas açısı düşmektedir [18]. Ancak yüzey enerjisindeki değişiklikler kimyasal bileşiminin yanında yüzey topografyasından da kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki pürüzlülüğün değişmesi temas açısının da değişmesine sebep olmaktadır[19].

3. SÜPERHİDROFİLİK YÜZEYLER

Suyu çok seven yüzeyler, hidrofilik olarak sınıflandırılırlar. Bu tip yüzeyler, genellikle elektriksel olarak yüklüdür ve yapılarındaki polar grup sayesinde, su moleküllerini çekerler. Hidrofilik ve Süperhidrofilik yüzeyler suyla yüzey üzerine düşen su damlası ile yaptıkları temas açısına göre adlandırılır. Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümü olan temas açısı, yüzey gerilimi sonucunda ortaya çıkar. Temas açısını etkileyen en önemli faktörler ise katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Temas açısı değerleri 0° ile 180° arasında değişmektedir. Temas açısı $\theta < 90^\circ$ olan yüzeyler hidrofilik olarak değerlendirilmektedir ve sıvı damlası yüzeye temas ettiğinde yayılmaktadır. Bu açı sıfıra yaklaştığında ise sıvı ile yüzey tamamen uyumlu demektir ve süperhidrofilik olarak adlandırılır.

Temas açısı $\theta > 90^\circ$ olan yüzeyler hidrofobik, $\theta > 150^\circ$ olan yüzeyler ise süper hidrofobik olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.1 'de hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerle ilgili temas açıları gösterilmiştir.

İnce ve şeffaf bir film ile kaplanmış yüzeyin hidrofilik özelliğine sahip olup olmadığı yüzeye damlatılan polar moleküllerin (örneğin su moleküllerinin) yüzey ile oluşturdukları “yüzey temas açısının” ölçülmesi ile anlaşılmaktadır. Aşağıdaki şekil 3.1’de gösterildiği gibi, temas açısı sıfır dereceye ne kadar yaklaşırsa, yüzeyin o oranda hidrofilik olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 3.1. Farklı temas açılarında damla görüntüleri[48]

Süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeylerin en belirgin özelliği, kendi kendini temizleyebilmeleridir. Süperhidrofilik yüzeylerde temizlenme, yayılan suyun akarken yüzeydeki kiri de beraberinde sürüklemesiyle gerçekleşirken; süperhidrofobik yüzeylerde ise yuvarlanan damlacıkların üzerine kirin tutulmasıyla gerçekleşir [48].

Maddelerin, hidrofilik özelliklerinin, endüstride birçok önemli kullanım alanları vardır. Bunlardan bir tanesi hidrofilik filmlerdir. Bu filmler, su moleküllerini çekerken, diğer polar olmayan yağ, gres vb. molekülleri iterek temiz bir yüzey sağlarlar. Hidrofilik suyu yüzeyin üzerinde tutabilir ve yüzeyin tamamı sadece biraz su ile kaplanır. Bu durum suyun buharlaşmasını hızlandırır. Dolayısıyla eğer bina duvarları bu madde ile kaplanırsa, binayı yazın serin tutmak için daha az enerjiye gereksinim olur. Klimanın paneli bu şekilde kaplanırsa, klima sistemi daha verimli çalışır. Havada bulunan tozun temas açısı genellikle yüksek olduğu için, kaplanmış yüzeyin düşük temas açısı tozun yüzeye yapışmasına engel olur. Hidrofilik yüzey yağmur yağarken yüzeyde yayıldığı için su damlacığı kalmamasına neden olur ve dolayısıyla yüzey yağmurda daha temiz görünür. Hidrofilik yüzeylerin, diğer kullanım alanlarına; kontak lens temizleyicileri, ıslak mendil, diş implantları, yapışmayan sakızlar ve çocuk bezleri örnek olarak gösterilebilir.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu tez çalışmamda; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{TEOS}$, TEOT/TEOS , ve CeO_2/TEOS nanopartikülleriyle kaplanmış ince filmlerin transparan süperhidrofilik yüzey özellikleri incelendi. Üretilen ince filmlerin; yüzey ıslanabilirliği DSA, yüzey karakterizasyonu SEM, transparanlığı da UV-visible kimyasal karakterizasyonu XRD ile analiz edilmiştir.

Yan ve arkadaşları [20]; silika nanopartikülleriyle kaplanmış ince filmlerin transparan süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzey özelliklerini incelemiştir. Farklı büyüklükteki silika nanoparçacıklarının farklı hacimsel oranında kaplanmış ince filmlerin görünür ışık bölge ve yüzey ıslanabilirlik geçirgenliği üzerine etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin; yüzey ıslanabilirliği DSA, yüzey karakterizasyonu SEM ve AFM, transparanlığı da UV-visible ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak; farklı hacimsel ve boyuttaki silikaların (7nm -22nm) 550 °C de 4 saat kalsine işleminden sonra temas açısının düştüğü yüzeyin süperhidrofilik özellik kazandığı, ve elde edilen süperhidrofobik/süperhidrofilik yüzey üzerinde aynı optik trasparanlık gözlenmiştir .

Hiromi ve arkadaşları [21]; Kuvars plaka üzerine sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak Ti içerikli mezogözenekli silika (TiMS) ince filmleri hazırlanarak süperhidrofilik hale getirilmesini incelemiştir. Ti içeren mezogözenekli silika ince filmlerin izole ve tetrahedral yapıda titanyum oksit parçaları içerdiğini spektroskopik karakterizasyonu olarak ortaya koymuştur. Mezogözenekli silika ince filmler ile Ti içeren mezogözenekli silika ince filmler karşılaştırıldığında, TiMS içerikli ince filmlerin UV ışınlama öncesinde bile güçlü bir hidrofilik yüzey özelliği gösterdiği görülmüştür. Kaplanan ince filmlerin temas açısı DSA, yüzey karakterizasyonu SEM, kimyasal karakterizasyonu XRD ve UV-visible ile analiz edilmiştir. UV ışınlama sonrası, Ti-içeren mezogözenekli silika ince filmlerin temas açısı ölçüldüğün de temas açısının daha düşük olduğu yüzeyin süperhidrofilik özelliği gösterdiği görülmüştür. XRD ölçümleri sonucunda; grazing açısının yüzeydeki Ti/Si oranına bağlı olduğu 2-3° C etrafında pik verdiği ancak Ti içeren mezogözenekli

silika ince filmlerin yüksek açıda hiç pik vermediği, kristal yapı olmadığı, Ti moitelerin mezogözenekli yapıda yüksek oranda homojen olarak dağıldığını gözlemlemişlerdir.

Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada[22]; Sol-jel /spin metoduyla Titanyum ve Vanadyum içerikli mezogözenekli silika ince filmleri hazırlayıp UV altında süperhidrofilik özelliklerini inceleyerek karşılaştırmışlardır. Kaplanan ince filmlerin; temas açısı ölçümü DSA, XRD, XAFS ve UV-visible analizi yapılmıştır. XRD analizinde $2-4^{\circ}$ C etrafında pik verdiği, açı arttıkça kristal yapının olmağı Ti-V moitelerin yüksek oranda film üzerine dağıldığı gözlenmiştir. XAFS analizi; Titanyumun kimyasal ve yapısal özelliği hakkında bilgi vermiştir. Analiz sonucunda Titanyumun %80 oranında anataz ,%20 oranında rutil yapıda olduğu görülmüştür. UV-visible analizi sonucunda Vanadyum ile kaplı olan ince filmlerin 510 nm’de en yüksek absorpsiyon değeri verdiği, Vanadyumun mezogözenekli silika matriksi içerisinde yüksek oranda dağıldığı ve VO_4 ‘nin tetrahedral yapıda $V=O$ gruplar oluşturduğu görülmüştür.

Kai-Shu ve arkadaşları [23]; CeO_2 ve La_2O_3 ’ in TiO_2/SiO_2 ince filmlerinin hidrofilik özelliğine etkisini SEM, FT-IR, UV-visible ve DSA analizleri test ederek incelemişlerdir. SEM analizi sonucunda; sadece TiO_2 içeren ince filmlerin 50-70 nm parçacık boyutunda olduğu, SiO_2/TiO_2 ince filmlerde TiO_2 ‘in parçacık boyutunun 30-50 nm’den küçük olduğu görülmüştür. TiO_2/ CeO_2 içeren ince filmler de TiO_2 ‘in parçacık boyutunun oldukça küçüldüğü görülmüştür. XRD ölçümleri; tüm ince filmlerin anatas kristal yapı da olduğu ve hiçbir filmde rutil faz piki görülmeyişi gözlemlenmiştir. FT-IR spektralleri karşılaştırıldığında 3400 cm^{-1} aralığında O-H, 1600 cm^{-1} ’de H-O-H bantları görülmüş ve 440 cm^{-1} aralığında titreşime bağlı Ti-O ve Ti-O-Ti bantları olarak yeni pikler vermiştir. Si-O-Si ve Ti –O-Si bantlarının asimetrik titreşimine bağlı olarak da 1050 ve 950 cm^{-1} ’de SiO_2/TiO_2 ve $TiO_2/ CeO_2/ SiO_2$ absorpsiyon bantları vermiştir. Temas açısı ölçümleri de karşılaştırıldığında TiO_2 ’ in uygun miktarda CeO_2 ve / veya La_2O_3 ile hazırlanan ince filmlerde oluşan oksijen boşluğundaki artıştan dolayı süper hidrofilik özellik üzerinde etkili olduğunu saptamışlardır.

Kohsuke ve arkadaşları [24]; Sol-jel metoduyla TiO_2 silika ve CrO içerikli mezogözenekli silika ince filmleri hazırlayıp UV altında hidrofilik özelliklerini incelenmiştir. Hazırlanan ince filmlerin karakterizasyonu; temas açısı ölçümü DSA, SEM, UV-visible, XRD ve XAFS ölçümleri ile analiz edilmiştir. TMS ince filmin; mezogözenekli silika ve TiO_2 ince filmleriyle karşılaştırıldığında UV ışınlama öncesinde bile güçlü bir hidrofilik özellik sergilediği kanıtlanmıştır. UV ışınlama sonucunda TMS ince filmlerinin temas açılarının düştüğü süperhidrofilik özelliği gösterdiği görülmüştür. CrO içeren mezogözenekli silika (CrMS) ince filmlerin de UV altında süper hidrofilik ve CrO 'in tetrahedral yapı özellik gösterdiği görülmüştür. SEM ölçümleri; TiO_2 ve CrO ile kaplanan ince filmlerin neredeyse kuvars plakanın şeffaflığı kadar transparan özellik gösterdiği görülmüştür. XRD ölçümleri karşılaştırıldığında; TMS ince filmlerin MS ince filmlere göre daha geniş gözenekli yapılar oluşturduğu bunun nedenin de Ti atomlarının geçişinin olduğu görülmüştür. TMS ince filmlerinin pik vermediği, yüksek açıda TiO_2 'in kristal fazda olduğu, TiO_2 moitelerinin yüzeye homojen dağıldığı görülmüştür. UV-Visible ölçümleri; 220 nm'nin yukarısında TiO_2 olmaksızın MS ince filmlerinin absorplama göstermediği görülmüştür.

Hiromi ve arkadaşları [25]; Kuvars plaka üzerine sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içerikli mezogözenekli silika (CrMS) ince filmlerinin hazırlanıp, daha sonra yüzey modifikasyonları yapılarak süper hidrofilik hale getirilmesini incelemiştir. UV ışık ışınlama öncesinde; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren mezogözenekli silika ince filmler, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren gözeneksiz silika filmler ve krom oksit olmadan mezogözenekli silika ince filmlerden daha kuvvetli bir hidrofilik yüzey özelliği göstermiştir. Ayrıca $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren mezo gözenekli silika ince filmler sadece UV ışığı altında değil aynı zamanda da bir floresan lamba görünür ışık ışınlama altında da süper hidrofilik özellik göstermiştir. Hazırlanan ince filmlerin karakterizasyonu; temas açısı ölçümü DSA, UV-visible, SEM, XRD ölçümleri ile analiz edilmiştir. XRD ölçümleri karşılaştırıldığında; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren mezogözenekli silika ince filmler Cr/Si oranı 0.01/0.05 2-3°C etrafında pik verdiği, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2$ içeren gözeneksiz silika filmlerin pik vermediği görülmüştür. %0.1 Cr içeren mezogözenekli silika ince filmlerin pik vermediği, CrO 'in $\text{Cr}=\text{O}$

okso bağından dolayı Si-O bozunmasına neden olduğu görülmüştür. UV –visible ölçümleri karşılaştırıldığında; farklı oranda $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren mezogözenekli silika ince filmler $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /Si oranı arttıkça absorpsiyon bant aralığının 400nm'nin üzerine çıktığı görülmüştür. Temas açısı ölçümleri karşılaştırıldığında; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren mezogözenekli silika ince filmlerin temas açısının, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren gözeneksiz silika filmler ve krom oksit olmadan mezogözenekli silika ince filmlerden daha düşük olduğu ve hidrofilik özellik gösterdiği görülmüştür.

Gancarz ve arkadaşları [26]; yaptıkları çalışmada poli(sülfon) filmleri amonyak, bütülin ve alilamin plazmaları ile modifiye etmişlerdir. Bunun için 2,45 GHz frekansında mikrodalga plazma jeneratörü kullanmışlardır. Plazma gücünü 60 ve 120 W, plazma işlem süresini ise 0,5 ile 3 dakika arasında uygulamışlardır. Modifiye edilmiş yüzeylerin su ve diiyodometan ile temas açısı değerleri ölçülmüş ve yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Alilamin ile birlikte argon plazması uygulanan yüzeylerin çok hidrofilik olduğunu, yüzey geriliminin ve yüzeydeki polar bileşenlerin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca amin gruplu monomerlerle yapılan bu çalışmada plazma işlemi sonrası 3600-3200 cm^{-1} dalga boyları arasında N-H gerilme titreşimleri görülmüştür.

