

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEK AŞAMALI SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ İLE SAYDAM VE YÜKSEK  
DAYANIMLI SÜPERHİDROFOBİK CAM YÜZEYLERİN OLUŞTURULMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İbrahim Emre GÜLTAKTI**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN**

**ARALIK 2020**







## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

İbrahim Emre GÜLTAKTI



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEK AŞAMALI SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ İLE SAYDAM VE YÜKSEK  
DAYANIMLI SÜPERHİDROFOBİK CAM YÜZEYLERİN OLUŞTURULMASI

İbrahim Emre Gültaktı

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih Büyükserin

Tarih: Aralık 2020

Süperhidrofobik yüzeyler  $150^\circ$ 'nin üzerinde su değme açlarına ve düşük kayma açlarına sahip yüzeyler olarak bilinir. Süperhidrofobik yüzeyler ıslanmama ve kendi kendini temizleme özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görseler de düşük ışık geçirgenliği ve düşük dayanımlarından dolayı endüstride hala aktif olarak kullanılamamaktadır. Özellikle spreycaplama gibi kolay uygulanabilir yöntemlerle yüksek ışık geçirgenliğine ve yüksek dayanıma sahip süperhidrofobik cam yüzeyler elde etmek hem endüstriyel uygulamalar için hem de literatürde en yaygın problemlerdendir. Bu çalışmada gelişmiş imalat yöntemleri kullanılmadan, tek aşamalı spreycaplama yöntemi ile geniş alanlara ekonomik olarak uygulanabilir, ucuz, saydam, yüksek dayanımlı cam yüzeylerin oluşturulması amaçlanmıştır.

Süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için iki ana nokta vardır. Birincisi, yüzey mikro-nano pürüzlülüğünü arttırmak, ikincisi ise yüzey enerjisini azaltmaktır. Bu nedenle, bu tezde, yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için küresel silika nanoparçacıklar (Si NPs) ve yüzey enerjisini azaltmak için ODTS ve PDMS kullanılmıştır.

Tezin ilk bölümünde Stöber yöntemi ile farklı boyutlarda silika nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Sentezlenen silika nanoparçacıkların boyutları  $\text{NH}_4\text{OH}$ , DIW, TEOS gibi öncü kimyasalların miktarları değiştirilerek ayarlanmıştır. Ayrıca santrifüj ve kurutma işlemlerinin silika nanoparçacıklar üzerindeki aglomerasyon mekanizmaları detaylıca incelenmiştir. Tezin ikinci bölümünde, farklı boyutlarda sentezlenen silika nanoparçacık içeren solüsyonların spreyleneşmesiyle oluşturulmuş cam yüzeylerin ışık geçirgenliğı, su temas açısı ve kayma açısı incelenmiştir. Ayrıca silan mofiyeli silika nanoparçacıkların farklı miktarlarda spreyleneşmesiyle oluşturulmuş cam yüzeylerin ışık geçirgenlikleri, su değme açısı ve kayma açısı incelenmiştir. Tezin son bölümünde, PDMS/Si NPs tabanlı cam numuneler üretilmiştir. Spreylenen solüsyondaki silika nanoparçacık ağırlık yüzdesi ve solüsyondaki PDMS/Si NPs ağırlık oranları değiştirilerek üretilen cam yüzeylerin dayanımı, ışık geçirgenliğı, su değme ve kayma açıları incelenmiştir.

Çalışmalarımız, literatürde ilk defa herhangi bir silan modifikasyonu içermeyen ortalama 40 nm hidrodinamik çapa sahip Si NP'ların, seyreltik PDMS çözeltileriyle tek aşamalı olarak cam yüzeylere spreylendiğinde, %70 üzerinde ışık geçirgenliğine, 160° üstünde su değme açılarına ve farklı aşındırma testlerine karşı yüksek dayanım sağladığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Silika nanoparçacık (Si NP), Tek aşamalı syrep kaplama, Saydam ve yüksek dayanımlı süperhidrofobik cam yüzeyler, PDMS/Si NP cam yüzeyler



## **ABSTRACT**

Master of Science

### **FABRICATION OF TRANSPARENT AND HIGH DURABLE SUPERHYDROPHOBIC GLASS SURFACES BY ONE-STEP SPRAY COATING METHOD**

İbrahim Emre Gültaktı

TOBB University of Economics and Technology  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Prof. Dr. Fatih Büyükserin

Date: December 2020

Superhydrophobic surfaces are known as surfaces with water contact angles above 150° and low sliding angles. Although superhydrophobic surfaces are of great interest in the industrial applications due to their non-wetting and self-cleaning properties, they still cannot be used extensively in industry due to low transmittance and low durability. Especially, to achieve durable superhydrophobic glass surfaces with high transmittance by easy-to-apply methods such as spray coating is still the one of most common problems both for industrial applications and in the literature. The aim of this thesis is to fabricate facile, transparent and durable superhydrophobic glass surfaces by one-step spray coating method, which can be applied to large areas affordable without advanced fabrication methods.

There are two main points to achieve superhydrophobic surfaces. The first one is to increase the surface micro-nano roughness and the second one is to decrease the surface energy. Therefore, in this thesis, spherical silica nanoparticles (Si NPs) were used to increase surface roughness, and in order to reduce surface energy, ODTS and PDMS were employed.

In the first part of the study, silica nanoparticles of different sizes were synthesized by using the Stöber method. The size of the synthesized silica nanoparticles was varied by changing the amount of the precursor chemicals such as  $\text{NH}_4\text{OH}$ , DIW, and TEOS. Also, the effect of centrifugation and drying processes on the agglomeration mechanism of on silica nanoparticles have been studied in detail. In the second part of the thesis, the light transmittance, water contact angle and sliding angle of glass surfaces sprayed with solutions of different sized silica nanoparticles were examined. Furthermore, the light transmittance, water sliding and contact angles of glass surfaces that were fabricated by spraying different amounts of silane-modified silica nanoparticle solutions were investigated. In the last part of the thesis, PDMS/Si NPs based glass samples were fabricated. By varying the weight percent of silica nanoparticles in the spray solution and PDMS/Si NPs weight ratios in this solution, the change of the durability, light transmittance, water contact angle and sliding angle of the fabricated glass surfaces were examined.

Our studies have shown for the first time in the literature that Si NPs with an average hydrodynamic diameter of 40 nm without any silane modification, when sprayed on glass surfaces in one step with dilute PDMS solutions, achieve light transmittance above %70, water contact angles over  $160^\circ$  and high durability to different abrasion tests.

**Keywords:** Silica nanoparticle (Si NP), One-step spray coating, Transparent and high durable superhydrophobic glass surfaces, PDMS/Si NP glass surfaces

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, daha lisans öğrencisiyken bana bir şans vererek araştırma grubuna alan, bilgi ve birikimlerini hiç eksik etmeden yol gösteren ve her zaman bana daha iyisini yapabileceğim özgüvenini aşıl原因an değerli danışman hocam Prof. Dr. Fatih Büyükserin'e,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Büyükserin Araştırma Grubu üyeleri Merve Çelik ve Pınar Ertürk'e,

Her anlamda her zaman yanımda olduklarını bildiğim canım anneme, canım babama ve kıymetlim Çağlanaz Akın'a teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xvi</b>
<b>SEMBO LİSTESİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Süperhidrofobik Yüzeyler .....	2
1.1.1 Teorik altyapı .....	3
1.1.2 Doğal süperhidrofobik yüzeyler.....	8
1.1.3 Yapay süperhidrofobik yüzeyler .....	10
1.1.4 Süperhidrofobik yüzeylerin uygulama ve kullanım alanları.....	13
1.2 Silika Nanoparçacıklar (Si NPs).....	14
1.2.1 Stöber yöntemi ile Si NP sentezi.....	14
1.2.2 Si NP'ların yüzey modifikasyonu .....	15
1.3 Önceki Çalışmalar .....	16
1.3.1 Yüksek ışık geçirgenliğine sahip Si NP tabanlı süperhidrofobik yüzeyler .....	16
1.3.2 Yüksek dayanıma sahip Polimer ve Si NP tabanlı süperhidrofobik yüzeyler.....	17
1.4 Tezin Amacı .....	19
<b>2. KÜRESEL SİLİKA NANOPARÇACIKLARIN (Si NPs) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU</b> .....	<b>21</b>
2.1 Giriş.....	21
2.2 Materyaller ve Yöntemler .....	22
2.2.1 Materyaller .....	22
2.2.2 Deneysel yöntemler.....	23
2.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	24
2.3.1 NH <sub>4</sub> OH miktarının Si NP boyutu üzerindeki etkisi .....	25
2.3.2 TEOS miktarının Si NP boyutu üzerindeki etkisi .....	33
2.3.3 Deiyonize su (DIW) miktarının Si NP boyutu üzerindeki etkisi .....	35
2.3.4 Santrifüj ve kurutma işlemlerinin Si NPs üzerindeki etkisi.....	37
<b>3. YÜKSEK IŞIK GEÇİRGENLİĞİNE SAHİP SÜPERHİDROFOBİK CAM YÜZEYLERİN OLUŞTURULMASI</b> .....	<b>43</b>
3.1 Giriş.....	43
3.2 Materyaller ve Yöntemler .....	44
3.2.1 Materyaller .....	44
3.2.2 Deneysel yöntemler.....	44
3.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	45

3.3.1 Si NP boyutunun ışık geçirgenliğine, su değme ve kayma açlarına etkisi .....	45
3.3.2 Cam yüzeylere spreylenen solüsyon miktarının ışık geçirgenliğine, su değme ve kayma açlarına etkisi .....	48
3.3.3 Optimize edilmiş süperhidrofobik cam numunenin su damlama testi .....	51
<b>4. SAYDAM VE YÜKSEK DAYANIMA SAHİP SÜPERHİDROFOBİK CAM YÜZEYLERİN OLUŞTURULMASI.....</b>	<b>53</b>
4.1 Giriş .....	53
4.2 Materyaller ve Yöntemler.....	54
4.2.1 Materyaller .....	54
4.2.2 Yöntemler.....	55
4.2.2.1 Deneysel yöntemler.....	55
4.2.2.2 Dayanım test yöntemleri .....	56
4.3 Bulgular ve Tartışmalar .....	58
4.3.1 Si NP miktarının etkisi .....	58
4.3.1.1 Si NP miktarının değme ve kayma açlarına etkisi .....	58
4.3.1.2 Si NP miktarının ışık geçirgenliğine etkisi .....	67
4.3.1.3 Dayanım testleri .....	68
4.3.2 PDMS/Si NP oranının etkisi .....	78
4.3.2.1 PDMS/Si NP oranının değme ve kayma açlarına etkisi.....	79
4.3.2.2 PDMS/Si NP oranının ışık geçirgenliğine etkisi.....	82
4.3.2.3 Dayanım testleri .....	83
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>91</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>95</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>105</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>111</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 1.1: Süperhidrofilik ( $\Theta < 10^\circ$ ), hidrofilik ( $10^\circ < \Theta < 90^\circ$ ), hidrofobik ( $90^\circ < \Theta < 150^\circ$ ) ve süperhidrofobik ( $150^\circ < \Theta$ ) katı yüzeylerin, su damlası ile temas açılarının şematik gösterimi [24]. ..... 2
- Şekil 1.2: Bir su damlacığının yüzey serbest enerjisinin şematik gösterimi..... 4
- Şekil 1.3: Yeterli moleküler kalınlığa sahip, dikdörtgen çerçeve içerisindeki sıvı film..... 4
- Şekil 1.4: Katı bir yüzey ile temas halinde olan bir su damlasının, üçlü temas hattında etkili olan  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  ara yüzey gerilimlerinin şematik gösterimi... 5
- Şekil 1.5: Young, Wenzel ve Cassie Baxter ıslatma modellerinin şematik gösterimi [24]. ..... 6
- Şekil 1.6: Doğada süperhidrofobik etki gösteren bitkiler ve SEM görselleri; (a) Nelumbo nucifera (Lotus), Euphorbia myrsinites (c), Colocasia esculenta (e), Alocasia macrorrhiza (g); sırasıyla Nelumbo nucifera, Euphorbia myrsinites, Colocasia esculenta, Alocasia macrorrhiza'nın SEM görüntüleri (b), (d), (f), (h) [44]. ..... 9
- Şekil 1.7: (a) Su böceğinin ayak tüylerinin SEM görüntüsü [43], (b) güve kanatlarının hiyerarşik yapısının SEM görüntüsü [49]. ..... 9
- Şekil 1.8: Süperhidrofobik ve süperhidrofobik olmayan yüzeylerin kendi kendini temizleyebilme mekanizmasının şematik gösterimi. (a) Süperhidrofobik yüzey üzerindeki kirlilikler, su temasında yüzeylerini temizleyebilir, (b) Düşük değme açısına sahip katı yüzeyin, su teması halinde, yüzeydeki kirlilikleri temizleyemez [39]. ..... 10
- Şekil 1.9: Yapay süperhidrofobik yüzeyler üretmek için kullanılan bazı üretim yöntemleri. .... 10
- Şekil 1.10: (a) Tek asit muamelesinden sonraki bal peteğine benzer mikro yapılar, (b) farklı asit bileşimleriyle birden fazla kez asit muamelesinden sonraki mikro yapılar, (c) bal peteğine benzer mikro yapılarda bulunan silika nanoparçacıklar [66], (d) Çapı 157 nm ve yüksekliği 239 nm olan nano sütunlu yüzey, (e) çapı 156 nm ve yüksekliği 286 nm olan nano sütunlu yüzey (f), çapı 117 nm ve yüksekliği 792 nm olan nano sütunlu yüzey [68]. ..... 12
- Şekil 1.11: Süperhidrofobik yüzeylerin bazı kullanım alanlarının görselleri [111].. 13
- Şekil 1.12: Tetraetilortosilikat (TEOS) kimyasalının hidroliz ve kondenzasyonu ... 15
- Şekil 1.13: Silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) ve farklı silan gruplarının, silisyum cam yüzey ile bağ yapma şeması. (a) SiO<sub>2</sub>, (b) heksametil-disilazan (HMDS), oktadesil-triklorosilan (ODTS), (d) 3-aminopropil-trietoksisilan (APS), (e) perfulorodesil-triklorosilan (FDTS) [132]. ..... 15
- Şekil 2.1: N0 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği... 25
- Şekil 2.2: Ortalama hidrodinamik çapı 16 nm olan Si NP'ların (N0 numunesi) SEM görüntüsü..... 26
- Şekil 2.3: N1 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği... 26

Şekil 2.4: N2 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği...	27
Şekil 2.5: Ortalama hidrodinamik çapı 24 nm olan Si NP'ların (N2 numunesi) SEM görüntüsü, (a) 80000x büyütme, (b) 160000x büyütme.....	27
Şekil 2.6: N3 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği...	28
Şekil 2.7: Ortalama hidrodinamik çapı 40 nm olan Si NP'ların (N3 numunesi) SEM görüntüsü, (a) 80000x büyütme, (b) 160000x büyütme.....	28
Şekil 2.8: N4 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği...	29
Şekil 2.9: Ortalama hidrodinamik çapı 62 nm olan Si NP'ların (N4 numunesi) SEM görüntüsü.....	29
Şekil 2.10: N5 örneğinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.....	30
Şekil 2.11: Ortalama hidrodinamik çapı 84 nm olan Si NP'ların (N5 numunesi) SEM görüntüsü.....	30
Şekil 2.12: N6 örneğinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.....	30
Şekil 2.13: Ortalama hidrodinamik çapı 130 nm olan Si NP'ların (N6 numunesi) SEM görüntüsü.....	31
Şekil 2.14: N7 örneğinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.....	31
Şekil 2.15: Ortalama hidrodinamik çapı 368 nm olan Si NP'ların (N7 numunesi) SEM görüntüsü.....	32
Şekil 2.16: Silika nanoparçacık içeren solüsyonların 18 saatlik proses aşamasından sonraki görüntüleri. (a) 18 nm (N1), (b) 24 nm (N2), (c) 40 nm (N3), (d) 62 nm (N4), (e) 84 nm (N5), (f) 130 nm (N6), (g) 368 nm (N7). .....	32
Şekil 2.17: NH4OH miktarının Si NP boyutları üzerindeki etkisi.....	33
Şekil 2.18: Değişen TEOS miktarlarının Si NPs üzerindeki etkisini gösteren yoğunluk-boyut dağılım grafiği (a) 0.5 mL TEOS (N3 numunesi), (b) 0.75 mL TEOS (N8 numunesi), 1 mL TEOS (N9 numunesi), (c) 1.25 mL TEOS (N10 numunesi), 1.5mL TEOS (N11 numunesi). .....	34
Şekil 2.19: TEOS miktarının Si NP boyutları üzerindeki etkisi.....	35
Şekil 2.20: Değişen deiyonize su (DIW) miktarının Si NPs üzerindeki yoğunluk-boyut dağılım grafiği. (a) 40 nm (N3 numunesi), (b) 72 nm (N12 numunesi), (c) 104 nm (N13 numunesi), (d) 228 nm (N14 numunesi).....	36
Şekil 2.21: Deiyonize su (DIW) miktarının Si NP boyutları üzerindeki etkisi.....	37
Şekil 2.22: Solüsyondan alınmış Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 80000x büyütme, (b) 300000x büyütme. ....	38
Şekil 2.23: Tek santrifüj işlemi görmüş Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 10000x büyütme, (b) 40000x büyütme. ....	38
Şekil 2.24: İki santrifüj ve yıkama işlemi görmüş Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 150000x büyütme. ....	39
Şekil 2.25: Üç santrifüj, iki yıkama ve kurutma işlemi görmüş Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 5000x büyütme, (b) 40000x büyütme. ....	40
Şekil 2.26: Tek santrifüj işlemi görmüş ve ardından hemen kurutma işlemine tabi tutulmuş Si NP'ların SEM görüntüsü.....	40
Şekil 3.1: Farklı boyutlardaki hidrofobik Si NPs ile oluşturulmuş cam yüzeylerin su değme ve kayma açıları.....	46
Şekil 3.2: Kayma açısı 0° olan T1 numunesinin temas açısı ölçüm cihazından alınan görüntüsü.....	46
Şekil 3.3: Farklı boyutlardaki hidrofobik Si NPs ile oluşturulmuş T1, T2, T3 cam yüzeylerinin ışık geçirgenlikleri.....	47
Şekil 3.4: Cam yüzeylere farklı hacimlerinde spreylene solüsyon miktarının ışık geçirgenliğine etkisi.....	48



Şekil 3.5: Cam yüzeylere farklı hacim miktarlarında spreylenen solüsyonun su değme açısı ve kayma açısı üzerindeki etkisi. ....	49
Şekil 3.6: Hidrofobik Si NP içeren solüsyonların farklı hacimlerde spreylenmesiyle oluşturulmuş cam yüzeylerin SEM görüntüleri. (a) 50 µL solüsyon spreylenmiş cam yüzey, (b) 250 µL solüsyon spreylenmiş cam yüzey. ....	50
Şekil 3.7: 100 µL hidrofobik Si NP içeren solüsyon ile spreylenmiş cam numunenin su damlama testi sonundaki su değme açılarındaki değişim grafiği. ....	51
Şekil 4.1: PDMS/Si NP tabanlı süperhidrofobik cam numunelere uygulanan aşındırma test yöntemleri. (a) su damlama testi, (b) zımpara kağıdı ile aşındırma testi, (c) 3M bant testi. ....	57
Şekil 4.2: (a) Kaplama yapılmamış cam yüzeyin SEM görüntüsü, (b) Si NP içermeyen ve sadece PDMS içerikli solüsyon ile kaplanmış cam yüzeyin SEM görüntüsü. ....	59
Şekil 4.3: Yüzde ağırlıkça farklı miktarda Si NP içeren solüsyonların cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S1 (%0.25 Si NP), S2 (%0.5 Si NP), S3 (%1 Si NP) ve S4 (%2 Si NP) cam yüzeylerinin su değme ve kayma açılarının değişim grafiği. ....	59
Şekil 4.4: Ağırlıkça %0.25 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S1 numunesinin AFM görüntüsü. ....	61
Şekil 4.5: Ağırlıkça %0.25 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S1 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme. ....	61
Şekil 4.6: Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S2 numunesinin AFM görüntüsü. ....	62
Şekil 4.7: Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S2 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme. ....	63
Şekil 4.8: Ağırlıkça %1 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S3 numunesinin AFM görüntüsü. ....	63
Şekil 4.9: Ağırlıkça %1 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S3 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme. ....	64
Şekil 4.10: Ağırlıkça %2 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S4 numunesinin AFM görüntüsü. ....	65
Şekil 4.11: Ağırlıkça %2 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylenmesi ile oluşturulmuş S4 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme. ....	66
Şekil 4.12: Si NP miktarlarının değiştirilmesi ile oluşturulan S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin değişen RMS değerlerine göre, su değme ve kayma açılarındaki değişim grafiği ....	66
Şekil 4.13: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonların cam yüzeylere spreylendikten sonraki ışık geçirgenlikleri. ....	67
Şekil 4.14: Ağırlıkça %0.5 (S2 numunesi) ve %1 (S3 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile kaplanmış cam numunelerin su damla testinden sonraki su değme açılarının değişim grafiği. ....	70
Şekil 4.15: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği. ....	71

Şekil 4.16: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği. ....	72
Şekil 4.17: Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyon ile oluşturulmuş cam numunenin (S2 numunesi) 17 zımpara aşındırma döngüsünden sonraki SEM görüntüleri. (a) 17 kez aşındırma işlemi sonrasında bölgesel olarak yüzeyden kalkmış kaplama ve etkinliğini yitiren mikro-nano pürüzlü yapı, (b) 17 kez aşındırma işlemi sonrasında yüzeyden bölgesel olarak kalkmış kaplama ve etkinliğini koruyan mikro-nano pürüzlü yapı. ....	74
Şekil 4.18: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği. ....	74
Şekil 4.19: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği.....	75
Şekil 4.20: Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyon ile oluşturulmuş cam numunenin (S2 numunesi) 11 bant testi döngüsünden sonraki SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme. ....	77
Şekil 4.21: S2 numunesinin 150°C, 350°C ve 550°C'de 1 saat bekletildikten sonra su değme ve kayma açılarındaki değişim grafiği.....	78
Şekil 4.22: Ağırlıkça 1:3, 1:1 ve 1:8 PDMS/Si NP oranlarına sahip solüsyonların cam yüzeylere spreyleneşmesi ile oluşturulmuş S2, S5 ve S6 numunlerinin su değme ve kayma açılarının değişim grafiği. ....	79
Şekil 4.23: Ağırlıkça 1:1 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşmesi ile oluşturulmuş S5 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.....	80
Şekil 4.24: Ağırlıkça 1:8 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşmesi ile oluşturulmuş S6 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.....	81
Şekil 4.25: Ağırlık.a 1:1 oranında (S5), 1:3 oranında (S2) ve 1:8 oranında PDMS/Si NP (S6) içeren solüsyonların cam yüzeylere spreylendikten sonraki ışık geçirgenlikleri.....	83
Şekil 4.26: Ağırlıkça 1:3 oranında (S2), 1:1 oranında (S5 numunesi), ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği.....	84
Şekil 4.27: Ağırlıkça 1:3 oranında (S2) ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği. ....	85
Şekil 4.28: Ağırlıkça 1:3 oranında (S2), 1:1 oranında (S5 numunesi) ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği. ....	87
Şekil 4.29: Ağırlıkça 1:3 oranında (S2), 1:1 oranında (S5 numunesi), ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP (S6) içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği.....	88

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 2.1: Si NP'ların sentezinde kullanılan öncü kimyasalların miktarları, proses süreleri ve sıcaklık değerleri.....	24
Tablo 2.2: Sentezlenen Si NP'ların ortalama hidrodinamik parçacık boyutu, polidispersite indeksi ve standart sapma değerleri .....	25
Tablo 3.1: T1, T2, T3 süperhidrofobik cam yüzeylerin su değme açıları, kayma açıları ve 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlik değerleri. ....	47
Tablo 3.2: Hidrofobik Si NP içerikli solüsyonun farklı miktarlarda cam yüzeylere spreylendikten sonraki değme açısı, kayma açısı ve 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenliği.....	51
Tablo 4.1: S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 cam numunelerini oluştururken spreylenmiş solüsyonların içerikleri .....	55
Tablo 4.2: Yüzde ağırlıkça farklı miktarlarda Si NP içeren solüsyonların cam numunelere spreylenmesi ile oluşturulmuş S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin su değme ve kayma açıları .....	60
Tablo 4.3: Yüzde ağırlıkça farklı miktarlarda Si NP içeren solüsyonların cam numunelere spreylenmesi ile oluşturulmuş S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlikleri.....	68
Tablo 4.4: Su damlama testine tabi tutulan S2 ve S3 numunelerinin 50000 su damlası damlatıldıktan sonraki su değme açıları .....	69
Tablo 4.5: S1, S2, S3, S4 numunelerinin 0, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez zımpara aşındırma testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları .....	73
Tablo 4.6: S1, S2, S3, S4 numunelerinin 0, 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez bant testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları .....	76
Tablo 4.7: Ağırlıkça farklı PDMS/Si NP oranlarına sahip solüsyonların cam numunelere spreylendikten sonraki su değme ve kayma açıları. ....	80
Tablo 4.8: Ağırlıkça farklı PDMS/Si NP içeren solüsyonların cam numunelere spreylendikten sonra, 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlik verileri .....	82
Tablo 4.9: S2, S5, S6 numunelerinin 0, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez zımpara aşındırma testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları .....	86
Tablo 4.10: S2, S5, S6 numunelerinin 0, 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez bant testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları.. ....	89



## KISALTMALAR

<b>Si NP</b>	: Silika Nanoparçacık
<b>Si NPs</b>	: Silika Nanoparçacıklar
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum dioksit
<b>EtOH</b>	: Etil Alkol
<b>TEOS</b>	: Tetraetilortosilikat
<b>ODTS</b>	: Octodesiltriklorosilan
<b>IPA</b>	: İzopropil Alkol
<b>DIW</b>	: De-iyonize Su
<b>PDMS</b>	: Polidimetilsiloksan
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>AFM</b>	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>DLS</b>	: Dinamik Işık Saçılımı
<b>PDI</b>	: Poli Dispersite İndeksi
<b>rpm</b>	: Dakika Başına Devir Sayısı
<b>RMS</b>	: Kare Ortalamanın Karekökü (Root Mean Square)
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole-Görünür Işık
<b>SPH</b>	: Süperhidrofobik



## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

$\theta$

Değme açısı

$\sigma$

Standart sapma

$F$

Kuvvet

$\gamma$

Yüzey gerilimi

$W$

İş

$r$

Pürüzlülük parametresi

$f$

Fraksiyon





## 1. GİRİŞ

Doğa, yıllardır disiplinler arası tüm araştırmacılara bir motivasyon kaynağı olmuştur. Doğa olayları incelenerek ve taklit edilerek geliştirilmiş birçok teknolojik ve bilimsel gelişmeler fizik, kimya, matematik, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendisliği gibi alanlarda araştırmacılara katkılar sağlamıştır [1]. Son yüzyılda araştırmacılar, nano-malzemeler ve nano-cihazlar gibi yeni nesil gelişmiş yapıları, doğada bulunan yapı ve canlıların kimyasal bileşenlerini, yüzey mikro-nano yapılarını, dizayn ve tasarımsal özelliklerini araştırmış ve bu yapıları yapay yollarla elde etmeye çalışmışlardır [2,3]. Doğada milyonlarca yıllık evrimler sonucunda kendine has özelliklere sahip biyolojik mikro-nano pürüzlü yapılar gelişmiştir [4]. Örneğin araştırmacılar tarafından incelenen lotus yaprağı, gül yaprağı, pirinç yaprağı, kelebek kanadı vb. doğal yapılar, kendine has özelliklerdeki mikro-nano pürüzlü yapılı yüzeyleri sayesinde su itici ve kendi kendini temizleyebilme özelliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir [5-8].

Bataklık alanlarda yetişen ve süper su itici (süperhidrofobik) özellik gösteren bitki olarak da bilinen Lotus bitkisi, yaprak yüzeylerinde su damlalarına karşı yüksek bir iticilik özelliği göstererek, su damlalarını yaprak yüzeylerinde tutmamaktadır. Bu sayede yaprakların üzerindeki çamur, toz gibi kirliliklerin su teması ile temizlenerek, yüzeylerin sürekli temiz kalmasına Lotus etkisi denmektedir [9]. Araştırmacılar tarafından dikkat çeken bu etki, 1996 yılına kadar çokça çalışılmıştır. Ancak 1997 yılında Bathlott ve Neinheus adlı iki Alman botanikçi, Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsünü çekerek, ilk kez Lotus bitkisinin kendine has çift ölçekli mikro-nano yapısını ve yüzeyindeki kimyasal işlev barındıran balmumu yapısını göstermişlerdir [10]. Böylece bilim insanları kendine has özellik gösteren Lotus bitkisinden esinlenip bu bitkinin mikro-nano yüzey yapısını kopyalamış ve yapay bir şekilde farklı kullanım alanları için süper su itici (süperhidrofobik) yüzeyler geliştirebilmişlerdir [11-16].

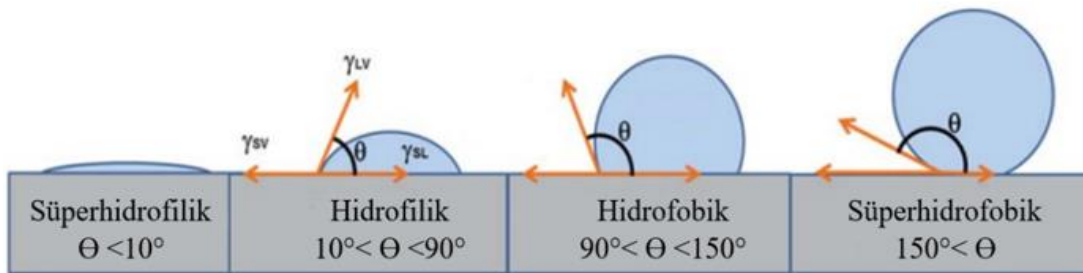
Günümüzde ise cam, metal, seramik, polimer, ahşap, tekstil vb. birçok malzemenin yüzey özellikleri, kimyasal ve fiziksel yollar yardımı ile değiştirilerek, farklı yüzey

özelliklerine sahip malzemeler haline getirilebilmektedir. Bu noktada, aynı Lotus bitkisinde olduğu gibi, malzemelerin yüzeyinde mikro-nano pürüzlülük ile yüzey morfolojisi değiştirilerek ve balmumu gibi düşük yüzey enerjisine sahip bir kimyasal yapı ile yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilerek süper su itici (süperhidrofobik) malzemeler elde edilebilmektedir [17-20].

## 1.1 Süperhidrofobik Yüzeyler

Literatürdeki süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik terimleri temel olarak Latince'den gelmektedir. Hidrofil, latince'de (hydro-filia) olarak adlandırılır ve suyu seven - su tutucu anlamına gelirken, hidrofobi (hydro-phobos) ise, suyu sevmeyen - su itici anlamına gelmektedir. Yani süperhidrofobiklikliğin kelime anlamı süper su itici demektir.

Katı bir yüzeyin ıslanabilirliğinin kontrol edilebilmesi birçok uygulama için çok önemlidir [21,22]. Islanabilirlik kısaca, bir katı yüzey ile su molekülü arasındaki temas açısının yani değme açısının ölçümü olarak tanımlanır. Islanabilirliği karakterize etmek için genellikle su değme açısı ölçümü kullanılmaktadır. Değme açısı ölçümü sonucunda, bir su damlasının, katı bir yüzeye nasıl etkileşime girdiğine bağlı olarak, yüzeyler süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik olarak adlandırılır. Su damlacıkları hidrofilik bir yüzey üzerindeyken yüzeye karşı yüksek bir çekim gücü ve yayılma eğilimi gösterirken, hidrofobik yüzeylerde yüksek bir itim gücü ve yüzeyde yayılmadan küresel bir su damlacığı şeklinde durabilme eğilimi göstermektedirler [23]. Literatürde katı bir yüzeyin su ile temas açısı  $10^\circ$ 'den az olduğunda ( $\Theta < 10^\circ$ ) süperhidrofilik,  $10^\circ$  ve  $90^\circ$  arasında olduğunda hidrofilik,  $90^\circ$  ve  $150^\circ$  arasında olduğunda hidrofobik,  $150^\circ$ 'den büyük olduğu durumlarda ise süperhidrofobik yüzey olarak adlandırılır [24] (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 : Süperhidrofilik ( $\Theta < 10^\circ$ ), hidrofilik ( $10^\circ < \Theta < 90^\circ$ ), hidrofobik ( $90^\circ < \Theta < 150^\circ$ ) ve süperhidrofobik ( $150^\circ < \Theta$ ) katı yüzeylerin, su damlası ile temas açılarının şematik gösterimi [24].

### 1.1.1 Teorik altyapı

Süperhidrofobikliği anlayabilmek için öncelikle katı bir yüzeyde su damlacıklarının neden küresel halde yüzeyi ıslatmadan durduğunu ya da neden yüzeyde yayılarak katı yüzeyi ıslattığını anlamamız gerekir.

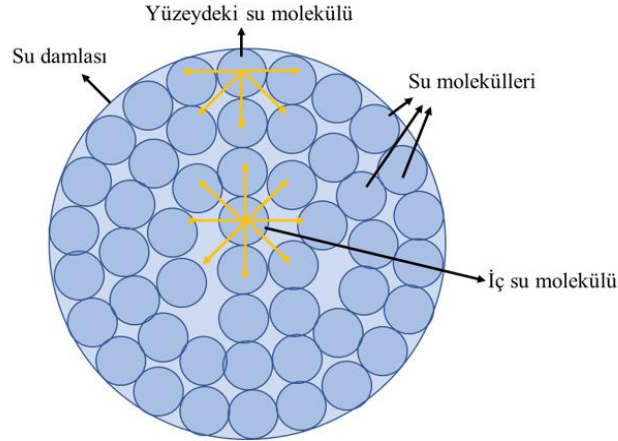
Sıvı ve katı yüzeylerin yüzey atomları ve molekülleri daha az kimyasal bağ barındırdığı için daha yüksek enerjiye sahiptirler. Yüzey atomları ve yüzey moleküllerinin bu enerjisi, yüzey serbest enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Yüzey serbest enerjisi aynı zamanda bir katı yüzeyin gerilimi olarak da düşünülebilir. Yüzey serbest enerjisi, Van der Waals etkileşimleri de dahil olmak üzere yüzeydeki çekici kuvvetlerden kaynaklanan iş olarak görülmektedir [25,26].

Temas halinde bulunan katı ve sıvı yüzeyler arasında çekici kuvvetler mevcuttur. Bu iki yüzeyi birbirinden ayırmak için bu kuvvetlerin üstesinden gelinmesi gerekir. İki farklı yüzey birbirinden ayrıldığında iki yeni yüzey yaratılmış olur ve bu yüzeyleri ayırmak için uygulanan kuvvetin etkili bir şekilde yeni yüzey alanları yaratır. Yüzey serbest enerjisi, bir yüzey oluşturmak için birim alan başına gereken enerji olarak tanımlanır ve sabit sıcaklık ve basınçta bir yüzey oluşturmak için gereken birim alan başına düşen enerjiye eşit olup,  $\gamma$  sembolü ile gösterilir [27].

Yüzey serbest enerjisi katı-sıvı etkileşimlerini öngörür. Katı-sıvı arasındaki etkileşimler iki faz arasındaki yapışmayı belirleyen birçok işlemde önemli olup katının yüzey serbest enerjisi ve uygulanan sıvının yüzey gerilimi ile belirlenir. Katının yüzey serbest enerjisi çok yüksek olduğunda, su gibi yüzey enerjisi 72.8 (mN/m) olan bir sıvı ile ıslanabilir. Buna karşılık yüzey serbest enerjileri düşük olan floro-polimer, polipropilen, teflon gibi bazı malzemeler su gibi bir sıvı ile kolayca ıslanmaz [28].

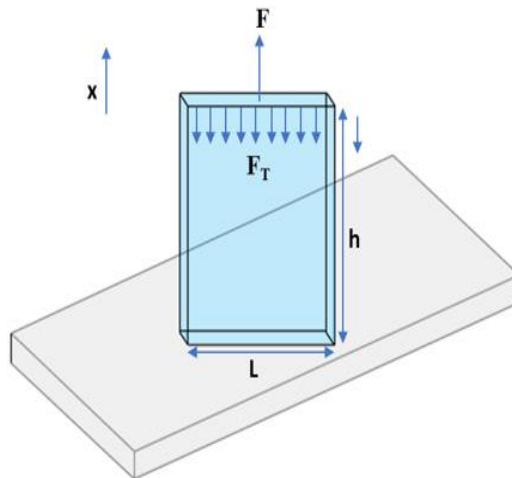
Yüzey serbest enerjisi bir su damlasıyla da açıklanabilir. Su moleküllerinin arasındaki hidrojen bağları nedeniyle suyun diğer sıvılara göre oldukça sıralı bir moleküler yapısı vardır. İdeal olarak damlacığın merkezindeki bir su molekülünün hidrojen bağları ile tetrahedral olarak bağlanabilen dört komşusu vardır. Şekil 1.2'de de görüldüğü gibi merkez su molekülü, su damlasının her tarafından, su moleküllerinin etkileşimleriyle eşit olarak çekilir. Dolayısıyla net kuvvet sıfır olur. Aynı etki su damlasının yüzeyinde de meydana gelir. Ancak yüzeydeki su moleküllerinin, yüzey atomlarının bağ yapmamış gruplarının bulunması onları damlacığın merkezine doğru çeken net bir

kuvvet yatarır. Bu net kuvvet su damlacığını yüzey alanını en aza indirmeye yönlendirir. Sonuç olarak bu net kuvvet su damlasının en küçük yüzey-hacim oranına sahip ve termodinamik olarak en kararlı şekil olan küresel şekli almasına sebep olur [29].



Şekil 1.2 : Bir su damlacığının yüzey serbest enerjisinin şematik gösterimi.

Yüzey gerilimini rahat açıklayabilmek için,  $L$  uzunluğuna ve  $h$  yüksekliğine sahip bir dikdörtgen çerçeve içerisindeki sıvı film ele alınabilir (Şekil 1.3). Bu sıvı film ön ve arka yüzeyden oluşmakta ve bu yüzeylerin arasında yüzey molekülü olmayan sıvı molekülleri bulunmaktadır. Sıvı film  $F$  kuvveti ile  $x$  yönünde çekildiğinde, sıvı moleküllerinin birbirleri arasındaki mesafenin artması yerine, film kalınlığı azalarak sıvının yüzey alanı artar (Denklem 1.1). Yüzeydeki su molekülleri yapabileceği tüm hidrojen bağlarını yapmamış olduğu için sıvı filmi yüzey serbest enerjisini arttırmaya yönlendirir [31].



Şekil 1.3 : Yeterli moleküler kalınlığa sahip, dikdörtgen çerçeve içerisindeki sıvı film.

$$\Delta A = \Delta x \cdot L \quad (1.1)$$

Yüzey serbest enerjisi, diğer bir deyişle yüzey gerilimi, film kalınlığını azaltıp yüzey alanını arttıran işten (W) kaynaklanır. Burada  $\gamma$  yüzey gerilimini ifade etmektedir [31].

$$W = \Delta x \cdot L \cdot \gamma \quad (1.2)$$

Yapılan iş, kuvvet ve yolun çarpımı olduğu için Denklem 1.3'deki gibi yazılabilir.

$$W = F \cdot \Delta X \quad (1.3)$$

Denklem 1.2'deki yapılan iş ve Denklem 1.3'teki yapılan iş birbirine eşitlendiğinde ise kuvvet, film uzunluğu ve yüzey geriliminin çarpımı olarak bulunur (Denklem 1.4).

$$F_T = L \cdot \gamma \quad (1.4)$$

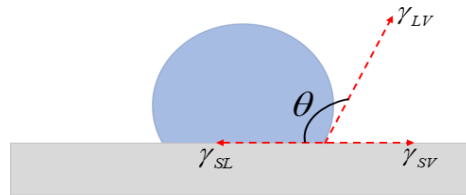
Yüzey gerilimi, yani yüzey serbest enerjisi Denklem 1.4'ten çekildiğinde, kuvvet uzunluğa bölümü olarak bulunur (Denklem 1.5).

$$\gamma = \frac{F_T}{L} \quad (1.5)$$

Sonuç olarak yüzey geriliminin birimi newton (N) / metre (m) olarak elde edilir. Denklem türetildiğinde ise joule (J) / metre kareye (m<sup>2</sup>) eşit olur (Denklem 1.6).

$$\gamma = \frac{[N]}{[m]} = \frac{[N \cdot m]}{[m^2]} = \frac{[J]}{[m^2]} \quad (1.6)$$

Katı bir yüzeye hava ortamında bir su damlası damlatıldığında, Şekil 1.4'te görüldüğü gibi  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  ara yüzeyleri meydana gelmektedir. Bu ara yüzeyler sırasıyla katı-sıvı, katı-hava ve sıvı-hava ara yüzeyleridir. En önemli nokta ise bu üç ara yüzeyin kesiştiği üçlü temas hattıdır.



Şekil 1.4 : Katı bir yüzey ile temas halinde olan bir su damlasının, üçlü temas hattında etkili olan  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  ara yüzey gerilimlerinin şematik gösterimi.

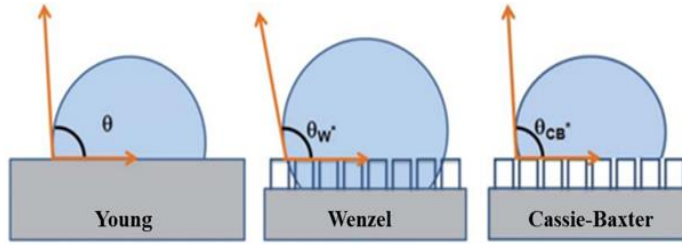
Katı bir yüzeye su damlatıldıktan sonra, sistem sabit bir duruma geçtiğinde, yani katı yüzeydeki yüzey gerilim bileşenleri olan  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  birbirini sıfırladığında, sistemin serbest enerjisi minimize olur. Bu durumda sistem mekanik dengedeysen yüzey gerilimi sıfır olur [32]. Mekanik dengede olan bir katı-sıvı yüzeyi Denklem 1.7'deki gibi yazılabilir.

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (1.7)$$

Denklem 1.7 yeniden düzenlendiğinde ise Denklem 1.8'deki Young denklemini verir [33].

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.8)$$

Bilim insanları katı-sıvı yüzey arasındaki temas açısını hesaplamak için bazı ıslatma modeli geliştirmişlerdir. Bu ıslatma modellerinden olan Young, Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5 : Young, Wenzel ve Cassie Baxter ıslatma modellerinin şematik gösterimi [24].

19. yüzyılın başlarında Thomas Young, yaptığı çalışmalarla ilk ıslatma modelini ortaya atmıştır [33]. Islanabilirliğin temel ilkelerinden biri olan ara yüzey ilişkisinden yola çıkarak, az önce de tanımlanan Denklem 1.7'yi göstermiştir. Bu denklem sıvı ve katı temasında oluşan üç ara yüzeyin termodinamiksel dengesi ile temas açısı ölçümünün hesaplandığını gösterir ancak katı yüzeylerin yüzey pürüzlülüğünü dikkate almaz. Gerçekte katı yüzeyler farklı yüzey koşullarına sahip olduklarından ve yüzeylerin pürüzlülükleri, yüzeylerin ıslanabilirliğinde önemli bir rol oynadığından temas açısı değerlerinin çoğu Young denklemi ile tam olarak açıklanamaz.

1936 yılında Wenzel, Young denklemine ek olarak, katı yüzeylerdeki yüzey pürüzlülüğünün de ıslanabilirlik üzerindeki etkisini hesaba katarak Wenzel denklemini ortaya atmıştır (Denklem 1.9) [34].

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta_w^* \quad (1.9)$$

Bu denkleme göre katı yüzey ile etkileşim halinde bulunan ara yüzeylerin gerilimlerini katının pürüzlülük parametresi ile çarparak göstermiştir. Bu denklemde  $r$  ve  $\cos \theta_w^*$  sırasıyla pürüzlülük parametresi ve Wenzel değme açısını ifade etmektedir. Wenzel denkleminin düzenlenmiş hali Denklem 1.10'da verilmiştir.

$$\cos \theta_w^* = r \cos \theta \quad (1.10)$$

Wenzel denkleminde sıvının katı yüzeydeki pürüzlü yapıların arasındaki oluklardan geçtiği varsayılır. Bu nedenle Wenzel denklemi homojen yapıdaki katıların ıslatma modeli için geçerlidir [35]. Wenzel denklemi hidrofobik bir malzemeden süperhidrofobik bir malzemeye geçişi, hatta süperhidrofilik bir malzemeden süperhidrofobik malzemeye ya da süperhidrofobik bir malzemeden süperhidrofilik bir malzemeye geçiş durumunu açıklayamamaktadır. Kısacası Wenzel denklemi Young denklemine ek olarak sadece bir katı malzemenin doğal yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak ıslanabilirliğinin ve ıslanmazlığının değişimini gösterir.

1994 yılında Cassie ve Baxter homojen olmayan yüzeyler için farklı bir bakış açısı geliştirmişlerdir [36]. Islanmanın muntazam olmadığı heterojen katı yüzeylerdeki pürüzlülüklerin arasına hapsolan hava moleküllerinin varlığından bahsetmişlerdir. Böylece katı yüzeyi ıslatmaya çalışan bir sıvının bu pürüzlü bölgelere girmesine izin vermeyen Cassie-Baxter ıslatma modelini ileri sürmüşlerdir (Şekil 1.5-c).

$$\cos(\theta_{CB}) = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.11)$$

Denklem 1.11'de gösterilen Cassie-Baxter ıslatma modeli denklemindeki  $f_1$  sıvı ile katı yüzeyin temas halinde olduğu alanın oranıdır. Sıvının, katı yüzeyindeki pürüzlerde hapsolmuş hava paketleri ile temas halinde olduğu alanın oranı ise  $f_2$ 'dir.  $\theta_{CB}$ ,  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  ise sırasıyla Cassie-Baxter temas açısını, birinci faz temas açısını ve ikinci faz temas açısını temsil eder. Sıvının toplam temas halinde olduğu alanların toplamı  $f_1 + f_2 = 1$ 'dir. Bu durumda sıvının hava ile temas ettiği alanın fraksiyon oranı

$(1 - f)$  olarak gösterilir. Bu modele göre hapsolmuş hava paketçikleri, sıvı tarafından ıslatılmadığı için ise sıvı-hava değme açısı,  $\theta_2 = 180^\circ$  'dir.

Denklem 1.11 buna göre yeniden düzenlendiğinde Cassie-Baxter denklemi elde edilir (Denklem 1.12).

$$\cos \theta_{CB} = f_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (1.12)$$

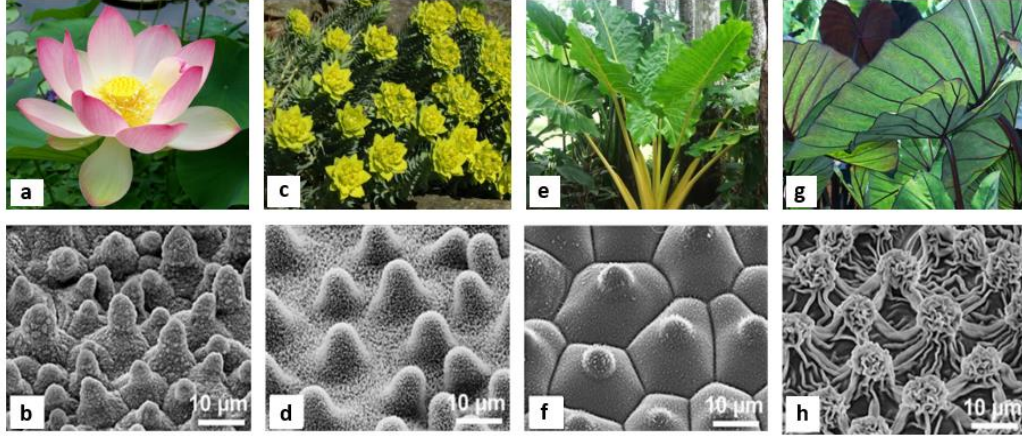
### 1.1.2 Doğal süperhidrofobik yüzeyler

Doğada birçok bitki yaprağı ve hayvan derisinin süperhidrofobik davranış sergilediği görülmektedir [37]. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla görüntülenen bu yüzeylerin genellikle 1-10  $\mu\text{m}$  aralığında mikro-nano yapıları yüzeylere sahip olduğu ve balmumu kristaloitleriyle çevrili olduğu gözlemlenmiştir [38,39].

Bu doğal yapılardan en popülerleri Lotus (*Nelumbo nucifera*) bitkisidir (Şekil 1.6-a). Lotus bitkisinin yapraklarının su temas açısı  $160^\circ$ 'nin üzerinde olup, kayma açısının ise  $5^\circ$ 'nin altında olduğu rapor edilmiştir [40]. Lotus bitkisinin hidrofobikliği, salgıladığı epikutiküler balmumu sayesinde ortaya çıkar. Bu balmumu yaklaşık olarak  $110^\circ$ 'lik su temas açısı vermektedir [41]. Buna ek olarak yaprak yüzeyleri yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  ve 100 nm olmak üzere iki ölçekli pürüzlülük yapısını (mikro-nano pürüzlülük) beraber barındırmaktadır (Şekil 1.6-b). Lotus bitkisi bu iki kendine has özelliği sayesinde doğal süperhidrofobik bir yapı olup, düşük kayma açıları sayesinde yaprak yüzeyindeki su damlalarını tutmaz. Buna ek olarak yaprak yüzeyindeki toz, kum, çamur vb. kirlilikleri su teması halinde kendini temizleyebilir [39]. Bu olay literatürde kendi kendini temizleyebilme özelliği olarak adlandırılır. Bunlar Lotus bitkisinin minimum kirlenme ve kendini temizleme özellikleri kazandırmıştır [42, 43].

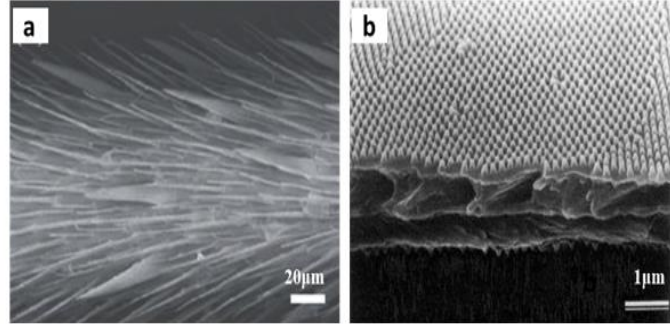
Doğada Lotus bitkisine benzer mumsu bir yapıyla çevrili ve mikro-nano pürüzlülüğe sahip bazı bitkiler de süperhidrofobik etki göstermektedir. Literatürdeki adları *Euphorbia myrsinites* (Şekil 1.6-c), *Colocasia esculenta* (Şekil 1.6-e), *Alocasia macrorrhiza* (Şekil 1.6-g) olarak bilinen bitkilerin yapılan ölçümler sonucunda sırasıyla  $162^\circ$ ,  $164^\circ$ ,  $158^\circ$  değme açlarına sahip olduğu rapor edilmiş ve aynı Lotus bitkisinde olduğu gibi bu bitkilerin yapraklarında da çift ölçekli (mikro-nano) pürüzlü yapılar gözlemlenmiştir [44, 45].





Şekil 1.6 : Doğada süperhidrofobik etki gösteren bitkiler ve SEM görselleri; (a) *Nelumbo nucifera* (Lotus), *Euphorbia myrsinites* (c), *Colocasia esculenta* (e), *Alocasia macrorrhiza* (g); sırasıyla *Nelumbo nucifera*, *Euphorbia myrsinites*, *Colocasia esculenta*, *Alocasia macrorrhiza*'nın SEM görüntüleri (b), (d), (f), (h) [44].

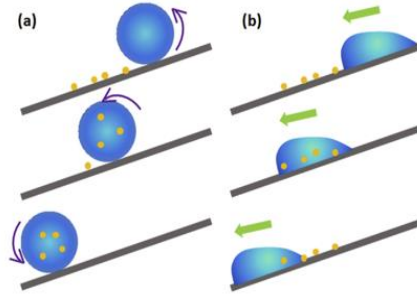
Bitkilerde olduğu gibi hayvanlarda da su itici yapılar gözlemlenmiştir [46]. En yaygın bilinen canlı, su üzerinde batmadan yürüyebilen su böcekleridir. Su böceklerinin ayaklarında çok sayıda yönlenmiş tüycükler bulunur. Bu tüylerin çapları 3 µm olup, tüylerin üzerlerinde de birkaç yüz nanometre boyutunda farklı tüyler bulunmaktadır (Şekil 1.7-a). Balmumu salgılayan bu mikro-nano çift pürüzlü ayak yapısı sayesinde su böceklerinin ayakları 172°'lik su değme açısına sahip olup, doğal süperhidrofobik yüzeylere bir örnektir [47,48].



Şekil 1.7 : (a) Su böceğinin ayak tüylerinin SEM görüntüsü [43], (b) güve kanatlarının hiyerarşik yapısının SEM görüntüsü [49].

Yoshida ve arkadaşları doğal süperhidrofobik yüzeylerden biri olan güve kanatlarının 200 nm'lik hiyerarşik nano-tübüler yapısı ve pürüzlü yüzeyleri sayesinde süperhidrofobik etki gösterdiğinden bahsetmiştir (Şekil 1.7-b). Ayrıca bu canlıların mükemmel derecede hiyerarşik nano yapılara sahip olması, ışık saçılımını azaltarak güve kanatlarının yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduğunu, saydam bir özelliğe kavuştuğunu söylemektedirler [49].

Süperhidrofobikliğin en önemli özelliklerinden biri olan kendi kendini temizleyebilme mekanizması, yüzeylerin su damlaları ile temas etmesi halinde, yüzey kirliliği yaratan katı partiküllerin su damlaları tarafından hapsedilerek, su damlalarıyla birlikte yüzeyden yuvarlanarak-kayarak uzaklaşmasıdır (Şekil 1.8-(a)).



Şekil 1.8 : Süperhidrofobik ve süperhidrofobik olmayan yüzeylerin kendi kendini temizleyebilme mekanizmasının şematik gösterimi. (a) Süperhidrofobik yüzey üzerindeki kirlilikler, su temasında yüzeylerini temizleyebilir, (b) Düşük değme açısına sahip katı yüzeyin, su teması halinde, yüzeydeki kirlilikleri temizleyemez [39].

### 1.1.3 Yapay süperhidrofobik yüzeyler

Yapay süperhidrofobik yüzeyler doğadaki canlılardan esinlenilerek üretilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyler elde edebilmek için, yüzey enerjisi düşük bir malzemenin yüzey pürüzlülüğünün artırılması veya pürüzlü bir malzemenin yüzey enerjisinin düşürülmesi gerekir. Eğer bir malzeme yeterli yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisi özellikten hiçbirini barındırmıyorsa, süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için, bu işlemlerin ikisinin de uygulanması gerekir [42]. Şekil 1.9’da süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için uygulanan bazı önemli üretim yöntemleri verilmiştir.



Şekil 1.9 : Yapay süperhidrofobik yüzeyler üretmek için kullanılan bazı üretim yöntemleri.

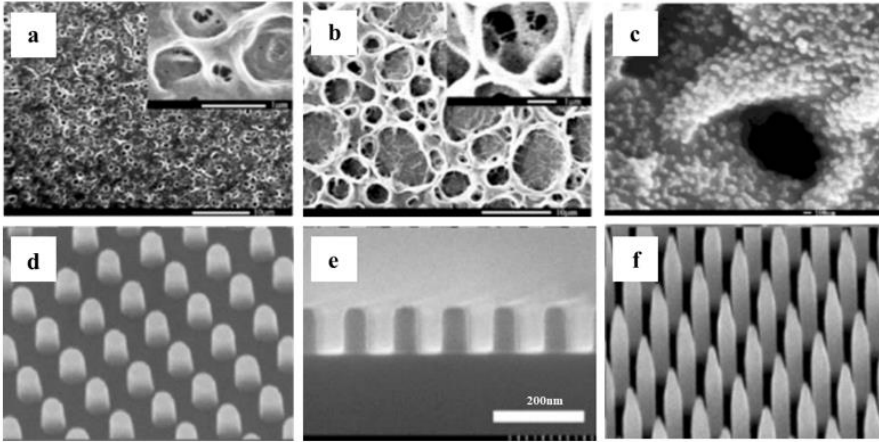
Sol-Gel yöntemi, düşük sıcaklık proseslerine uygunluğu, kolay üretim teknikleri, düşük maliyet ve basit süreç kontrolleri gibi avantajlarından dolayı en popüler yöntemlerden birisidir [50]. Sol-Gel yönteminde, solüsyon genellikle bir çözücü varlığında alüminyum oksit, silisyum oksit, titanyum oksit gibi oksitlerin hidrolizi ile hazırlanır. Bir ağ yapısı şeklinde oluşan oksitlere yüksek miktarda çözücü emdirilerek bir jel oluşturulur. Silika sol'leri, silikatların hidrolizi ve yoğunlaştırılmasıyla elde edilir. Bu sol doğrudan bir katkı maddesi olarak kullanılabilirdiği gibi, nanopartiküller olarak da kullanılarak yüzeye uygulanabilir. Ortaya çıkan yüzey özellikleri, hazırlanan sol'ün parametrelerine ve jel'in yüzey fonksiyonel gruplarına bağlı olarak değişir [51-57]. Shang ve diğerleri sol-gel yöntemi ile silika bazlı filmler hazırlamıştır. Sol-gel işlemi sırasında çeşitli silika öncüllerinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının kontrolü ile istenilen yüzey pürüzlülüğünü elde etmişlerdir. Silan kimyasalları ile yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirilen silika sol, daldırma ile kaplama yöntemi ile cam yüzeye uygulanmıştır. Sonuç olarak %90 üzerinde ışık geçirgenliğine ve 165° su değme açısına sahip süperhidrofobik cam yüzeyler elde etmişlerdir [58].

Elektro-eğirme yöntemi, mikro ve nanometre boyutunda polimer fiberler üretmek için çok yönlü ve basit bir yöntemdir [59]. Bu yöntemle üretilen mikrometre ve nanometre çapındaki fiber yapılar, yüzey pürüzlülüğünün artırılması için kullanılmaktadır [60]. Elektro-eğirme yönteminde, ekstrüzyon işlemi boyunca çözücünün çoğu buharlaşmaktadır. Böylelikle polimer yüzeyde ince bir film oluşturur. Bu işlem boyunca da tek tip ve aynı çaplı fiber yapılar üretmek için polimerlerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu ayarlanmalıdır [61]. Yüzey pürüzlülüğü elde edilen yüzeyler, öncesinde veya sonrasında yüzey modifikasyonları gerçekleştirilerek süperhidrofobik yapılar elde edilebilir [62].

Plazma yöntemi ile süperhidrofobik yüzeyler elde etmek etkili ancak maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemle hem yüzey pürüzlülüğü artırılabilirken hem de numunenin yüzey enerjisi düşürülebilir. Plazma ile yüzey aşındırma işlemi, oksijen, flor, argon, klor gibi reaktif atom ve iyonların, bir gaz-deşarj ünitesinde üretildiği bir kuru aşındırma yöntemidir. Bu yöntem, iyonları plazma ve numune arasındaki bölgede hızlandırılarak, numune yüzeyinde pürüzlülük yaratılmasını sağlar. Fresnais ve diğerleri düşük yoğunluklu polietileni (LDPE) önce oksijen ile sonra ise flor gruplarıyla plazma aşındırma işlemine tabi tutmuşlardır. Sonuç olarak 20-400 nm

arasında yüzey pürüzlülüğüne ve  $170^\circ$  su değme açısına sahip süperhidrofobik polimer yüzeyler elde etmişlerdir [63].

Tabaka-tabaka üretim yöntemi, anyonik ve katyonik katmanlar arasındaki elektrostatik yük etkileşimlerinin avantajlarından yararlanılarak uygulanan bir yöntemdir. Tabaka-tabaka üretim yönteminde yüzeyde oluşturulan film kalınlığı moleküler düzeyde kontrol edilebildiğinden bu yöntem genellikle yüksek ışık geçirgenliği istenen süperhidrofobik yüzeylerin imalatında sıkça kullanılır [64,65]. Zhai ve diğerleri polialilamin hidro-klorür (PAH) ve poliakrilik asidi (PAA) tabaka-tabaka biriktirme yolu ile çok tabakalı bir silikon süperhidrofobik yüzeyler hazırlamışlardır. Uygun bir asidik birleşimi muamelesi yardımı ile bal peteği yapısına benzer birkaç  $\mu\text{m}$ 'lik gözenekli bir yapılar oluşturmayı başarmışlardır (Şekil 10-a). Farklı asit karışımlarıyla birden fazla kez muamele edildiğinde ise porlar büyüyerek  $10 \mu\text{m}$  büyüklüğe ulaştırmışlardır (Şekil 10-b). Daha sonra mikron seviyesindeki pürüzlü yapılara ek olarak silika nanoparçacıkla kaplanmış (Şekil 10-c) ve yüzey modifikasyonu florlu silan gruplarıyla sağlanarak yüksek ışık geçirgenliğine sahip süperhidrofobik cam yüzeyler oluşturmuşlardır [66].



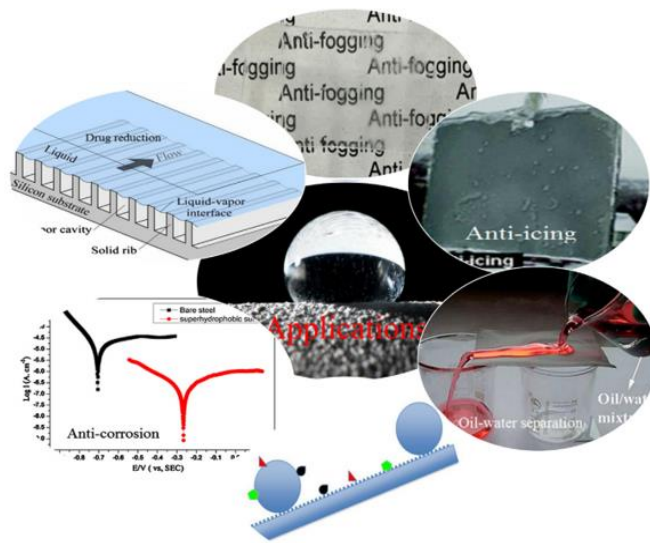
Şekil 1.10 : (a) Tek asit muamelesinden sonraki bal peteğine benzer mikro yapılar, (b) farklı asit bileşimleriyle birden fazla kez asit muamelesinden sonraki mikro yapılar, (c) bal peteğine benzer mikro yapılarda bulunan silika nanoparçacıklar [66], (d) Çapı 157 nm ve yüksekliği 239 nm olan nano sütunlu yüzey, (e) çapı 156 nm ve yüksekliği 286 nm olan nano sütunlu yüzey (f), çapı 117 nm ve yüksekliği 792 nm olan nano sütunlu yüzey [68].

Litografi ile süperhidrofobik yüzey üretimlerinde X-ışını litografisi veya elektron ışını litografisi yöntemleri kullanılabilir. Litografide ışın ya da elektron kaynağı numune yüzeyine istenilen özelliklere sahip bir maske yardımıyla ile desenlenir. Bu yöntemde numuneyi süperhidrofobik hale getirmek için ek olarak silan kimyasalları ile yüzey

enerjisinin düşürülmesi işlemine ihtiyaç duyulur [67]. Martines ve diğerleri, elektron ışını litografisi ile silikon alttaş üzerinde nano sütunlar oluşturup bu yüzeyi silan grupları ile muamele etmişlerdir. Sütün aralıkları 300 nm’de sabit tutup sadece çap ve yüksekliklerini değiştirerek incelemelerde bulunmuşlardır. Çapı 157 nm ve yüksekliği 239 nm olan nano sütunlu silikon yüzeyin (Şekil 1.10-d) 155° değme açısına (Şekil 1.10-d), çapı 156 nm ve yüksekliği 286 nm olan nano sütunlu yüzeyin (Şekil 1.10-e), 159° değme açısına, çapı 117 nm ve yüksekliği 792 nm olan nano sütunlu yüzeyin (Şekil 1.10-f) 164° değme açısına sahip olup, üretilen yüzeydeki nano sütunların çaplarının azalıp, yüksekliğinin artması ile, silikon yüzeyin değme açısının arttığını göstermişlerdir [68].

#### 1.1.4 Süperhidrofobik yüzeylerin uygulama ve kullanım alanları

Süperhidrofobik yüzeyler su damlacıklarına karşı özel davranışlar sergilediği için endüstriyel alanda birçok uygulama ve kullanım alanlarına sahiptir. Süperhidrofobik yüzeylerin kendini temizleyen yüzeylerin oluşturulması [69-74], korozyon direncinin artırılması [75-84], buzlanma önleme [86-88], biyolojik kirlenme önleme [90-93], su-yağ ayırıcı [94-97], sudaki yüzey sürtünmesinin azaltılması [98-100], buğu önleme [101-103], yansıma engelleyici kaplamalar [104,105], sensörler [106-108], mikro-akışkan aygıtlar [109] ve biyomedikal uygulamalar [110] gibi birçok farklı kullanım alanı bulunmaktadır. Bu yüzeylerin önemli birkaç kullanım alanı Şekil 1.11’de gösterilmiştir.



Şekil 1.11 : Süperhidrofobik yüzeylerin bazı kullanım alanlarının görselleri [111].

Süperhidrofobik yüzeyler; otomobil cam ve kaportaları [112], güneş panelleri [113], gökdelen camları, tekstil yüzeyler [114], endüstriyel bina boyaları, gemi boyaları [115,116], buzlanma problemi yaşayan anten, araba camları, uçak kanatları gibi birçok yüzeyde kendine sıkça uygulama ve kullanım alanı bulmaktadır.

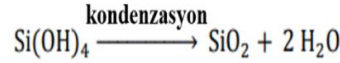
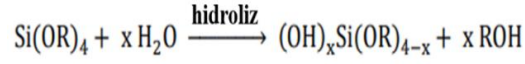
## **1.2 Silika Nanoparçacıklar (Si NPs)**

Silika nanoparçacık (Si NP) üretimi için kullanılan yöntemler, yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olmak üzere iki ana başlığa ayrılır. Yukarıdan aşağıya üretimde, makro boyutta silika taneleri fiziksel yollarla küçültülerek elde edilir. Aşağıdan yukarıya yöntemlerde ise, kimyasal yaklaşımlar ile atomik ve moleküler boyutlardan, nanometre boyutuna doğru silika parçacık üretimi gerçekleştirilir. Si NP üretimi için kullanılan yaygın yöntemlerden bazıları ters mikro-emülsiyon, alevle sentez ve sol-jel yöntemidir. Aşağıdan yukarı üretim yöntemlerinden biri olan sol-jel üretim yönteminde boyut dağılımı, parçacık boyutu, parçacık morfolojisi gibi bazı parçacık özellikleri ve sistem parametreleri kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemde istenilen parçacık özellikleri rahatlıkla ayarlanabildiği için Si NP üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir [117-120]. Si NPs üretim yöntemlerine ve sistem parametrelerine bağlı olarak; küresel yapıda [121-123], porlu küresel yapıda [124], küresel içi boş yapıda [125], porlu ve içi boş küresel yapıda [126], şekil verilmiş [127], dağlanmış [128] olarak farklı birçok yapıda üretilebilmektedir [129]. Si NPs diğer morfolojik yapıdaki silika nanoparçacıklara göre düşük üretim maliyeti, kısmen daha kolay üretilmesi ve kendiliğinden küresel formu almasından dolayı süperhidrofobik yüzeylerin imalatında diğer formdaki silika nanoparçacıklara göre daha çok tercih edilir.

### **1.2.1 Stöber yöntemi ile Si NP sentezi**

Sol-jel kimyası temel olarak alkoksitlerin veya inorganik tuzların asit ya da baz ortamında oluşan hidroliz ve kondenzasyonunu içerir [130]. 1968 yılında Stöber ve diğerleri sol-jel yöntemini kullanarak tekil dağılımlı silika nanoparçacıklar üretmeyi başarmışlardır [33]. Düşük molar ağırlıklı bir alkol ortamında tetraetilortosilikat (TEOS), amonyak ve suyu karıştırarak Si NPs oluşturulmuş ve oluşan Si NP'ların 50 ile 2000 nm arasında olduğu raporlanmıştır. TEOS' un hidroliz-kondenzasyon prosesi Şekil 1.12'de gösterilmiştir.



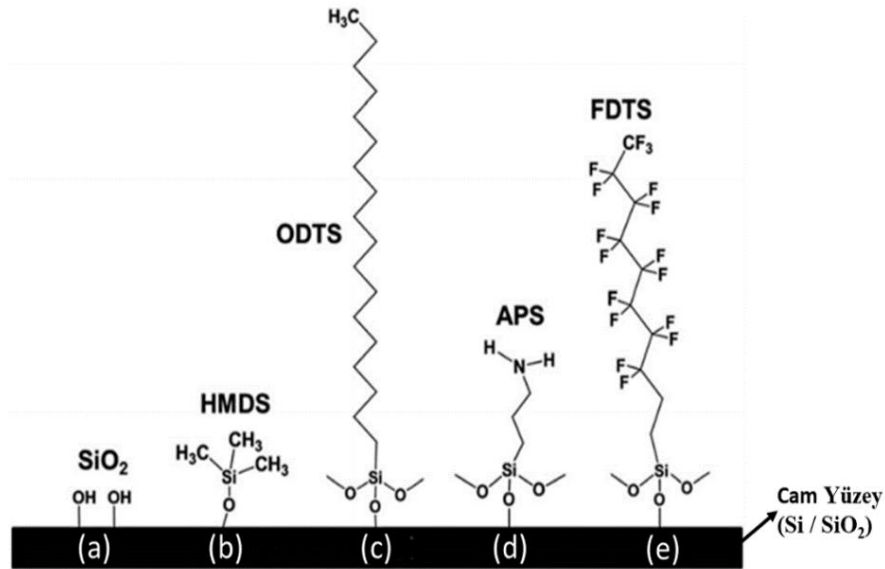


Şekil 1.12 : Tetraetilortosilikat (TEOS) kimyasalının hidroliz ve kondenzasyonu.