Kasenan tarafından yapılan çalışmada [27]; optik tensiyometre ile polimer ve cam üzerine kaplanmış TiO_2 in fotokatalitik özellikleri gösterilmiştir. Yüzeyler öncelikle poliüretanla kaplanmış, sonra TiO_2 parçacıkları içeren süspansiyon poliüretan yüzeyine enjekte edilmiştir. Daha sonra reaktif gaz olarak oksijen kullanılarak plazma ile işlem görmüş yüzeyler palmitik asit ile kaplanarak UV ile fotokatalitik özellik kazandırılmıştır. Statik su temas açıları optik tensiyometre ile (Attension, eski KSV instruments) ölçülmüştür. Temas açısı ölçüm sonuçları plazma ile muamelenin önemli bir etken olduğunu göstermiştir. Plazma kullanılmadan malzemelerin süper hidrofilik özellik göstermediği ortaya çıkmıştır. Ayrıca kullanılan alt taşımda TiO_2 kaplamaya etkisi olduğu gözlenmiştir.

Tran ve arkadaşları yaptıkları çalışmada[28]; poli(imid) film üzerine alilamin plazması uygulamışlardır. Plazma işlemi için 13,65 MHz radyo frekansında (RF)

plazma jeneratörü kullanılmıştır. 10 W, 25 W ve 50 W plazma güçlerinde, 5, 10, 20 ve 40 dakika plazma işlem sürelerinde çalışılmıştır. Plazma işlemi sonrası poli(imid) filmlere hidrofilik özellik kazandırıldığı görülmüştür. 10 W plazma gücünde en düşük temas açısı değeri elde edilmiştir. Plazma sonrası temas açısındaki bu düşüş, film yüzeyinde hidrofilik grupların oluşmasından kaynaklanmıştır. Plazma işlemi görmüş filmlerin FTIR spektrumlarında 3500 ve 3000 cm^{-1} dalga boyları civarında NH ve NH_2 gerilme absorpsiyon bantları, 1600 ve 1500 cm^{-1} dalga boylarında NH_2 ve NH titreşim absorpsiyon bantları görülmüştür. Bu da plazma sonrası yüzeyde hidrofilik grupların oluştuğunun kanıtı olmuştur.

Wang ve Chen [29] ; poli(tetra flor etilen) (PTFE) film üzerine plazma aşısı polimerleşmesi uygulamışlardır. Bu işlem iki basamakta yapılmıştır. İlk basamakta film yüzeyinde peroksit oluşması için PTFE film üzerine argon plazması uygulanmıştır. Plazma sonrası film yüzeyi hava ile temas ettirilip 60°C'deki akrilik asit çözeltisinde iki saat bekletilmiş böylece ikinci basamakta tamamlanmıştır. İşlem görmemiş PTFE filmin temas açısı 108° iken argon plazma sonrası bu değerin 58°'ye ve akrilik asit ile aşısı işleminden sonra ise 41°'ye düştüğü görülmüştür.

Ru ve arkadaşları yaptıkları çalışmada[30]; PVC film üzerine argon plazma uygulamışlardır. Bu çalışmada önce PVC film üzerine sabit plazma gücünde (60 W) farklı plazma işlem sürelerinde argon plazma uygulayarak, plazma işlem süresinin temas açısına etkisini incelemişlerdir. Sonrasında plazma işlem süresini sabit tutarak (3 dakika) farklı plazma gücü uyguladıkları PVC film numunelerinde plazma gücünün temas açısına etkisini incelemişlerdir. Sabit plazma gücünde plazma işlem süresi arttıkça PVC filmin temas açısı değerinin düştüğü ve belli bir noktaya geldikten sonra bu düşüşün azaldığı ve sonrasında temas açısı değerinin sabit hale geldiği görülmüştür. Sabit plazma işlem süresinde ise plazma gücü arttıkça temas açısı değerinde azalma gözlenmiş, daha sonra bu düşüşün azaldığı ve sabit bir değere ulaştığı görülmüştür.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada yapılan deneylerle; nano boyutta parçacık içeren, süper hidrofilik transparan ince filmler oluşturulup cam yüzeyinin kaplanması gerçekleştirildi. Nano boyutlu parçacık miktarının, kaplamaların temas açısı değeri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, üç farklı kimyasal madde kullanılarak hazırlanan çözeltilerdeki nano boyutlu parçacık yüzdesi değiştirildi. Önce kuvars plaka üzerine sol-jel /daldırma yöntemi kullanarak $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, TEOT ve CeO_2 içerikli mezo gözenekli silika (CrMS-TiMS-CeMS) ince filmlerinin hazırlanması süper hidrofilik özellik göstermesi amaçlandı. Nano partikül konsantrasyonu ve boyutuna göre temas açısı ölçümleri ve UV-visible absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Yapılan gözlemler ve ölçümlere göre nanopartikül konsantrasyonu ve boyutunun süper hidrofiliklik ve transparanlığa etkisi incelendi.

Yürütülen deneysel çalışmalar; yüzey hazırlama, sentez çalışmaları, yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve yüzey karakterizasyonu şeklinde gruplandırılabilir. Bu çalışma da sentez çalışmaları;

1. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ /TEOS içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin hazırlanması
2. CeO_2 /TEOS içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin hazırlanması
3. TEOT/TEOS içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin hazırlanması
4. Sadece kromat oksit koloidal çözeltilerin sentezi şeklinde sunulmuştur.

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

5.2.1. Cam

Cam, inorganik maddelerden yüksek sıcaklıklarda elde edilen bir seramik malzemedir. Bileşenlerinin yüksek sıcaklıklara eriyinceye kadar ısıtılması ve kristallenmeksizin katı bir duruma getirilmesiyle diğer seramiklerden ayrılır. Camın

en önemli özelliği kristalli olmayan iç biçimsiz yapısıdır. Camdaki moleküller, kristalli bir katıdaki gibi tekrar eden uzun-mesafe düzeni şeklinde değildir. Camdaki moleküller katı madde içerisinde yönelimlerini rastgele değiştirir.

Cam, aşırı soğutulmuş alkali ve toprak alkali metal oksitleriyle, diğer bazı metal oksitlerin çözünmesinden oluşan ana maddesi (SiO_2) silisyum dioksit olan bir sıvıdır. Üretim sırasında hızlı soğuma nedeniyle kristal yapı yerine amorf yapı oluşur. (Na_2O) sodyum dioksit ve (CaO) kalsiyum oksit gibi bazı oksitlerin katılması silika ağını değişime uğratarak camı daha işlenir hale getirir. Cama yapılan diğer katkılar cama farklı özellikler verir.

Camlar, saydamlıkları, oda sıcaklığındaki sertlikleri ve birçok ortama karşı gösterdikleri direnç sayesinde mühendislik tasarımının önemli malzemelerindendir.

Cam, düzensiz yapısından dolayı katıların incelenmesi için kullanılan birçok yöntem kullanılamamaktadır. Kristallerin incelenmesinde, X-ışınlarının ve nötron kırılmasının kullanılmasına rağmen; cam için bu yöntemlerin uygulanması güçtür.

Cam Çeşitleri

Çizelge 5.1. Cam çeşitleri

Borat Camları Bor Oksit Camları Borofosfat Camları Borosilikat Camları Kristal Camlar Su Camları Aluminosilikat Camları	Fosfat Camları Halojen Camları Kalkojen camlar Silika Camlar Kuvars Camları Metalik Camlar Optik Camlar
--	--

5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda nano kompozit yüzeyin oluşturulması için krom oksit seçildi. Alkoksit olarak tetraetilortosilikat (TEOS) ,çözücü olarak ise etanol (EtOH) kullanıldı. Elde edilen çözeltiler 1x1 cm boyutunda kuvars plaka ve 2x2 cm boyutundaki cam lameller üzerine kaplandı. Kaplamanın farklı kimyasallar üzerinde denenmesi amacıyla titanyum ve seryum ile kaplandı.

Çizelge 5.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Malzemenin Adı	Malzemenin İçeriği	Tedarik Edilen Firma
Krom(3)nitrat	$\text{CrN}_3\text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O}$ MW : 400.159 g/mol %99	Sigma-Aldrich
Seryum(4)oksit	CeO_4 MW : 172.11 g/mol $\geq\%99$	Sigma-Aldrich
Titanyum (4) etoksit	$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_4\text{Ti}$ MW : 228.11 g/mol	Sigma-Aldrich
Brij30 polyoksietilen(4) lauryether	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$ Ortalama MW:362 g/mol	Sigma-Aldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\geq\%99$	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilikat	TEOS MW : 208.33 g/mol $\geq\%99$	Merck
Kloroform	CHCl_3 , %99-99,4	Sigma-Aldrich
Aseton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ MW : 58.08 g/mol $\geq\%99$	Merck
Hidroklorik asit	HCl MW : 36.46 g/mol %99	Sigma-Aldrich

5.3.1. Krom oksit

Bir geçiş elementi olan krom, periyodik tablonun VIB karbür yapıcı manganez ve vanadyum arasında üçüncü periyotta bulunmaktadır. Krom sert bir metal olup,

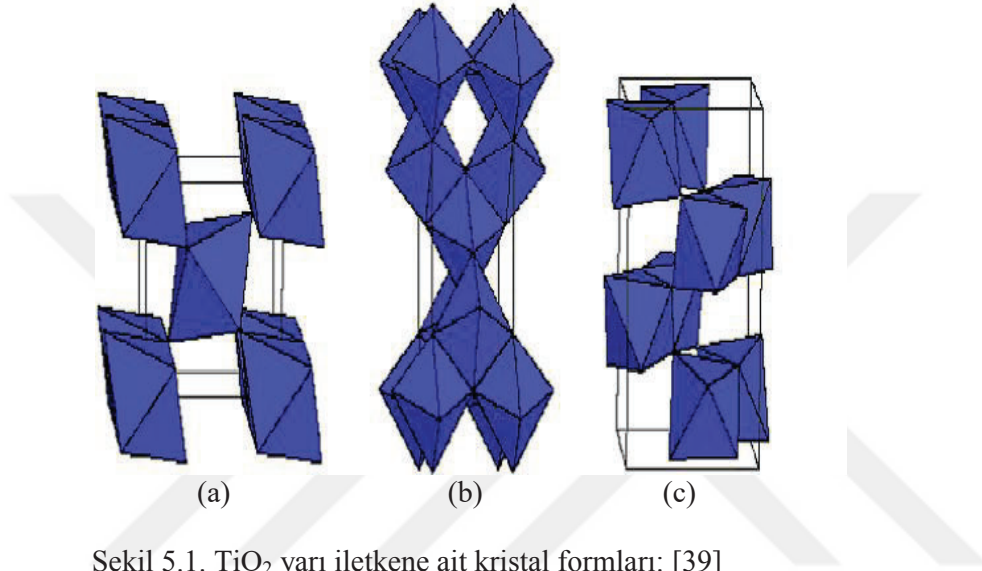
metalik gri parlak renktedir. Korozyona karşı dirençli bir metal olan kromun atom numarası 24, molekül ağırlığı 52.01 g, yoğunluğu 7,19 g/cm³ (20°C) olup, 2+, 3+, ve 6+ değerlikli iyonları mevcuttur [2,6]. Kromun oksidasyon dereceleri 0, 2+, 3+, 4+, 5+ ve 6+ seklindedir. Oksidasyon derecesi 6+ güçlü oksidant karakterli krom bileşiklerinde görülmekte olup, bu değer toksik özellik göstermektedir [38,39]. Uygun koşullarda hava ve suya karşı dayanıklıdır Krom ince toz halinde havada yanarak krom(III) oksit oluşturur. Kromun diğer oksitleri; CrO₄, kromperoksittir [37].

5.3.2. Titanyum dioksit (TiO₂)

TiO₂ molekül formülü ile ifade edilen titanyum dioksit, 79,87 g molekül ağırlığına sahip, beyaz toz yapısında bir maddedir. Kokusuzdur, 1855 °C erime noktasına sahip maddenin ‘rutile’, ‘anatas’ ve ‘brookite’ olmak üzere üç farklı yapısı vardır. Pratik olarak, suda, hidroklorik asitte, nitrik asitte, seyreltik mineral asitlerde, organik çözücülerde çözünmekte; sıcak sülfürik asitte yavaş, hidroflorik asitte kolayca çözünmektedir [31]. Parçacık boyutunun 30-50 nm aralığına inmesi sonucu çok düşük yoğunluğu ve mükemmel dağıtılabirliği ile kullanım alanı bir hayli genişlemiştir. Küçük boyutu, örtücü ve renklendirme özelliklerinin azalmasına neden olmuştur, ancak yüksek ısı ve ışık kararlılığı gibi üstünlüklerde sağlamıştır [32].

Titanyum dioksit’in ‘rutile’ yapısı seramik boyaları için uygun bir renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisinde boya maddesi olarak tercih edilmektedir. ‘Anatas’ yapıda, yine özellikle beyaz boyalarda, plastiklerde, kağıt üretiminde, ayakkabı beyazlatıcılarında ve seramiklerde kullanılmaktadır TiO₂ kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO₂ hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur [33]. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO₂’nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir [34]. Rutil ve anatazın yapısı TiO₆ oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Bu iki kristal yapı her bir oktahedronun deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle

birbirinden ayrılırlar. Şekil 5.1 brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini göstermektedir [35].

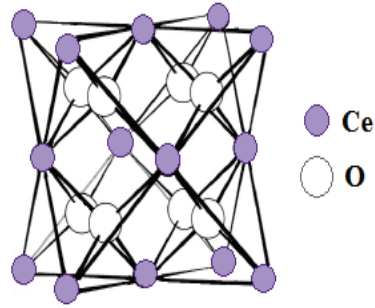


Şekil 5.1. TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları: [39]

- a) brookit,
- b) anataz ve
- c) rutil

5.3.3. Seryum oksidin yapısal özellikleri

Değerlik düzey teorisinden seryum elementinin CeO₂ ve Ce₂O₃ olarak iki tip oksidi olması beklenmektedir. Seryum dioksit lantanitler serisinin ikinci üyesi olup serideki en reaktif ikinci element olan seryumun en kararlı oksididir. Diğer lantanitler gibi çok elektro-pozitif olan seryum oksit, üç en zayıf bağlı 4f elektronlarından kaynaklanan düşük iyonizasyon potansiyeli nedeni ile Ce(III) oksidasyon düzeyine sahip olduğu bilinmektedir. Ce(IV) [Xe]4f⁰, Ce(III) [Xe]4f¹ ile kıyaslandığında boş 4f⁰ düzeyinden dolayı seryumun en kararlı oksidasyon düzeyidir. Ce₂O₃, hegzagonal (A tipi) ve kübik (C tipi) olmak üzere iki farklı yapıda, CeO₂ ise Fm3m uzay grubunda olup FCC florit (CaF₂) yapıda bulunmaktadır. Şekil 5.2.'de stokiyometrik seryum oksidin FCC yapısı görülmektedir [40] .



Şekil 5.2. Seryum Oksidin Kristal Yapısı[40]

Genelde seryum oksit stokiyometrik olmayan bir şekilde Ce(III) oksit ve Ce(IV) oksidin karışımı halinde florit kübik yapıda bulunmaktadır. Stokiyometrik CeO_2 , Ce(IV)–O yük transferlerinden dolayı soluk sarı renktedir. Stokiyometrik olmayan seryum oksitler ise daha koyu renklerde görülmektedirler. Çizelge 5.3’de seryum oksidin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.3.Saf ve Stokiyometrik Seryum Oksidin Çeşitli Parametreleri

Renk	CeO_2 : sarı–beyaz, Ce_2O_3 : sarı–yeşil
Atom Kütlesi ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	CeO : 172.115, Ce_2O_3 : 328.24
Yoğunluk ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	CeO_2 : 7.65 katı, 7.215 florit faz, Ce_2O_3 : 6.2
Yüzey Alanı ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	~9.5
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) ^{hesap}	CeO_2 : 2100, Ce_2O_3 : 1690
Asitlik	Zayıf baz
Spesifik Isı ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^{hesap}	460
Elektriksel İletkenlik ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$1,2\sim 2\cdot 10^{-8}$
Termal İletkenlik ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^{hesap}	12
Kırma İndisi ^{hesap}	2.1 ^{IR} , 2.2 ^{görünür bölge}
Optik Soğurma Kenarı (nm)	~ 420
Relatif Dielektrik Sabiti	11
Bant Aralığı	~ 2.95 eV ^{UV} , ~ 5.5 eV ^{elektronik hesap}

5.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Temas açısı ölçer :

Hazırlanan nano kompozit yüzeylerin ıslanma özelliğinin belirlenmesi amacıyla “DSA 100” temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır (Resim 5.1).



Resim 5.1. DSA100 Temas açısı ölçüm cihazı

Cihazda durgun damla (sessile drop) ölçüm yöntemi kullanılarak statik temas açısı değerleri ölçülmüştür. Yüzey üzerine 10 µl miktarında su damlacıkları damlatılarak her bir kaplama için 5 farklı noktadan ölçüm alınmıştır.

Ultrasonik Banyo

Yüzey hazırlama işlemi esnasında cam kuvars ve lamların her biri SONOREX ultrasonik banyoda oda sıcaklığında homojen dağılım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Banyo için saf su kullanılmıştır.

UV-visible Cihazla; 500 °C sıcaklık ve dört saat süreyle kalsine edilen ince filmlerin UV-Vis spektrofotometesi ile analizleri 300 ile 700 nm dalga boyları aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.5. Deneysel Yöntem

5.5.1. Yüzey hazırlama

Bu konuda literatürde yer alan çalışmalarda derişik NaOH çözeltisi ile temizleme yöntemi kullanılmıştır. Deney kapsamında kullanılan cam ve kuvars plakalar non-iyonik yüzey aktif maddelerin ve sodyum hidroksit çözeltisinin yüzeyde kalıntı bırakmamasının sağlanması ve özellikle sodyum (Na^+) iyonlarının foto katalitik etkinlik üzerine olumsuz etkileri bilindiğı için cam temizleme yönteminde değişiklikler yapılmıştır. Cam ve kuvars plakalar, saf su ve derişik KOH çözeltisi, etil alkol ve kloroform kullanarak temizlenmiştir. Bu amaçla kaplama öncesi cam plakalar derişik KOH çözeltisinde 6 saat bekletildikten sonra saf su ile durulanıp ve hacimsel olarak 1:1 olarak hazırlanmış etanol-kloroform çözeltisinde 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra 10 dakika da saf suyun içinde 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra 10 dakika da saf suyun içinde ultrasonik banyoda tutulan cam plakalar saf su ile durulanıp 120° C 'lik etüvde 12 saat boyunca kurutularak kaplama için hazır hale gelmiştir[42] .

5.5.2. Çözeltilerin sol-jel tekniğıyle sentezi ve ince filmlerin hazırlanması

Kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin sentezlenmesi

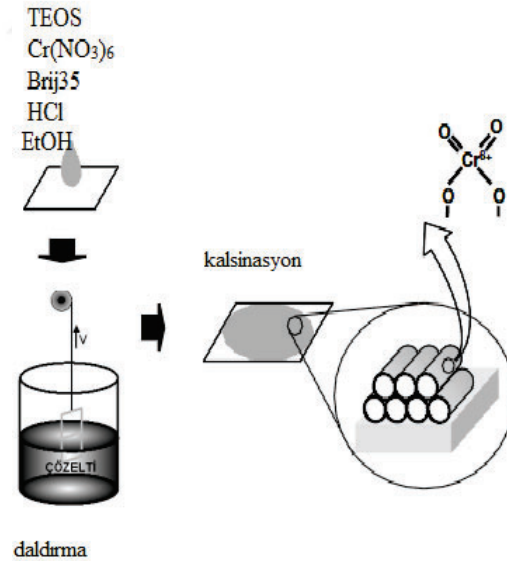
Sentez için silika alkoksitlerin hidrolizi metodu kullanıldı. Metodun avantajı dar bir parçacık boyut dağılımında malzeme sentezine imkan sağlamasıdır. Sentez sırasında silika alkoksit olarak tetraetilortosilikat (TEOS) ve katalizör olarak Brij-35 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_4\text{OH}$) kullanıldı. Yüzey modifikasyonu için ise $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ve çözücü olarak etanol kullanıldı. Çeşitli $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ / TEOS oranları kullanılmıştır.

Deney aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

1. Kromat içerikli mezo gözenekli silika ince filmi hazırlamak için

Önce çözücü olarak seçilen etanol (50 ml) içerisinde $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ çözülerek, 1,5 saat oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra çözelti üzerine sürekli karıştırma altında TEOS damla damla eklendi ve karıştırmaya devam edildi. Çözeltiye sürekli karıştırma altında katalizör olarak damla damla Brij -35 eklendi. Son olarak HCl eklenerek çözeltinin pH'ı 3-5 aralığında olması kontrol edilir. Hidroliz reaksiyonunun tamamlanması için iki saat süreyle oda sıcaklığında karıştırmaya devam edildi.

2. Sol -jel yöntemiyle koloidal çözelti elde edildikten sonra, daha önceden temizlenmiş cam plakalar daldırma yöntemiyle 2-3 dakika bekletilerek yüzey kaplaması gerçekleştirildi. İşlem üç kez tekrar edildikten sonra hazırlanan ince filmler 120°C 'de etüvde 30 dakika süreyle kurutuldu. Daha sonra 500°C 'lik fırında 4 saat boyunca kalsine edildi.



Şekil 5.3. Kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin kaplama düzeneği

Seryum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin Sentezlenmesi

Sentez için silika alkoksitlerin hidrolizi metodu kullanıldı. Metodun avantajı dar bir parçacık boyut dağılımında malzeme sentezine imkan sağlamasıdır. Sentez sırasında

silika alkoksit olarak TEOS (tetraetilortosilikat) ve katalizör olarak Brij-35 ($C_{12}H_{25}(OCH_2-CH_2)_4OH$) kullanıldı. Yüzey modifikasyonu için CeO_2 , çözücü olarak ise etanol kullanıldı. Çeşitli CeO_2 /TEOS oranları seçildi. Deney kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin sentezinde olduğu gibi gerçekleştirildi.

Titanyum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin Sentezlenmesi

Sentez için silika alkoksitlerin hidrolizi metodu kullanıldı. Metodun avantajı dar bir parçacık boyut dağılımında malzeme sentezine imkan sağlamasıdır. Sentez sırasında silika alkoksit olarak TEOS (tetraetilortosilikat) ve katalizör olarak Brij-35 ($C_{12}H_{25}(OCH_2-CH_2)_4OH$) kullanıldı. Yüzey modifikasyonu için TEOT, çözücü olarak ise etanol kullanıldı. Farklı TEOT/ TEOS oranları kullanıldı. Deney kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin sentezinde olduğu gibi gerçekleştirildi.

Sadece Kromat İçerikli Mezogözenekli İnce Filmlerinin Sentezlenmesi

Sentez sırasında $Cr(NO_3)_6$, katalizör olarak Brij-35 ($C_{12}H_{25}(OCH_2-CH_2)_4OH$) kullanıldı. ve çözücü olarak etanol kullanıldı. Deney kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin sentezinde olduğu gibi gerçekleştirildi.

5.6. Kimyasallarla Kaplanan İnce Filmlerin Karakterizasyonu

5.6.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu

Enerji Dağılımlı X ışını Spektroskopisi (EDS)

Krom, seryum ve titanyumla yüzey kaplaması yapılmış olan nano partiküllerinin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi için EDS spektrumları alındı.

X Işınları Difraktometresi (XRD)

Krom, seryum ve titanyumla yüzey kaplaması yapılmış olan nano partiküllerinin yüzeylerindeki kristal yapı değişimlerinin incelenmesi için XRD spektrumları alındı.

5.6.2. Yüzey karakterizasyonu

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Krom, Seryum ve Titanyumla yüzey kaplaması yapılmış olan filmlerin yüzey topografileri SEM cihazıyla $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda tarandı. Alınan topografik görüntüler doğrultusunda nano partiküllere yapılan yüzey modifikasyonunun etkisi ve film içerisinde nano partiküllerin dağılımı incelendi.

5.6.3. Yüzey temas açısı karakterizasyonu

Statik temas açısı analizi

Saf cam filminin ve kimyasallarla kaplanan ince filmlerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri Krüss DSA 100 cihazı ile ölçüldü. Her bir ölçümde $10 \mu\text{L}$ deiyonize su damlatıldı ve damlatılan su görüntülerinin resimleri çekildi. Temas açısı ölçme çalışmalarında krom oksit, seryum oksit ve titanyum ile kaplı ince film yüzeylerinden beş farklı noktadan ölçüm alındı ve ölçülen bu değerlerin ortalaması alınarak temas açısı belirlendi.

5.6.4. Fiziksel yapı karakterizasyonu

UV-visible Ölçüm Analizi

Saf cam filminin ve kimyasallarla kaplanan ince filmlerin geçirgenliğini karşılaştırmak için farklı yüzdelerde hazırlanan ve farklı kimyasallarla kaplanan ince filmlerin UV-Visible spektrumunu ölçülmüştür. UV-visible spektrumlarından ince film tarafından absorblanan maksimum absorpsiyon bölgesindeki dalga belirlendi ve

bu dalga boyundaki absorplama değeri ölçüldü. Ölçülen bu değerler bu dalga boyunda karşılaştırma yapmak için kaydedildi.



6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Temas Açısı Ölçümleri

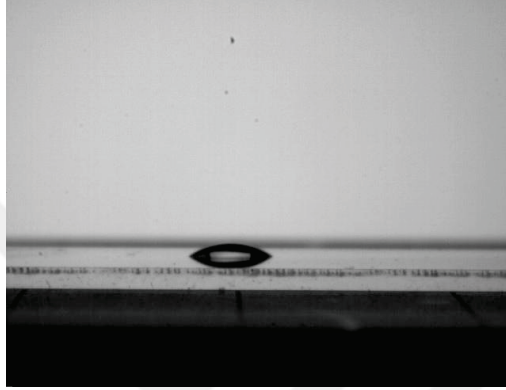
Çizelge 6.1. 25 °C’de Karıştırılıp 120°C Etüvde Kurutularak Kaplanan İnce Filmlerin ve Saf Camın Temas Açısı Ölçümleri

Hacimsel % derişim	Saf cam	Cr(NO ₃) ₆ / TEOS	CeO ₂ /TEOS	Cr(NO ₃) ₆	TEOT/TEOS
-	88,03	-	-	-	-
%2		6,06	16,03	50,01	11,52
%4		13,2	22,95	133,80	21,97
%6		15,5	12,06	130,30	28,07
%8		14,68	25,42	108,30	29,02
%10		26,46	16,30	119,26	32,01

Çizelge 6.2. 25 °C’de Karıştırılıp 120°C Etüvde Kurutularak Kaplanan İnce Filmlerin UV Işınlama Sonrası Temas Açısı Ölçümleri

Hacimsel % derişim	Saf cam	Cr(NO ₃) ₆ / TEOS	CeO ₂ /TEOS	Cr(NO ₃) ₆	TEOT/TEOS
-	88,03	-	-	-	-
%2		6,04	16,03	50,01	10,52
%4		12,2	22,95	100,20	21,97
%6		15,5	12,06	117,35	25,09
%8		14,68	25,42	105,11	27,09
%10		25,86	16,30	101,25	31,03

Resim 6.1’ de cam yüzeyin kaplama yapılmadan önceki temas açısı ölçümü görüntüsü görülmektedir. Yapılan ölçümler yüzeyin temas açısı değerinin 90°’den düşük olduğunu yani hidrofilik özellikte olduğunu göstermektedir.