Stöber yöntemi ile üretilen nanoparçacıkların boyutu da diğer koloidal sentezlerde olduğu gibi kinetiği ve karakterizasyonu kontrol edilerek, elde edilen parçacıkların boyutları ve homojenliği kontrol edilebilmektedir [131].

### 1.2.2 Si NP'ların yüzey modifikasyonu

Silika, Si-O-Si köprü bağlantı yapıları kurarak, kovalent bağlarla dört oksijen (O) atomuna bağlıdır. Silika yüzeyindeki hidroksil (-OH) grupları silanol grupları olarak adlandırılırlar ve normal pH da deprotona halde bulduklarında hidrofilik özellik gösterirler. (Şekil 1.13-(a)). Si NP'ların yüzeyinde hidroksit grupları bulundurması, rahatlıkla HMDS (Şekil 1.13-(b)), ODTS (Şekil 1.13-(c)), aminosilanlar (Şekil 1.13-(d)) ve florlu silanlar (Şekil 1.13-(e)) gibi birçok silan kimyasalları ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmesine olanak sağlar [132].



Şekil 1.13 : Silisyum dioksitin (SiO<sub>2</sub>) ve farklı silan gruplarının, silisyum cam yüzeyi ile bağ yapma şeması. (a) SiO<sub>2</sub>, (b) heksametil-disilazan (HMDS), oktadesil-triklorosilan (ODTS), (d) 3-aminopropil-trietoksisilan (APS), (e) perfulorodesil-triklorosilan (FDTS) [132].

## 1.3 Önceki Çalışmalar

### 1.3.1 Yüksek ışık geçirgenliğine sahip Si NP tabanlı süperhidrofobik yüzeyler

2012 yılında B. Brushan ve diğerleri, 55 nm boyutunda Si NP'ların, 70 nm boyutundaki çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkların ve 45 nm boyutundaki indiyum-kalay oksit (ITO) nanoparçacıkların silan grupları ile yüzey modifikasyonlarını gerçekleştirerek, cam ve polimerik yüzeylere daldırma yöntemi ile kaplama işlemi uygulamışlardır. Daha sonra bu yüzeylerin su değme açılarını, kayma açılarını ve ışık geçirgenliklerini ölçmüşlerdir. Elde edilen sonuçlara göre cam yüzeyin su değme açısı 165° ve yuvarlanma açısı 3° olarak raporlanmıştır. Ayrıca görünür ışık aralığında, %90 üzerinde ışık geçirgenliğine sahip olduğunu rapor etmişlerdir [133].

J. Brassad ve diğerleri süperhidrofobik cam, alüminyum ve silisyum yüzeyleri oluşturabilmek için öncelikle Stöber yöntemi ile tekil dağılımlı 120 nm çapında Si NPs üretmişlerdir. Bu parçacıklarla süperhidrofobikliğin birinci aşaması olan yüzey pürüzlülüğünü arttırarak daha sonra bu parçacıkların etanol ortamında florlu silan kimyasalı (FAS) ile yüzey modifikasyonunu sağlamışlardır. Böylelikle hidrofilik olan Si NPs hidrofobik konuma geçmiştir. Bu süperhidrofobik solüsyonu cam yüzeye döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplamışlardır. Sonuç olarak, 9 döndürmeli kaplama aşamasından sonra cam yüzeyler için 150° üzerinde su değme açısı bulduklarını kaydetmişlerdir. SEM görüntüsünde cam yüzeye kaplanmış hidrofobik silika parçacıklarının düzenli bir dizilim gösterdiği ve en önemlisi yüzeydeki silika nanoparçacıklı sık istiflenmiş yapıda görülen çatlakların mikro pürüzlülüğe katkı sağladığını ve bu sayede süperhidrofobikliğin arttığından bahsetmiştir [134].

Xu ve diğerleri 2012 yılında yaptığı çalışmada, ağırlıkça %30 izopropil alkol (IPA) içerisinde dağıtılmış 100 nm boyutundaki Si NP'ların, çeşitli silan grupları ile yüzey modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra parçacıkları yüzeye döndürmeli kaplama ve daldırma yöntemleri ile kaplamışlardır. Bu çalışmada temel olarak cam yüzeyin süperhidrofobik duruma geçebilmesi için yüzeye kaplanacak solüsyonun ağırlıkça ne kadar nanoparçacık içermesi gerektiğini incelenmiştir. Sonuç olarak, ağırlıkça %0.1, %0.4, %0.8, %1 ve %1.2 hidrofobik Si NP içeren solüsyonun döndürmeli kaplama ile yüzeye kaplandıktan sonraki değme açılarının sırasıyla 129.3°, 151°, 160.4°, 156°, 159° olduğunu raporlamıştır. Ağırlıkça %0.1 parçacık içeren



solüsyon yüzeye kaplandıktan sonra parçacıkların yüzeyde çok seyrek olup yeterli pürüzlülüğü sağlayamadığı ve bu yüzden süperhidrofobikliğin sağlanamadığını göstermişlerdir. Ağırlıkça %0.4 Si NP içeren solüsyonun kaplanmasıyla oluşturulan cam yüzeyin su değme açısının  $150^\circ$  olan süperhidrofobiklik sınırının üstünde olduğunu ancak kayma açısının  $38^\circ$  olduğunu, %0.8 silika nanoparçacık içeren solüsyonun su değme açısının  $160^\circ$  ve kayma açısının  $5^\circ$ 'ten düşük olduğunu ancak 1 defa uygulanan bant testinden sonra su değme açısının  $75.5^\circ$  düştüğünü rapor etmişlerdir. Diğer taraftan ağırlıkça %0.8, %1, %1.2 Si NP içeren solüsyonların kaplama işleminden sonra, parçacıkların yüzeyde sık istiflenmiş bir yapı oluşturduğunu ve bu sayede hepsinin su değme açılarının  $150^\circ$ 'den büyük ve kayma açıları  $5^\circ$ 'ten küçük olduğu sonucuna varmışlardır. Ağırlıkça %1 parçacık içeren solüsyonun ise döndürmeli kaplama yönteminden sonraki ışık geçirgenliğinin %95 üzerinde olduğu rapor edilmiştir [135].

2014 yılında D. Ge ve diğerleri 10-15 nm boyutundaki Si NP'ları uygun bir sol-solüsyonu içerisinde uzunlukları 40-120 nm arasında değişen telli bir yapıya dönüştürmüşlerdir. Daha sonrasında parçacıkların silan kimyasalları yardımıyla yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmişlerdir. Tek aşamada gerçekleşen bu üretim sürecinin sonunda solüsyon cam yüzeylere spreyleme yöntemi ile farklı solüsyon hacimlerinde kaplama işlemleri yapılmıştır.  $100 \mu\text{L}$  hacminde kaplanan  $1 \text{ in}^2$ 'lik cam yüzeyin,  $165^\circ$  su değme açısı,  $1.5^\circ$  kayma açısı ve %91.5 ışık geçirgenliğine sahip olduğunu söylemişlerdir. Buna ek olarak telli yapıdaki Si NPs sayesinde sadece su değil, yağ gibi daha düşük yüzey gerilimine sahip bazı sıvılar için de  $150^\circ$ 'den büyük temas açıları elde ettiklerini raporlamışlardır [136].

### **1.3.2 Yüksek dayanıma sahip Polimer ve Si NP tabanlı süperhidrofobik yüzeyler**

2015 yılında Chang ve diğerleri ürettikleri PDMS/Si NP hibrit bir solüsyonu daldırma ile kaplama yöntemi ile tahta yüzeylere kaplayarak, yüzeyin süperhidrofobikliğini ve dayanıklılıkları incelemişlerdir. Öncelikle Stöber yöntemi ile 60-120 nm arasında değişen boyutlara sahip Si NPs sentezleyip, daha sonra da silan kimyasalları ile yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmişlerdir. Elde ettikleri hidrofobik Si NP'ları uygun çözücü ortamında bulunan ve yüzde ağırlıkça ayarlanmış PDMS (polidimetilsiloksan) ve PDMS kürlenme ajanı içeren solüsyon içine atarak karıştırmışlar ve PDMS/Si NP hibrit bir solüsyon elde etmişlerdir. Solüsyonun üretim aşamasında PDMS ve Si

NP'ların yüzde ağırlıklarını değiştirerek yüzey süperhidrofobikliğine etkisini incelemişler ve optimizasyonunu sağlamışlardır. Optimize edilmiş PDMS/Si NP solüsyonu tahta yüzeylere kaplandıktan sonra yüzeyin  $150^\circ$  ve üzerinde değme açısına sahip olduğu ve 10 kez yüzeye uygulanan 12.5kPa basınçtan sonrada süperhidrofobik etkisinin sürdüğünü belirtmişlerdir [137].

Wong ve diğerleri 2016 yılında iç içe geçmiş polimerik kompozit yapılar ve hidrofobik Si NP'ları iki aşamalı spreyleme yöntemi ile cam yüzeylere kaplayarak, saydam ve yüksek dayanıklılığa sahip süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Öncelikle poliüretan (PU) ve polimetilmetaakrilatı (PMAA), aynı ortam içerisinde iç içe geçmiş ağimsi bir yapıda olacak şekilde sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kompozit yapıyı öncelikle cam yüzeylere spreylemişlerdir. Bu polimerik ağ yapısının cam yüzeydeki optimize edilmiş olan 20 dakikalık kürlenme işleminden sonra yüzeye mikro pürüzlülük verdiğini göstermişlerdir. Daha sonrasında 7 nm boyutundaki silika nanoparçacıkların, florlu silan grupları ile yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirip, tekrardan bu polimerik ağ yapısının üzerine spreyleyip ikinci kürlenme işlemi yapmışlardır. İki aşamalı spreyleme yöntemi ile gerçekleşen bu işlemler sonunda elde ettikleri cam yüzeylerin referans cam yüzeylere göre %14.8 daha düşük ışık geçirgenliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. “Taber” tipi aşındırma testinde 120 döngü sonrasında yüzeyin  $161.6^\circ$  değme açısına ve  $10.8^\circ$  yuvarlanma açısına, 250 döngü sonrasında ise  $150^\circ$  ve üzerinde su değme açılarına sahip olduğunu rapor etmişlerdir [138].

2019 yılında Zheng ve diğerleri poliüretan (PU) ve hidrofobik Si NPs ile saydam ve yüksek dayanıklılığa sahip süperhidrofobik cam yüzeyler oluşturmuşlardır. İlk olarak yüksek dayanıklılık elde etmek için sentezledikleri poliüretanı, cam yüzeye spreyleme yöntemi ile kaplamışlardır. 20 dakikalık ön kürlenme aşamasından sonra poliüretanın cam yüzeylerde mikro pürüzlülük sağladığını göstermişlerdir. İkinci spreyleme yöntemi ile farklı boyutlardaki hidrofobik Si NP'ları mikro pürüzlülüğe ek olarak nano pürüzlülük de elde etmek için bu mikro pürüzlü yapıdaki poliüretan üzerine spreyleyip ikinci kürlenme işlemi yapmışlardır. Sonuç olarak, 46.35 nm'lik silika nanoparçacıklarla kaplanmış poliüretanlı cam yüzeyin %70 ve üzerinde ışık geçirgenliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. “Taber” tipi aşındırma testinde 250

döngü sonrasında cam yüzeyin hala süperhidrofobik etki gösterip, 159°lik su değme açısına sahip olduğunu rapor etmişlerdir [139].

#### **1.4 Tezin Amacı**

Süperhidrofobik yüzeyler kendi kendini temizleyebilme, buzlanmama, buğulanmama, su ve biyolojik kir tutmaması gibi kendine has özelliklerinden dolayı birçok farklı sektörde rağbet görmektedir. Süperhidrofobik yüzeylerin endüstride yaygın olarak kullanılması için yüksek dayanıklılığa ve ışık geçirgenliğine sahip olmaları, geniş alanlar için kolay uygulanabilir olmaları ve gelişmiş üretim tekniklerinden kaçınılarak düşük maliyetli bir şekilde üretilmiş olmaları gerekmektedir. Diğer bir yandan ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliği yasaları, uzun zincirli (8 karbon ve üzeri) per-florlu yapılara, toksik salımlarından dolayı endüstriyel kullanımlar için yasak getirmiş olması nedeniyle yüzey enerjisini azaltmak için kullanılan bu tarz silan gruplarının kullanılmasına engel olmuştur.

Tüm bu önemli noktalar değerlendirilmiş olup, bu tezde ileride endüstriyel olarak süperhidrofobik yüzeylerin aktif olarak kullanılması hedefiyle; sarf malzeme aşamasından üretime başlanarak, florlu silan bileşikleri kullanılmadan, ucuz, saydam, yüksek dayanıma sahip, ileri üretim teknikleri ve cihazlarından kaçınarak, tek aşamalı sprey kaplama yöntemi ile süperhidrofobik cam yüzeylerin oluşturulması amaçlanmıştır.



## 2. KÜRESEL SİLİKA NANOPARÇACIKLARIN (Si NPs) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

### 2.1 Giriş

Küresel silika nanoparçacıklar (Si NPs) biyoyumluluğu, stabilitesi, yüksek yüzey-hacim alan oranı, düşük toksitesi, çok işlevli oluşu, kolay hidrofobik hale getirilebilmesi, pH değişikliklerine karşı dirençli olması ve yüksek sıcaklıklarda stabilitesini koruyabilmesi gibi birçok avantajından dolayı çeşitli uygulama alanlarında kendine yer bulmaktadır. Si NPs sentezi için birçok farklı yöntem mevcut olup literatürde en yaygın kullanılan yöntem sol-gel yöntemidir. [140-142].

Sol-gel yöntemiyle Si NP sentezlerken hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının oranları parçacık boyutları ve homojenliği için çok önemlidir. Bu noktada; alkoksitlerin tip ve konsantrasyonu, katalizör yapısı ve konsantrasyonu, sıcaklık değerleri, reaksiyon süresi, kurutma yöntemleri gibi parametreler parçacıkların boyut ve morfolojisine etki eder. Aynı şekilde bir sol-gel yöntemi olan Stöber yöntemi ile silika nanoparçacıklar sentezlenirken ortamdaki etil alkol (EtOH), amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH), su (H<sub>2</sub>O), tetraetilortosilikat (TEOS) oranları, proses süresi, sıcaklık, karıştırma hızı gibi birçok parametre parçacık boyutuna ve morfolojisine etki etmektedir [143,144].

Diğer bir önemli nokta ise parçacıkların aglomerasyon ve agregasyonudur. Agregasyon ve aglomerasyon, parçacıkların kümelenme oluşum sürecine göre birbirlerine benzerlik gösteren ama birbirlerinden çok farklı terimlerdir. Agregasyon; partiküller arasında güçlü kimyasal kuvvetlerle bir araya gelerek dimer, trimer, tetramer şeklinde ilerleyen yapılar oluşturmasıdır. Aglomerasyon ise partiküller arasında zayıf fiziksel etkileşimlerle partiküllerin kümelenerek bir araya gelmesidir [145]. Agregasyon oluşumu genellikle parçacıklar arasındaki elektrostatik ve entropik etkileşimlerin oluşturduğu enerji bariyerinin aşılması sonucu gerçekleşir. Bu enerji bariyerinin aşılmasında pH değeri, zeta potansiyel değerleri, başlangıçtaki parçacık konsantrasyon değeri gibi farklı etkenler rol oynar. Bu yüzden fiziksel yollarla bu

kümelenmeyi ayırmak mümkün değildir. Aglomerasyon mekanizmasında ise parçacıklar zayıf etkileşimlerle bir araya gelerek kümelendiğinden dolayı aglomere yapılar dış etkenlerle (çalkalama, karıştırma, sonikleme vb.) kısmı ölçüde azaltılabilir [146,147]. Literatürde bazı örnekleri olmasına rağmen genellikle herhangi bir stabilizör ajan kullanılmadan klasik Stöber yöntemi ile 20 nm ve altındaki silika parçacıkları tekil dağılımlı olarak sentezlemek zordur [148]. Literatürde parçacık agregasyonunu ve aglomerasyonunu engellemek için birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, Rahman ve diğerleri parçacıkların agregasyon ve aglomerasyonunun parçacık yıkama prosedürleri ve kurutma yöntemlerine göre değiştiğini göstermiştir [149]. Diğer bir taraftan, parçacıkların kontrollü aglomerasyonun bazı noktalarda istenilen bir özellik olup, süperhidrofobik yüzeyler oluşturmak için gerekli mikro-nano pürüzlülüğün verilebilmesi noktasında öne çıkmaktadır [150].

Tezin bu bölümünde Stöber yöntemiyle farklı boyutlarda küresel Si NPs sentezlenmiştir. Etil alkol (EtOH), amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH), tetraetilortosilikat (TEOS) ve de-iyonize su (DIW) miktarları değiştirilerek, bu öncü kimyasalların parçacık boyutu üzerindeki etkileri araştırılmış ve elde edilen nanoparçacıklar dinamik ışık saçılım cihazı (DLS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca solüsyon içerisindeki parçacıkları katı halde elde edebilmek için gerekli olan santrifüj ve kurutma parametreleri incelenip, bu işlemlerin parçacık agregasyon ve aglomerasyonunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu çalışmada üretilen Si NPs, süperhidrofobik yüzeyler oluşturmak için gerekli olan yüzey pürüzlülüğünün sağlanması amacıyla sentezlenmiştir.

## **2.2 Materyaller ve Yöntemler**

### **2.2.1 Materyaller**

%99.99 saflıkta etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ya da diğer adıyla EtOH ve %25 saflıkta amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH), ISOLAB firmasından, tetraetilortosilikat (TEOS) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. De-iyonize su (DIW), (18MΩ) Thermo Scientific Smart2pure' dan temin edilmiştir. Yıkama işlemlerinde %96 saflıkta teknik etanol kullanılmıştır. Sentezlenen küresel Si NP'ların hidrodinamik boyut bilgisi ve polidispersite indeksi (PDI), dinamik ışık saçılımı (DLS) karakterizasyon cihazı ile

karakterize edilmiştir. Parçacıkların morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ESEM, 15kV hızlandırıcı voltaj, Quante 200) ile yapılmıştır.

### 2.2.2 Deneysel yöntemler

Si NPs, reaksiyonu başlatmak için bir katalizör görevi gören amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ve bir silis kaynağı olan tetraetilortosilikatın (TEOS) etil alkol (EtOH) içerisinde hidrolizi ve yoğunlaştırılmasıyla sentezlenmiştir.

Bu tezde Si NPs klasik Stöber metodu ile sentezlenmiştir. Öncelikle, uygun hacimli bir cam şişe sırasıyla saf su, 0.1 M sodyum hidroksit (NaOH) ve %96 saflıktaki teknik etanol ile yıkanıp fırında kurutulmuştur. %99.99 saflıktaki 20 mL EtOH, bu cam şişe içerisine konulup 0.9 ml amonyum hidroksit eklenmiş ve 800 rpm'de manyetik karıştırıcıda manyetik balık yardımı ile karıştırılmıştır. Alkol çözeltilisine silis kaynağı olan TEOS'u beslemeden önce karıştırma hızı 270 rpm'e düşürülüp, daha sonra 0.5 mL tetraetilortosilikat solüsyona damla damla eklenmiştir. Proses 18 saat boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 18 saat sonunda solüsyondan örnekler alınıp EtOH ile seyreltilerek dinamik ışık saçılımı (DLS) karakterizasyon cihazında boyut ölçümleri yapılmıştır. Parçacıklar 9000 rpm ve 12000 rpm arasında farklı rpm değerlerinde, 2 mL'lik epondorflar içinde mini-santrifüj yardımı ile çöktürülmüştür. Toplanan Si NPs 18 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Ortalama hidrodinamik parçacık çapı, yoğunluğa bağlı boyut dağılımı grafikleri ile gösterilmiştir. DLS ile ölçülen parçacık boyutları her numune için DLS cihazında 9 ölçüm ve 3 tekrar şeklinde yapılmıştır.

Öncü kimyasalların solüsyon içerisindeki oranları, Si NP'ların boyutunu nasıl etkilediğini incelemek için sistematik olarak değiştirilmiş ve Tablo 2.1'de gösterilmiştir. N0 örneği hariç, sıcaklık diğer tüm numunelerde sabit tutulmuştur. N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7 numunelerinde  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarı değiştirilerek diğer tüm parametreler sabit tutularak amonyum hidroksitin etkisi incelenmiştir. N3, N8, N9, N10 ve N11 numunelerinde TEOS hariç diğer tüm parametreler sabit tutularak TEOS'un Si NP boyutu üzerindeki etkisi incelenmiştir. N3, N12, N13 ve N14 numunelerinde ise de-iyonize su (DIW) miktarı hariç diğer tüm parametreler sabit tutularak su miktarının parçacık boyutu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 2.1'de Si NP'ların sentezinde kullanılan öncü kimyasalların miktarları verilmiştir.

Tablo 2.1 : Si NP'ların sentezinde kullanılan öncü kimyasalların miktarları, proses süreleri ve sıcaklık değerleri.

Numune	Etanol (mL)	Amonyum Hidroksit (mL)	TEOS (mL)	DIW (mL)	Proses Süresi	Sıcaklık (°C)
N0	20 mL	0.45 mL	0.50 mL	-	18 saat	60°C
N1	20 mL	0.60 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N2	20 mL	0.75 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N3	20 mL	0.90 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N4	20 mL	1.05 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N5	20 mL	1.20 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N6	20 mL	1.50 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N7	20 mL	2,25 mL	0.50 mL	-	18 saat	25°C
N8	20 mL	0.90 mL	0.75 mL	-	18 saat	25°C
N9	20 mL	0.90 mL	1.00 mL	-	18 saat	25°C
N10	20 mL	0.90 mL	1.25 mL	-	18 saat	25°C
N11	20 mL	0.90 mL	1.50 mL	-	18 saat	25°C
N12	20 mL	0.90 mL	0.50 mL	0.25 mL	18 saat	25°C
N13	20 mL	0.90 mL	0.50 mL	0.50 mL	18 saat	25°C
N14	20 mL	0.90 mL	0.50 mL	1.00 mL	18 saat	25°C

Tüm deneyler yaklaşık %30 nemliliğe sahip ortamda, 270 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.

### 2.3 Bulgular ve Tartışmalar

Bu bölümde Stöber yöntemi ile sentezlenen Si NPs için etil alkol, karıştırma hızı, ve proses süreleri sabit tutularak üç ana öncül kimyasalın (NH<sub>4</sub>OH, TEOS, DIW) farklı hacimsel oranlarda eklenmesinin parçacık çapı ve polidispersite (PDI) üzerindeki etkisi DLS ile incelenmiştir. Ayrıca N3 numunesi referans alınarak, santrifüj ve kurutma işlemleri etkilerinin Si NPs üzerindeki aglomerasyon ve agregasyon mekanizmaları SEM ile karakterize edilerek aşama aşama incelenmiştir. Tablo 2.1' de ki değerler ile sentezlenen Si NP'ların, Tablo 2.2'de ortalama hidrodinamik parçacık boyutları, polidispersite indeksi (PDI) ve standart sapma değerleri verilmiştir.

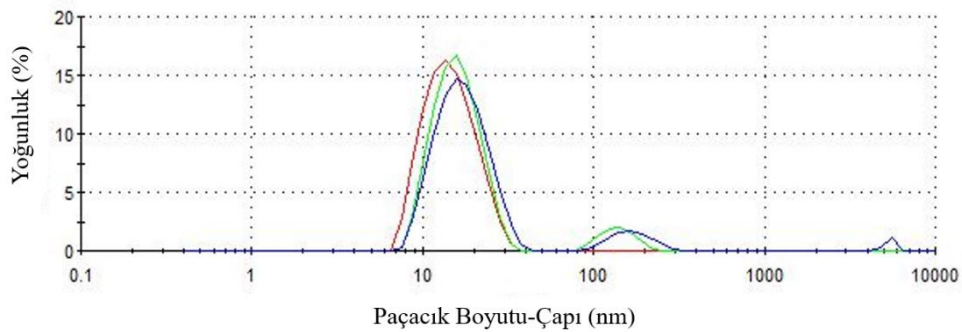


Tablo 2.2 : Sentezlenen Si NP'ların ortalama hidrodinamik parçacık boyutu, polidispersite indeksi ve standart sapma değerleri.

Numune	Ortalama Hidrodinamik Parçacık Boyutu	Polidispersite indeksi (PDI)	Standart Sapma ( $\sigma$ )
N0	16 nm	0.313	5.9 nm
N1	18 nm	0.165	7.9 nm
N2	24 nm	0.092	8.3 nm
N3	40 nm	0.019	9.8 nm
N4	62 nm	0.055	17.4 nm
N5	84 nm	0.050	21.2 nm
N6	130 nm	0.065	37.9 nm
N7	368 nm	0.036	92.6 nm
N8	39 nm	0.026	10.3 nm
N9	36 nm	0.040	9.6 nm
N10	34 nm	0.066	8.5 nm
N11	30 nm	0.120	10.4 nm
N12	72 nm	0.018	15.9 nm
N13	104 nm	0.044	23.8 nm
N14	228 nm	0.086	93.2 nm

### 2.3.1 NH<sub>4</sub>OH miktarının Si NP boyutu üzerindeki etkisi

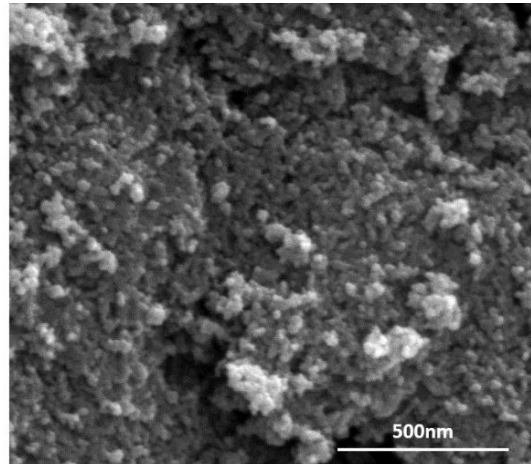
Öncelikle amonyum hidroksitin (NH<sub>4</sub>OH) parçacık boyutuna olan etkisi dinamik ışık saçılımı (DLS) karakterizasyon cihazı ile araştırılmıştır. TEOS, EtOH, sıcaklık, karıştırma hızı ve proses süresi gibi değişkenler sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda amonyum hidroksit içeren numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 2.1 : N0 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

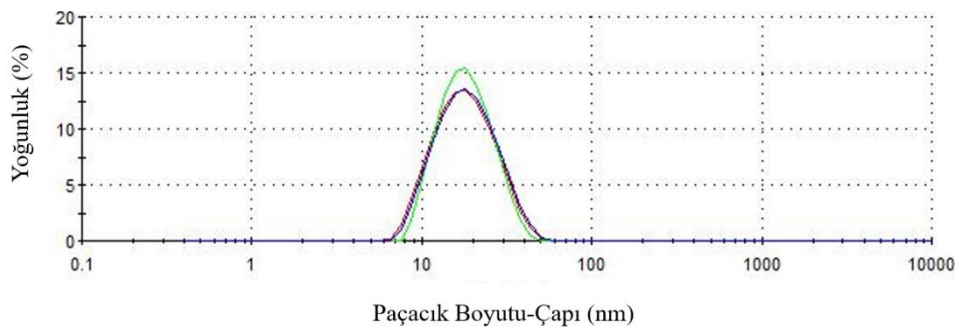
Şekil 2.1'de N0 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS ölçümüne göre Si NP'ların ortalama hidrodinamik boyutu 16 nm ve polidispersite indeksi (PDI) 0.313 olarak ölçülmüştür. DLS verilerine göre parçacıklar farklı değerlerde 18.6 nm, 167.8 nm ve 5426 nm'de olmak üzere üç adet pik vermiştir. Bu piklerdeki parçacıkların

yoğunlukları sırasıyla %90.2, %8.3 ve %1.5'tir. Yaklaşık 20 nm ve altında çapa sahip Si NP'ların sentezinde herhangi bir stabilize edici ajan kullanılmamış olması, parçacıkların düşük itme veya düşük çekme kuvvetlerinden dolayı solüsyon içerisinde agregasyonuna ve daha sonrasında ise aglomerasyonuna neden olmuştur. Parçacıkların 167.8 nm de verdiği pik agregasyonuna, 5426 nm'de verdiği pik ise aglomerasyonuna işaret etmektedir. Şekil 2.2'de bu parçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü gibi parçacıklar yoğun bir şekilde kümelenme eğilimi göstererek yığın (bulk) bir yapı gibi davranmaya başlamışlardır.



Şekil 2.2 : Ortalama hidrodinamik çapı 16 nm olan Si NP'ların (N0 numunesi) SEM görüntüsü.

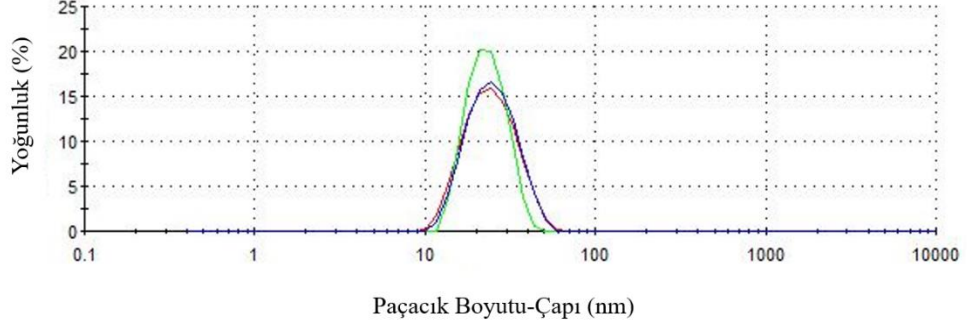
16 nm'lik ortalama hidrodinamik çapa sahip parçacıklar (N0), mini-santrifüj cihazında en yüksek çevrim hızı olan 15000 rpm'de 30 dakika boyunca santrifüj edimesine rağmen efektif bir şekilde çöktürülemedi.



Şekil 2.3 : N1 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

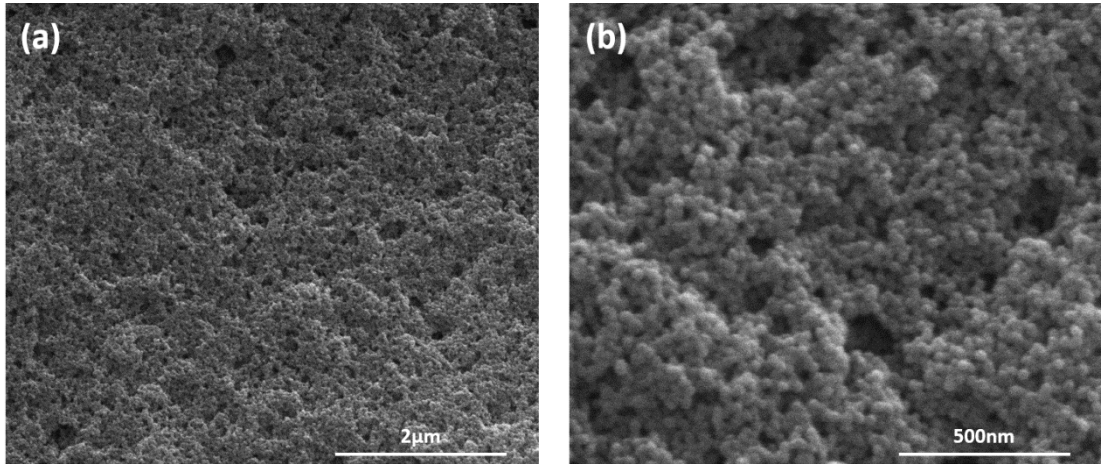
Şekil 2.3'te N1 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS sonucuna göre parçacıkların ortalama hidrodinamik çapı 18 nm olup PDI değeri ise 0.165'tir. DLS grafiğine göre parçacıklar 19.6 nm'de tek bir pik vermiştir. N0 örneğinin aksine, bu

numunede solüsyon içinde parçacıklar agrege olmamıştır ve tekil dağılımlıdır. Bu silika nanoparçacıklar, 15000 rpm’de 30 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra efektif olarak toplanamamıştır.



Şekil 2.4 : N2 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

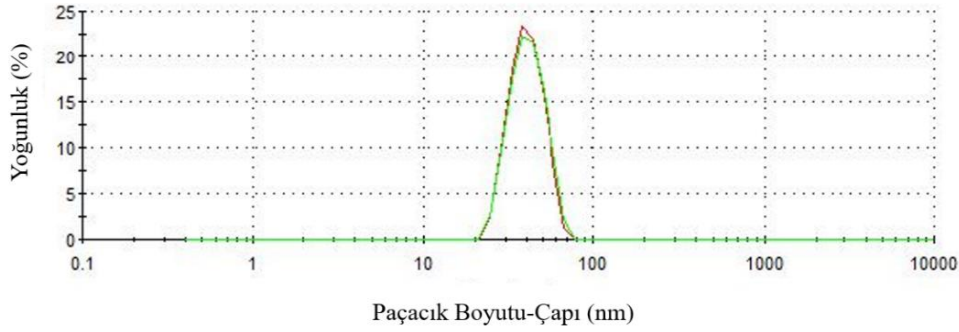
Şekil 2.4’te verilen N2 numunesinin DLS ölçümüne göre Si NP’ların ortalama hidrodinamik çapı 24 nm ve PDI değeri 0.092 olarak ölçülmüştür. Silika nanoparçacıklar 25.6 nm’de tek pik vermiş olup solüsyonda agregasyon veya aglomerasyon gerçekleşmemiştir. Şekil 2.3’te, bu silika nanoparçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir ve parçacıkların homojen boyut dağılımlı olduğu görülebilmektedir. Bu parçacıklar, mini-santrifüj cihazında en yüksek çevrim hızı olan 15000 rpm’de 30 dakika boyunca santrifüj edimesine rağmen efektif bir şekilde çöktürülemediği görülmüştür.



Şekil 2.5 : Ortalama hidrodinamik çapı 24 nm olan Si NP’ların (N2 numunesi) SEM görüntüsü, (a) 40000x büyütme, (b) 160000x büyütme.