Resim 6.1. Kaplama yapılmamış cam yüzeyin temas açısı

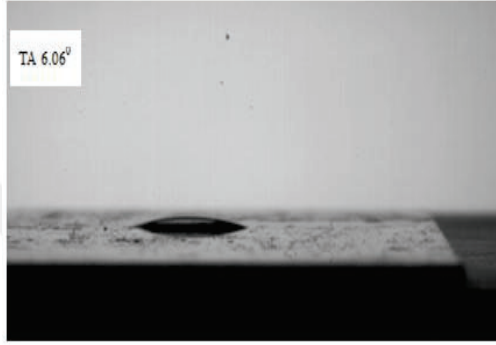
Cam yüzey üzerine daha önce hazırlanan sol-jel çözeltisi daldırılarak kaplanan ince filmler 25 °C’de kurutulduğunda ve 500°C sıcaklıkta 4 saatlik kalsinasyon süresi kullanılarak yapılmış kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen kaplamalara ait ölçülen temas açısı değerinin düştüğü görüldü. Ölçümlerin kalitesi ve alınan verinin temsili olması amacıyla temas açıları birçok noktadan elde edilen damlacık görüntülerinin sağ ve sol bölümlerinde yapılan dijital analizleri sonucunda belirlendi ve alınan ölçümlerin ortalama değerleri çizelge 6.1’de sunuldu.

6.1.1. Kromat içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin temas açısı ölçümleri

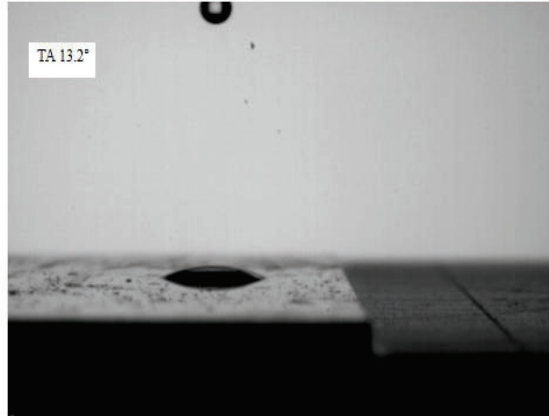
Cr(NO₃)₆/TEOS İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Tetraetilortosilikatın alkoksil ve etanolün çözücü olarak kullanıldığı kaplamalarda cam yüzeyler üzerine %2, %4, %6, %8 ve %10 konsantrasyonlarında nano boyutlu Cr(NO₃)₆/TEOS içerikli kaplama çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiyle kaplanan ince film cam yüzeylerin yüzey temas açısı ölçüldü. Hazırlanan Cr(NO₃)₆/TEOS ince film kaplamaların temas açısı değerleri ölçüldüğünde,

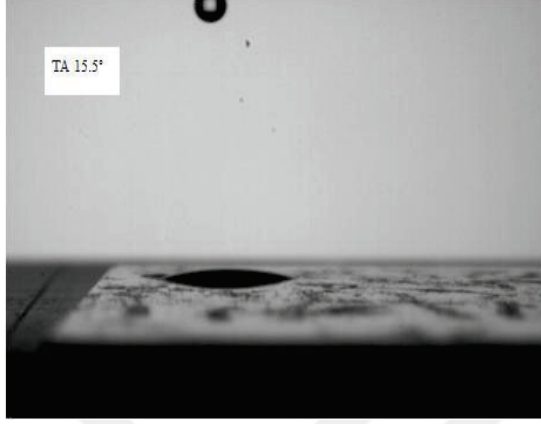
literatürdeki benzer çalışmalara yakın temas açısı değeri gözlemlendi. Çözelti içerisindeki silika miktarının nano boyutlu parçacıkların cam yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı ve temas açısı değerlerinin süper hidrofilik yüzey özelliği kattığı belirlendi.



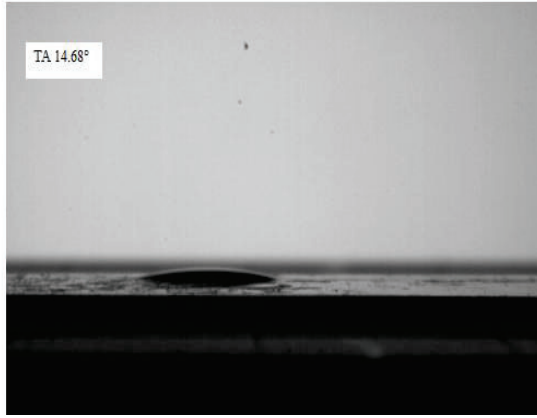
Resim 6.2. %2 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



Resim 6.3. %4 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



Resim 6.4. %6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı

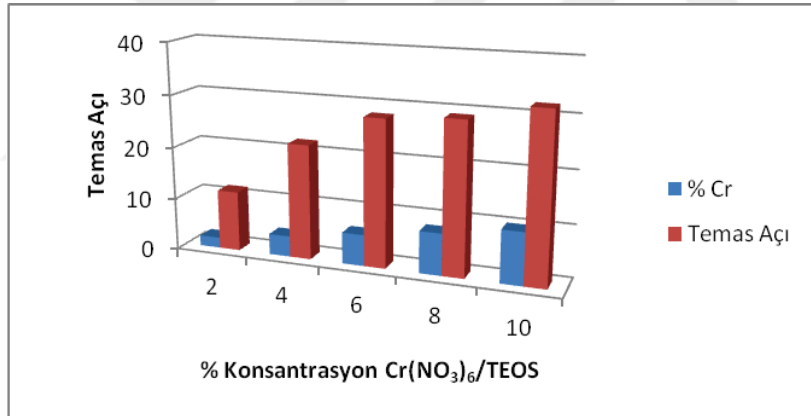


Resim 6.5. %8 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



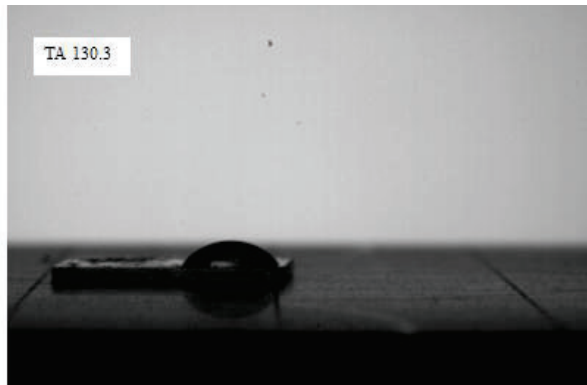
Resim 6.6. %10 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı

Yukarıda resim 6.2-6.6'da farklı yüzdelerde farklı konsantrasyonlarda cam yüzeye kaplanan ince filmlerin temas açıları görülmektedir. Yukarıdaki resim 6.2'de görüldüğü gibi %2 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS içeren camın yüzeye yaptığı açı sıfıra oldukça yakın olduğu süper hidrofilik özellik gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre kaplamalardan önce 88.03° 'lik bir temas açısı veren saf cam plaka $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS kullanılarak elde edilen numunenin temas açısı kaplamasından sonra 6.06° 'ye düşmüştür. Saf suyun yüzeye yaptığı açı, kaplama ve kalsinasyon yapıldığında kalsinasyon yapılmamış cama göre belirgin bir azalma göstermiştir. Yani yüzey kalsinasyon sonucunda daha hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir. Bu çalışmada üretilen ince filmler malzeme sınıflandırmasında 20 dereceden daha düşük temas açısına sahip oldukları için “süper hidrofilik” yüzey sınıfına girdiği belirlendi.

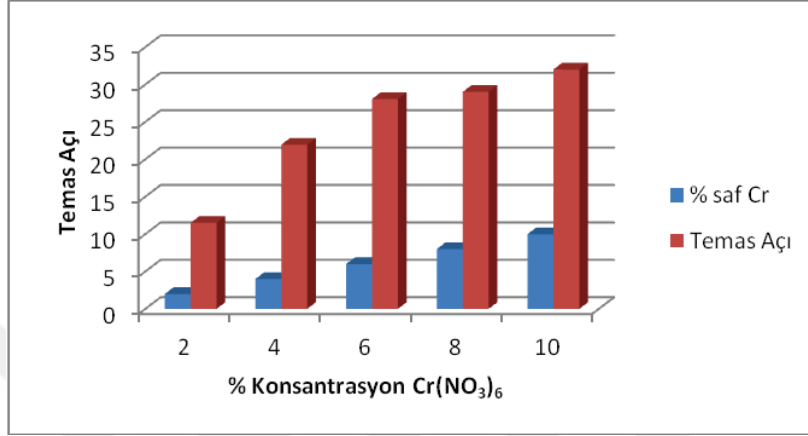


Şekil 6.1. Temas açısının $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS miktarı ile değişimi

Sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ İçerikli Mezogözenekli İnce Filmlerin Temas Açısı Ölçümleri



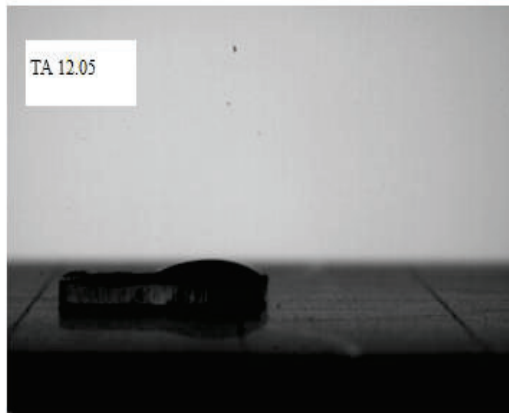
Resim6.7. %6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



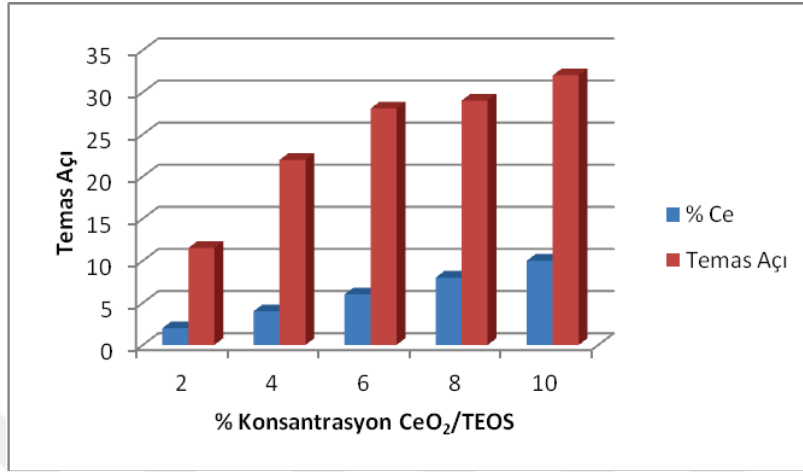
Şekil 6.2. Temas açısının $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ miktarı ile değişimi

Sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ içeren mezogözenekli ince filmlerin nano boyutlu parçacıkların cam yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı ve temas açısı değerlerinin hidrofobik yüzey özelliği katmış olduğu belirlendi. Bu çalışmada $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6/\text{TEOS}$ içeren mezogözenekli ince filmlerin hidrofilik özellik göstermesinin yapı içerisindeki silika miktarından kaynaklanabileceği düşünüldü.

6.1.2. Seryum içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin temas açısı ölçümleri



Resim 6.8. % $6\text{CeO}_2/\text{TEOS}$ ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



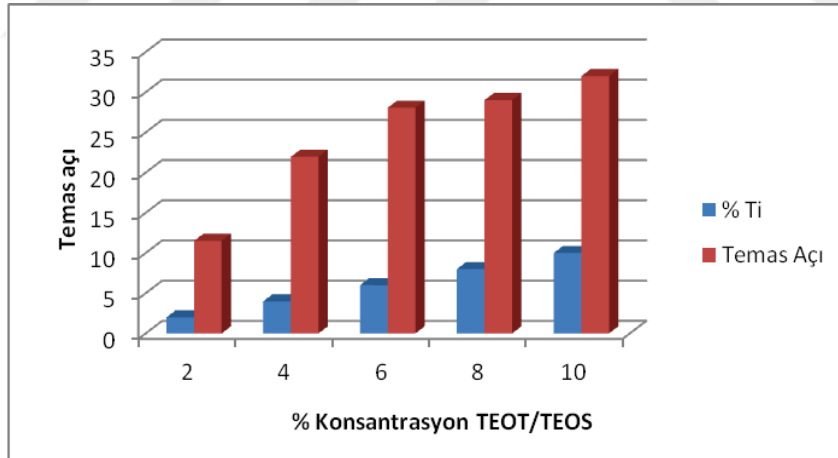
Şekil 6.3. Temas açısının CeO₂/ TEOS miktarı ile değişimi

Yukarıdaki şekil 6.3’de görüldüğü gibi %6 CeO₂/ TEOS içeren camın yüzeyle en düşük açı yaptığı süper hidrofilik özellik gösterdiği görülmektedir. Metal oksitler, film halinde kaplandığında ya da tanecikli yapıda bir katı yüzey üzerine bırakıldıklarında yüzey morfolojilerine göre farklı temas açılarında yayılım sağlayabilirler. Yani diğer bir tanımla; yüzeylerin ıslatılabilirlik özellikleri, yüzey kaplama özellikleri, kalsinasyon işlemiyle, tanecik boyutuyla ve tanecik yoğunluğuyla ile değiştirilebilir. Mezo gözenekli metal oksit kaplamalarda yüzeyin enerjisi azaldığı için süper hidrofilik yapılar elde edilebilmektedir. Bu çalışmada CeO₂ içerikli ince filmlerle Cr(NO₃)₆ içerikli ince filmler karşılaştırıldığında; Cr(NO₃)₆ içerikli filmlerin temas açılarının daha düşük olduğu daha süper hidrofilik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Cr(NO₃)₆ ve CeO₂ ‘un yüzey morfoloji özelliklerinin ve tanecik boyutunun farklı olması, kromatın oksidasyon değerinin +6, seryumun oksidasyon değerinin +3 olması yüzeyde hidroksil (-OH) yapılarının derişimi artmakta ve daha fazla hidroksil bağı yapabilecek yüzey düzensizlikleri, yani aktif grup oluştuğu düşünülmektedir. Böyle olunca da süper hidrofilik özelliğe etki ettiği sonucuna varılır.

6.1.3. Titanyum içerikli mezogözenekli silika ince filmlerinin temas açısı ölçümleri



Resim 6.9. %2 TEOT /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



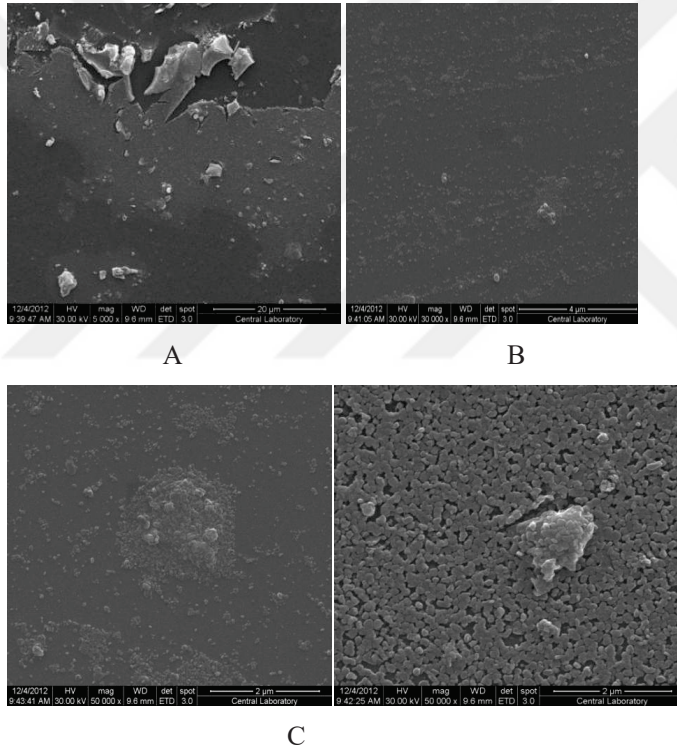
Şekil 6.4. Temas açısının TEOT/TEOS miktarı ile değişimi

Yukarıdaki şekil 6.4’de görüldüğü gibi %2 TEOT/ TEOS içeren camın yüzeyle minimum açı yaptığı yani süper hidrofilik özellik gösterdiği görülmektedir. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{TEOS}$ ve CeO_2/TEOS içerikli ince filmlerle karşılaştırıldığında TEOT/TEOS içerikli ince filmlerin hidrofilik özellik gösterdiği ancak temas açılarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun en önemli nedenin de metal ince filmlerin yüzey enerjilerinin metal oksitlerden ve saf metallerden daha düşük olmasıdır. Bu nedenle, ince filmlerin yüzey enerjileri pürüzlülük ve yüzeyin

kimyasal yapısı ile yüzeylerin hidrofilik özelliklerinin tasarımında yüzey morfolojisinin yanı sıra kimyasal yapısının da göz önüne alınması gerekir.

6.2. SEM Analizleri

%6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri



Resim 6.10. %6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ / TEOS kaplı örneklerin SEM görüntüleri

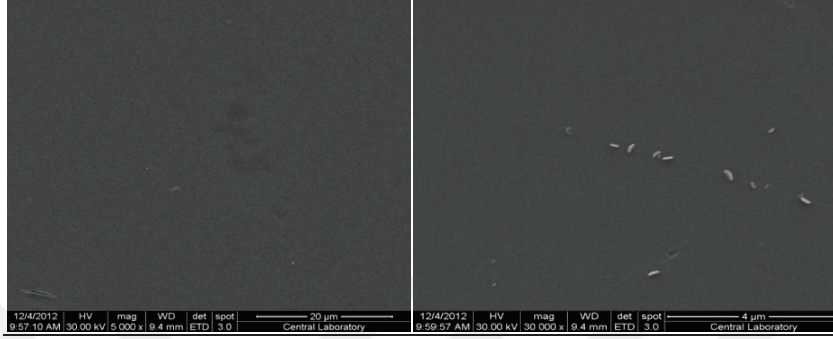
A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü

B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

C. X50.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Kaplanan cam yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde literatürdeki benzer çalışmalara yakın şekilde gözlemlendiği, nano boyutlu parçacık ilavesiyle kromat cam ince filmlerin yaklaşık olarak 50 nm çapında oldukça homojen tanecik dağılımına sahip olduğu, yüzey alanının camsı ve amorf titanyum dioksit örneklere göre çok daha yüksek olduğu ve gözenekli bir yapı bulunduğu görüldü. (Resim 6.10) .

Sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ İçerikli Mezogözenekli İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri



A

B

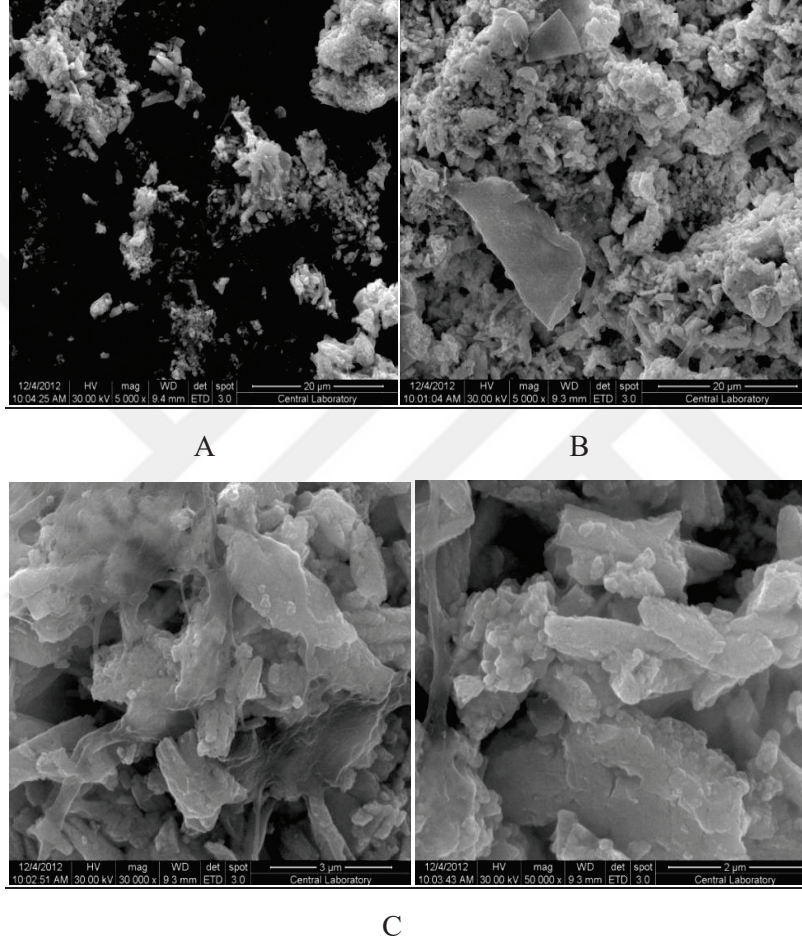
Resim 6.11. %6 Sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ kaplı örneklerin SEM görüntüleri

A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü

B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Kaplanan cam yüzeylerin SEM görüntüleri sadece kromat içeren ince filmlerin homojen tanecik dağılımına sahip olduğu, yüzey alanının amorf bir yapı da bulunduğu görüldü.(Resim 6.11)

Seryum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri



Resim 6.12. % 6 CeO₂/ TEOS kaplı örneklerin SEM görüntüleri

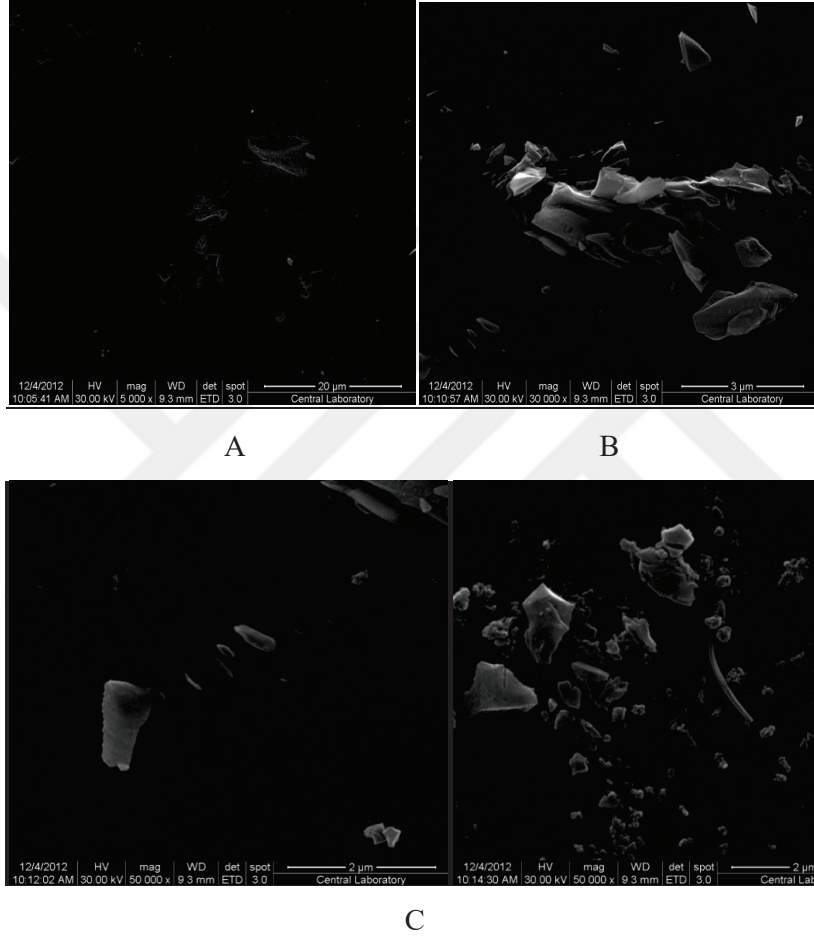
A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü

B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

C. X50.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Kaplanan cam yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde literatürdeki benzer çalışmalara yakın şekilde görüldüğü, nano boyutlu parçacık kristaller arasında sinterlenme olduğu ve kristallerin birbirlerine bağlanmaya başladıkları gözlemlendi.

Titanyum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri



Resim 6.13. % 6 TEOT / TEOS kaplı örneklerin SEM görüntüleri

A. X5000 büyütülmüş SEM görüntüsü

B. x30.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

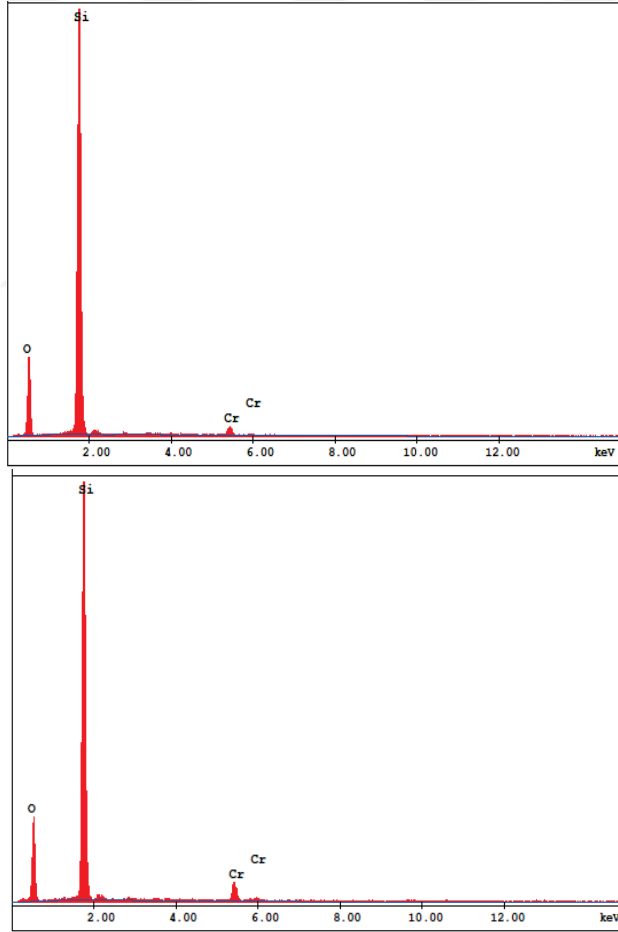
C. X50.000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Kaplanan cam yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde literatürdeki benzer çalışmalara yakın şekilde görüldüğü, nano boyutlu parçacık ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünün arttığı belirlendi. Ancak yine literatürdeki benzer çalışmalarda olduğu gibi, nano parçacık miktarının belirli bir değerin üzerine çıkmasıyla nano kompozit kaplamanın yüzey üzerinden kolayca ayrılabilir hale geldiği SEM görüntülerinden anlaşıldı. Bu durum SiO_2 ile cam yüzey arasındaki adezyon

kuvvetinin, diğer kromat, serilyum ve titanyum ile kaplanan cam yüzeyler arasındaki adezyon kuvvetinden daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü.

6.3. EDS Analizleri

Aşağıdaki çizelgelerde kromat, seryum ve titanyumla yüzey kaplaması yapılmış olan nano partiküllerinin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi için EDS spektrumları verilmiştir.