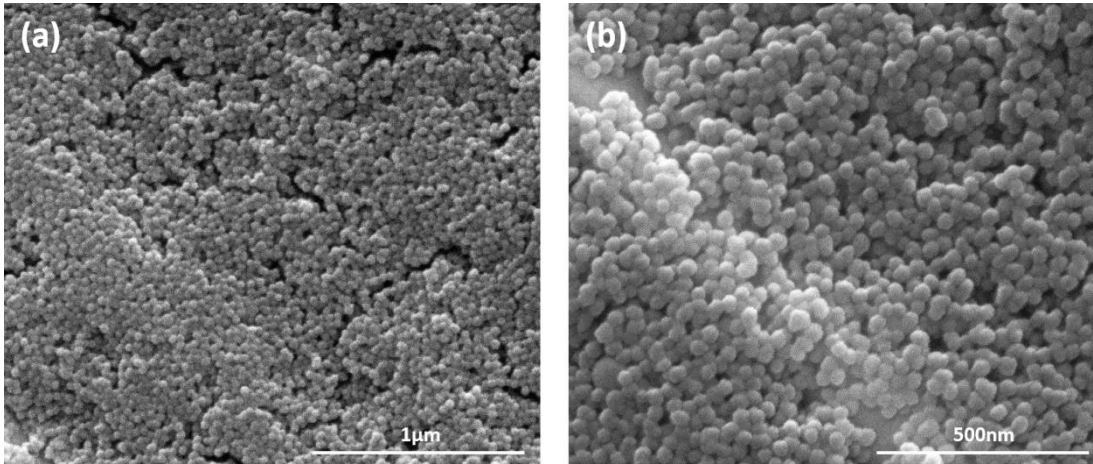
Şekil 2.6’da N3 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS ölçümüne göre parçacıkların ortalama hidrodinamik boyutu 40 nm ve polidispersite indeksi (PDI)

0.019 olarak ölçülmüştür. Parçacıklar DLS sonucunda 41.5 nm’de keskin şekilde tek bir pik vermiştir.



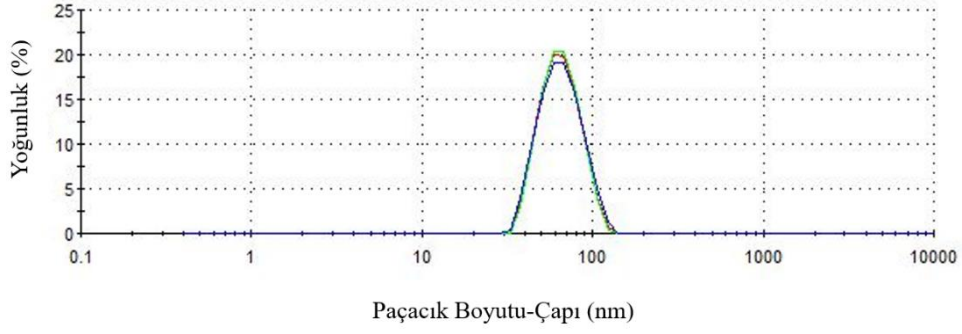
Şekil 2.6 : N3 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

Şekil 2.7’de ise N3 numunesine ait parçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü gibi parçacıklar homojen boyut dağılımına sahiptir. Parçacıkların katı olarak elde edilebilmesi için mini-santrifüj cihazında 12000 rpm’de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve ardından katı olarak toplanmıştır. Bu parçacıkların, parçacık verimi (yaklaşık 3 mg/mL)’dir. N3 numunesinden elde edilen Si NP’lar mini-santrifüj ile rahat çöktürülebilmesi, düşük polidispersite indeksi, kurutma işlemindeki istenilen aglomerasyon yapısı sayesinde, bölüm 3 ve 4’te anlatılacak olan süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında yüzey pürüzlülüğün elde edilmesi amacı ile kullanılmıştır.



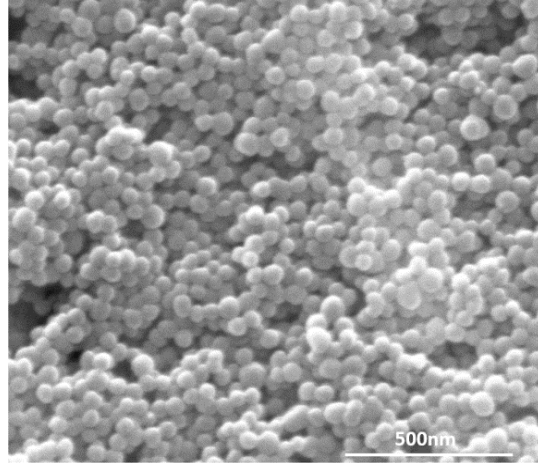
Şekil 2.7 : Ortalama hidrodinamik çapı 40 nm olan Si NP’ların (N3 numunesi) SEM görüntüsü, (a) 80000x büyütme, (b) 160000x büyütme.





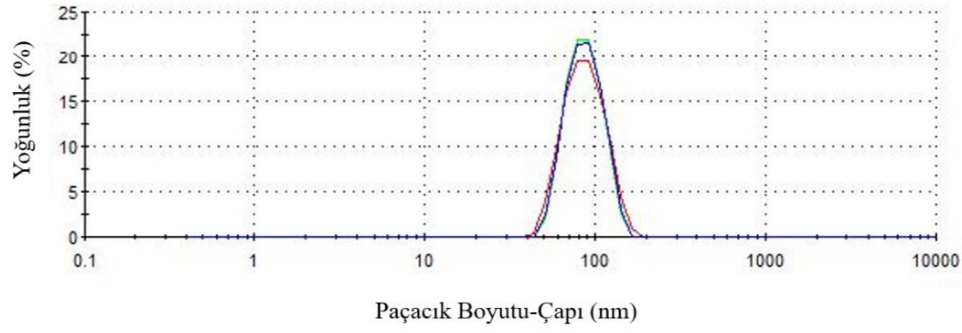
Şekil 2.8 : N4 numunesinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

Şekil 2.8’de N4 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS ölçümüne göre silika nanoparçacıkların ortalama hidrodinamik çapı 62 nm olup, polidispersite indeksi (PDI) 0.055 olarak ölçülmüştür. Parçacıklar DLS sonucuna göre 63.8 nm’de tek bir pik vermiştir. Şekil 2.9’da bu Si NP’ların SEM görüntüsü verilmiştir. Parçacıkların katı olarak elde edilebilmesi için mini-santrifüj cihazında 11000rpm’de 10 dakika boyunca santrifüj edilerek toplanmıştır.

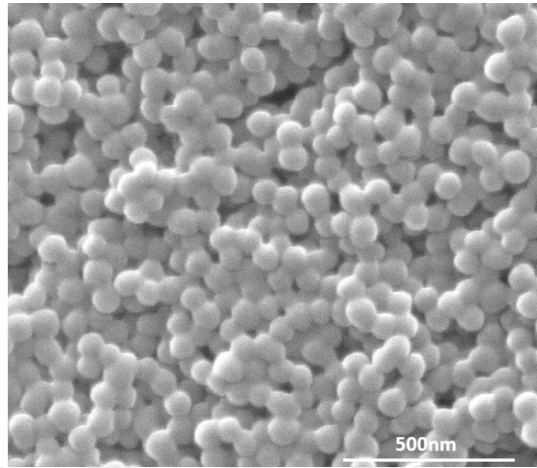


Şekil 2.9 : Ortalama hidrodinamik çapı 62 nm olan Si NP’ların (N4 numunesi) SEM görüntüsü.

Şekil 2.10’da N5 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS ölçümüne göre Si NP’ların ortalama hidrodinamik çapı 84 nm ve polidispersite indeksi (PDI) 0.05 olarak ölçülmüştür. Parçacıklar DLS sonucunda 88 nm’de tek pik vermiştir. Şekil 2.11’de bu silika nanoparçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir. Parçacıklar katı olarak elde edilebilmek için, oda sıcaklığında 9000 rpm’de, 50 mL’lik konik tabanlı santrifüj tüpleriyle 15 dakika boyunca soğutmalı santrifüj cihazı ile santrifüj edilerek toplanmıştır.

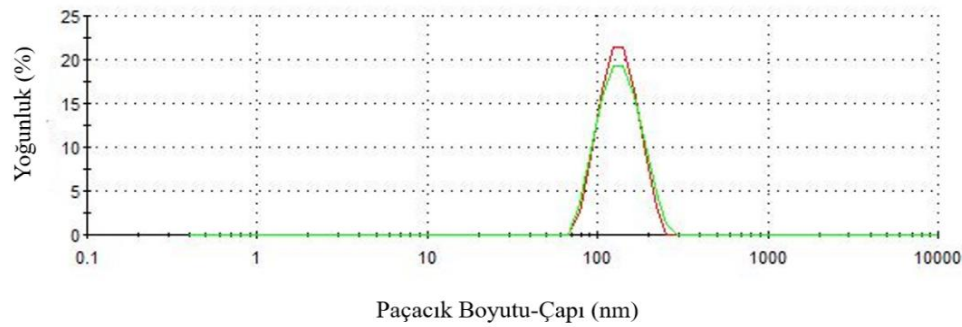


Şekil 2.10 : N5 örneğinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

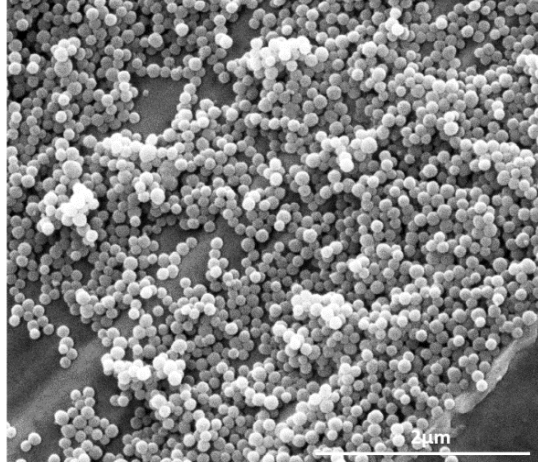


Şekil 2.11 : Ortalama hidrodinamik çapı 84 nm olan Si NP'ların (N5 numunesi) SEM görüntüsü.

Şekil 2.12'de N6 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS ölçümüne göre silika nanoparçacıkların ortalama hidrodinamik boyutu 130 nm ve polidispersite indeksi (PDI) 0.065 olarak ölçülmüştür. Parçacıklar DLS sonucunda 131.9 nm'de tek pik vermiştir.



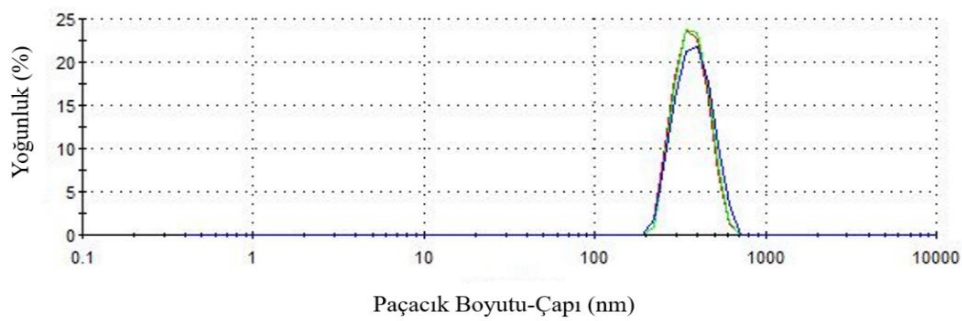
Şekil 2.12 : N6 örneğinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.



Şekil 2.13 : Ortalama hidrodinamik çapı 130 nm olan Si NP'ların (N6 numunesi) SEM görüntüsü.

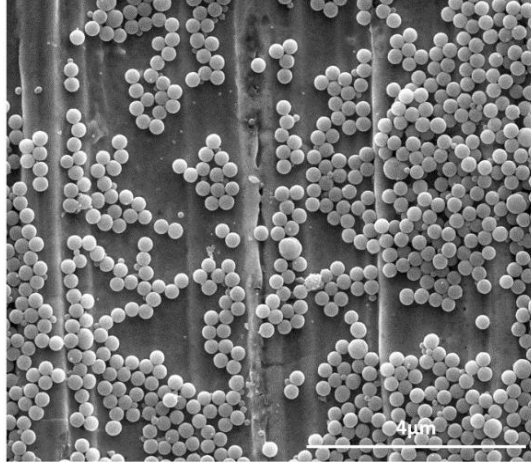
Şekil 2.13'te N6 numunesine ait silika nanoparçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü gibi parçacıklar homojen boyut dağılımına sahiptir. Parçacıkları katı olarak elde edilebilmek için, oda sıcaklığında 9000 rpm'de, 50 mL'lik konik tabanlı santrifüj tüpleriyle 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir.

Şekil 2.14'te N7 numunesinin DLS sonucu verilmiştir. DLS ölçümüne göre silika nanoparçacıkların ortalama hidrodinamik boyutu 368 nm ve PDI değeri 0.05 olarak ölçülmüştür. Parçacıklar DLS sonucunda 387.7 nm'de tek pik vermiştir. Şekil 2.15'teki SEM görüntüsünde görüldüğü gibi parçacıklar homojen boyutta ve tekil dağılımlı bir yapıdadır.



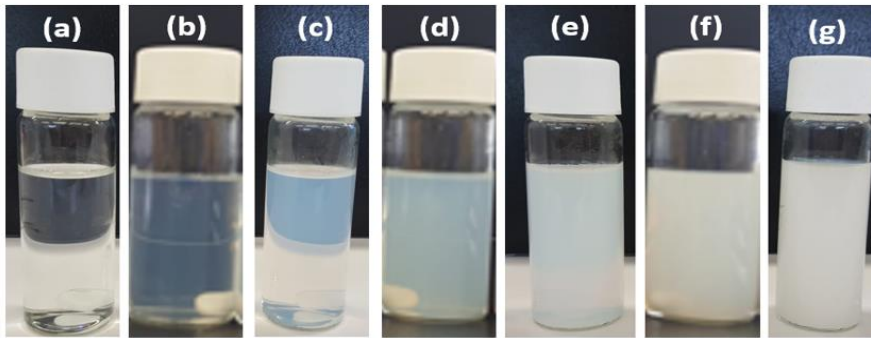
Şekil 2.14 : N7 örneğinin DLS sonucuna göre yoğunluk-boyut dağılım grafiği.

Bu parçacıkları katı olarak elde edilebilmek için, oda sıcaklığında, 50 mL'lik konik tabanlı santrifüj tüpleri ile 6000 rpm döndürme hızında 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir.



Şekil 2.15 : Ortalama hidrodinamik çapı 368 nm olan Si NP'ların (N7 numunesi) SEM görüntüsü.

Sentez aşamasında artan Si NP çapı ile, solüsyonların rengi transparan bir halden beyaz bulanık bir hale doğru geçtiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.16). Buda Si NP'ların boyutunun, ışık geçirgenliği üzerine olan etkisinden kaynaklanmaktadır. Artan çap ile ışık saçılımı arttığından, dispersiyonların geçirgenlikleri azalarak opak birer çözeltiliye dönmektedirler [151].

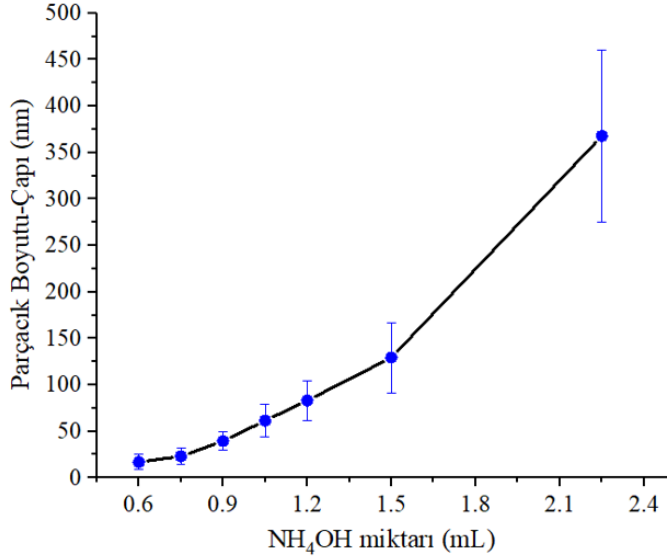


Şekil 2.16 : Silika nanoparçacık içeren solüsyonların 18 saatlik proses aşamasından sonraki görüntüleri. (a) 18 nm (N1), (b) 24 nm (N2), (c) 40 nm (N3), (d) 62 nm (N4), (e) 84 nm (N5), (f) 130 nm (N6), (g) 368 nm (N7).

DLS ve SEM sonuçlarından görüldüğü üzere  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarındaki artış sentezlenen silika nanoparçacıkların çapında bir artışa neden olmuştur. Ortamdaki amonyum hidroksitinin artışıyla artan pH değeri, silika öncüsü olan TEOS'un hidroliz ve yoğunlaşma sürecini katalizlemektedir. Dolayısıyla artan çözelti bazikliği, çekirdeklenme ve büyümeye sebep olan kimyasal tepkimeler için gerekli olan enerji azaltmakta, böylelikle ilgili reaksiyonlar hızlanarak silika nano parçacıkların boyutunun artışını doğurmaktadır. 0.6 mL, 0.75 mL, 0.9 mL, 1.05 mL, 1.2 mL, 1.5 mL, 2.25 mL hacimlerinde sistematik olarak arttırılan  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarı ile silika



nanoparçacıkların hidrodinamik çapları sırasıyla 18 nm, 24 nm, 40 nm, 62 nm, 84 nm, 130 nm, 368 nm olmuştur. Artan  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarının silika nanoparçacık çapındaki artışını gösteren grafik Şekil 2.17’de gösterilmiştir



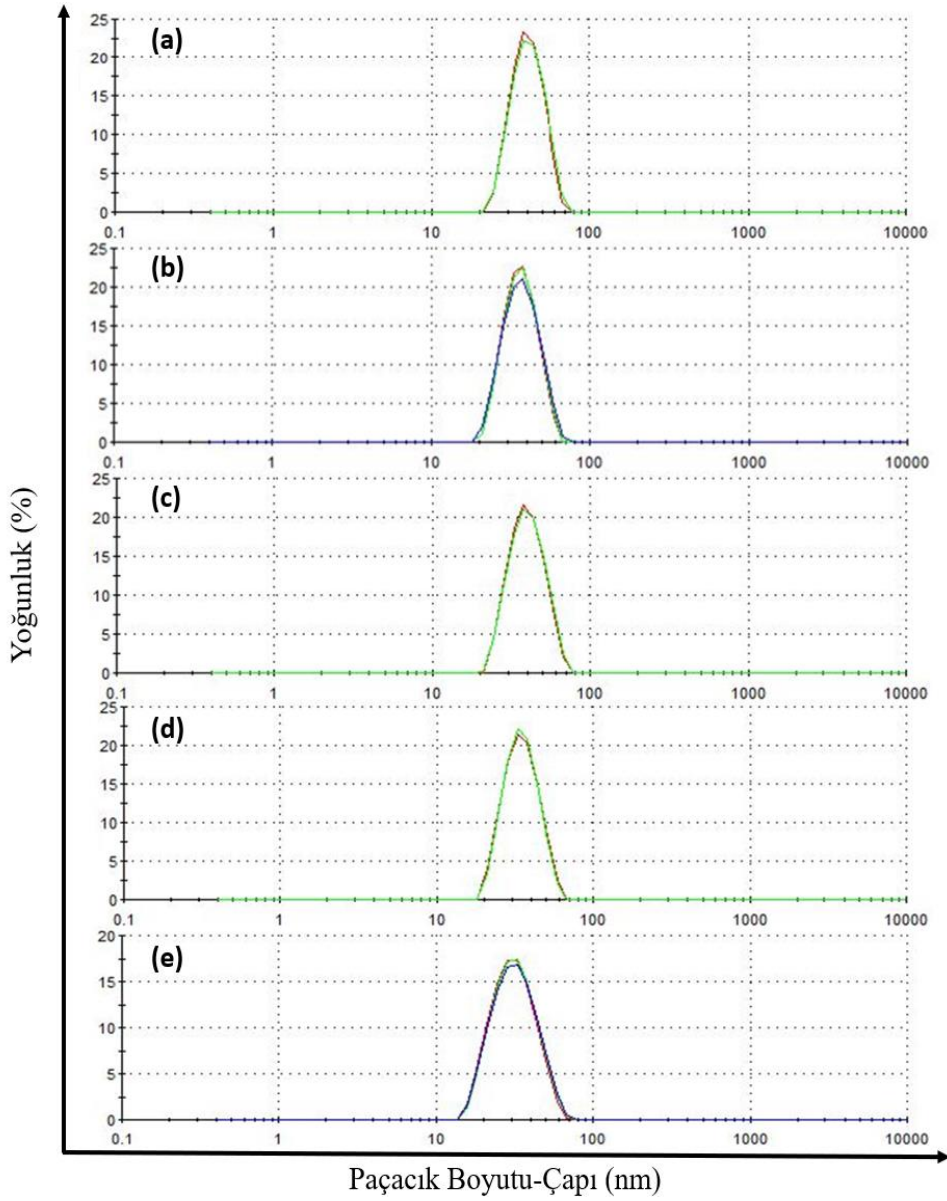
Şekil 2.17 :  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarının Si NP boyutları üzerindeki etkisi.

### 2.3.2 TEOS miktarının Si NP boyutu üzerindeki etkisi

Şekil 2.18’de N3, N8, N9, N10, N11 numunelerinin DLS verileri verilmiştir. Bu bölümde bir önceki bölümde de anlatılmış olan 0.5 mL TEOS içeren N3 örneği referans örnek olarak alınmış olup, N3 örneği 40 nm’lik bir hidrodinamik çapa ve 0.019 PDI değerine sahiptir. TEOS miktarının parçacıklar üzerindeki etkisinin incelenmesi için TEOS hacmi sistematik olarak 0.5 mL, 0.75 mL, 1 mL, 1.25 mL, 1.5 mL şeklinde arttırılmıştır. DLS verilerine göre N3, N8, N9, N10 ve N11 numunelerinin hidrodinamik çapları sırasıyla 40 nm, 39 nm, 36 nm, 34 nm, 30 nm olup PDI değerleri de sırasıyla 0.019, 0.026, 0.040, 0.066, 0.120’ dir. Ayrıca bu numuneler sırasıyla 41.5 nm, 41.7 nm, 37.7 nm, 35.3 nm, 32.9 nm değerlerinde tek ve keskin bir pik vermişlerdir. Parçacıklar katı olarak elde edilebilmek için, mini-santrifüj cihazında 12000 rpm’de 10 dakika boyunca santrifüj edilerek çöktürülmüştür.

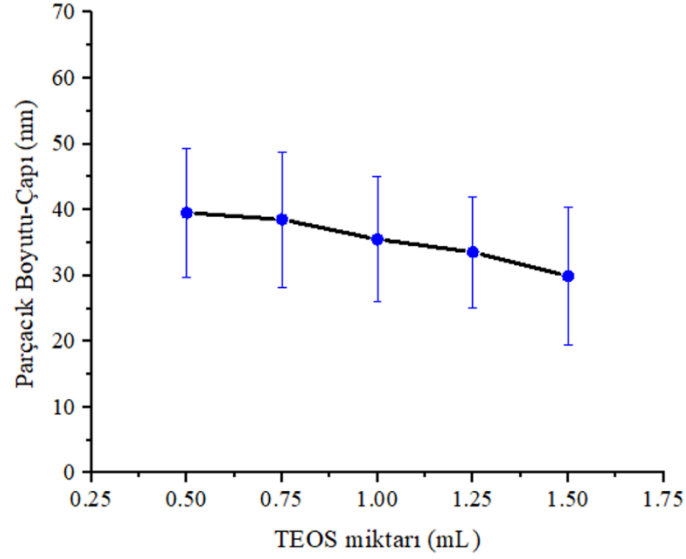
DLS sonuçlarına göre, TEOS miktarı arttıkça Si NP boyutu azalmıştır. N3 ve N9 numuneleri göz önüne alınırsa, TEOS miktarı iki katına çıkarılmasına rağmen parçacık boyutu sadece 4 nm azalmıştır. N3 ve N11 numuneleri için TEOS miktarı üç katına çıkarıldığında ise 10 nm bir azalış gözlemlenmiştir. Burdan yola çıkarak 18 saat

sonunda doygunluğa ulaşmış bir solüsyon için TEOS miktarındaki artışın, parçacıkların boyutları üzerinde önemli bir etkisi olmadığı söylenebilir.



Şekil 2.18 : Değişen TEOS miktarlarının Si NPs üzerindeki etkisini gösteren yoğunluk-boyut dağılım grafiği (a) 0.5 mL TEOS (N3 numunesi), (b) 0.75 mL TEOS (N8 numunesi), 1 mL TEOS (N9 numunesi), (c) 1.25 mL TEOS (N10 numunesi), 1.5mL TEOS (N11 numunesi).

Diğer bir taraftan, artan TEOS miktarı ile solüsyonların PDI değerlerinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Kısacası artan TEOS miktarı ile ortamdaki çekirdeklenme noktalarının sayısı artmaktadır. Böylelikle proses süresince parçacıkların boyutlarının git gide daha geniş bir aralıkta değişiyor olduğu ve yeni çekirdeklenen bölgeler ile ortalama paçacık boyutunun azaldığı söylenebilir [152].



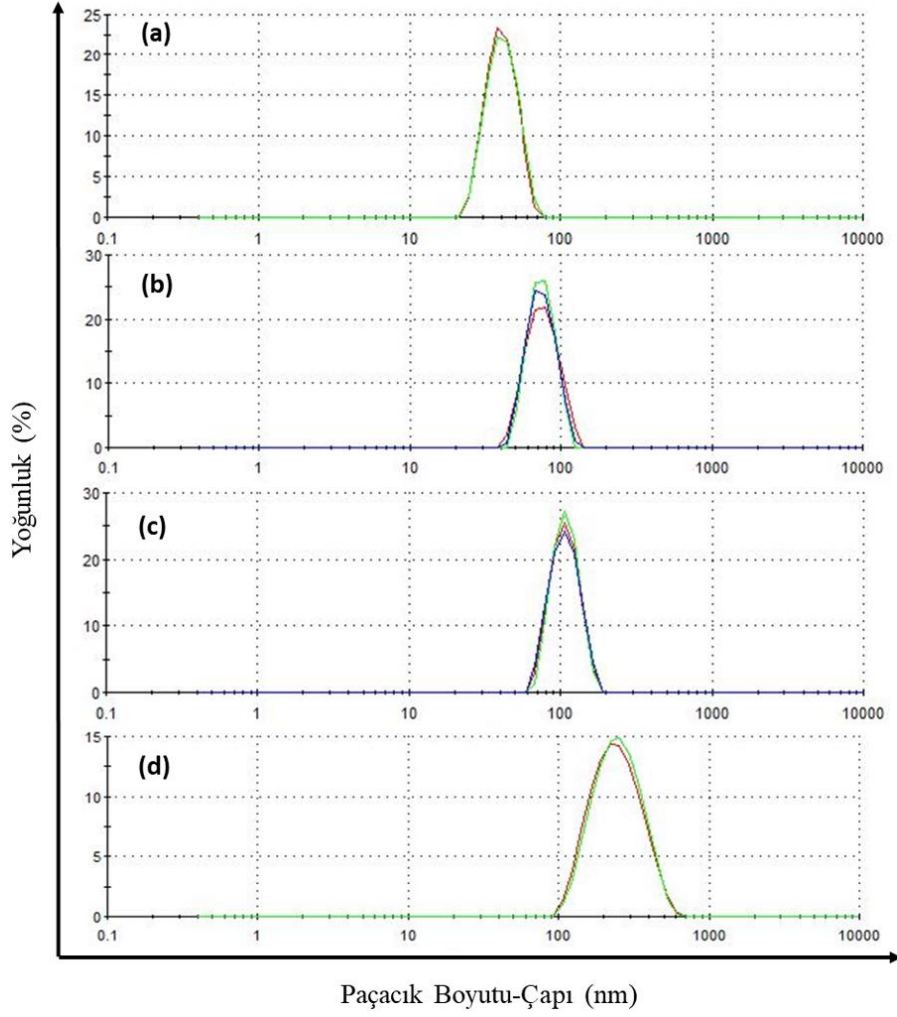
Şekil 2.19 : TEOS miktarının Si NP boyutları üzerindeki etkisi.

### 2.3.3 Deiyonize su (DIW) miktarının Si NP boyutu üzerindeki etkisi

Son olarak deiyonize su (DIW) miktarının Si NPs üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu kısımda DIW yokluğunda ve DIW varlığında Si NP'ların boyutlarının daha iyi anlaşılabilmesi için, DIW içermeyen N3 numunesi referans numune olarak seçilip, DIW oranı sistematik olarak sırasıyla 0 mL (N3 numunesi), 0.25 mL (N12 numunesi), 0.5 mL (N13 numunesi) ve 1 mL (N14 numunesi) miktarlarında arttırılarak incelenmiştir.

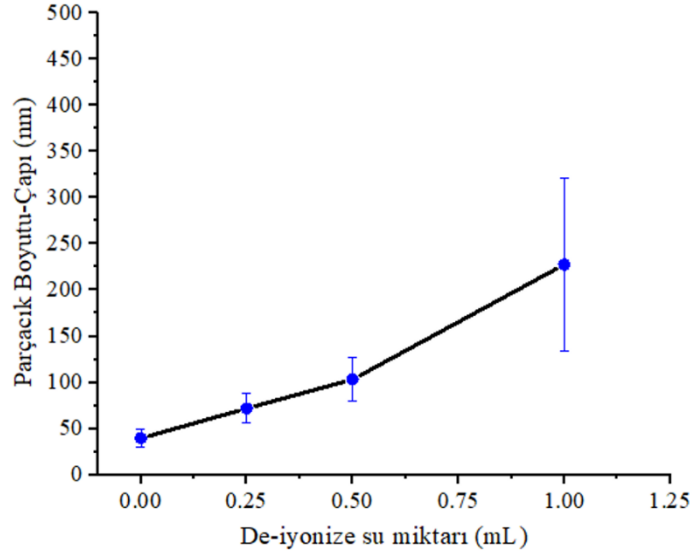
Şekil 2.20'de sırasıyla N3, N12, N13, N14 numunelerinin DLS verileri verilmiştir. Referans olarak seçilen N3 örneği DIW içermemektedir. N3 referans örneğinin diğer bölümlerde de anlatıldığı gibi ve hidrodinamik yarıçapı 40 nm ve PDI değeri 0.019'dur. DLS verilerine göre N12, N13, N14 numunelerinin hidrodinamik çapları sırasıyla 72 nm, 104 nm, 228 nm ve PDI değerleri yine sırasıyla 0.018 , 0.044, 0.086'dır. DIW oranının arttırılması silika nanoparçacıkların çapında bir artışa sebep olmuştur.

Temel olarak sol-gel yöntemi ile silika nanoparçacık üretimi suyun varlığındaki bir ortamda TEOS'un hidroliz ve kondenzasyonu ile gerçekleşir. Su içermeyen numuneler için bu hidroliz işlemi çoğunlukla %25 oranında seyreltilmiş  $\text{NH}_4\text{OH}$ 'ten faydalanarak gerçekleştirir. Bu ortama ek bir su konsantrasyonu koymak, silika öncüsü olan TEOS'un hidroliz ve kondenzasyonun işlemi hızlandırarak parçacık boyutlarında artışa neden olur [153].



Şekil 2.20 : Değişen deiyonize su (DIW) miktarının Si NPs üzerindeki yoğunluk-boyut dağılım grafiği. (a) 40 nm (N3 numunesi), (b) 72 nm (N12 numunesi), (c) 104 nm (N13 numunesi), (d) 228 nm (N14 numunesi).

Şekil 2.20'deki DLS grafiklerinde de görüldüğü gibi ek su konsantrasyonu olmayan N3 numunesinin ortalama hidrodinamik parçacık çapı 40 nm iken, N12 örneğindeki gibi, solüsyon hacminin yaklaşık %1.1'i kadar ek de-iyonize su eklenmesi ile ortalama hidrodinamik parçacık çapı 72 nm yükselmiştir. Şekil 2.21'de deiyonize su (DIW) miktarının artırılmasıyla silika nanoparçacık boyutlarındaki artış grafiği gösterilmiştir.



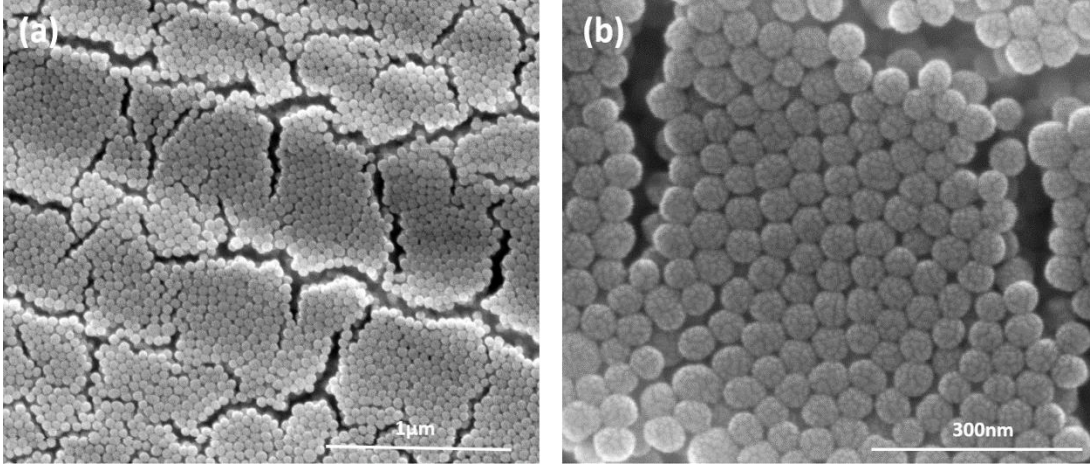
Şekil 2.21 : Deiyonize su (DIW) miktarının Si NP boyutları üzerindeki etkisi.

### 2.3.4 Santrifüj ve kurutma işlemlerinin Si NPs üzerindeki etkisi

Bu bölümde silika nanoparçacıkları katı halde toplamak için kullanılan santrifüj ve kurutma işlemlerinin parçacıkların yapısına olan etkisi incelenmiştir. N3 numunesinin aglomerasyon mekanizması incelenirken sırasıyla santrifüj işlemine tabi tutulmadan, 1 kere santrifüj işlemine tabi tutularak, 2 kere santrifüj ve yıkama işlemine tabi tutularak ve son olarak ise 2 kere santrifüj ve 2 yıkama işlemine tabi tutulduktan sonra ependorflar içinde 18 saat kurutulup, daha sonra etil alkolde dağıtılarak incelemeleri yapılmıştır.