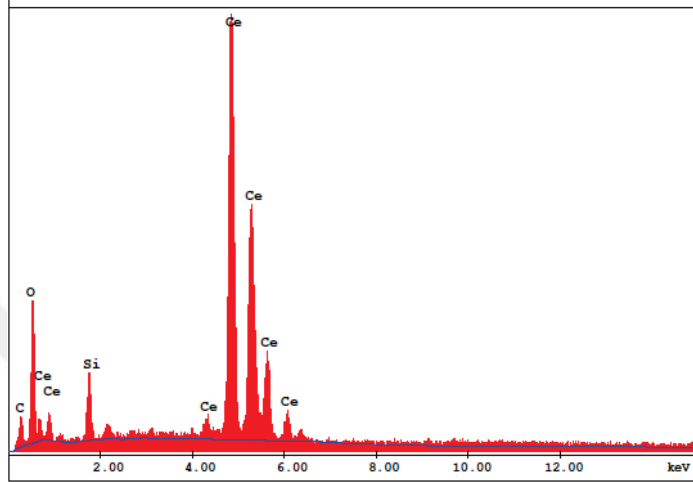
Şekil 6.5. %6 Cr (NO₃)₆/ TEOS kaplı örneklerin EDS spektralleri

Element Wt % : C K 42,11, SiK 55,47 , CrK 2,42

Total 100,00

Element Wt % : CrK 4,62 , O K 41,81 ,SiK 53,57

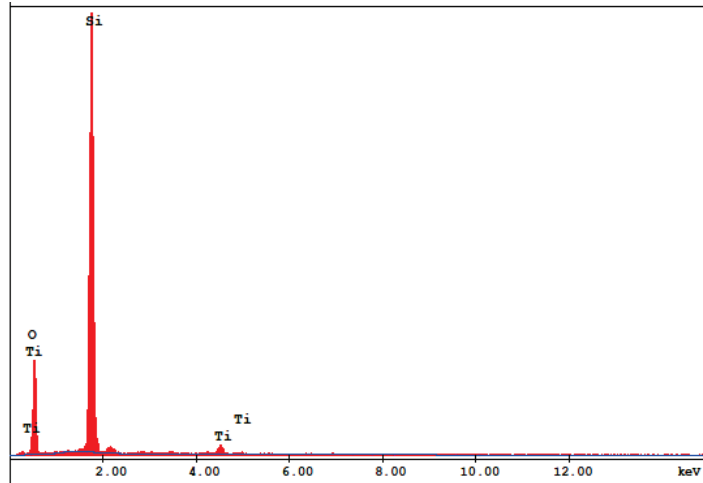
Total 100,00



Şekil 6.6. %6 CeO₂/ TEOS kaplı örneklerin EDS spektrasi

Element Wt % : C K 11,89 , O K 16,59 ,SiK 5,04 , CeL 66,47

Total 100,00



Şekil 6.7. %6 TEOT/ TEOS kaplı örneklerin EDS spektrasi

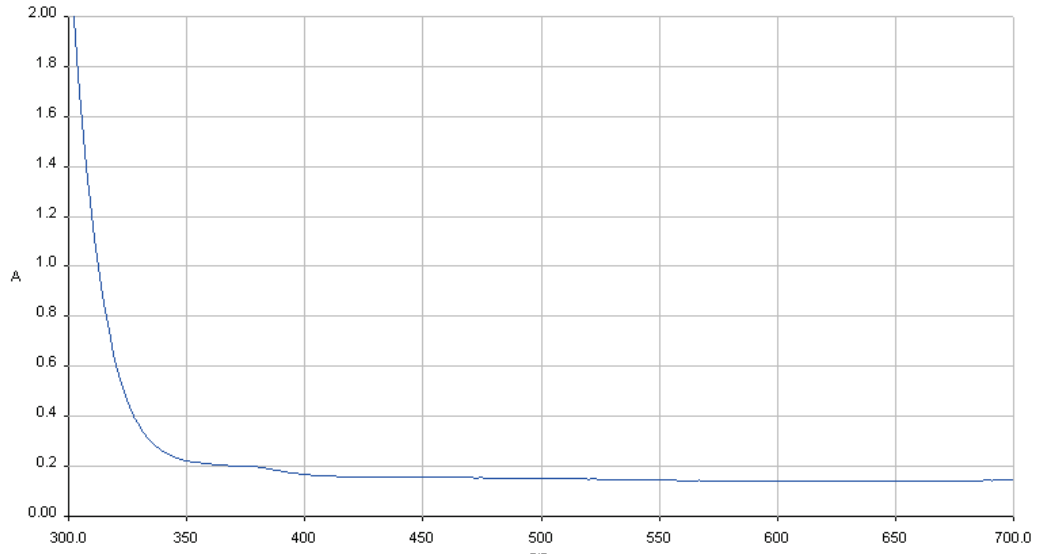
Element Wt % : TiK 1,84 , O K 46,45 ,SiK 51,71

Total 100,00

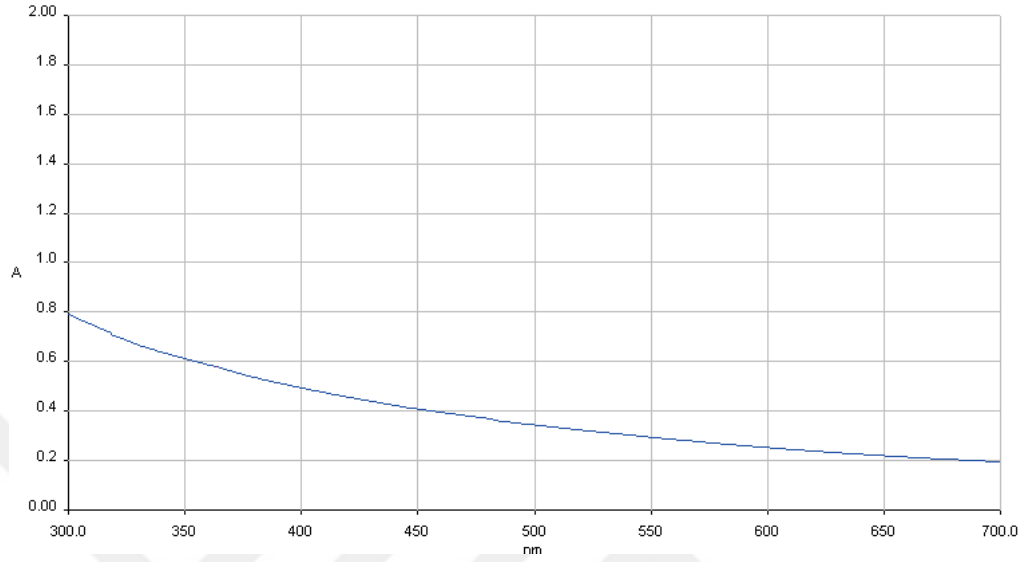
Elde edilen piklerin Si, O ve C atomlarına ait olması yüzeylerin SiO₂ ve yüzeyde kaplanan kimyasal bir arada içerdiğini göstermektedir.

6.4. UV-Visible Analizleri

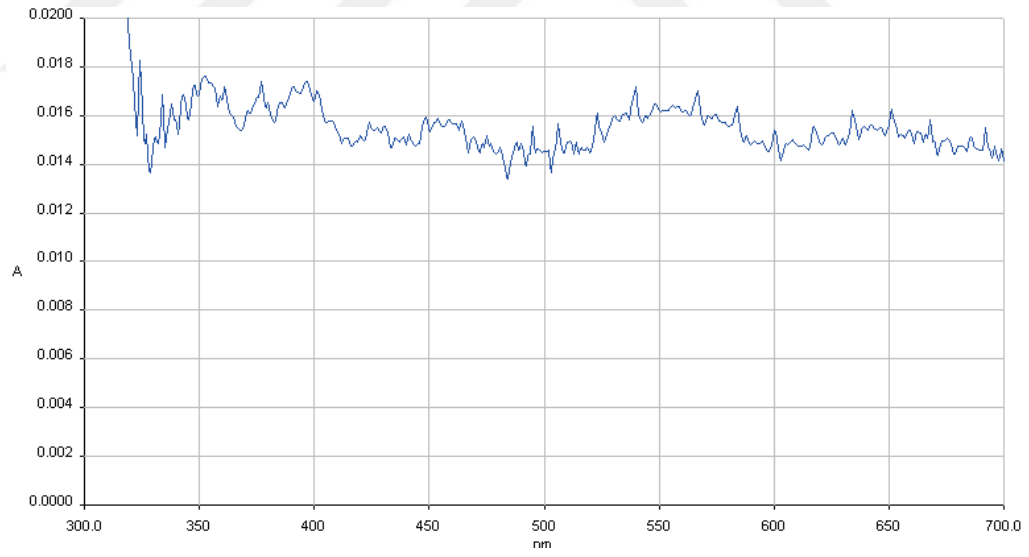
Bu amaçla 500 °C sıcaklık ve dört saat süreyle kalsine edilen örneklerin UV-Vis spektrofotometresi ile analizleri 300-700 nm dalga boyu aralığında yapıldı. Analizler çift ışınli spektrofotometre cihazı ile yapılmış olup referans olarak temizlenmiş cam kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre incelen tüm örneklerde ince filmin karakteristik boyutu 450 nanometreden küçüktür. Sol-Jel tekniği ile üretilen ince filmlerde karakteristik boyut yoğun ve camsı filmlerde film kalınlığı, gözenekli ve tanecikli filmlerde ise tanecik çapını ifade etmektedir. 500°C’de kalsine edilmiş cam plakaların UV-Vis ölçümleri aşağıdaki çizelgelerde ve belirtilen dalga boyu aralığında taranmış dalga boyu-absorbans UV-visible spektrumları aşağıdaki şekil ve çizelgelerde verilmiştir (çizelge 6.2-6.5. şekil 6.8-6.11).



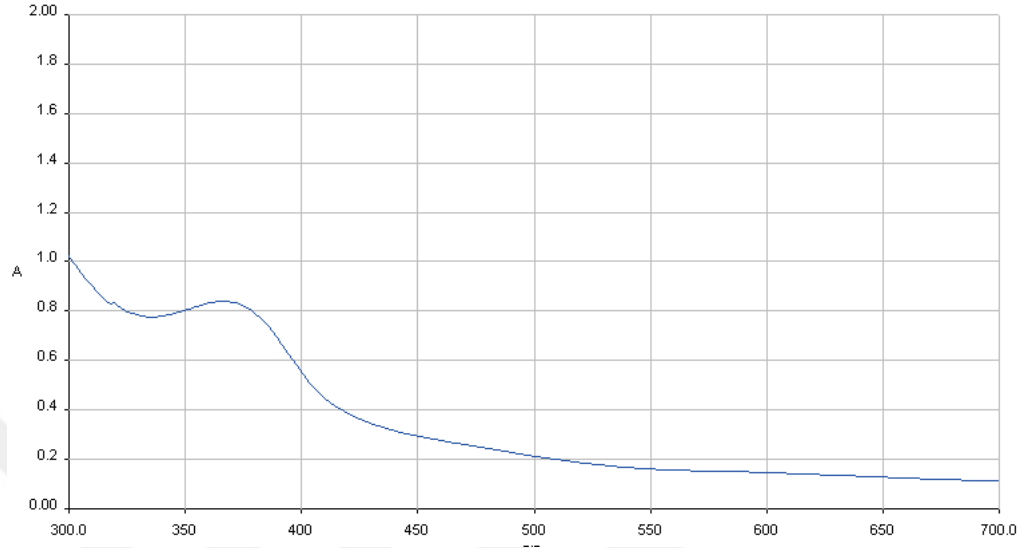
Şekil 6.8. %8 Cr(NO₃)₃/TEOS 370 nm absorpsiyonu



Şekil 6.9. %4 CeO₂/TEOS 426nm absorpsiyonu



Şekil 6.10. %4 TEOT /TEOS 426nm absorpsiyonu



Şekil 6.11. %8 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 370 nm absorpsiyonu

Şekil 6.8-6.11 farklı hacimsel yüzdelerde hazırlanan ve farklı kimyasallarla kaplanan ince filmlerin UV-Visible spektrumunu göstermektedir. UV –visible spektrumlarından ince film tarafından absorblanan maksimum absorpsiyon değeri ölçüldü ve absorplama bölgesi belirlendi. Ölçülen bu değerler karşılaştırma yapmak için aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 6.3. Farklı Yüzdelerde hazırlanan sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ hacimsel derişim (%)	Dalgaboyu (nm)	Geçirgenlik(%)
%2	370nm	83,312
%4	370nm	45,038
%6	370nm	79,659
%8	370nm	16,519
%10	370nm	48,653

Çizelge 6.4. Farklı Yüzdelerde hazırlanan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ /TEOS içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ / TEOS hacimsel derişim (%)	Dalgaboyu (nm)	Geçirgenlik(%)
%2	375nm	85,656
%4	371nm	95,006
%6	373nm	93,181
%8	370nm	79,891
%10	373nm	83,801

Çizelge 6.5. Farklı Yüzdelerde hazırlanan TEOT/TEOS içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri

TEOT/TEOS hacimsel derişim (%)	Dalgaboyu (nm)	Geçirgenlik(%)
%2	426nm	95,82
%4	426nm	98,083
%6	426nm	98,453
%8	426nm	97,358
%10	426nm	97,118

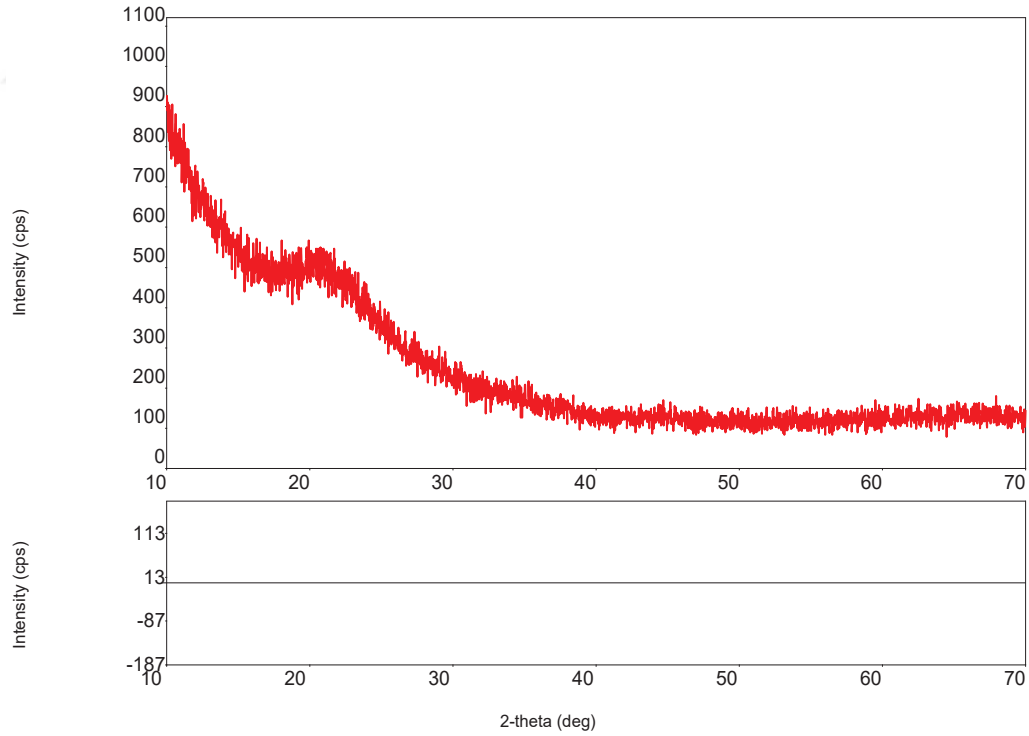
Çizelge 6.6. Farklı Yüzdelerde hazırlanan CeO_2 /TEOS içeren İnce Filmlerin UV-visible Maksimum Geçirgenlik Ölçümleri

Seryum hacimsel derişim (%)	Dalgaboyu (nm)	Geçirgenlik(%)
%2	360nm	95,487
%4	360nm	41,371
%6	360nm	76,532
%8	360nm	95,529
%10	360nm	87,751

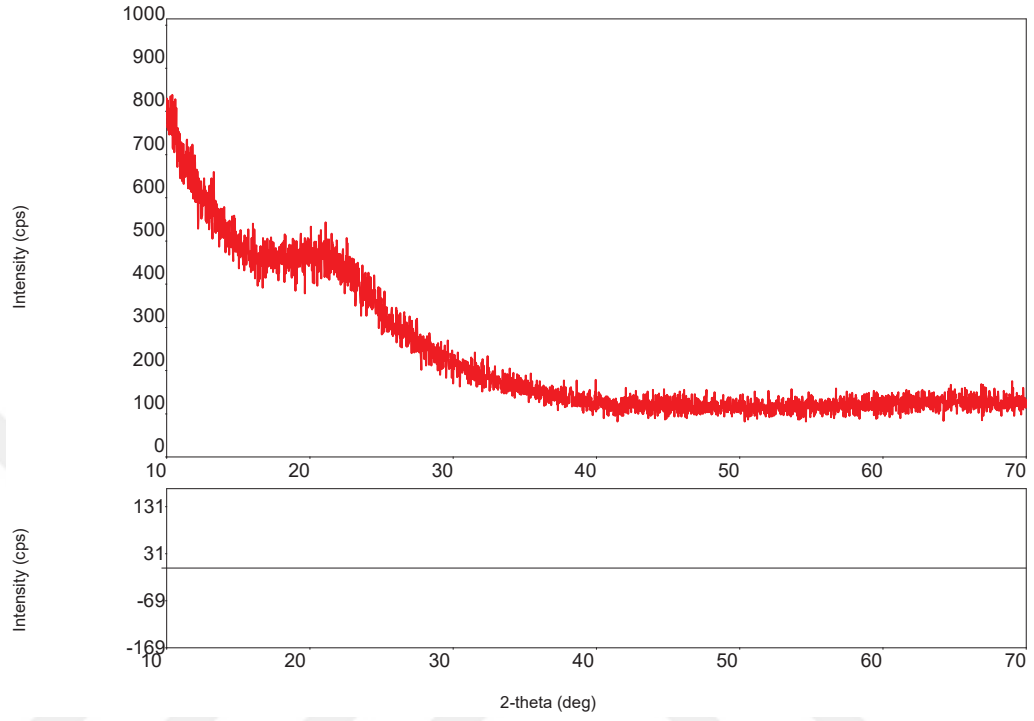
Yukarıdaki spektrum ve çizelgelerden görüldüğü üzere 350 ile 400 nm arasında önemli ölçüde bant boşluğu değişikliği olduğu gözlenmiştir. Bunun 500°C’de yapılan kalsinasyon hızının yavaş olmasından kaynaklanabileceği değerlendirildi. Tüm örnekler için elde edilen bant boşlukları 370 nm civarındadır ve literatürle uyumludur. UV-Vis spektrofotometresi absorbands değerleri ve temas açısı ölçümü sonuçları cam yüzeyde daha yüksek hidroksil aktif gruplarının varlığını göstermektedir.

6.5.XRD Analizleri

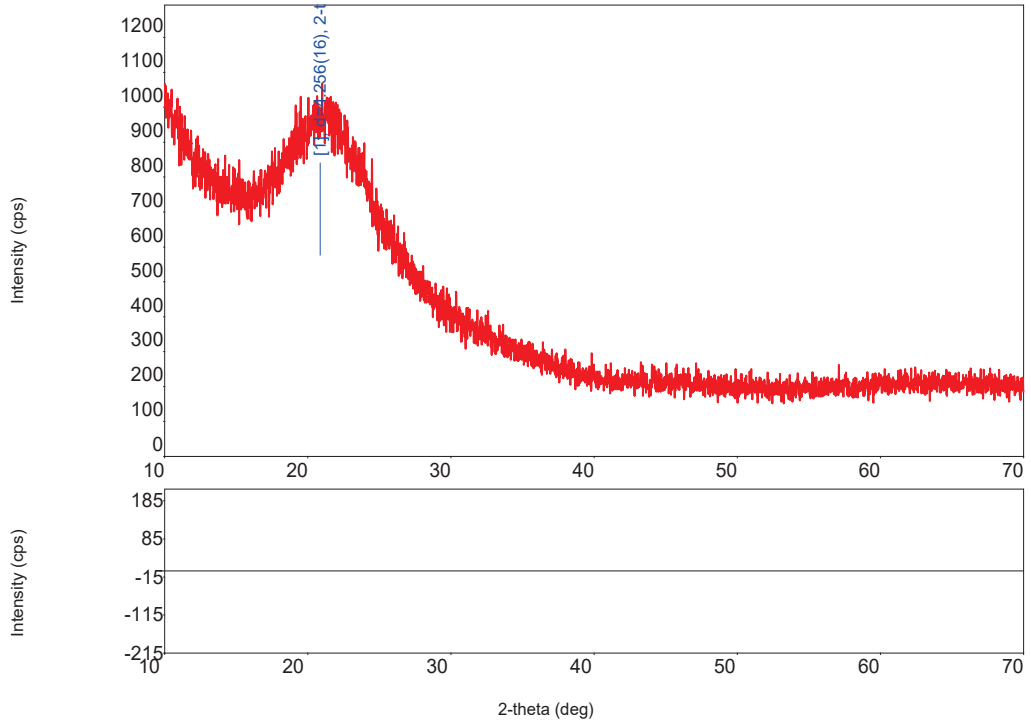
Aşağıdaki şekiller kromat, seryum ve titanyumla yüzey kaplaması yapılmış olan nano partiküllerinin yüzeylerindeki kristal yapı değişimlerinin XRD spektrumlarını göstermektedir.



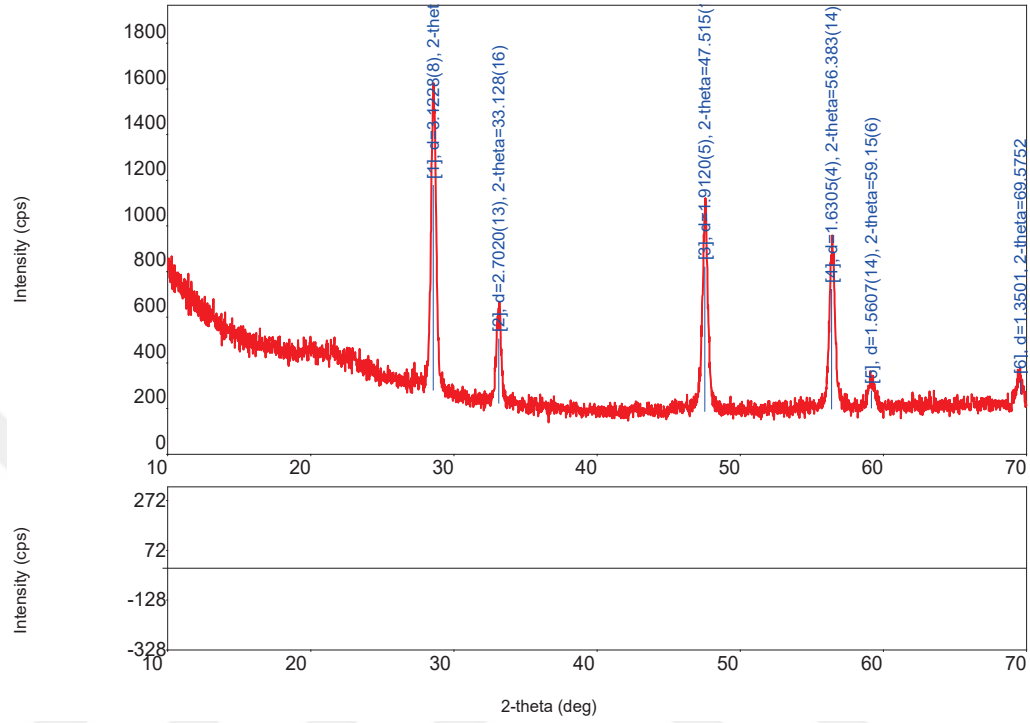
Şekil 6.12 .%6 Cr(NO₃)₆ içeren İnce Filmin XRD Spektrumu



Şekil 6.13 .%6 TEOT/TEOS içeren İnce Filmin XRD Spektrumu



Şekil 6.14 . %6 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ /TEOS içeren İnce Filmin XRD Spektrumu



Şekil 6.15 . %6 CeO₂ /TEOS içeren İnce Filmin XRD Spektrumu

Yukarıdaki şekil 6.12-6.15 incelendiğinde CeO₂/TEOS ve Cr(NO₃)₆ /TEOS ile kaplanan ince filmlerin pik verdiğini, sadece Cr(NO₃)₆ ve TEOT ile kaplanan ince filmlerin ise hiçbir grazing açısında pik vermediği gözlemlendi. Silika içermeyen sadece Cr(NO₃)₆ ve TEOT/TEOS ile kaplanan ince filmlerin kristal yapı göstermediği gözlemlendi. Camın yapısına yakın amorf yapı göstermelerinin nedenini; kimyasalların ince filme homojen olarak dağılımı ve kullanılan kimyasalların nano boyutunun oldukça küçük olmasıyla açıklanabilir. CeO₂/TEOS ve Cr(NO₃)₆ /TEOS ile kaplanan ince filmlerin ise kristal yapı özelliği gösterdiği gözlemlendi.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmada; nano teknoloji yardımıyla süper hidrofilik cam ince film yüzeylerinin oluşturulabilmesi için gereken teorik bilgilerin yanı sıra planlanan deneysel çalışma gerçekleştirildi. Elde edilen yüzeylerin özelliklerinin anlaşılabilmesi için karakterizasyon analizleri sonuçlarına yer verildi. Yapılan gözlemler ve ölçümlere göre nano partikül konsantrasyonu ve boyutunun süper hidrofilik ve transparanlık özelliklerindeki değişim incelendi. Kaplanan ince filmler; yüzey temas açısı ölçümleri, XRD, SEM, UV-visible ve EDS teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Sentez için sol-jel/daldırma metodu kullanıldı. Sentez sırasında silika alkoksit olarak TEOS (tetraetilortosilikat) ve katalizör olarak Brij-35 ($C_{12}H_{25}(OCH_2-CH_2)_4OH$) kullanıldı. Yüzey modifikasyonu için $Cr(NO_3)_6$ ve çözücü olarak ise etanol kullanıldı. Farklı hacimsel $Cr(NO_3)_6$ /TEOS konsantrasyon oranları kullanıldı. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla CeO_2 /TEOS ve TEOT/TEOS ince filmleri de aynı metotla hazırlandı. Çözücü olarak genellikle alkoller kullanılmaktadır. Burada alkolün saflığı çok önemlidir. Kalsine sıcaklığının $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde olması durumunda camın yapısının bozulduğu gözlemlendi. Bu yüzden hazırlanan ince filmlerin kalsine sıcaklığı $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak seçildi. Kalsinasyon sonucunda daha hidrofilik bir yapının oluşması, yüzeyin gözenekli yapısının artması ve silika yüzeyinin diğer yüzeylere kıyasla daha fazla hidroksil ($-OH$) aktif grupları oluştuğu düşünülmektedir ve bu grupları içermesi nedeniyle oldukça hidrofilik bir yapı haline geldiği sonucuna varılır.

Temas açısı ölçümleri incelendiğinde; çözelti içerisindeki silika miktarının nano boyutlu parçacıkların cam yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı ve temas açısı değerlerinin süper hidrofilik yüzey özelliği kattığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre kaplamalardan önce 88.03° 'lik bir temas açısı veren saf cam plaka $Cr(NO_3)_6$ /TEOS kullanılarak elde edilen numunenin temas açısı kaplamasından sonra 6.06° ye düşmüştür. Saf suyun yüzeyle yaptığı açı, kaplama ve kalsinasyon yapıldığında kalsinasyon yapılmamış cama göre belirgin bir azalma göstermiştir. Yani yüzey

kalsinasyon sonucunda daha hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir. Ayrıca UV ışınlama sonrası daha da hidrofilik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Üretilen ince filmler malzeme sınıflandırmasında 20 dereceden daha düşük temas açısına sahip oldukları için “süper hidrofilik” yüzey sınıfına girmektedir. Farklı kimyasalla kaplanan ve farklı miktarlarda hazırlanan ince filmlerin temas açıları ölçüldüğünde ise %2 ve %6 oranındaki ince filmlerde en düşük açının ölçüldüğü yani süper hidrofilik özelliği gösterdiği görülmüştür.