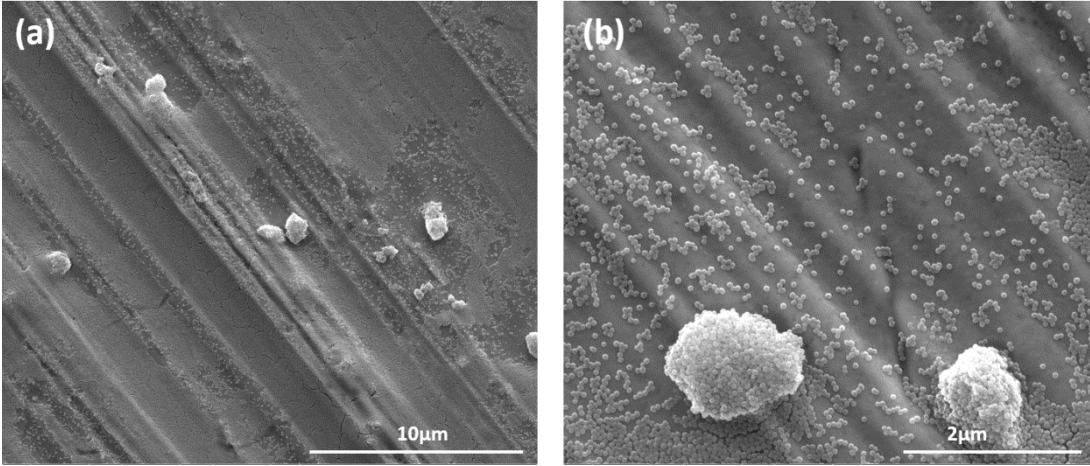
Öncelikle N3 numunesi 18 saatlik üretim prosesinden sonra solüsyon içerisinden alınarak, derişimi hacimce %20 olacak şekilde etil alkol ile seyreltilip bakır bant üzerine damlatılmıştır. Şekil 2.22'deki SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, direk olarak solüsyondan alınan Si NPs düzenli bir yapıda olup, bakır bant üzerinde film benzeri bir yapı oluşturmuşlardır. Herhangi bir yıkama ve santrifüj işlemi gerçekleştirilmediğinden parçacıklar, solüsyonda olduğu gibi, yüksek pH ilintili negatif zeta potansiyelleri sebebiyle birbirlerini itme eğilimi göstermişlerdir. Bu sayede ise parçacıklar yüzeyde aglomere olmadan, sıralı halde film benzeri bir şekilde silika nanoparçacık tabakaları oluşturmuşlardır.





Şekil 2.22 : Solüsyondan alınmış Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 80000x büyütme, (b) 300000x büyütme.

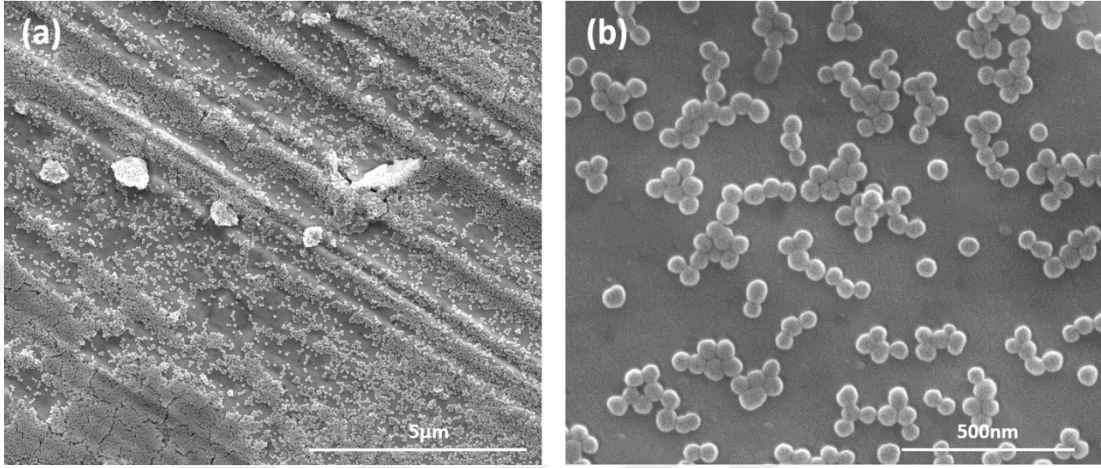
N3 numunesinin ikinci aşama aglomerasyon inceleme işleminde, solüsyon alınarak 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilip çöktürüldükten sonra teknik etanol içerisinde sonikasyon yardımı ile dağıtılarak bakır bant üzerine damlatılmıştır. Şekil 2.23'teki SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, parçacıkların büyük bir bölümü hala düzenli bir yapıda olup film benzeri silika nanoparçacık tabakaları oluşturmuşlardır. Ancak büyük bir kısım düzenli bir yapıda olmasına rağmen bazı bölgelerde parçacıkların sıralı yapısının bozularak mikron ve mikron altı (sub-mikron) boyutlarda kümelendiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.23 : Tek santrifüj işlemi görmüş Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 10000x büyütme, (b) 40000x büyütme.

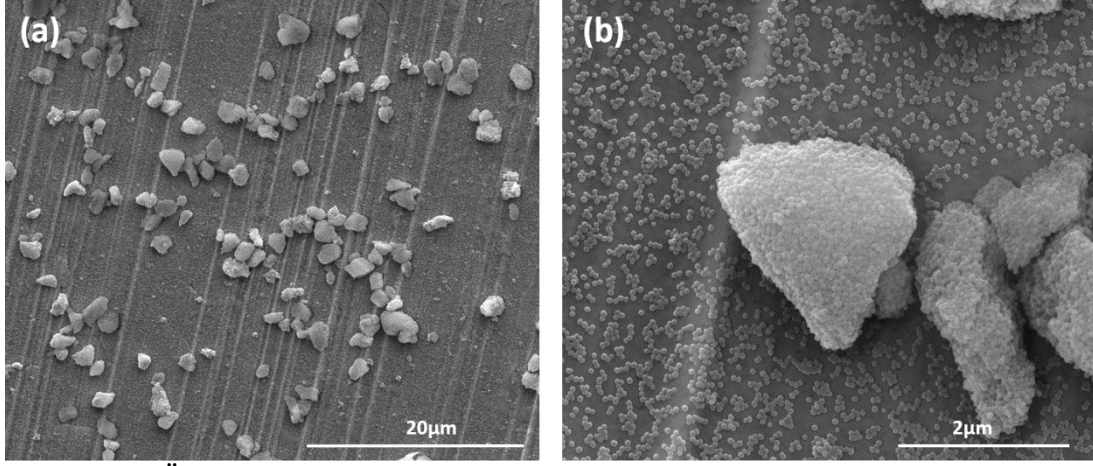
N3 numunesi bu sefer ise, solüsyondan alınarak 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Toplanan parçacıklar etil alkol içerisinde dağıtılmış ve bu sayede yıkama işlemi yapılmıştır. Parçacıklar tekrar 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra toplanan parçacıklar teknik etanolde dağıtılarak

bakır bant üzerine damlatılmıştır. Şekil 2.24'te görüldüğü gibi 2 kez santrifüj işlemi gören ve yıkanan parçacıkların düzenli film yapısının git gide daha da bozularak, Si NP'ların daha fazla bir araya gelmeye başlamışlardır. Bu işlemden sonra mikron boyutunda aglomere yapılar görülmüştür. Ayrıca parçacıklar çoklu gruplar halinde birleşmeye başlamış ve uç uca birleşerek nanometre seviyelerinde aglomere yapılar oluşturmuştur.



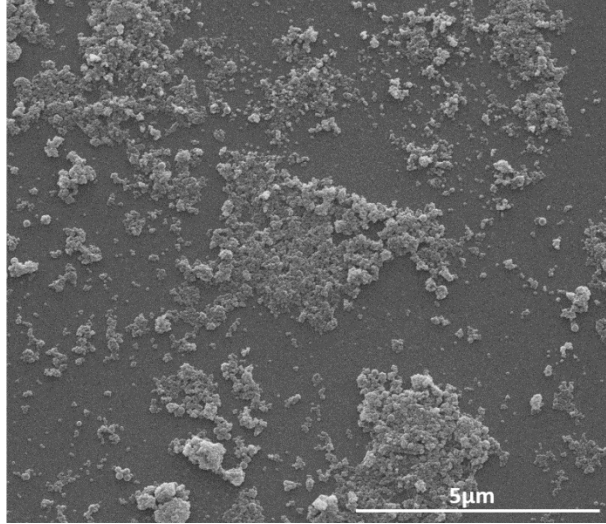
Şekil 2.24 : İki santrifüj ve yıkama işlemi görmüş Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 150000x büyütme.

N3 numunesi için son aşama olan çökmüş parçacıkların kurutulma işleminden sonraki aglomerasyon mekanizması incelenmiştir. Öcelikle parçacıklar solüsyondan alınıp 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve sonrasında etil alkol içerisinde dağıtılmıştır. Santrifüj ve etil alkol dağıtma işlemi sırasıyla birer kez daha tekrarlanmıştır. Daha sonra son santrifüj işlemi gerçekleştirilip ependorflar içinde toplanan parçacıklar oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. 18 saat boyunca kurutulan parçacıklar SEM ölçümü için teknik etanolde dağıtılıp, bakır bant üzerine damlatılmıştır. Şekil 2.25'te görüldüğü gibi parçacıklar düzenli yapısını neredeyse tamamen bozarak mikrometre boyutlarda kümelenme eğilimi içerisinde girmişlerdir. Birçok noktada 1 µm ile 4 µm arasındaki boyutlarda aglomere olmuş Si NPs gözlemlenmiştir. 2 kez yıkama işlemi ile pH ilintili stabilizasyonu iyice yitiren parçacıklar, ek olarak 18 saatlik kurutma işleminden sonra agregat kümelerin silanol gruplarının etkin dehidrasyonu ile yoğun aglomerasyon davranışı göstermektedirler. Parçacıkların bu denli fazla mikro boyutta aglomerasyona uğramış olmasına çoğunlukla 18 saatlik kurutma işlemi neden olduğu söylenebilir.



Şekil 2.25 : Üç santrifüj, iki yıkama ve kurutma işlemi görmüş Si NP'ların SEM görüntüleri. (a) 5000x büyütme, (b) 40000x büyütme.

Tüm bu sonuçlar ele alındığında Si NP'ların aglomerasyonunu santrifüj ve kurutma işlemlerinin tetiklediği söylenebilir. İlk aşamada incelenen solüsyondan direk alınan örnek mikro düzeyde bir aglomerasyon gerçekleştirememiş ve yüzeyde düzenli bir film yapısı oluşturmuştur. Son aşamada incelenen, 3 kez santrifüj işlemi gerçekleştirildikten sonra 18 saat kurutulan parçacıklar ise yüksek seviyelerde aglomere yapılar içermektedir.



Şekil 2.26 : Tek santrifüj işlemi görmüş ve ardından hemen kurutma işlemine tabi tutulmuş Si NP'ların SEM görüntüsü.

Bu tez kapsamında istenilen aglomerasyon yapısı, Si NP'ların bir araya gelerek oluşturduğu mikron altı (sub-mikron) düzeyde aglomerasyonlardır. Bu yüzden istenilen aglomere yapıları oluşturabilmek için, ek olarak bir inceleme daha yapılmıştır. Bu işlemde örnek, solüsyondan alınıp 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve hemen ardından ortamdaki baz yıkanmadan, 18 saatlik kurutma



işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin temel mantığı, yıkama işlemi olmadan ve dolayısıyla parçacıkların pH ve zeta potansiyel ilintili stabilizasyonlarını çok azaltmadan, yıkama kaynaklı aglomerasyonu azaltıp, yalnızca kurutma işlemi kaynaklı parçacıkların aglomere olmasına olanak sağlayarak, Şekil 2.26'da görüldüğü gibi mikron altı boyutlarında aglomere yapılar oluşturmaktır. Nanometre boyutunda Si NP'ların oluşturduğu bu mikron altı aglomere yapılar yüzeyde farklı boyutlarda Si NPs kullanılmadan mikro-nano pürüzlülüğe katkı sağlamıştır. İlerleyen bölümlerde detaylı anlatılacak olan süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında önemli bir nokta olan mikro-nano düzeydeki pürüzlülük bu sayede elde edilebilir. Solüsyondan alınan örneklerin direk santrifüjlenip ardından 18 saat boyunca kurutulması, bu tez kapsamında incelenen aglomerasyon yapıları arasından en efektif aglomerasyon yapısıyla sonuçlandığı için bu yöntem seçilmiştir. Örnek vermek gerekirse, Şekil 2.25'teki gibi, hem yıkanmış hem de kurutulmuş Si NP'lar, çözeltiye dağıtıldıklarında uzun sonikasyonlara rağmen berrak çözeltiler elde edilememiş, cam numunelere uygulandığında ise oldukça heterojen bir davranış gösterip cam yüzeyler üzerinde düzensiz opak bölgelerin oluşumu çıplak gözle gözlemlenmiştir. İlgili ayrıntılar devam eden kısımlarda tartışılmıştır.



### 3. YÜKSEK IŞIK GEÇİRGENLİĞİNE SAHİP SÜPERHİDROFOBİK CAM YÜZEYLERİN OLUŞTURULMASI

#### 3.1 Giriş

Süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında iki önemli faktör vardır. Bunlardan biri yüzey enerjisinin düşürülmesi, diğeri ise yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıdır. Katı bir yüzeyin yüzey enerjisini azaltmak için alkil ve perfloro silanlar, trioller, uzun alkil zincirine sahip yağ asitleri, perflorlu polimerler vb. kimyasallar kullanılmakta olup en yaygın kullanılanlar ise silan kimyasallarıdır [154]. Diğeri bir yandan pürüzlü yapıların oluşturulabilmesi için literatürde litografi, plazma, dağlama gibi birçok farklı yöntem olup en çok kullanılan yöntemlerden biri nanoparçacıklarla yüzey pürüzlendirme işlemidir. Nanoparçacıklar farklı alanlara kolay uygulanabilme, morfolojik yapılarının kontrol edilebilmesindeki esneklik, diğeri yöntemlere göre kısmen daha düşük maliyetli olması gibi özelliklerinden dolayı yüzey pürüzlülüğü sağlamak için sık tercih edilmektedir [155].

Bir cam yüzeyi süperhidrofobik hale getirirken, ışık geçirgenliğindeki değişiklik büyük önem taşır. Bu nedenle bir cam yüzeyi nanoparçacıklar ile süperhidrofobik hale getirirken, ışık geçirgenliğindeki düşüş en az seviyede tutulmalıdır.

Tezin bu bölümünde yüksek ışık geçirgenliğine sahip süperhidrofobik cam yüzeyleri oluşturmak için silika nanoparçacıklar ve ODTS kullanılmıştır. Stöber yöntemi ile üretilmiş Si NP'lar ile gerekli yüzey pürüzlülüğü sağlanırken, ODTS ile de bu parçacıklar yüzey enerjisi düşürülmüş ve parçacıklar hidrofobik hale getirilmiştir. Farklı boyutlarda hidrofobik silika nanoparçacıklar kullanılarak elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin ışık geçirgenlikleri test edilerek, parçacık boyutunun ışık geçirgenliğine olan etkisi incelenmiştir. Yüksek ışık geçirgenliği elde edebilmek amacıyla, en uygun ODTS/Si NP kompozisyonu ile oluşturulmuş solüsyon, farklı hacimlerle cam yüzeylere spreylenerek ışık geçirgenliği, su değme açıları ve kayma

açıları karşılaştırılmıştır. Son olarak ise su damlama testi ile süperhidrofobik cam yüzeyin dayanımı test edilmiştir.

### **3.2 Materyaller ve Yöntemler**

#### **3.2.1 Materyaller**

%99.99 saflıkta etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) ve %99.9 saflıktaki toluen ( $C_7H_8$ ) ISOLAB firmasından, oktadesiltriklorosilan (ODTS) Acros Organics firmasından temin edilmiştir. Solüsyon cam yüzeylere 0.2 mm ağız genişliğine ve 2 mL'lik hazne kapasitesine sahip BadSector 136 spreycihazı ile spreyleneştir. Su değme açıları ve kayma açılarının ölçümü KSV Theta Attension temas açısı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Süperhidrofobik cam numunelerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ESEM, 15kV hızlandırıcı voltaj, Quante 200) ile karakterize edilmiştir. Yüzey topografisi NanoMagnetics Instruments tarafından temin edilen ezAFM karakterizasyon cihazı ile karakterize edilmiştir. Süperhidrofobik cam yüzeylerin ışık geçirgenliği UV-Vis Spektrometre ile ölçülmüştür.

#### **3.2.2 Deneysel yöntemler**

Bölüm 2'de anlatılan Stöber yöntemiyle sentezlenmiş Si NP'ların ODTS ile yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 60 mg katı Si NPs bir cam şişenin içerisine konulmuş ve ezilerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra cam şişeye 8 mL toluen eklenerek 30 dakika boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Hemen sonrasında da parçacıklar 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda homojen bir görünümde oluncaya kadar manyetik balık yardımı ile karıştırılmıştır. Parçacıkların yüzey modifikasyon işlemi için 100 µL ODTS, besleme hızı 5 µL/saniye olacak şekilde solüsyon içerisine damla damla eklenmiştir. Daha sonra solüsyon 800 rpm'de 15 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Solüsyon 15 saatlik karışma işlemi sonrasında, 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve nanoparçacıklar çöktürülmüştür. Toplanan hidrofobik Si NP'lar 18 saat boyunca oda koşullarında kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra toplanan hidrofobik Si NP'lar solüsyon içerisinde ağırlıkça %0.5 olacak şekilde, sonikasyon ve vorteks yardımı ile %99.99 saflıktaki etil alkol içerisinde dağıtılarak spreylenemeye hazır bir solüsyon haline getirilmiştir. Spreyleme işlemi yapılmadan önce, camlar  $6.25 \text{ cm}^2$  ( $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ ) olacak şekilde kesilip, teknik etanol ile yıkanıp kurutulmuştur. Solüsyon, spreycihazı ile cam yüzeylere uygulanmıştır.

optimizasyonları yapılarak cam yüzeylere 50 µL, 100 µL, 150 µL, 200 µL, 250 µL ve 400 µL hacimlerinde homojen bir kaplama olacak şekilde spreyleneştir. Daha sonra cam numuneler 100°C'de 5-10 dakika boyunca kürlenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında da kürlenebilmekte olup oda sıcaklığında kürlenme süresi 12 saattir.

Hava basınçlı sprej cihazının optimizasyonu sonrasında en ideal parametrelerin sprej ile numune arasındaki mesafenin 3-6 cm aralığında, basıncın 30-60 psi aralığında, ve 1 cm/saniye sprej hareket hızında olduğu bulunmuştur. 0.2 mm çaplı nozül çapına sahip sprej için spreylene solüsyon miktarı 6.6 µL/saniye olarak bulunmuştur.

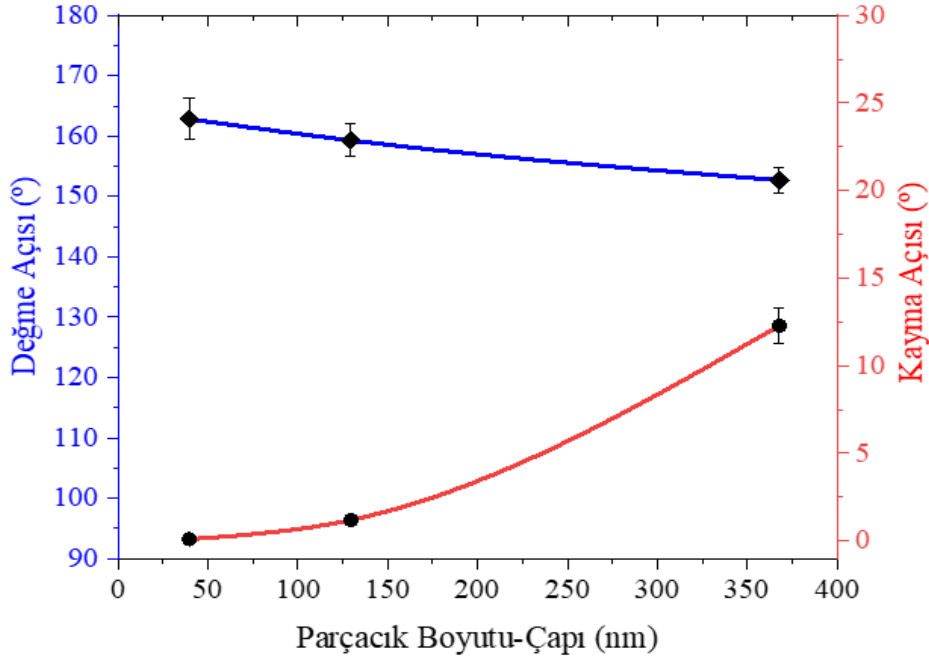
### **3.3 Bulgular ve Tartışmalar**

#### **3.3.1 Si NP boyutunun ışık geçirgenliğine, su değme ve kayma açılarına etkisi**

Hidrofobik Si NPs ile süperhidrofobik cam yüzeyler oluştururken, cam yüzeylerin ışık geçirgenliğini çok etkilemeden bu yüzeyleri elde etmek önemlidir. Bu yüzden ilk olarak farklı boyutlardaki Si NPs yardımıyla süperhidrofobik hale getirilen cam yüzeylerin ışık geçirgenlikleri incelenmiştir.

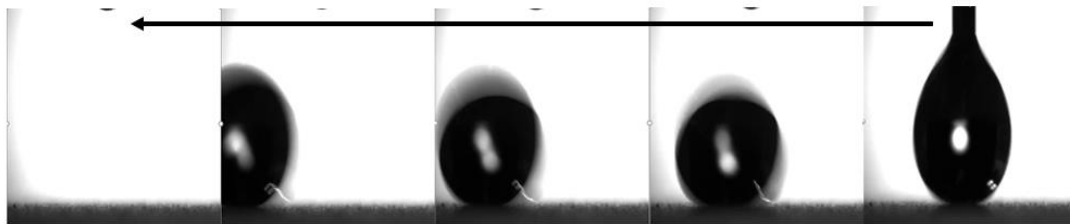
İncelemelerde kullanılan Si NPs, bölüm 2'de anlatılan N3 (40 nm), N6 (130 nm) ve N7 (368 nm) örnekleridir. Bu örnekler ODTS ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra hidrofobik Si NPs haline gelmişlerdir. Bu parçacıkları içeren solüsyonlar cam yüzeylere spreylendikten sonra oluşan süperhidrofobik cam yüzeyler sırasıyla T1 (40 nm hidrodinamik çapa sahip hidrofobik nanoparçacıklar ile oluşturulan cam yüzey), T2 (130 nm hidrodinamik çapa sahip hidrofobik nanoparçacıklar ile oluşturulan cam yüzey) ve T3 (368 nm hidrodinamik çapa sahip hidrofobik nanoparçacıklar ile oluşturulan cam yüzey) şeklinde ifadelendirilmişlerdir.

Öncelikle farklı boyutlara sahip hidrofobik Si NPs yardımıyla süperhidrofobik hale getirilen T1, T2 ve T3 cam numunelerinin su değme açıları ve kayma açıları incelenmiştir (Şekil 3.1). T1 numunesi için su değme açısı 162.8°'dir. T1 numunesi 180°'lik bir tabla üzerinde tutulduğu zaman bile su damlasını yüzeyinde tutmamakta ve su damlacıkları yüzeyden kaymaktadır (Şekil 3.2). Bu yüzden T1 numunesinin kayma açısı ölçülememiş olup litratürde kullanıldığı şekilde 0° kayma açısı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Farklı boyutlardaki hidrofobik Si NPs ile oluşturulmuş cam yüzeylerin su değme ve kayma açıları.

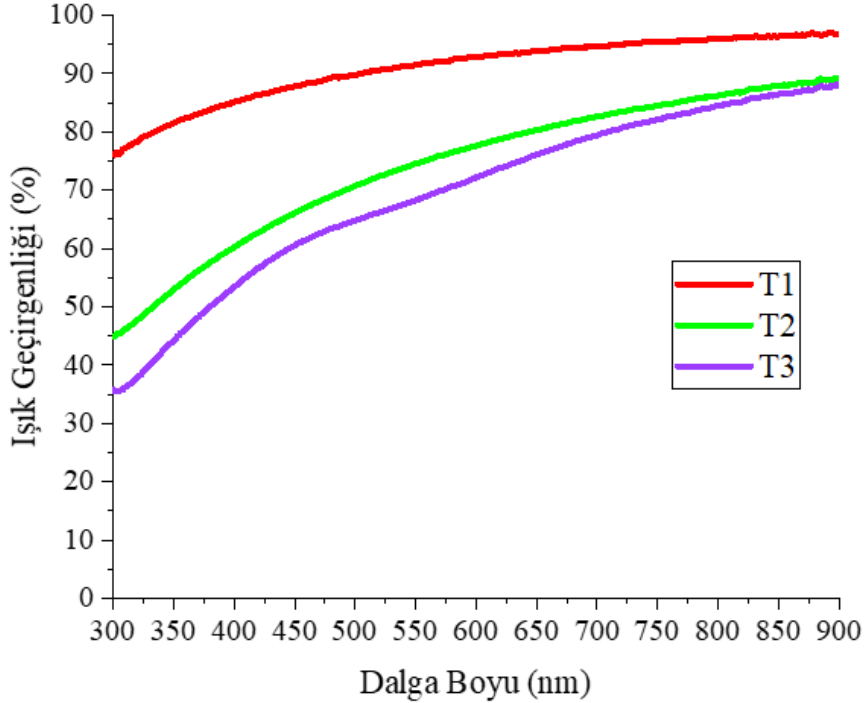
T2 numunesi için su değme açısı  $159.3^\circ$  ve kayma açısı  $1.7^\circ$  olup, T3 numunesi için ise su değme açısı  $152.7^\circ$  ve kayma açısı  $12.3^\circ$  olarak bulunmuştur. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi parçacık boyutundaki artış, su değme açısını azaltmış ve kayma açısını arttırmıştır. Yüzeydeki Si NP'ların çaplarının artması, katı ile sıvı yüzey arasındaki faz bölgesinde, bu pürüzlü yapılar (katı yüzey) ile su arasındaki etkileşim alanı olan fraksiyonun büyümesi ile su değme açısı azalış göstermiştir.



Şekil 3.2 : Kayma açısı  $0^\circ$  olan T1 numunesinin temas açısı ölçüm cihazından alınan görüntüsü.

Etil alkol içerisinde dağıtılmış hidrofobik Si NP'lar,  $6.25 \text{ cm}^2$ 'lik cam yüzeylere  $200 \mu\text{L}$  hacminde spreylenecek elde edilen T1, T2 ve T3 cam numunelerinin ışık geçirgenlikleri incelenmiştir (Şekil 3.3). T1 numunesi olan  $40 \text{ nm}$  çapındaki hidrofobik silika nanoparçacıklarla oluşturulmuş cam yüzey,  $580 \text{ nm}$  dalga boyunda %92.6 ışık geçirgenliğine sahiptir. T2 numunesi olan  $130 \text{ nm}$ 'lik hidrofobik silika nanoparçacıklarla oluşturulmuş süperhidrofobik cam yüzey,  $580 \text{ nm}$  dalga boyunda

%77.5 ışık geçirgenliğine sahiptir. T3 numunesi olan ve 367.8 nm hidrokinamik çapa sahip hidroforbik silika nanoparçacıklarla oluşturulmuş cam yüzey 580 nm dalga boyunda %70.6 ışık geçirgenliğine sahiptir.



Şekil 3.3 : Farklı boyutlardaki hidroforbik Si NPs ile oluşturulmuş T1, T2, T3 cam yüzeylerinin ışık geçirgenlikleri.

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi silika nanoparçacıkların çapındaki artış, süperhidroforbik cam yüzeylerin ışık geçirgenliğini düşürmüştür. Bu ışık geçirgenliğindeki etki, silika nanoparçacıkların boyutunun artması ile artan optik yoğunluklarından kaynaklanmaktadır.

T1, T2 ve T3 numunelerinin ışık geçirgenlikleri, su değme ve kayma açıları Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1 : T1, T2, T3 süperhidroforbik cam yüzeylerin su değme açıları, kayma açıları ve 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlik değerleri.

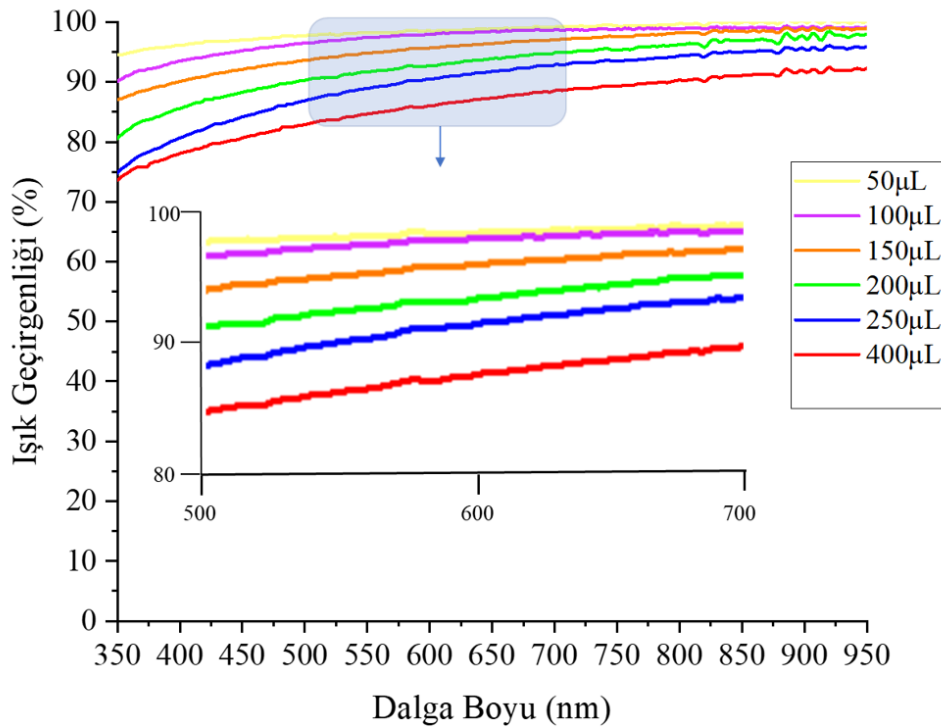
Numune	Işık Geçirgenliği (%)	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
T1	92.6 %	162.8°	0°
T2	77.5 %	159.3°	1.7°
T3	70.6 %	152.7°	12.3°

Sonuç olarak 40 nm hidrokinamik çapa sahip hidroforbik silika nanoparçacıklar ile kaplanmış T1 cam numunesi, T2 ve T3 numunelerine göre daha yüksek su değme açıları ve daha düşük kayma açılarına sahip olduğu gibi, daha yüksek yüksek ışık

geçirgenliğine sahip olması bakımından da çok önemlidir. Bu yüzden bir sonraki anlatılacak bölümde bu numune baz alınarak deneylere devam edilmiştir.

### 3.3.2 Cam yüzeylere spreylenen solüsyon miktarının ışık geçirgenliğine, su değme ve kayma açılarına etkisi

Bir önceki bölümde parçacık boyutlarının etkisi incelenmiştir. Bu bölümde ise 40 nm'lik hidrofobik Si NPs ile hazırlanan solüsyonun, 6.25 cm<sup>2</sup>'lik cam yüzeylere 50 µL, 100 µL, 150 µL, 250 µL, 400 µL hacimlerinde spreylenerek, cam numunenin hem süperhidrofobik etki gösterip hemde en yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduğu spreyleme hacmi araştırılmıştır.

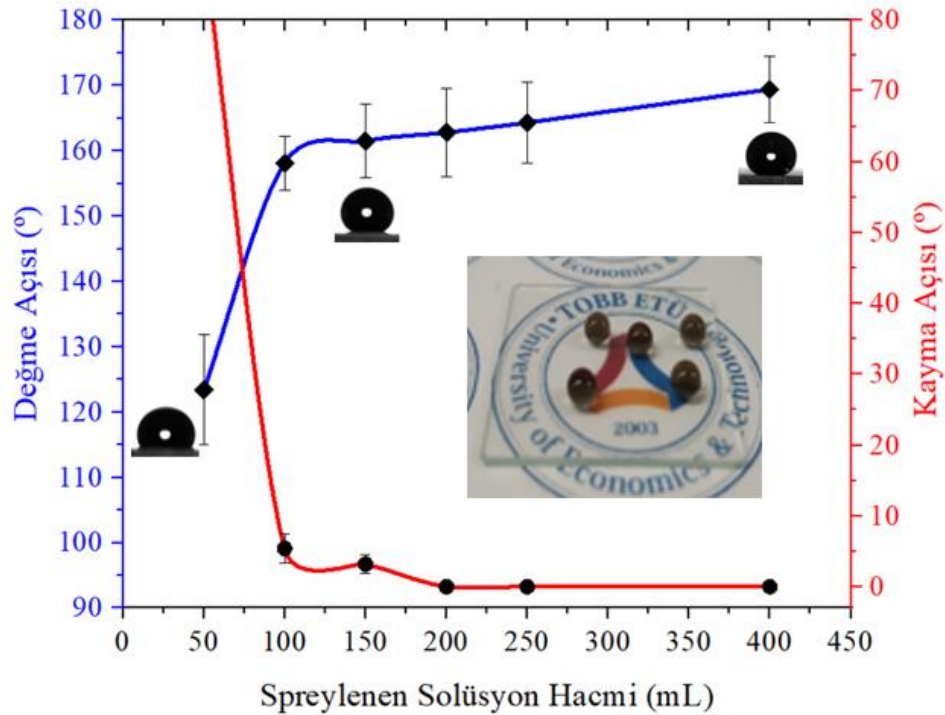


Şekil 3.4 : Cam yüzeylere farklı hacimlerinde spreylenen solüsyon miktarının ışık geçirgenliğine etkisi.

Hidrofobik Si NP içeren solüsyonlar farklı hacimlerde cam yüzeylere spreylenerek ışık geçirgenlikleri UV-Vis spektrometre ile incelenmiştir. 50 µL, 100 µL, 150 µL, 250 µL, 400 µL spreylenen solüsyonların 580 nm dalga boyundaki ışık geçirgenlikleri sırasıyla %98.5, %97.8, %95.4, %92.6, %90.3 ve %85.7 olarak ölçülmüştür (Şekil 3.4). Cam yüzeylere spreylenen solüsyon miktarı arttıkça doğal olarak cam yüzeydeki hidrofobik Si NP miktarı artmıştır. Bu yüzden yüzeydeki artan kaplama kalınlığı da ışık geçirgenliğindeki düşüşe neden olmuştur.



Işık geçirgenlikleri incelenen cam numunelerin süperhidrofobik olup olmadığını anlamak için su değme açıları ölçülmüştür. Solüsyonun 50 µL, 100 µL, 150 µL, 200 µL, 250 µL, 400 µL hacimlerinde spreylendiği cam yüzeylerin su değme açıları sırasıyla 123.4°, 158.1°, 161.5°, 162.8°, 164.3°, 169.4° olarak ölçülmüştür. 50 µL solüsyon spreylenmiş cam yüzey süperhidrofobik etki gösterememiştir. Ayrıca bu yüzeyde herhangi bir açı derecesinde kayma eğilimi gözlemlenmemiştir. Cam numune 90°'lik dik bir konumda iken bile su damlacığı yüzeye tutunum göstermiştir. Bu yüzden bu numunenin kayma açısı değeri Şekil 3.5'teki grafikte 90° üzerinde bir değer konumunda çizdirilmiş olup literatürde ifade edildiği gibi herhangi bir açı değerinde kayma açısının olmadığı gösterilmiştir. 100 µL ve 150 µL solüsyon spreylenmiş cam yüzeylerin kayma açıları ise sırasıyla 5.4° ve 3.2°'dir. 250 µL ve 400 µL solüsyon spreylenmiş cam yüzeyler ise, 180°'lik düz tabla üzerinde bile kayma eğilimi gösterdikleri için, yine literatüre uygun olarak kayma açıları 0° olarak gösterilmiştir. Şekil 3.5'teki grafik içine gömülü resim 100 µL solüsyon spreylenmiş cam numuneye aittir.

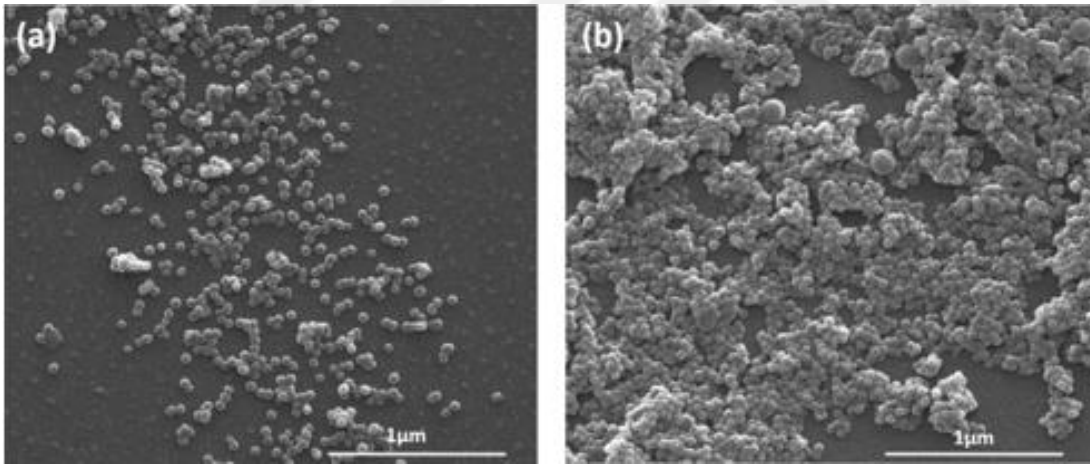


Şekil 3.5 : Cam yüzeylere farklı hacim miktarlarında spreylenen solüsyonun su değme açısı ve kayma açısı üzerindeki etkisi.

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi yüzeye spreylenen solüsyon miktarı arttıkça, cam yüzeyin su değme açısı artıp, kayma açısı azalmıştır. Yüzeye spreylenen solüsyon miktarının artması mikro-nano pürüzlüğe katkı sağlayan hidrofobik Si NP' ların artmasını

sağlayarak su değme açısının artmasına ve kayma açısının da azalmasına sebep olmuştur.

50  $\mu\text{L}$  solüsyon spreylene cam yüzey, hidrofobik Si NP'ların miktarındaki yetersizlikten dolayı cam yüzeyin yeterli pürüzlükte bir yüzey yapısına ulaşmasına engel olmuştur. Şekil 3.6-(a)'da görüldüğü gibi yüzeyde mikro-nano pürüzlü yapı sağlayacak yeterli miktarda parçacık bulunmamaktadır. Böylece yüzeye damlatılan su damlasının katı yüzeyle doğrudan temasa geçebilmesine olanak sağlayarak cam yüzeyin düşük su değme açısına sahip olmasına neden olmuştur. Dolayısıyla da cam yüzey süperhidrofobik etki gösterememiştir. Diğer yandan 100  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L}$ , 200  $\mu\text{L}$ , 250  $\mu\text{L}$ , 400  $\mu\text{L}$  hacimlerinde solüsyon spreylene cam numuneler, yüzeyi süperhidrofobik dereceye getirecek kadar yeterli miktarda hidrofobik silika nanoparçacık içererek mikro-nano pürüzlü yüzey yapısını oluşturabilmişlerdir (Şekil 3.6-(b)). Spreylene solüsyon miktarındaki artışla artan su değme açısının ve azalan kayma açısının da yüzeyler üzerindeki mikro-nano pürüzlük seviyesindeki artıştan meydana geldiği söylenilebilir.



Şekil 3.6 : Hidrofobik Si NP içeren solüsyonların farklı hacimlerde spreylene cam yüzeyleriyle oluşturulmuş cam yüzeylerin SEM görüntüleri. (a) 50  $\mu\text{L}$  solüsyon spreylene cam yüzey, (b) 250  $\mu\text{L}$  solüsyon spreylene cam yüzey.

Sonuç olarak en yüksek ışık geçirgenliğine sahip olan ve süperhidrofobik etki veren optimize edilmiş cam numune, 40 nm'lik hidrofobik Si NP içeren solüsyonun, 6.25  $\text{cm}^2$  lik cam yüzeye 100  $\mu\text{L}$  spreylene ile elde edilmiştir. Bir sonraki bölümde optimize süperhidrofobik yüzey olarak seçilen bu örnek kullanılarak yapılan su damlama testi sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 3.2 : Hidrofobik Si NP içerikli solüsyonun farklı miktarlarda cam yüzeylere spreylendikten sonraki değme açısı, kayma açısı ve 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenliği.

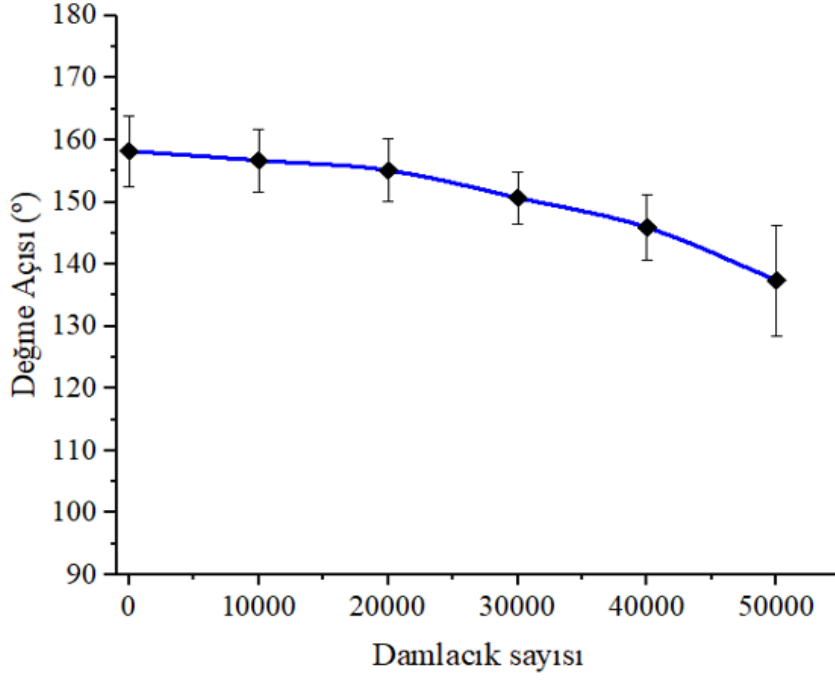
Cam Yüzeğe Spreylenen Solüsyon Hacmi ( $\mu\text{L}$ )	Işık Geçirgenliği (%)	Değme Açısı ( $^{\circ}$ )	Kayma Açısı ( $^{\circ}$ )
50 $\mu\text{L}$	98.5 %	123.4 $^{\circ}$	-
100 $\mu\text{L}$	97.8 %	158.1 $^{\circ}$	5.4 $^{\circ}$
150 $\mu\text{L}$	95.4 %	161.5 $^{\circ}$	3.2 $^{\circ}$
200 $\mu\text{L}$	92.6 %	162.8 $^{\circ}$	0 $^{\circ}$
250 $\mu\text{L}$	90.3 %	164.3 $^{\circ}$	0 $^{\circ}$
400 $\mu\text{L}$	85.7 %	169.4 $^{\circ}$	0 $^{\circ}$

Sonuç olarak en yüksek ışık geçirgenliğine sahip olan ve süperhidrofobik etki veren optimize edilmiş cam numune, 40 nm'lik hidrofobik Si NP içeren solüsyonun, 6.25 cm<sup>2</sup>' lik cam yüzeye 100  $\mu\text{L}$  spreyleneşmesi ile elde edilmiştir. Bir sonraki bölümde optimize süperhidrofobik yüzey olarak seçilen bu örnek kullanılarak yapılan su damlama testi sonuçları gösterilmiştir.

### 3.3.3 Optimize edilmiş süperhidrofobik cam numunenin su damlama testi

Bu bölümde bir önceki bölümde anlatılmış olan en yüksek ışık geçirgenliğine sahip süperhidrofobik cam yüzeye (100  $\mu\text{L}$  solüsyon spreyleneşmiş cam yüzey) su damlama testi yapılarak, kaplamanın dayanımı incelenmiştir. Su damlama testinde belli bir yükseklikten belirli bir hacimde suyun damla damla yüzeye damlatılarak yüzeyde oluşturduğu deformasyonun su değme açısına olan etkisi incelenmektedir. Bu testte yaklaşık 5  $\mu\text{L}$  su damlaları, 45 $^{\circ}$ 'lik bir açı ile duran test numunesine 15 cm yükseklikten şırınga pompası yardımı ile damlatılmıştır.

Yaklaşık her 10000 damladan sonra suyun damladığı bölgeden su değme açısı ölçülerek, yüzeyin süperhidrofobik etkisinin devam edip etmediği incelenmiştir. Test numunesinin 10000 damlama (yaklaşık 50 mL), 20000 damlama, 30000 damlama, 40000 damlama ve 50000 damlama sonrasında yapılan testlerinde değme açıları sırasıyla 156.7 $^{\circ}$ , 155.1 $^{\circ}$ , 150.6 $^{\circ}$ , 145.9 $^{\circ}$ , 137.8 $^{\circ}$  olarak ölçülmüştür. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi süperhidrofobik cam numune, 30000 su damlamasından sonra (yaklaşık 150 mL) 150.6 $^{\circ}$  su değme açısına sahip olup süperhidrofobiklik sınırına ulaşmıştır. 40000 (yaklaşık 200 mL) su damlama testinden sonra ise su değme açısı 145.9 $^{\circ}$ 'ye düşerek süperhidrofobiklik sınırın altında kalmıştır.



Şekil 3.7 : 100  $\mu$ L hidrofobik Si NP içeren solüsyon ile spreyleneş cam numunenin su damlama testi sonundaki su değme açılarındaki değışim grafiği.

Sonuç olarak, hidrofobik Si NPs ile süperhidrofobik hale getirilen cam yüzeyler her ne kadar yüksek ışık geçirgenliklerine sahip olsalar bile dayanım bakımından çok zayıflardır.

## 4. SAYDAM VE YÜKSEK DAYANIMA SAHİP SÜPERHİDROFOBİK CAM YÜZEYLERİN OLUŞTURULMASI

### 4.1 Giriş

Bitki yaprakları, böcek kanatları gibi kendi kendini temizleyebilen ve ıslanmaz doğal yüzeyler bu canlıların tüm yaşamları boyunca işlevlerini sürdürebilmektedir. Bunun aksine doğadan esinlenilerek oluşturulan süperhidrofobik yapay yüzeyler, dış fiziksel ve kimyasal etkenlere maruz kaldıklarında süperhidrofobik etkilerini kolayca yitirmektedir. Yapay süperhidrofobik yüzeylerin bu dayanım dezavantajından dolayı endüstriyel uygulama potansiyelleri kısıtlı kalmıştır. Bu nedenle bu yüzeylerin çeşitli hasarlara karşı yüzey dayanımını iyileştirmek bilimsel bir çaba haline gelmiştir [42].

Süperhidrofobik yüzeylerdeki aşınma durumu, genellikle su ile katı yüzey arasındaki artan yapışma etkisi ile yüzeyin ıslanmama özelliğinin kaybolması olarak tanımlanır. Süperhidrofobik yüzeylerin dayanımı genellikle yüzeydeki mikro-nano yapı pürüzlülüklerin kırılmama ve yüzeyde tutunabilme becerileriyle ölçülür [156].

Nanoparçacıklar yardımı ile oluşturulan süperhidrofobik yüzeyler parçacıkların yüzeyde oluşturduğu mikro-nano pürüzlü yapısını, dış kaynaklı fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı koruyabilmesi süperhidrofobiklik etkinliğin devam edebilmesi açısından önem teşkil etmektedir. Bu noktada parçacıkların yüzeylerde mikro-nano yapısal pürüzlülüğünü bozmadan daha iyi tutunum sağlamaları için, poliüretan (PU), polimetil-metaakrilat (PMMA), polidimetilsiloksan (PDMS), epoksi reçine, kompozit polimerik penetre yapılar vb. polimerik malzemelerin kullanılmasıyla alakalı literatürde birçok çalışma mevcuttur [137-139]. Bunun aksine cam yüzeyler için hem yüksek ışık geçirgenliğine sahip hem de yüksek dayanıma sahip süperhidrofobik yüzeylerle alakalı çalışmalar daha kısıtlıdır.

Tezin bu bölümünde saydam ve yüksek dayanıma sahip süperhidrofobik cam yüzeyler incelenmiştir. Süperhidrofobik cam yüzeylerin oluşturulması için Si NP ve polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılmıştır. Bu yüzeyler oluşturulurken Si NPs mikro-

nano yüzey pürüzlülüğün sağlanabilmesi için, PDMS ise hem yüzey enerjisinin azaltılabilmesi hem de dayanımı arttırıcı bir matriks olarak görev yapması için kullanılmıştır. Her iki yapının da temelinde siloksan köprüleri olması, kompozit kaplamanın daha sağlam bir ağ yapısına sahip olmasına katkı sağlayabileceği değerlendirilmiştir. Çalışmamızda, PDMS ve Si NP miktarları değiştirilerek ışık geçirgenliği, dayanım ve hidrofobikliği en optimize süperhidrofobik cam yüzeyler elde edilmesi amaçlanmıştır. İlk olarak, ağırlıkça PDMS/Si NP oranı sabit tutularak yüzde ağırlıkça farklı miktarlarda silika nanoparçacık içeren solüsyonlar hazırlanıp cam yüzeye spreyleneştir. Bu incelemede Si NPs miktarının ışık geçirgenliğine, su değme açısına, kayma açısına ve dayanıma olan etkileri test edilmiştir. Sonrasında % ağırlıkça Si NP miktarı sabit tutularak, ağırlıkça PDMS/Si NP oranı değiştirilerek hazırlanmış solüsyonların, cam yüzeylere spreylendikten sonraki ışık geçirgenlikleri, su değme açıları, kayma açıları ölçülmüş ve kaplamaların dayanımı incelenmiştir.

PDMS'in kompozit kaplamadaki polimerik öge olarak seçilmesinin en önemli nedeni hidrofobik ve transparan bir malzeme olmasıdır. Ayrıca PDMS'in hidrofobik özelliği sayesinde, Si NP'ları hidrofobik hale getirmek için ayrıca bir silan kimyasalı kullanılmamasına da olanak sağlamaktadır.

## **4.2 Materyaller ve Yöntemler**

### **4.2.1 Materyaller**

%99.99 saflıkta etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) ve tetrahidrofuran (THF) ISOLAB firmasından, 60.1 g/mol 2-prapanol (IPA) Merck firmasından temin edilmiştir. PDMS ve PDMS kütleme ajanı olarak Sylgard 184 kullanılmıştır. Solüsyonlar 0.2 mm ağız genişliğine ve 2 mL'lik hazne kapasitesine sahip BadSector 136 hava basınçlı spreyleme cihazı ile spreyleneştir. Zımpara ile aşındırma testinde 150 grid'lik silisyum karbür (SiC) zımpara kağıdı kullanılmıştır. Bant aşındırma testi için 3M Scotch Magic Band 810 kullanılmıştır.

Su değme açıları ve kayma açılarının ölçümü KSV Theta Attension temas açısı ölçüm cihazı ile incelenmiştir. Süperhidrofobik cam numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ESEM, 15kV hızlandırıcı voltaj, Quante 200) ile karakterize edilmiştir. Yüzey topografisi NanoMagnetics Instruments tarafından temin edilen ezAFM cihazında karakterize edilmiştir. Süperhidrofobik cam yüzeylerin

ışık geçirgenliği Malvern (Nano Series, Zetasizer) UV-Vis Spektrometre ile ölçülmüştür.

## 4.2.2 Yöntemler

### 4.2.2.1 Deneysel yöntemler

PDMS ve silika nanoparçacık (PDMS/Si NP) tabanlı süperhidrofobik cam numuneleri oluştururken, Bölüm 2’de anlatılmış olan 40 nm hidrodinamik çapa sahip Si NPs (N3) kullanılmıştır.

Öncelikle katı halde toplanan Si NPs ezilerek toz haline getirilmiştir. 90 mg silika nanoparçacık bir cam şişeye konularak 19.9 mL IPA içerisinde sonikasyon yardımı ile dağıtılmıştır. Farklı bir şişede 360 mg PDMS, 6 mL THF içerisinde (0.5 mL THF içerisinde 30 mg PDMS bulunacak şekilde) 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra THF solüsyonundan 0.5 mL, Si NP içeren IPA süspansiyonuna eklenmiştir. Bu ana solüsyon 24 saat boyunca oda koşullarında manyetik karıştırıcı ile 800 rpm’de karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra 15 mg PDMS kürleme ajanı (PDMS/PDMS kürleme ajanı ağırlıkça 2:1 olacak şekilde) solüsyona damla damla eklenmiş ve ana solüsyon 2 saat boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında 6 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Böylece S2 solüsyonu spreylenecek üzere hazır hale getirilmiştir. S1, S3, S4, S5 ve S6 numuneleri de aynı yöntem ile farklı % Si NP miktarları ve ağırlıkça farklı PDMS/Si NP oranlarında hazırlanmıştır. Üretilen solüsyonların detaylı bilgileri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 : S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 cam numunelerini oluştururken spreylenemiş solüsyonların içerikleri

Numune	% Ağırlıkça Silika Nanoparçacık Miktarı	PDMS/Si NP Ağırlık Oranları
S1	% 0.25	1:3
S2	% 0.5	1:3
S3	% 1	1:3
S4	% 2	1:3
S5	% 0.5	1:1
S6	% 0.5	1:8

Sprey işlemi yapılmadan önce, her solüsyon sonikasyon içerisinde 3 dakika boyunca soniklenmiştir. Daha sonra camlar 6.25 cm<sup>2</sup> (2.5 cm x 2.5 cm) olacak şekilde kesilip,

teknik etanol ile yıkanıp 80 °C fırında kurutulmuştur. Solüsyon, sprey optimizasyonları yapılarak cam yüzeylere 150 µL haciminde homojen bir kaplama olacak şekilde spreyleneştir. Spreylenme işlemi tamamlanan cam numuneler 150 °C fırında 15 saat kürlenmeye bırakılmıştır. Kürlenme işlemi oda sıcaklığında 48 saat içerisinde de gerçekleştirilebilmektedir.

Hava basınçlı sprey cihazının optimizasyonu sonrasında en ideal parametreler, sprey ile numune arasındaki mesafenin 3-6 cm aralığında, basıncın 30-60 psi aralığında, ve 3 cm/saniye sprey hareket hızında olduğu bulunmuştur. 0.2 mm çaplı nozül çapına sahip sprey için spreylene solüsyon miktarı 5 µL/saniye olarak bulunmuştur.

Solüsyon içerisindeki Si NP miktarının su değme ve kayma açıları, ışık geçirgenlikleri ve dayanımları incelenmek üzere toplam solüsyon miktarına göre ağırlıkça %0.25, %0.5, %1 ve %2 silika nanoparçacık içeren solüsyonlar hazırlanmıştır. Artan Si NP miktarı, PDMS/Si NP oranının sabit tutulması ile PDMS miktarında arttığı göz önünde bulundurulmuştur. Ek olarak %0.5 Si NP içeren solüsyon referans olarak alınıp, ağırlıkça PDMS ve silika nanoparçacık oranına göre (PDMS/Si NP) 1:1, 1:3 ve 1:8 oranlardaki değışikliğin, yüzeylerin su değme ve kayma açılarına, ışık geçirgenliklerine ve dayanıma olan etkisi incelenmiştir. %0.5 Si NP içeren solüsyon olan S2 numunesinin PDMS/Si NP oranı 1:3 olup, PDMS/Si NP oranlarının etkileri incelenirken referans numune olarak alınmıştır.

İleriki bölümlerde farklı % ağırlıkça Si NP ve farklı PDMS/Si NP ağırlık oranlarıyla oluşturulmuş solüsyonların, cam yüzeylere spreylene oluşturulmuş cam numuneler S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 şeklinde adlandırılıp, bu numunelerin su değme ve kayma açıları, ışık geçirgenlikleri ve dayanıklılık testleri incelenirken bu adlandırılmalar kullanılmıştır.

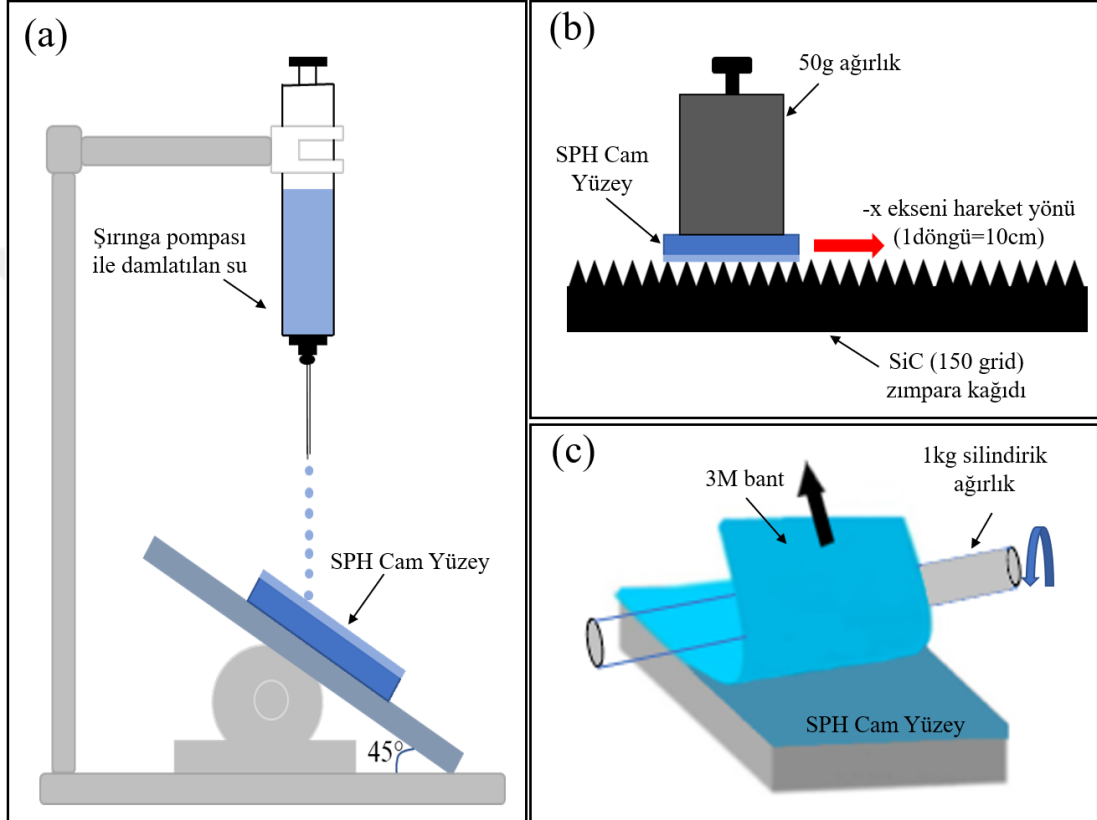
#### **4.2.2.2 Dayanım test yöntemleri**

PDMS/Si NP tabanlı süperhidrofobik cam yüzeyler su damlama testine, bant aşındırma testine ve zımpara kağıdı ile aşındırma testine tabi tutulmuştur. Yapılan bu aşındırma testleri literatürdeki en son uygulanan aşındırma yöntemleri ve parametreleri göz önüne alınarak yapılmıştır.

Su damlama aşındırma testinde, yüzeyde belirli bir noktaya kesintisiz olarak su damlatılarak kaplama yapılmış süperhidrofobik cam numunelerin dayanımları test



edilmiştir. Bölüm 3'te de anlatıldığı gibi yaklaşık 5  $\mu\text{L}$  hacmindeki su damlası, şırınga yardımıyla 45°'lik bir açı ile duran kaplama yapılmış cam numunenin üzerine 15 cm yükseklikten kesintisiz bir şekilde damlatılmıştır. Test numunesi 10000 damlama (yaklaşık 50 mL), 20000 damlama, 30000 damlama, 40000 damlama ve 50000 damlama sonrasında su değme açıları ölçülerek test edilmiştir. Su damlama testi yönteminin şematik gösterimi Şekil 4.1-(a)'da gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : PDMS/Si NP tabanlı süperhidrofobik cam numunelere uygulanan aşındırma test yöntemleri. (a) su damlama testi, (b) zımpara kağıdı ile aşındırma testi, (c) 3M bant testi.

Zımpara kağıdı ile aşındırma testi için 150 grid'lik SiC zımpara kağıdı kullanılmıştır. İlk olarak 6.25 cm<sup>2</sup> (2.5 cm x 2.5 cm) süperhidrofobik cam numuneler, kaplama yapılmış yüzeyi zımpara kağıdına gelecek şekilde ters çevirilerek konulmuştur. Daha sonra cam numunenin üzerine 50 gram ağırlık konulmuştur. Cam numune 10 cm boyunca x ekseninde üzerinde ağırlıkla beraber zımpara kağıdı üzerinde sürüklenmiştir. İlk zımpara aşındırma döngüsü tamamlandıktan sonra cam numune 90° zımpara kağıdı üzerinde döndürülerek, ikinci aşındırma döngüsü için x ekseninde tekrar 10 cm boyunca zımpara kağıdı üzerinde sürüklenmiştir. Bu işlem yapılmak istenen aşındırma döngüsü boyunca aynı şekilde sırasıyla devam etmiştir. Bu test

boyunca ve ileri de anlatılacak olan dayanıklılık testlerinde, üzerinde 50 gram ağırlık bulunan cam yüzeylerin zımpara kağıdı üzerinde 10 cm boyunca aşındırılması, bir aşındırma döngüsünü ifade etmektedir. Zımpara kağıdı ile aşındırma yönteminin şematik gösterimi Şekil 4.1-(b)'de verilmiştir.

Bant aşındırma testi için 3M Scotch Magic 810 bant kullanılmıştır. Bant öncelikle cam yüzeyin uç kısmından yüzeye yapıştırılmış ve yüzeye uygulanan basınç miktarının kontrollü olması amacıyla bant üzerinden 1 kg ağırlığında silindirik bir ağırlık geçirilerek bant cam yüzeye sabitlenmiştir. Bant testi sonuçlarının güvenilirliği ve yüzeye hep aynı etkide yapışması için bu yöntem uygulanmıştır. Daha sonra bant, cam yüzeyden yaklaşık 20 cm/sn hızıyla çekilmiştir. Bu işlem bir döngüye karşılık gelmektedir. Her bant aşındırma döngüsünde bant yenilenecek birinci döngüde yapılan işlemler aynı şekilde tekrarlanmıştır. Bant aşındırma testinin şematik gösterimi Şekil 4.1-(c)'de gösterilmiştir.

### **4.3 Bulgular ve Tartışmalar**

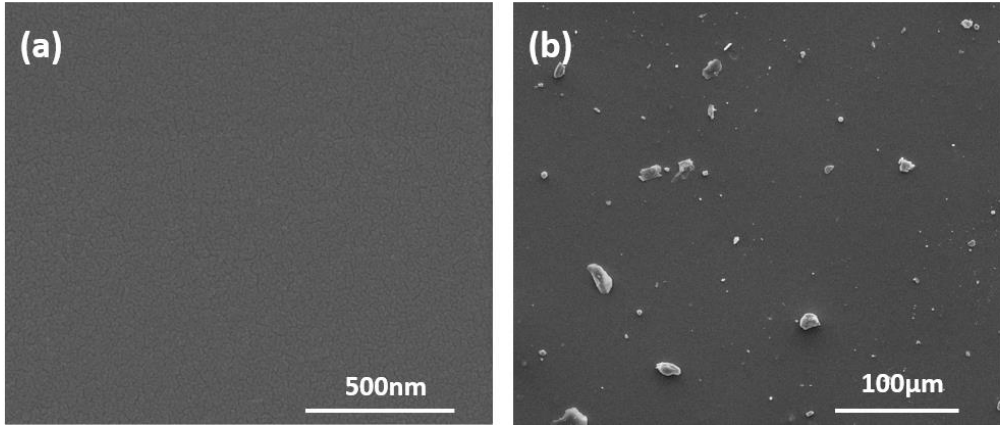
#### **4.3.1 Si NP miktarının etkisi**

Bu bölümde ağırlıkça PDMS/Si NP oranı sabit tutularak; ağırlıkça %0.25, %0.5, %1 ve %2 Si NP içeren PDMS/Si NP içerikli solüsyonlar hazırlanmıştır. Bu solüsyonlar 6.25 cm<sup>2</sup>'lik cam yüzeylere 150 µL spreylendikten sonra yüzeylerin su değme açıları, kayma açıları, ışık geçirgenlikleri incelenmiştir. Ayrıca yüzeylerin dayanımı ölçmek için su damlama testi, zımpara kağıdı ile aşındırma testi, 3M bant testleri uygulanmış olup test sonundaki su değme ve kayma açıları ölçülmüştür.

##### **4.3.1.1 Si NP miktarının değme ve kayma açlarına etkisi**

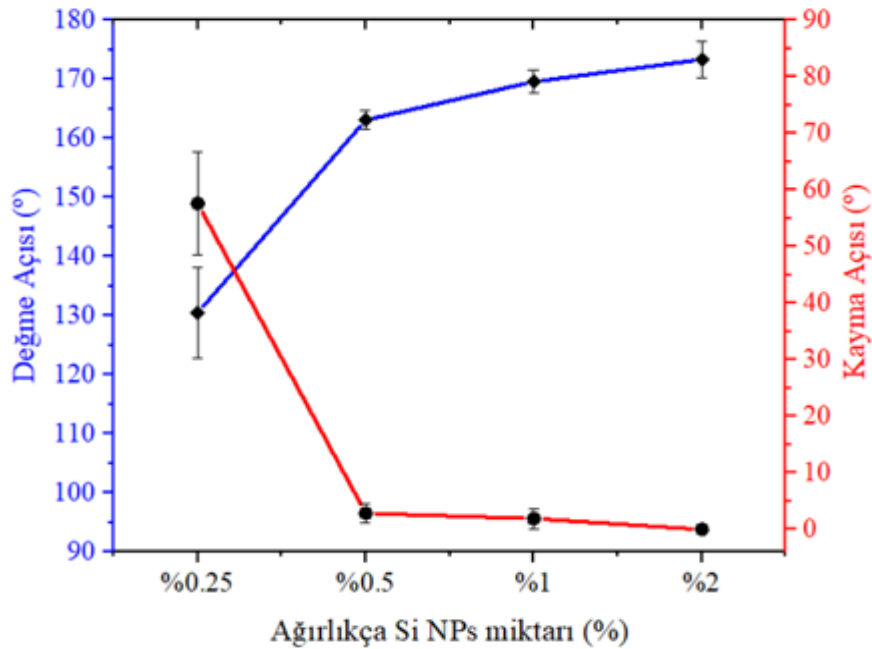
Deneylerde kullanılan kaplama yapılmamış düz cam numunenin su değme açısı 52°'dir. Şekil 4.2-(a)'da görüldüğü gibi bu cam yüzey neredeyse pürüzsüz bir yapıdadır. Herhangi bir kaplama veya silanlama işlemine tabi tutulmamış cam numune pürüzsüz yapısı ve yüksek yüzey enerjisinden dolayı hidrofobik etki gösterememektedir. Ayrıca silika nanoparçacık olmaksızın, sadece hidrofobik bir malzeme olan PDMS içerikli solüsyon ile kaplanmış cam numunenin su değme açısı 102.1° olarak ölçülmüştür. Şekil 4.2-(b)'de görüldüğü gibi herhangi bir mikro-nano pürüzlü yapıya sahip olmayan PDMS ile kaplanmış bu cam numunenin su değme açısı,

süperhidrofobiklik derecesi olan  $150^\circ$ 'nin çok altında kalmış ve yüzeyde herhangi bir kayma açısı gözlemlenmeyip, su damlası yüzeyde tutunum sergilemiştir.



Şekil 4.2 : (a) Kaplama yapılmamış cam yüzeyin SEM görüntüsü, (b) Si NP içermeyen ve sadece PDMS içerikli solüsyon ile kaplanmış cam yüzeyin SEM görüntüsü.

PDMS/Si NP tabanlı süperhidrofobik cam yüzeylerin, tezin bir önceki kısmında incelenen ODTS ile modifiye edilmiş Si NPs ile kaplanmış cam yüzeyler kadar süperhidrofobik özellik göstermesi önemlidir. Bu yüzden farklı yüzde ağırlıkça Si NP içeren solüsyonlar cam numunelere spreylenecek yüzeylerin su değme ve kayma açıları incelenmiştir.



Şekil 4.3 : Yüzde ağırlıkça farklı miktarda Si NP içeren solüsyonların cam yüzeylere spreyleneceği ile oluşturulmuş S1 (%0.25 Si NP), S2 (%0.5 Si NP), S3 (%1 Si NP) ve S4 (%2 Si NP) cam yüzeylerinin su değme ve kayma açılarının değişim grafiği.

Ağırlıkça %0.25 Si NP içeren solüsyon cam yüzeylere spreylendikten sonra elde edilen S1 cam numunesi,  $130.53^\circ$ 'lik bir su değme açısına ve  $57.6^\circ$ 'lik kayma açısı sahip olup,

süperhidrofobik etki gösterememiştir. Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeye spreyleneceğiyle oluşturulmuş S2 numunesi, 163.11°'lik su değme açısına ve 2.86°'lik kayma açısına sahiptir. %1 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeye spreyleneceğiyle oluşturulmuş S3 numunesinin ve %2 Si NP içeren solüsyonun spreyleneceğiyle oluşturulmuş S4 numunesinin ise su değme açıları sırasıyla 169.6° ve 172.33° olup, kayma açıları da sırasıyla 1.93° ve 0°'dir. S1, S2, S3 ve S4 numunelerin su değme ve kayma açıları Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Yüzde ağırlıkça farklı miktarlarda Si NP içeren solüsyonların cam numunelere spreyleneceği ile oluşturulmuş S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin su değme ve kayma açıları.