Hazırlanan yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde CeO_2 ile kaplanan ince filmlerin literatürdeki çalışmalara benzer şekilde nano boyutlu parçacık kristaller arasında sinterlenme olduğu ve kristallerin birbirlerine bağlanmaya başladıkları, CrMS ince filmlerin yaklaşık olarak 50 nm çapında oldukça homojen tanecik dağılımına sahip olduğu, yüzey alanının camsı ve amorf titanyum örneklerle göre çok daha yüksek olduğu ve gözenekli bir yapı bulunduğu gözlenmiştir. Sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ile kaplanan ince filmlerin homojen tanecik dağılımına sahip olduğu, yüzey alanının amorf bir yapıda bulunduğu görülmektedir.

EDS analizler; Elde edilen piklerin Si, O ve C atomlarına ait olması yüzeylerin SiO_2 ve yüzeyde kaplanan kimyasal bir arada içerdiğini göstermektedir.

500 °C sıcaklık ve dört saat süreyle kalsine edilen örneklerin UV-Vis spektrofotometresi ile analizleri 300 ile 700 nm dalga boyları aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler çift ışınli spektrofotometre cihazı ile yapılmış olup referans olarak temizlenmiş cam kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre incelen tüm örneklerde ince filmin karakteristik boyutu 450 nanometreden küçüktür. Sol-jel tekniği ile üretilen ince filmlerde karakteristik boyut; yoğun ve camsı filmlerde film kalınlığı, gözenekli ve tanecikli filmlerde ise tanecik çapını ifade etmektedir. Tüm örnekler için elde edilen bant boşlukları 370 nm civarındadır ve literatürle uyumludur. UV-Vis spektrofotometresi ve temas açısı ölçümü sonuçları yüzeyde daha yüksek hidroksil aktif gruplarının varlığını göstermektedir.

XRD analizleri incelendiğinde; CeO_2/TEOS ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6/\text{TEOS}$ ile kaplanan ince filmlerin pik verdiğini, sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ve TEOT/TEOS ile kaplanan ince filmlerin ise hiçbir grazing açısında pik vermediği gözlemlendi. Silika içermeyen sadece $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ ve TEOT/TEOS ile kaplanan ince filmlerin kristal yapı göstermediği gözlemlendi. Camın yapısına yakın amorf yapı göstermelerinin nedenini; kimyasalların ince filme homojen olarak dağılımı ve kullanılan kimyasalların nano boyutunun oldukça küçük olmasıyla açıklayabiliriz. CeO_2/TEOS ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_6/\text{TEOS}$ ile kaplanan ince filmlerin ise kristal yapı özelliği gösterdiği gözlemlendi.

Yapılan deneysel çalışmalarda kaplama alt yüzeyi olarak sıklıkla kullanılan cam lameller ve kuvars plakalar kullanılmıştır. Çalışmalar farklı kaplama alt yüzeyleri üzerinde de gerçekleştirilerek uygulama alanları artırılabilir. Örnek olarak; bakır levhalar, PVC 'ler, sera naylonları v.b. verilebilir.

Deneysel çalışmalarda yüzeylerin kaplanması amacıyla daldırma yöntemi kullanılmıştır. Daldırma yöntemiyle hazırlanan yüzeylerde kaplama kalınlığının her noktada homojen olarak sağlanması oldukça güçtür bu nedenle yüzeyin daha homojen kaplanmasını sağlayacak başka kaplama yöntemlerinin kullanılması da mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

1. Tevfik, H., “Pamuk Prenseler ve Katrilyonlarca Cüce”, Hayy Yayıncılık , İstanbul, 80 (2005).
2. Arnall, H., “Future Technologies, Today’s Choices Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics; A technical, political and institutional map of emerging Technologies” , **Department of Environmental Science and Technology Environmental Policy and Management Group Faculty of Life Sciences Imperial College London University of London**, London , (2002).
3. Bergeson, L. L., “The Regulatory Implications of Nanotechnology”, Environmental Quality Management, **Wiley InterScience** , (2004).
4. Zhao, O. O., Boxman, A., ve Chowdhry, U., “Nanotechnology In The Chemical Industry – Opportunities And Challenges”, **Journal of Nanoparticle Research 5**, Netherlands ,567–572 (2003).
5. Aybarç, U., “Stratejik Teknoloji Yönetimi Açısından Nanoteknolojinin Değerlendirilmesi ve Bir Uygulama” Yüksek lisans tezi , **Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, İzmir (2007).
6. Foster, L. E., “Nanotechnology: Science, Innovation, and Opportunity”, **Prentice Hall**, (2005).
7. Roco, M. C., “The Emergence And Policy _mplications Of Converging New Technologies Integrated From The Nanoscale”, **Journal of Nanoparticle Research 7**: 129–143 (2005).
8. Amato, I., “Nanotechnology: Shaping The World Atom By Atom, National Science and Technology Council Committee on Technology The Interagency Working Group on Nanoscience”, **Engineering and Technology**, Washington,(1999).
9. Kelsall, R. W., Hamley, I. W., Geoghean, M., “Nanoscale science and technology”, **John Wiley and Sons**, 1-5 (2005).
10. Erkoç, Ş., “Nanobilim ve nanoteknoloji”, 3.Baskı, **ODTÜ Yayıncılık**, Ankara, 3-29 (2008).
11. Gürmen, S., Ebin, B., “Nanopartiküller ve üretim yöntemleri”, **Metalurji Mühendisleri Odası**, 31-38 (2010)
12. Özdoğan E., Demir, A., Seventekin, N., “Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları” **Tekstil ve Konfeksiyon**, 3:159-167 (2006).

13. Özgür, H., Gemici, Z., Bayındır, M., “Akıllı nanoyüzeyler”, Nisan, **Bilim ve Teknik**, 52-56 (2007).
14. Çıracı, S., Süzer, Ş., Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydın, A., Gemici, Z., Yılğör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü, Ö., Gürsen, İ., “Türkiye’de nanoteknoloji”, Aralık, **Bilim ve Teknik**, 1-7 (2006).
15. Özcan, C., “Surface free energy evaluation, plasma surface modification and biocompatibility studies of PMMA films”, Yüksek Lisans Tezi, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 83 (2006).
16. İnternet: “Interfacial Chemistry, Operating manual DataPhysics OCA” <http://www.dataphysics.com> (2002).
17. Cantin, S., Bouteau, M., Benhabib, F., Perrot, F., “Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir–Blodgett surfaces, Comparison of different approaches” **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, 276,107,115 (2005).
18. Teasdale, P. R., Wallace, G., “In situ characterization of conducting polymers by measuring dynamic contact angles with Wilhelmy’s plate technique, Reactive Polym”, **Griffith University Griffith School of Environment**, 24,157,164 (1995).
19. Chvedov, D., Arnold, A. , “Effect of surface topography of a rolled sheet on contact angle”, **Ind Eng Chem Research**, 43, 1451–1459 (2004).
20. Lin, Y., “Fabrication and characterization of transparent superhydrophilic superhydrophobic silica nanoparticulate thin films”, A Department of Chemical Engineering, **National Cheng Kung University**, Taiwan, (2011).
21. Yamashita, H., “Photo-induced super-hydrophilic property and photocatalysis on transparent Ti-containing mesoporous silica thin films” **Osaka University**, Osaka, Japan, 565-0871(2006).
22. Horiuchi, Y., “Photo-induced surface hydrophilic properties on the Ti- and V-containing mesoporous silica thin films”, **a Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University**, Osaka, Japan, 565-0871 (2008).
23. Guana, S., Yin, S., Y., “Effect of rare earth addition on super-hydrophilic property of TiO₂/SiO₂ composite film”, **East China University of Science and Technology**, Shanghai ,(2002).

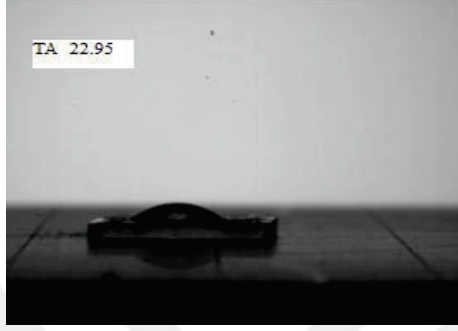
24. Mori, K., "Investigation of local structures and photo-induced surface properties on transparent Me(Ti, Cr)-containing mesoporous silica thin films", *Division of Materials and Manufacturing Science*, 4 December (2006).
25. Yamashita, H., "Surface hydrophilic-hydrophobic property on transparent mesoporous silica thin films containing chromium oxide single-site photocatalyst", *Division of Materials and Manufacturing Science*, Osaka, 22 January (2008).
26. Gancarz, I., Bryjak, J., Pozniak, G., Tylus, W., "Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization II. Amines plasma", *European Polymer Journal*, 39: 2217-2224 (2003).
27. J. Kasanen, M. Suvanto, T.T. Pakkanen, "Self-Cleaning, Titanium Dioxide Based, Multilayer Coating Fabricated on Polymer and Glass Surfaces", *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 2597, 2606 (2009).
28. Tran, D.T., Mori, S., Suzuki, M., "Characteristics of polyimide-based composite membranes fabricated by low-temperature plasma polymerization", *Thin Solid Films*, 516: 4384-4390 (2008).
29. Wang, C., Chen, J., "Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation", *Applied Surface Science*, 253: 4599-4606 (2007).
30. Ru, L., Jie-rong, C., "Studies on wettability of medical poly(vinyl chloride) by remote argon plasma", *Applied Surface Science*, 252: 5076-5082 (2006).
31. The Merck Index, Eleventh Edition, *Merc & CO. Inc.*, New Jersey, (1989).
32. Mitsui, T., "Body Cosmetic, New Cosmetic Science", *Elsevier Science*, Amsterdam, 446-478 (1976).
33. Ye, Q., Liu, P. Y., Tang, Z. F., Zhai, L., "Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, Vacuum", *Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, PR China*, 627-631 (2007).
34. Augustynski, J., "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochimica Acta*", *Journal of Applied Electrochemistry*, 38-43 (1993).
35. Rao, M. V., Rajeshwar, K., Verneker, P., "Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions", *Journal of Physical Chemistry*, 84 (1980).
36. Diebold, U., "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, 48, 53, 229 (2003).

37. İnternet: Property of Chromium “Property of Chromium and Chromium oxide”
http://www.chemsoc.org/viselements/pages/data/chromium_data.html(2013).
38. İnternet: Property of Chromium “Property of Chromium and Chromium oxide”
<http://encyclopedia.laborlawtalk.com>(2013).
39. İnternet:Webelements“Nanotechnology Products” , <http://www.webelements.com> (2013).
40. Trovareli A., “Catalysis By Ceria and Related Materials”, *Catalytic Science Series* , 2: (2002).
41. Gschneidner, Jr. K. A., Bünzli, G., Pecharsky V. K., “Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths”, 38, North Holland (2008).
42. Guan, K., Yin,Y., “Effect of rare earth addition on super-hydrophilicproperty of TiO₂/SiO₂ composite film”, *East China University of Science and Technology*, January(2004).
43. İnternet: “Physical sciences for use with the TTSEM and associated simulation software” <http://materialsscience.uoregon.edu/ttsem/SEMbasics.html> (2010).
44. Erkoç, Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji” **ODTÜ Yayıncılık** (2010).
45. Karahan, H.A., “Atmosferik plazma kullanılarak doğal liflerinin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 3-22 (2007).
46. Alves, P., Coelho, J.F.J., Haack, J., Rota, A., Bruinink, A., Gil, M.H., “Surface modification and characterization of thermoplastic polyurethane”, *European Polymer Journal*, 45,1412,1419 (2009).
47. Chibowski E., “ Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis Adv Colloid Interf Sci”, *Department of Physical Chemistry Interfacial Phenomena, Faculty of Chemistry, Sklodowska University*, Poland, 103, 149,172 (2003).
48. Karakaş ,G., Bakır,U., Ersöz ,T.,İ.,Koç, B.,Bayram, B., “Çok İşlevli Cam ve Seramik Ürünleri İçin Yarı İletken Fotokatalitik İnce Filmlerin Geliştirilmesi” , **TÜBİTAK** (2008).
49. Büklü, L. B., “Süperhidrofob Kaplamaların Yüzey Enerjisi” Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze (2006).



EKLER

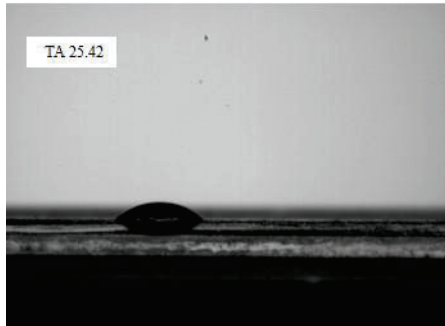
EK-1. Seryum ve Titanyum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin Temas Açı Ölçümleri



Resim1.1. %2 CeO₂ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı

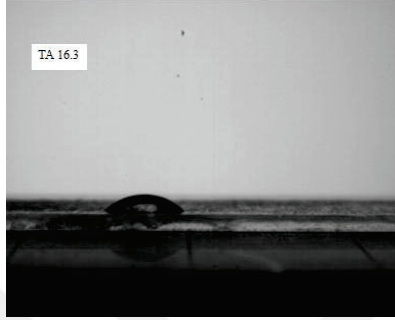


Resim1.2. %4 CeO₂ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



Resim1.3. %8 CeO₂ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı

EK-1(Devam). Seryum ve Titanyum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin Temas Açı Ölçümleri



Resim1.4. %10 CeO₂ /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



Resim1.5. %4 TEOT /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı



Resim1.6. %6 TEOT /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı

EK-1(Devam). Seryum ve Titanyum İçerikli Mezogözenekli Silika İnce Filmlerinin
Temas Açı Ölçümleri



Resim1.7. %10 TEOT /TEOS ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : AKNAR, Songül

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri :

Medeni hali

Telefon

E-mail

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl.	2013
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Böl.	2010
Lise	Ziya Gökalp Süper Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008		İşletme stajı
2009		

Yabancı Diller

İngilizce