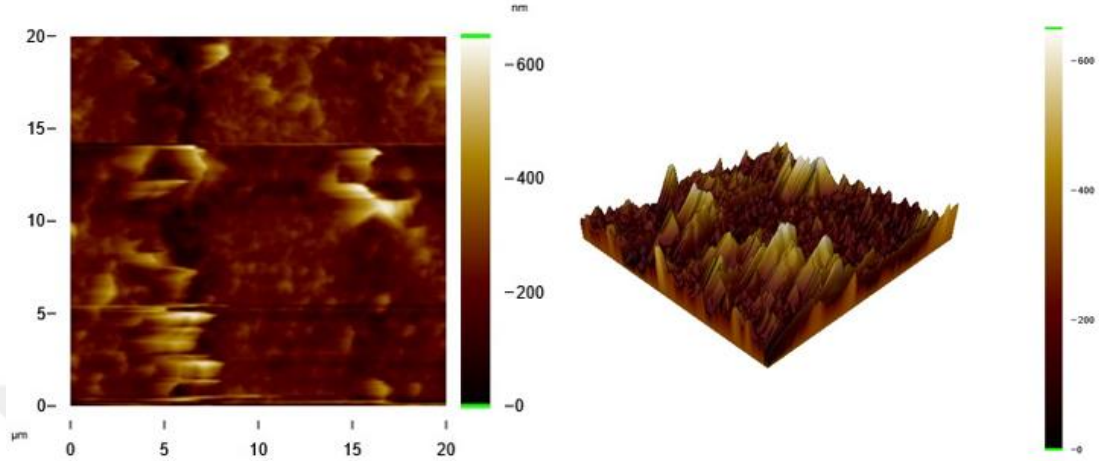
Numune	% Ağırlıkça Si NP Miktarı	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
S1	% 0.25	130.53°	57.6°
S2	% 0.5	163.11°	2.86
S3	% 1	169.6°	1.93°
S4	% 2	172.33°	0°

S2, S3 ve S4 numunelerinden de görüldüğü gibi PDMS' in hidrofobik özelliğinden yararlanarak uygun miktardaki Si NP ve PDMS içerikli solüsyonlar hazırlanmasıyla herhangi bir silan grubu kullanımına gerek kalmadan cam numuneler yüksek değme açılarına ve düşük kayma açılarına sahip süperhidrofobik cam yüzeyler haline getirilebilmiştir. Şekil 4.3'teki grafikte görüldüğü gibi, Si NP miktarı arttırıldıkça su değme açısı artmış ve kayma açısı azalmıştır. Anlaşılacağı üzere Si NP miktarının arttırılması ile artan mikro-nano yüzey pürüzlülüğü, hidrofobikliğe katkı sağlamıştır.

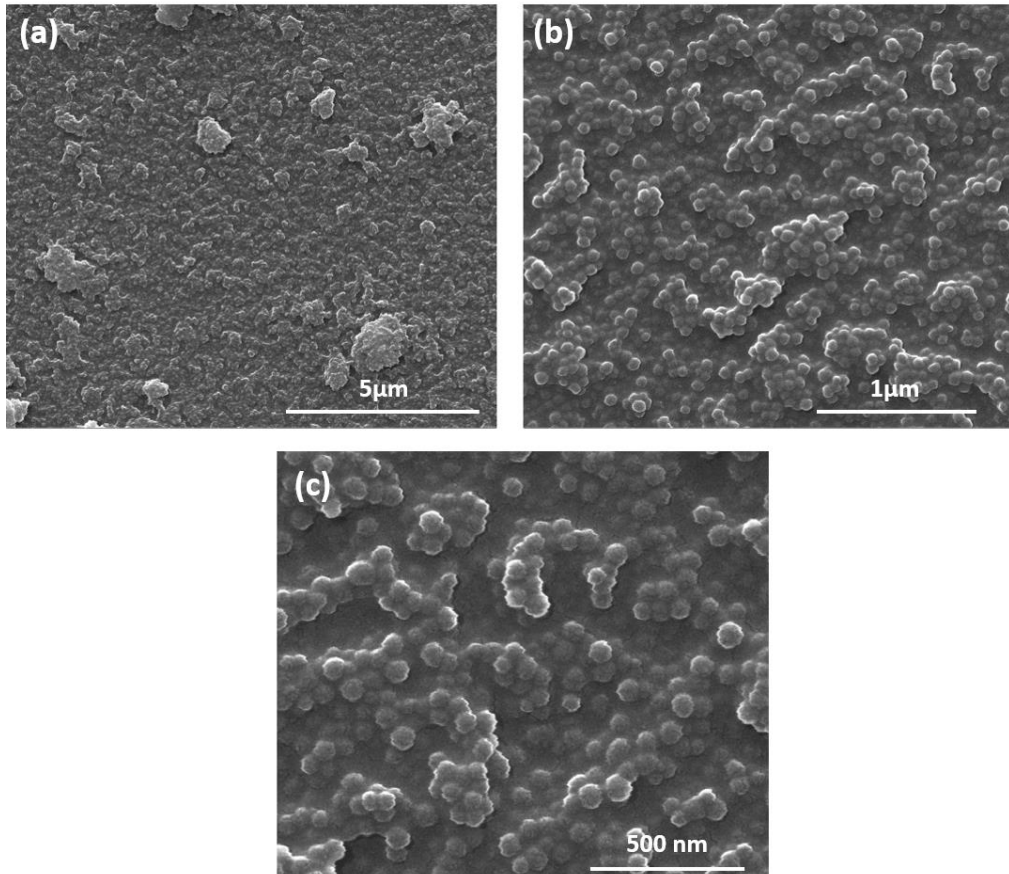
Şekil 4.4'te S1 numunesi olan, ağırlıkça %0.25 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreylendikten sonraki AFM görüntüsü verilmiştir. S1 numunesinin kare ortalamasının kare kök (RMS) pürüzlülük değeri 80.99 nm olarak ölçülmüştür. Kaplama yapılmamış cam numunesinin RMS değeri 2.28 nm olup, S1 numunesi Si NPs sayesinde RMS değeri 80.99 nm'ye kadar çıkmıştır.

Şekil 4.5'te S1 numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi PDMS, Si NPs arasında bir ağ görevi görmüş ve parçacıkların üzerini kaplamıştır. Cam yüzeylere spreyleneceği solüsyon içeriğindeki ağırlıkça %0.25 Si NP miktarının yeterli mikro-nano pürüzlülüğü oluşturamadığı ve oluşan pürüzlü yapıları da PDMS'in kısmi olarak baskıladığı söylenebilir. Sonuç olarak S1 numunesi yüzeydeki bölgesel mikro-nano pürüzlü yapısı sayesinde, 130.53°'lik bir su değme

açısına sahip olup, silika nanoparçacıksız ve sadece PDMS içeren solüsyonla ile kaplanmış cam numunelere göre çok daha hidrofobiktir. Ancak süperhidrofobiklik sınır derecesi olan 150°'lik su değme açısının altında kalarak süperhidrofobik etki gösterememiştir.

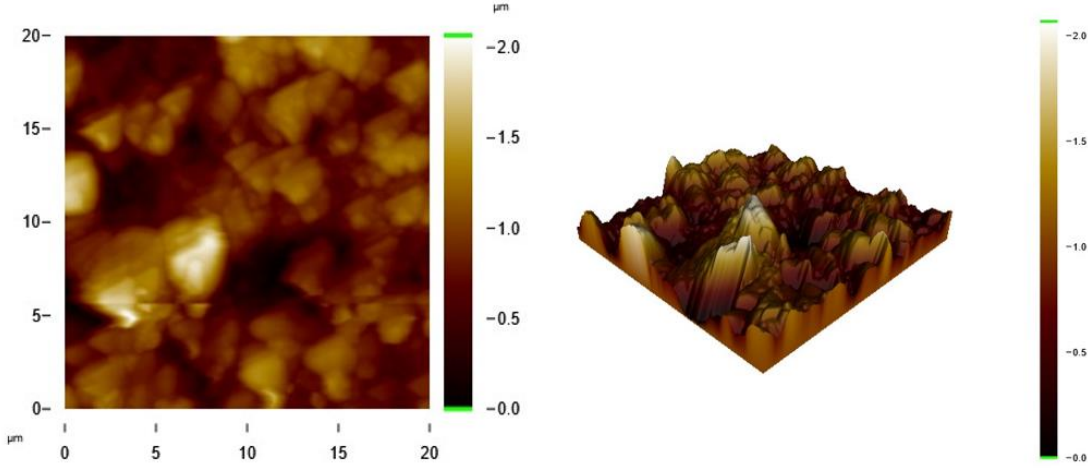


Şekil 4.4 : Ağırlıkça %0.25 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S1 numunesinin AFM görüntüsü.



Şekil 4.5 : Ağırlıkça %0.25 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S1 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.

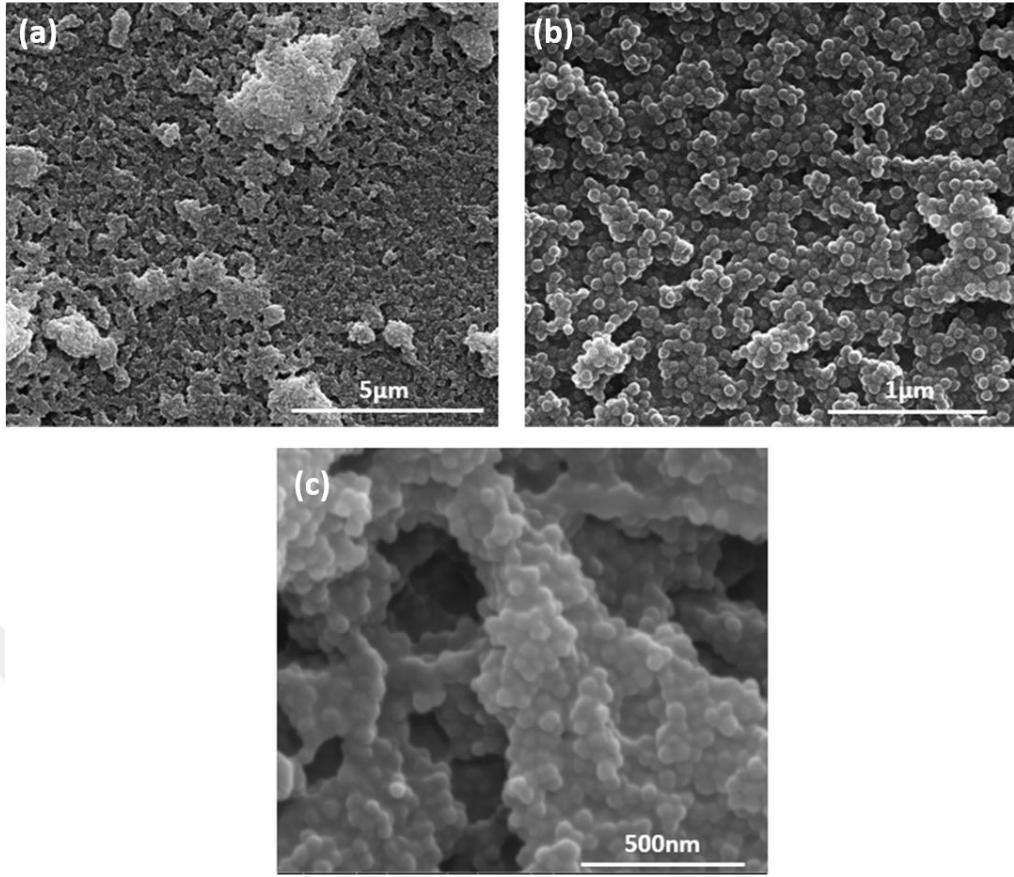
Şekil 4.6'da ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneceği oluşturulmuş S2 numunesinin AFM görüntüsü verilmiştir. AFM ölçümlerine göre S2 numunesinin RMS pürüzlülük değeri, S1 numunesine göre yaklaşık 4 kat artarak 320 nm olarak ölçülmüştür. Arttırılan Si NP miktarı, yüzey pürüzlülüğünü arttırarak RMS değerinin artmasını sağlamıştır



Şekil 4.6 : Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneceği oluşturulmuş S2 numunesinin AFM görüntüsü.

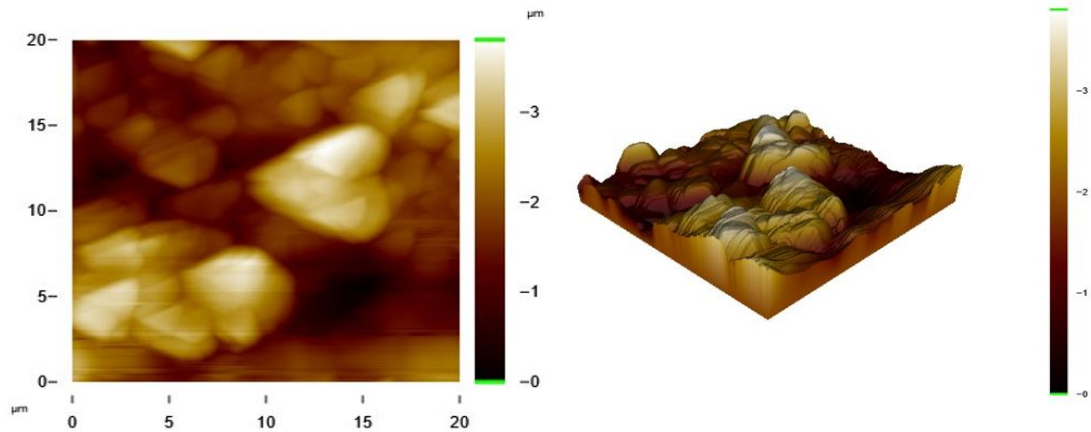
Şekil 4.7'de S2 numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi PDMS, Si NPs arasında yine bir ağ görevi görmüş ve parçacıkların üzerini kaplamıştır. %0.5 Si NP miktarı yüzeyde yeterli mikro-nano pürüzlü yapıları meydana getirerek cam yüzeyleri süperhidrofobik hale getirmiştir. S2 numunesinin SEM görüntüsü olan Şekil 4.5-(b) ve S3 numunesi SEM görüntüsü olan Şekil 4.7-(b) karşılaştırıldığında, Si NP miktarının arttırılması ile artan mikro-nano pürüzlülük derecesi, PDMS'in optimum seviyede tutulması sayesinde baskılanmamakta ve, PDMS/Si oranının arttığı setlerde bu davranış kaybolmaktadır. İlgili tartışma ilerleyen sayfalarda detaylandırılacaktır. Şekil 4.7-(c)'de dikkat çeken diğer bir önemli gözlem ise yüzeylerde mikron altı seviyesinde porların bulunmasıdır. Bu porlar hava paketçiklerini hapsederek su ile katı arasındaki etkileşim alanını minimuma indirmeye katkı sağlamıştır. Şekil 4.7-(a)'da görüldüğü gibi S3 cam numunesinin yüzeyinde Si NP'ların oluşturduğu mikron düzeyinde pürüzlü yapılar bulunmaktadır. Bu yapılar nanometre boyutunda silika parçacıklardan oluştuğu için yüzeydeki mikro-nano pürüzlülüğe ekstradan katkı sağlamıştır.



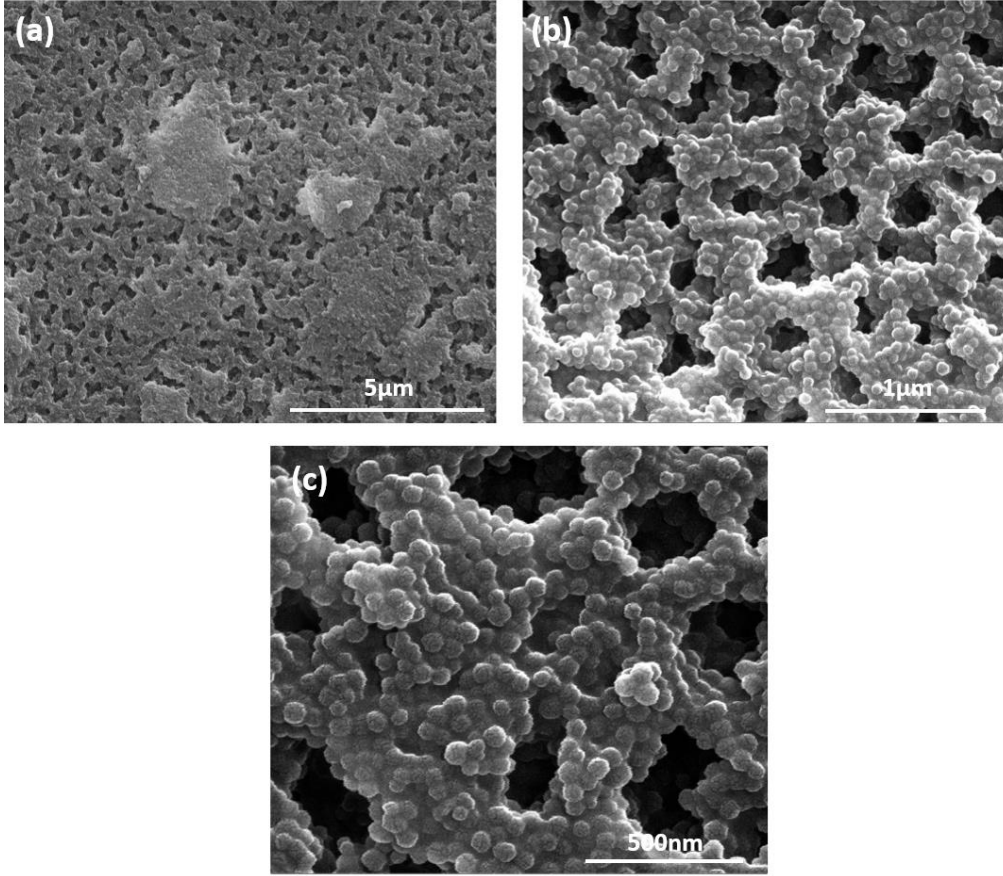


Şekil 4.7 : Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S2 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.

Şekil 4.8’de ağırlıkça %1 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S3 numunesinin AFM görüntüsü verilmiştir. Yapılan AFM ölçümlerine göre, S3 numunesinin RMS pürüzlülük değeri, S2 numunesine göre yaklaşık 2.3 kat artarak 730 nm olarak ölçülmüştür. Artan yüzey pürüzlülüğü sayesinde, S3 numunesinin su değme açısı S2 numunesinden daha fazla olmasına ve kayma açısında daha düşük olmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.8 : Ağırlıkça %1 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S3 numunesinin AFM görüntüsü.

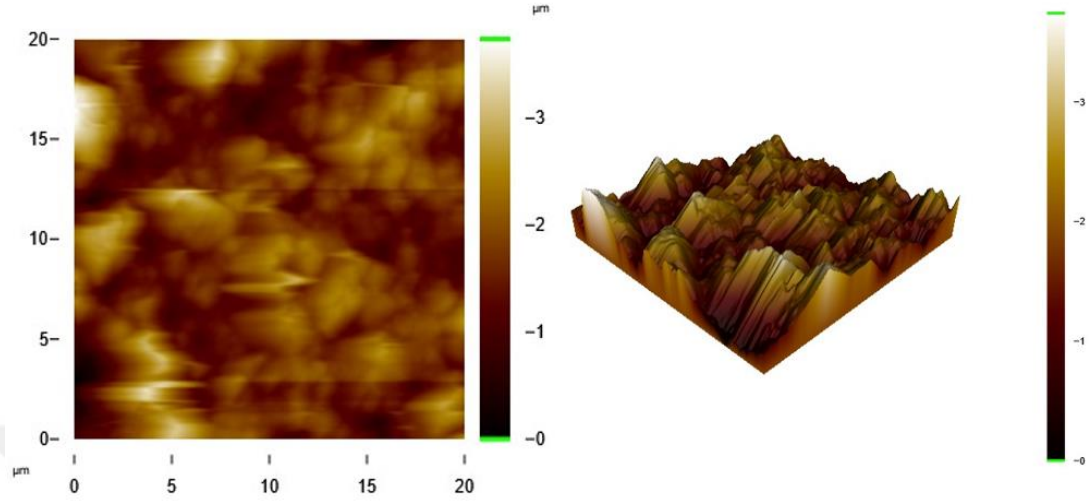


Şekil 4.9 : Ağırlıkça %1 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S3 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.

Şekil 4.9’da S3 numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9-(a)’da görüldüğü gibi yüzeyde çok sayıda mikron altı seviyesinde porlu yapılar oluşmuştur. Yüzeyde bulunan bu porlar hava paketçiklerini içlerine hapsederek cam yüzey ile su damlacığı arasındaki temas alanını minimuma indirmiş ve hidrofobikliğe büyük oranda katkı sağlamıştır. Şekil 4.9-(b)’de daha yakından görüldüğü gibi S3 numunesinin yüzeyinde PDMS ile çevrelenmiş nanoparçacıkların oluşturduğu mikro-nano yapılar ve mikron altı seviyesinde porları oluşturan silika nanoparçacıklar vardır. PDMS, Si NP’ların hem üzerini kaplamış hemde parçacıkların aralarına girerek bir ağ yapısı oluşturmuştur. Ayrıca Şekil 4.9-(a)’da görüldüğü gibi, S3 numunesinin yüzeyinde mikro metre boyutlarında aglomere yapılar görülmektedir. Bu yapılar silika nanoparçacıkların oluşturduğu aglomere yapılar olup, mikron seviyesindeki pürüzlüğe katkı sağlamışlardır. Giderek arttırılan Si NP miktarı ile artan yüzey pürüzlülüğü ve mikron altı seviyesindeki porlu yapılar sayesinde, S3 numunesi 169.6°’lik su değme açısına ve 1.93°’lik bir kayma açısına sahip olmuştur.



Şekil 4.10'da ağırlıkça %2 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S4 numunesinin AFM görüntüsü verilmiştir. AFM sonucunda S4 numunesinin RMS pürüzlülük değeri 0.50  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür.

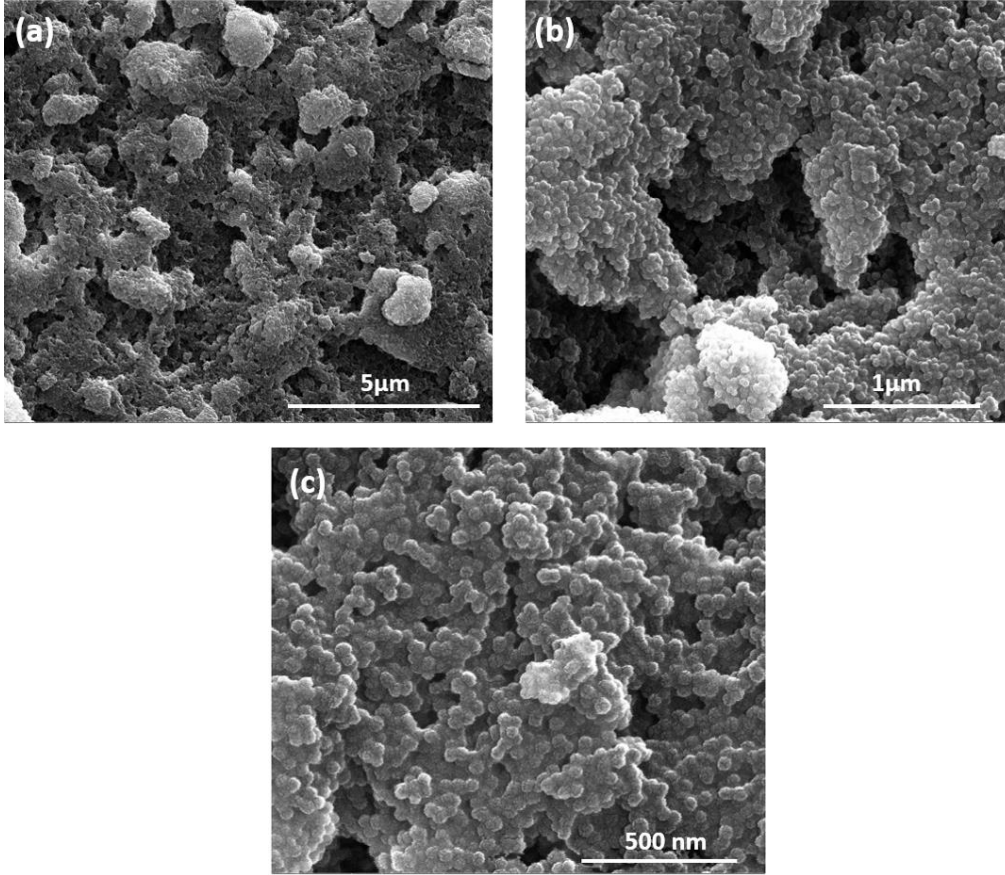


Şekil 4.10 : Ağırlıkça %2 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S4 numunesinin AFM görüntüsü.

Şekil 4.11'de S4 numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.11-(a)'da görüldüğü gibi yüzeyde çok sayıda mikrometre seviyesinde aglomere yapılar oluşmuştur. %1 seviyesinden %2 seviyesine çıkarılan Si NP miktarı, yüzeydeki mikrometre boyutlarında aglomere yapıların sayısının artmasına sebep olmuştur. S3 numunesinin SEM görüntüsü olan Şekil 4.9-(a) ile S4 numunesinin SEM görüntüsü olan Şekil 4.11-(a) karşılaştırıldığında, mikrometre boyutlarındaki aglomere yapılarıdaki artış rahatça görünmektedir. Si NP miktarının artmasıyla artan mikrometre düzeyindeki bu aglomere yapılar, belli bir seviyeden sonra Si NP'ların yığın bir yapı gibi davranmasına sebep olarak, mikron altı seviyesindeki porların oluşumunu azaltmıştır. Bu yüzden RMS değerini 500 nm'ye kadar geriletmiştir. Ancak 500 nm gibi hala yüksek RMS değerinde pürüzlülüğe sahip S4 numunesi yüzeyinde halen var olan mikro-nano pürüzlü yapısı ve azalmış olsada hala varolan mikron altı porlu yapısı ve artan mikrometre porlu yapısı sayesinde 172.33°'lik bir su değme açısına ve 0°'lik bir kayma açısına sahip olmuştur.

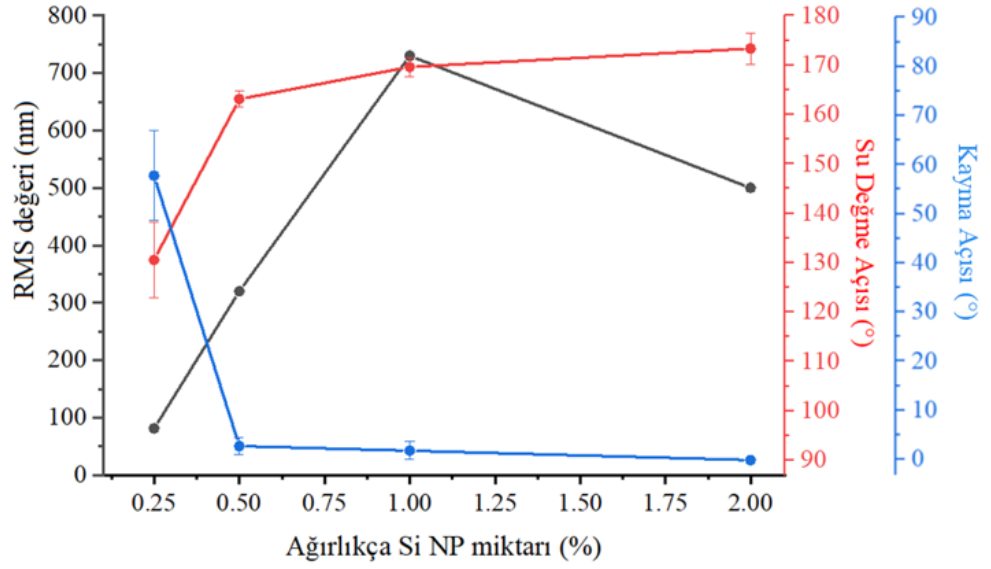
Sonuç olarak hidrofobik özellik gösteren S1 numunesi 130.53°'lik bir su değme açısına ve 57.6°'lik kayma açısına sahipken, silika nanoparçacık miktarı 8 katına çıkarılarak oluşturulmuş S4 numunesinin su değme açısı 172.33° ve kayma açısı 0°'dir. Artan Si

NPs miktarı ile artan mikro-nano seviyedeki pürüzlülükler ve porlu yapılar sayesinde hidrofobiklik derecesi artmıştır.



Şekil 4.11 : Ağırlıkça %2 Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S4 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.

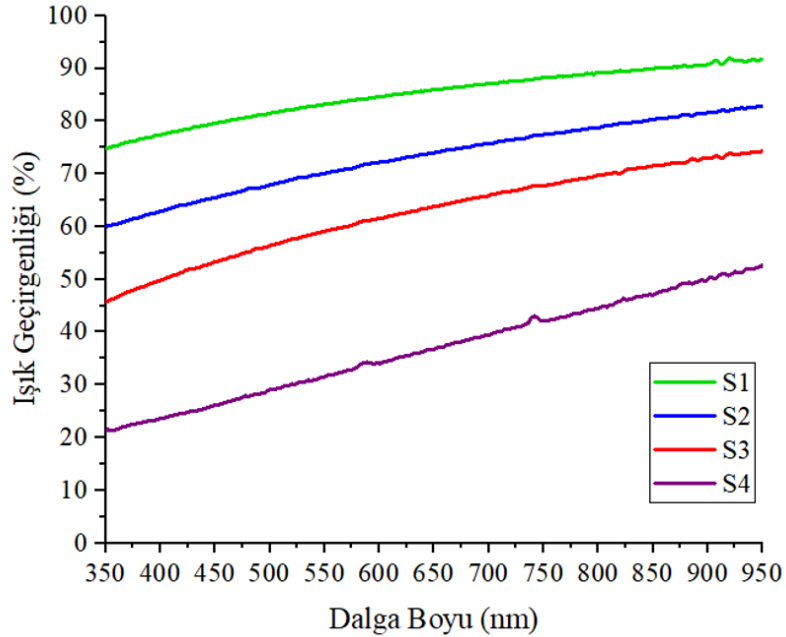
Şekil 4.12' de Si NP miktarının değiştirilmesiyle oluşturulmuş S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin RMS, su değme ve kayma açılarının grafiği verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi, Si NP miktarı %0.25'den %0.5'e daha sonra da %1'e kadar çıkarıldığında RMS değeri sırasıyla 80.99 nm, 320 nm ve 730 nm olup sistematik olarak bir artış sergilemiştir. Si NP miktarının artırılmasıyla artan RMS değeri ile su değme açılarında artış, kayma açılarında da düşüş gözlemlenmiştir. Si NP miktarı %2'ye kadar çıkarıldığında ise RMS değeri 500 nm'ye gerilemiştir. Bunun sebebi daha öncede açıklandığı gibi Si NP'ların yoğunluğundan dolayı yeteri mikron altı porlu yapıları oluşturamayıp parçacıkların bir yığın gibi davranması sebep olmuştur. Ancak RMS değerindeki bu azalış su değme açısının artmasına engel olmamıştır.



Şekil 4.12 : Si NP miktarlarının değiştirilmesi ile oluşturulan S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin değişen RMS değerlerine göre, su değme ve kayma açılarındaki değişim grafiği

#### 4.3.1.2 Si NP miktarının ışık geçirgenliğine etkisi

Bu bölümde ağırlıkça farklı miktarlarda Si NP içeren solüsyonların cam yüzeylere 150  $\mu$ L spreylendikten sonra elde edilmiş olan S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin ışık geçirgenlikleri UV-Vis spektrometre ile incelenmiştir.



Şekil 4.13 : Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonların cam yüzeylere spreylendikten sonraki ışık geçirgenlikleri.

S1, S2, S3 ve S4 cam numunelerinin 580 nm dalga boyundaki ışık geçirgenlikleri sırasıyla %84.1, %71.33, %60.7 ve %33.4 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.13'deki grafikte görüldüğü gibi % ağırlıkça artan Si NP miktarı, cam yüzeylerin ışık geçirgenliklerinin azalmasına neden olmuştur. Artan Si NP miktarı ve PDMS/Si NP oranı sabit olduğu için onunla beraber artan PDMS miktarı ile yüzeylerin kaplama kalınlığı artmış ve bunun sonucunda ışık geçirgenliğinde bir düşüş gözlemlenmiştir. S2 ve S3 numuneleri karşılaştırıldığında, Si NP miktarı iki katına çıkarıldığı zaman ışık geçirgenliğinde %10.6 bir düşüş meydana gelmiştir. S2 ve S4 numuneleri karşılaştırıldığında Si NP miktarı dört katına çıkarıldığı zaman ışık geçirgenliğinde %31.9 düşüş meydana gelmiştir. S4 numunesindeki bu hızlı düşüşün nedeni mikrometre seviyesinde yüzeyde çok sayıda meydana gelmiş aglomere yapılardan kaynaklandığı söylenebilir. Tablo 4.3'te Si NP miktarının değişmesiyle değişen ışık geçirgenlikleri özet halinde verilmiştir. Burada belirtilmesi gereken diğer bir husus ise, S1 den S4 e giderken, aynı zamanda toplam spreylene hacimdeki PDMS'in de, çözücüsü THF hacmi değişmeden, 8 kat artmasıdır. Spreylene çözelti IPA + THF karışımı olup, PDMS'in bu karışımda homojen dağılımı yüksek oranlarda tam olarak gerçekleşmediğinden, kaplanan filmlerin ışık geçirgenliğinde bu faktör de bir düşüşe yol açabileceği değerlendirilmiştir.

Tablo 4.3 : Yüzde ağırlıkça farklı miktarlarda Si NP içeren solüsyonların cam numunelere spreylene ile oluşturulmuş S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlikleri.

Numune	Ağırlıkça Si NP Miktarı (%)	Işık Geçirgenliği (%)
S1	% 0.25	% 84.1
S2	% 0.5	% 71.33
S3	% 1	% 60.7
S4	% 2	% 33.4

#### 4.3.1.3 Dayanım testleri

Bu bölümde, literatürde uygulanan en son yöntemler gözetilerek S1, S2, S3 ve S4 numuneleri zımpara aşındırma ve bant testlerine tabi tutulmuştur. Belirli aşındırma döngülerinden sonra numunelerin su değme ve kayma açıları ölçülerek kaplamanın dayanıklılığı test edilmiştir. Ancak bu sert aşındırma testlerine geçmeden önce hazırlanan numunelerin dayanımının Bölüm 3'te anlatılmış olan hidrofobik Si NPs ile elde edilen cam yüzeylerin dayanımı ile karşılaştırılması için S2 ve S3 numunelerine ek olarak su damlama testleri yapılmıştır. Ayrıca PDMS/Si NP tabanlı cam yüzeylerin

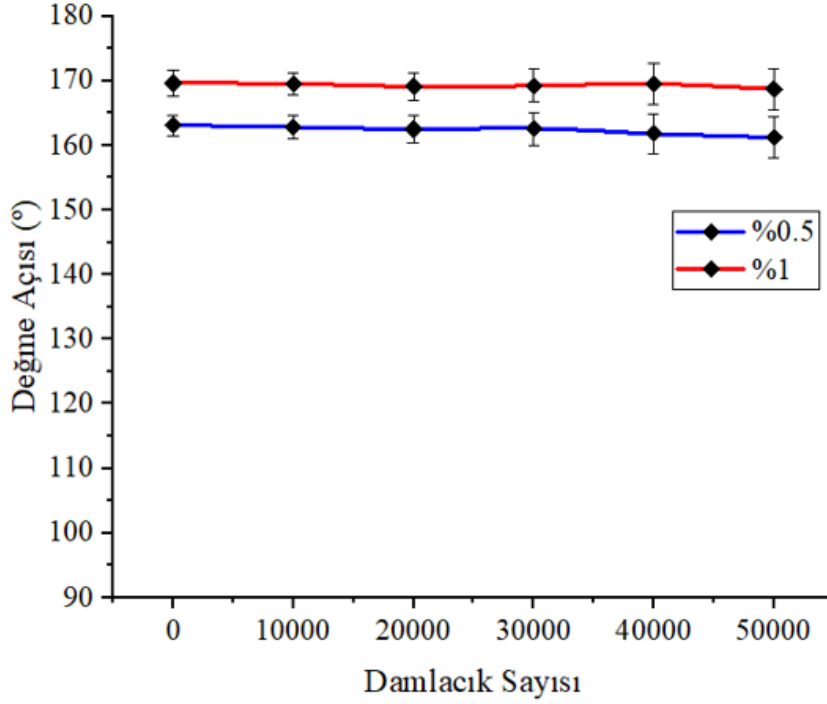
termal dayanımlarının incelenmesi için S2 numunesi seçilerek, 150°C, 350°C ve 550°C sıcaklıklarda, kül fırınında 1 saat bekletildikten sonra 1 saat oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılarak, S2 numunesinin su değme açıları incelenmiştir.

### **Su Damlama Testi**

S2 ve S3 numuneleri, Bölüm 3'te detayları anlatılmış olan ODTS ile yüzey modifikasyonu yapılmış hidrofobik Si NPs ile kaplanmış cam yüzeylerle dayanımının karşılaştırması için, su damlama testlerine tabi tutulmuştur. S2 numunesinin yüzeyine 15 cm yükseklikten aralıksız olarak 10000 damla su damlası damlatıldıktan sonra ve 50000 damla damlatıldıktan sonraki su değme açıları sırasıyla 162.8° ve 161.2° olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde, S3 numunesi içinde yine 10000 damla ve 50000 damla sonrasındaki su değme açıları sırasıyla 169.5° ve 168.7° olarak ölçülmüştür. Tablo 4.4 ve Şekil 4.14'de görüldüğü gibi PDMS/Si NP tabanlı cam yüzeyler su damlama testleri üzerinde yüksek bir dayanıklılık göstermiştir. Bölüm 3'de anlatılmış olan hidrofobik silika nanoparçacıklarla kaplanmış cam yüzeyin 50000 damla sonra su değme açılarında 20.3°'lik bir azalış gösterip süperhidrofobik etkinliğini yitirirken, S2 ve S3 numuneleri 50000 damla sonrasında sırasıyla sadece 1.6° ve 0.8°'lik önemsiz ve hata paylarının içerisinde bir kayıp yaşamıştır. Böylelikle bu inceleme PDMS/Si NP içerikli kompozit kaplamaların dayanıma büyük bir etkisi olduğunu gözler önüne sermektedir.

Tablo 4.4 : Su damlama testine tabi tutulan S2 ve S3 numunelerinin 50000 su damlası damlatıldıktan sonraki su değme açıları.

<b>Numune</b>	<b>% Ağırlıkça Si NP Miktarı</b>	<b>Su Damlama Testi Öncesi Değme Açısı (°)</b>	<b>50000 Damla Damlatıldıktan Sonraki Su Değme Açısı (°)</b>
<b>S2</b>	% 0.5	162.8 °	161.2 °
<b>S3</b>	% 1	169.5 °	168.7 °



Şekil 4.14 : Ağırlıkça %0.5 (S2 numunesi) ve %1 (S3 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile kaplanmış cam numunelerin su damla testinden sonraki su değme açılarının değişim grafiği.

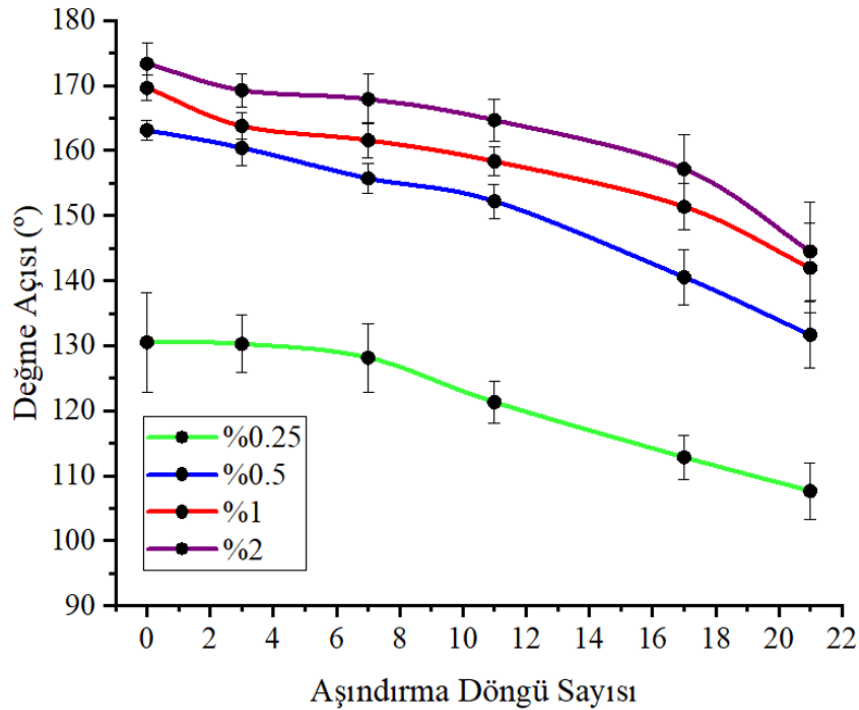
### Zımpara aşındırma testi

Beklenildiği gibi su damlama testlerinden başarılı bir şekilde geçen PDMS/Si NP tabanlı cam yüzeyler, zımpara kağıdı ile aşındırma test yöntemine tabi tutulmuştur. S1, S2, S3 ve S4 numuneleri aşındırma işlemine tabi tutulmadan önceki su değme ve kayma açıları ölçülmüş olup daha sonrasında 3, 7, 11, 17 ve 21 kez zımpara aşındırma testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları da ölçülerek, kaplama yapılmış cam yüzeylerin dayanımları test edilmiştir.

Şekil 4.15’de ve Şekil 4.16’da S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açılarındaki azalışlar ve kayma açısı değerlerindeki artışlar gösterilmiştir.

Aşındırma işlemi görmeden önce 130.53°’lik su değme açısına sahip olan S1 numunesinin 21 zımpara aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı 107.68°’ye düşmüştür. 163.11°’lik su değme açısına sahip olan S2 numunesi ise 11 zımpara aşındırma döngüsünden sonra 152.2°’lik su değme açısı ile süperhidrofobiklik sınırına yaklaşmış ve 21 aşındırma döngüsünden sonra ise 140.53°’lik su değme açısı ile süperhidrofobiklik sınırı olan 150°’nin altında kalmıştır. 169.6°’lik su değme açısına

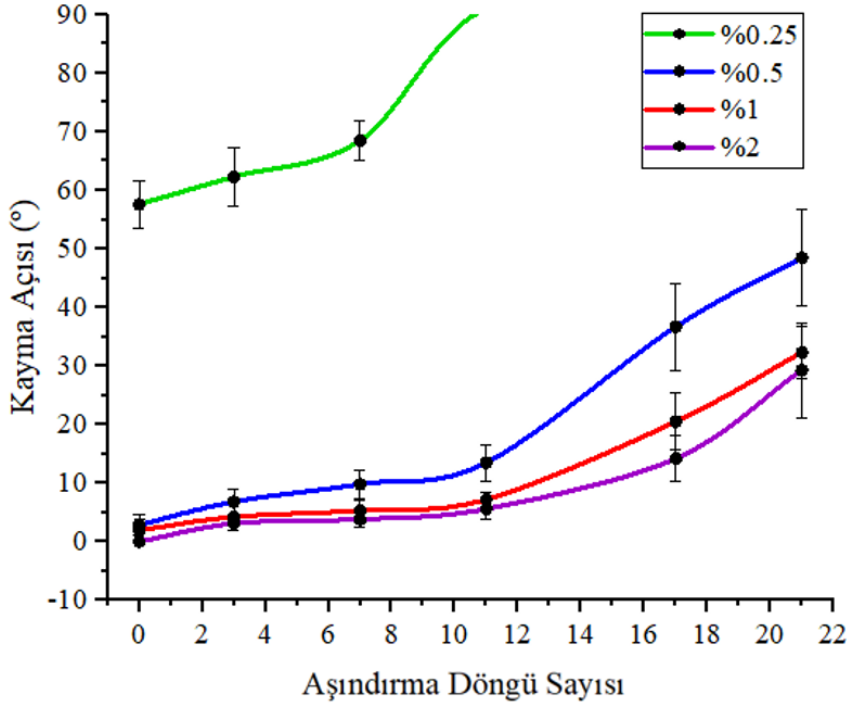
sahip olan S3 numunesi 17 aşındırma döngüsüne kadar süperhidrofobiklik sınırının üzerinde kalmış ve su değme açısı 151.35°'ye kadar düşmüştür. Ancak 21 aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı 143.96°'ye düşerek süperhidrofobiklik sınırının altında kalmıştır. Ağırlıkça en fazla Si NP içeren solüsyon ile oluşturulmuş S4 numunesi ise 17 zımpara aşındırma döngüsünden sonra 157.15°'lik yüksek bir su değme açısına sahip olurken 21 aşındırma döngüsünden sonra süperhidrofobik sınırının altında ancak 150°'lik sınıra yakın olan 147.49°'lik su değme açısına sahip olmuştur.



Şekil 4.15 : Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği.

S1 numunesinin zımpara aşındırma testine tabi tutulmadan önce kayma açısı 57.6° olup, 7 aşındırma döngüsünden sonra kayma açısı 68.5°'ye kadar artmıştır. 11 aşındırma döngüsünden sonra ise, 90°'lik dik bir açıda tutulmasına rağmen su damlları numune yüzeyine tutunum sergilemişlerdir. S2 numunesi aşındırma testinden önce 2.86°'lik bir kayma açısına sahipken 11 aşındırma döngüsünden sonra kayma açısı 13.5°'ye kadar artmıştır. 17 aşındırma döngüsünden sonra ise kayma açısı 36.7° olmuştur. S3 numunesi aşındırma testinden önce 1.93°'lik bir kayma açısına sahiptir. Süperhidrofobiklik sınırından çıkmadığı 17 aşındırma döngüsü sonrasında kayma açısı 14.2° olup hala düşük kayma açısı değerine sahiptir. Ancak

süperhidrofobiklik değme açısı sınırından çıktığı 21 aşınma döngüsünden sonra kayma açısı 29.3°'ye kadar artmıştır.



Şekil 4.16 : Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği.

Süperhidrofobik olan S2, S3 ve S4 numuneleri için 0 zımpara aşınma döngüsü ile 11 aşındırma döngüsü arasındaki su değme açılarındaki azalış sırasıyla 10.91°, 11.27° ve 8.66°'dir. Şekil 4.15'de de görüldüğü gibi zımpara aşındırma testlerinden sonra numunelerin su değme açılarındaki düşüş trendleri benzer oluğ değme açısındaki azalışlarda birbirlerine çok yakın seviyelerdedir. Yüzde ağırlıkça Si NP miktarı daha fazla olan solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin daha fazla aşındırma döngüsüne kadar süperhidrofobikliğini korumasının sebebi, su değme açılarının daha yüksek değerlerden başlamasından kaynaklanmaktadır. Ancak görüldüğü gibi bu yüzeyler için PDMS/Si NP miktarı 1:3 oranında sabit tutulduğundan ve yüzey dayanımında da PDMS sağladığından dolayı su değme açılarındaki düşüş oranları birbirine yakın değerler çıkmıştır. Tablo 4.5'te S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin zımpara aşındırma testlerinden sonraki su değme ve kayma açıları tablo halinde verilmiştir.

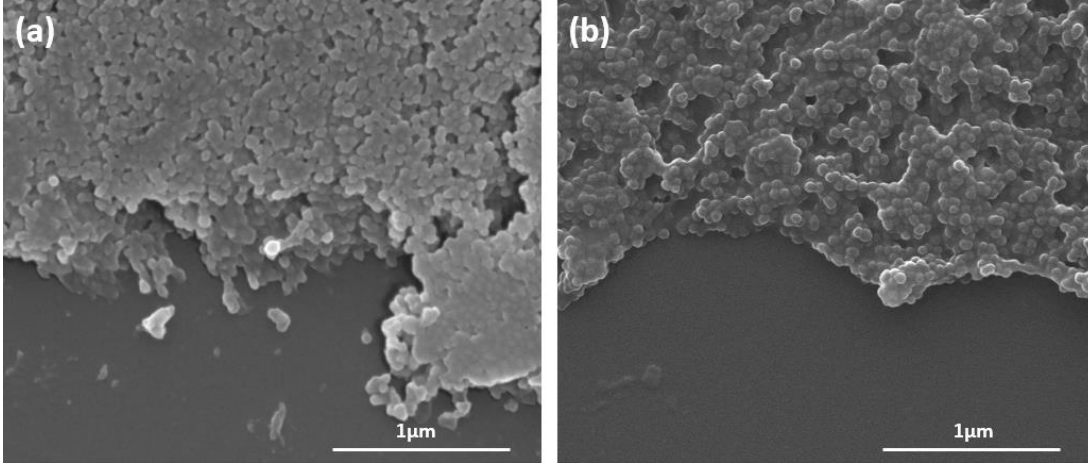
Sonuç olarak zımpara aşındırma testinde, SiC gridler süperhidrofobik cam yüzeylerde oluşturulmuş olan mikro-nano pürüzlü yapıları, her aşındırma döngüsünden sonra git



gide aşındırarak yüzey morfolojisine hasar vermiştir. Şekil 4.17’de S2 numunesinin 17 zımpara aşındırma döngüsünden sonraki SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi zımpara aşındırma testi sonrasında cam numunelerin yüzeyinde oluşturulmuş PDMS/Si NP tabanlı yapılar belirli bir aşındırma döngüsünden sonra bölgesel olarak tamamen kalkmıştır. Ayrıca cam test esnasındaki cam numuneler üzerindeki ağırlığın da etkisiyle mikro-nano pürüzlü yapıların çökmesi ile, bu yapıların oluşturduğu mikro-nano pürüzlülük etkinliği bölgesel olarak yitirilmiştir. Şekil 4.17-(b)’ de görüldüğü gibi bazı bölgelerde mikro-nano pürüzlü yapılar hala aktif şekilde bulunmasına rağmen Şekil 4.17-(a)’da görüldüğü gibi bazı bölgelerde mikro-nano pürüzlü yüzeyler etkinliğini yitirmiştir.

Tablo 4.5 : S1, S2, S3, S4 numunelerinin 0, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez zımpara aşındırma testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları.

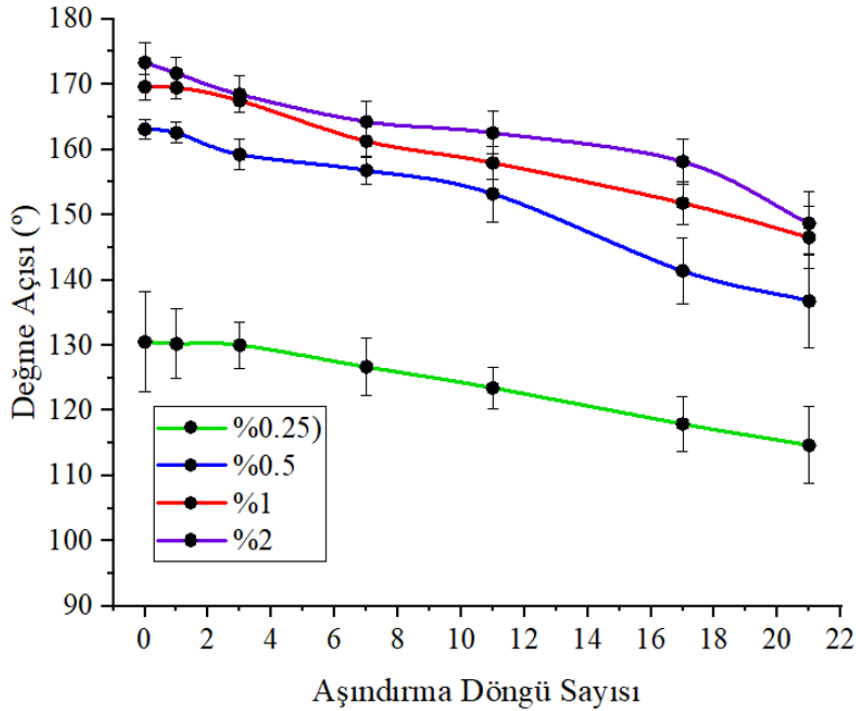
Numune	Zımpara Aşındırma Döngü Sayısı	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
<b>S1</b> (Ağırlıkça %0.25 Si NP içerikli solüsyon)	0	130.53°	57.6°
	3	130.27°	62.3°
	7	128.14°	68.5°
	11	121.32°	Tutunum
	17	112.86°	Tutunum
	21	107.68°	Tutunum
<b>S2</b> (Ağırlıkça %0.5 Si NP içerikli solüsyon)	0	163.11°	2.86°
	3	160.4°	6.8°
	7	155.7°	9.8°
	11	152.2°	13.5°
	17	140.53°	36.7°
	21	131.67°	48.5°
<b>S3</b> (Ağırlıkça %1 Si NP içerikli solüsyon)	0	169.6°	1.93°
	3	163.78°	4.2°
	7	161.57°	5.3°
	11	158.33°	6.2°
	17	151.35°	20.5°
	21	143.96°	32.3°
<b>S4</b> (Ağırlıkça %2 Si NP içerikli solüsyon)	0	172.33°	0°
	3	169.25°	3.1°
	7	167.89°	3.8°
	11	164.67°	5.6°
	17	157.15°	14.2°
	21	147.49°	29.3°



Şekil 4.17 : Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyon ile oluşturulmuş cam numunenin (S2 numunesi) 17 zımpara aşındırma döngüsünden sonraki SEM görüntüleri. (a) 17 kez aşındırma işlemi sonrasında bölgesel olarak yüzeyden kalkmış kaplama ve etkinliğini yitiren mikro-nano pürüzlü yapı, (b) 17 kez aşındırma işlemi sonrasında yüzeyden bölgesel olarak kalkmış kaplama ve etkinliğini koruyan mikro-nano pürüzlü yapı.

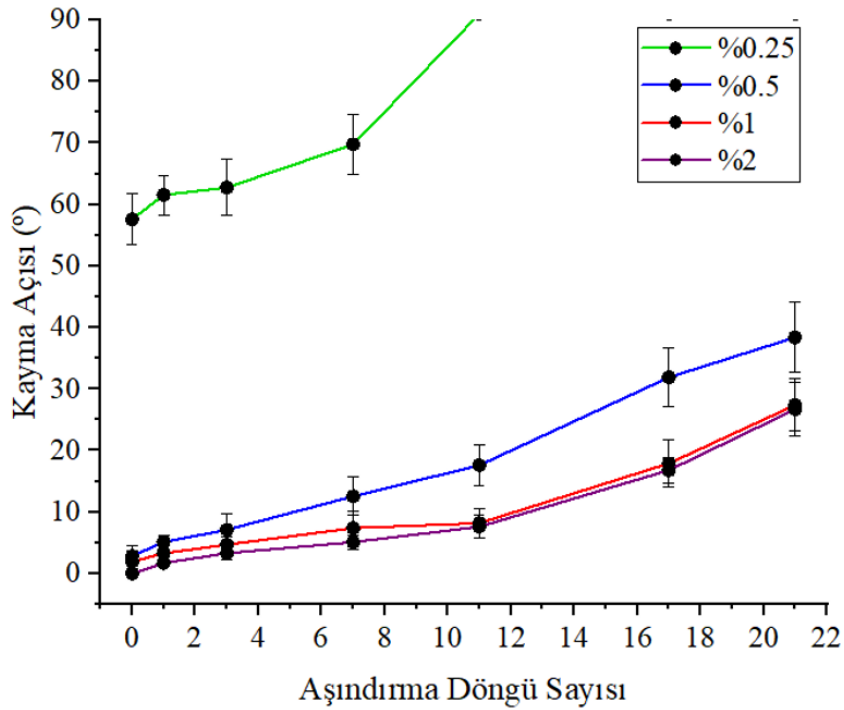
### Bant testi

S1, S2, S3 ve S4 numuneleri bant testine tabi tutulmuştur. Bu aşındırma testinde 3M bir bant, cam numunelere 1 kg silindirik bir ağırlık yardımı ile yapıştırılmış ve sonrasında bant yüzeyden hızlıca çekilmiştir. Bu işlemler 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez tekrarlanarak numunelerin su değme ve kayma açıları ölçülmüştür.



Şekil 4.18 : Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da S1, S2, S3, S4 numunelerinin bant testlerinden sonraki su değme ve kayma açılarındaki azalış ve artış grafikleri verilmiştir. Aşındırma işlemine tabi tutulmadan önce 130.53°’lik su değme açısına sahip olan S1 numunesi, 21 bant testi döngüsünden sonra su değme açısı 114.65°’ye gerilemiştir. Aşındırma testi yapılmadan önce 163.11°’lik su değme açısına sahip olan S2 numunesinin 11 bant testi döngüsünden sonra 153.2°’lik su değme açısı ile süperhidrofobiklik sınırına yaklaşmıştır. 17 döngüden sonra ise 141.38°’lik su değme açısı ile süperhidrofobiklik sınırı olan 150°’nin altında kalmıştır. 169.6°’lik su değme açısına sahip olan S3 numunesi 17 bant testi döngüsünden sonra su değme açısı 151.78°’ye kadar düşmüştür. 21 aşındırma döngüsünden sonra ise su değme açısı 146.53°’ye düşerek süperhidrofobik sınırının altında kalmıştır. Ağırılıkça %2 Si NPs içeren solüsyon ile oluşturulmuş olan S4 numunesi için ise 21 bant testi döngüsünden sonra su değme açısı 148.58° olmuştur.



Şekil 4.19 : Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği.

Bant testi yapılmadan önce 57.6° kayma açısına sahip olan S1 numunesi 11 bant testi döngüsünden sonra 90°’lik bir açıda bile tutunum sergilemiştir. S2 numunesinde 11 bant testi döngüsünden sonra 17.6°’lik bir kayma açısı gözlemlenmiştir. Ancak 17 döngüden sonra kayma açısı 31.9°’ye kadar çıkmıştır. S3 ve S4 numunelerinin ise 17 bant testi döngüsünden sonra bile sırasıyla 17.9° ve 16.8°’lik düşük kayma açılarına

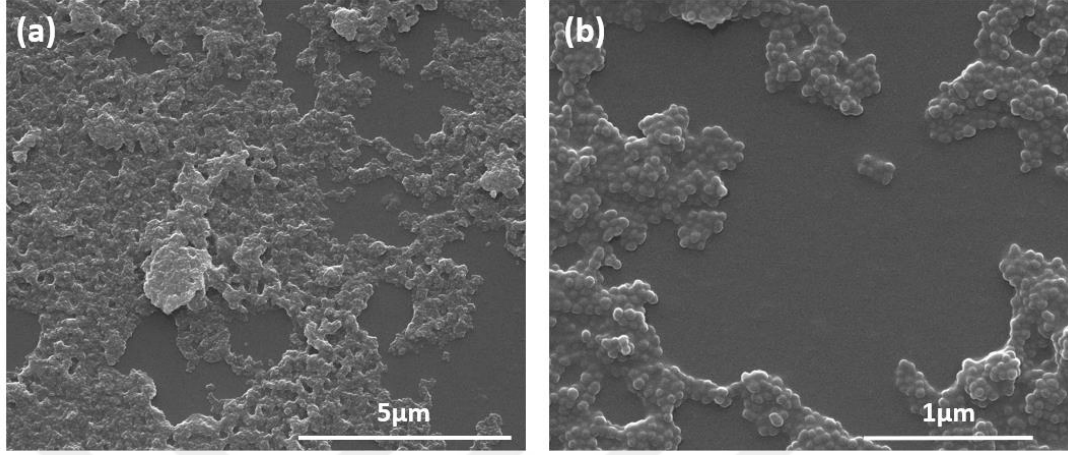
sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 4.6’da 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 bant testi döngüsünden sonraki değişen su değme ve kayma açıları tablo halinde verilmiştir.

Tablo 4.6 : S1, S2, S3, S4 numunelerinin 0, 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez bant testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları.

Numune	Bant Testi Döngü Sayısı	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
<b>S1</b> (Ağırlıkça %0.25 Si NPs içerikli solüsyon)	0	130.53°	57.6°
	1	130.2°	61.56°
	3	130°	62.78°
	7	126.67°	69.78°
	11	123.43°	Tutunum
	17	117.9°	Tutunum
	21	114.66°	Tutunum
<b>S2</b> (Ağırlıkça %0.5 Si NPs içerikli solüsyon)	0	163.11°	2.86°
	1	162.56°	5.1°
	3	159.25°	7.13°
	7	156.8°	12.56°
	11	153.2°	17.6°
	17	141.38°	31.9°
	21	136.79°	38.4°
<b>S3</b> (Ağırlıkça %1 Si NPs içerikli solüsyon)	0	169.6°	1.93°
	1	169.5°	3.28°
	3	167.49°	4.7°
	7	161.27°	7.4°
	11	157.94°	8.2°
	17	151.78°	17.9°
	21	146.53°	27.4°
<b>S4</b> (Ağırlıkça %2 Si NPs içerikli solüsyon)	0	172.33°	0°
	1	171.71°	1.7°
	3	168.45°	3.3°
	7	164.25°	5.1°
	11	162.56°	7.6°
	17	158.15°	16.8°
	21	148.68°	26.7°

Şekil 4.20’de S2 numunesinin 11 bant testi döngüsünden sonraki SEM görüntüsü verilmiştir. 11 döngüden sonra cam yüzeydeki bazı bölgelerde mikro-nano pürüzlü yapıların tamamen kaldırıldığı görülmektedir. Bu nedenle bant testi ile aşındırma işlemleri sırasında PDMS ile çevrelenmiş Si NP’ların oluşturduğu mikro-nano yapıların bant tarafından her aşındırma döngüsünden sonra yüzeyden git gide azaldığı

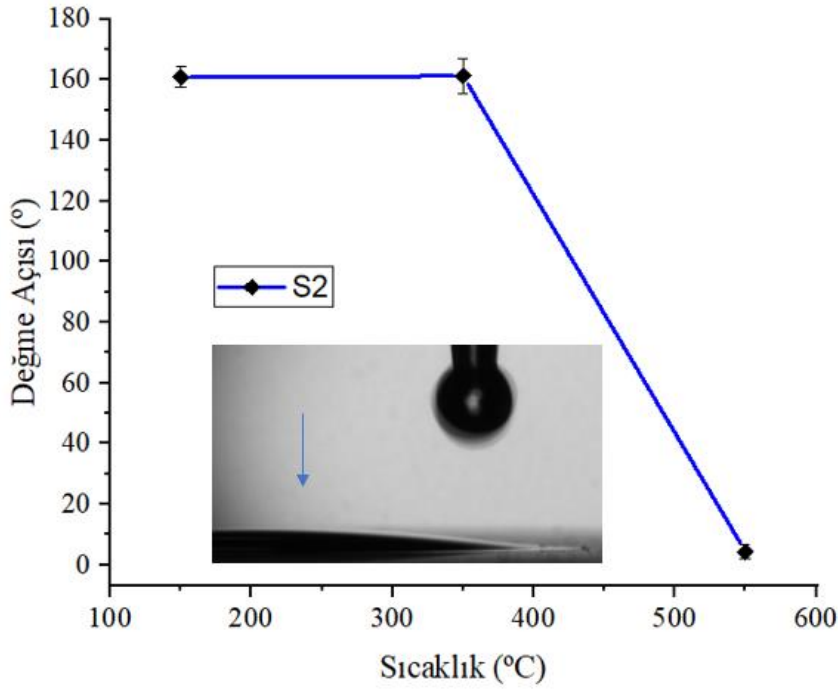
söylenbilir. Doğal olarak bant testi döngüsü ne kadar arttırılırsa, yüzeydeki bu pürüzlü yapıların giderek kaybolması beklenir. Bu yüzden artan aşındırma döngü sayısı ile birlikte numunelerin değme açısının azalması ve kayma açısının artması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.20 : Ağırlıkça %0.5 Si NP içeren solüsyon ile oluşturulmuş cam numunenin (S2 numunesi) 11 bant testi döngüsünden sonraki SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme.

PDMS/Si NP tabanlı cam numunelerin hangi sıcaklık değerine kadar süperhidrofobik etkilerini koruduğu anlayabilmek için S2 numunesine termal test yapılmıştır. Bu testte S2 numunesi 1 saat boyunca sırasıyla 150°C, 350°C ve 550°C sıcaklıklarda kül fırınında bekletilerek su değme açıları ölçülmüştür. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi 150°C ve 350°C’de numune süperhidrofobik özelliğini koruyabilmiştir. Ancak 550°C’de 1 saat bekletildikten sonra süperhidrofilik sınırı olan 10°’nin altına düşerek, su değme açısı 4.6° olmuş ve S2 numunesi süperhidrofilik bir özellik göstermeye başlamıştır. Şekil 4.21’de grafik içinde gömülü resimde görüldüğü gibi, değme açısı ölçümü yapılırken yüzeye damlatılan su damlası ölçüm cihazının kamera görüntü alanı içerisine sığmamış ve bu yüzden sadece su damlacığının sağ kısmından ( $CA_R$ ) ölçüm alınabilmiştir. S2 numunesinin 550°C’de 1 saat termal teste tabi tutulduğunda su değme açısının 163.11°’den 4.6°’ye düşmesiyle bu yüzeyin süper su itici özelliği, süper su tutucu özellik haline gelmiştir. S2 numunesinin süperhidrofobiklik bir yapıdan süperhidrofilik yapıda bir yüzeye dönüşmesi, 550°C’de PDMS’in metil gruplarının kopması ile hidrofobik bir malzeme olan PDMS’in hidrofobikliğini kaybetmesinden kaynaklanmaktadır [157]. Buna ek olarak yüzey enerjisini azaltan PDMS’in özelliğini koruyamamasından dolayı, yüzeydeki Si NP’ların oluşturduğu mikro-nano pürüzlü yapı, bu sefer hidrofobik etkiye katkı sağlamanın tam tersine, su moleküllerinin bu

pürüzlü yapıların arasına girmesini kolaylaştırarak S2 numunesini süperhidrofilik hale getirmiştir.



Şekil 4.21 : S2 numunesinin 150°C, 350°C ve 550°C’de 1 saat bekletildikten sonra su değme açılarındaki değişim grafiği.

Sonuç olarak S1, S2, S3 ve S4 numuneleri incelendiğinde artan Si NP miktarı ile cam yüzeylerin mikro-nano yüzey pürüzlülüğü artmış ve yüzeylerde mikron altı seviyesinde porlar oluşmuştur. Bu sayede su değme açısı artan Si NP miktarı ile artmış, kayma açısı ise düşmüştür. S1, S2, S2 ve S4 numunelerinin PDMS miktarı silika nanoparçacık miktarına göre sabit tutulduğundan bu numunelerin dayanımları seviyeleri birbirine yakın çıkmıştır. Daha yüksek değme açısına sahip olan numuneler daha fazla aşınma döngülerinden sonrada süperhidrofobik etkinliğini koruyabilmişlerdir. İncelemeleri yapılmış S1, S2, S3 ve S4 numuneleri arasından ışık geçirgenliği, dayanım testleri ve değme açıları sonucunda en optimize cam numune S2 numunesi olarak seçilmiştir.

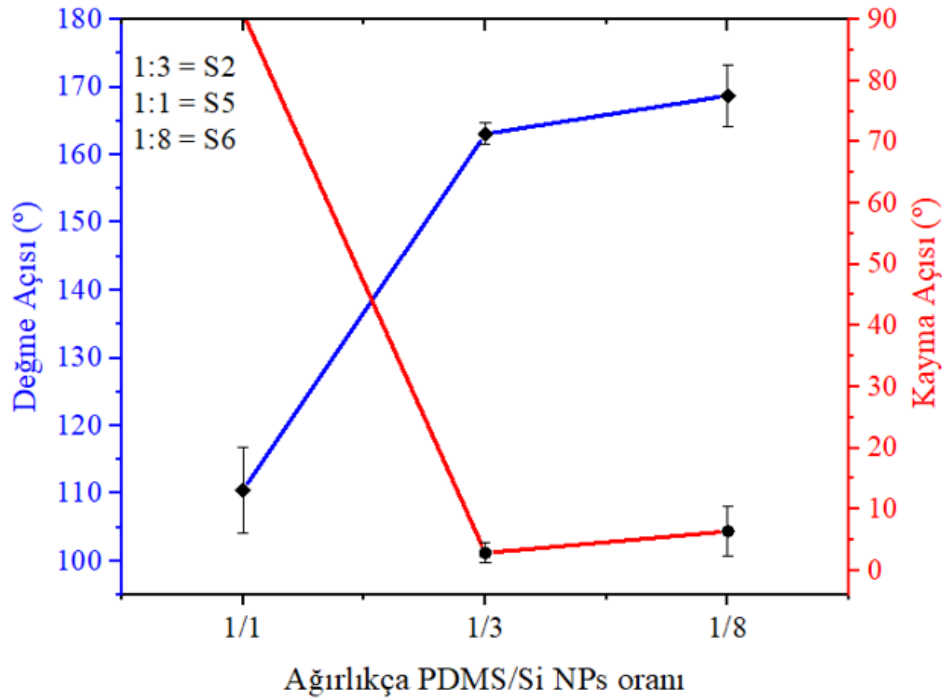
#### 4.3.2 PDMS/Si NP oranının etkisi

Bu bölümde yüzde ağırlıkça Si NP miktarı %0.5 olacak şekilde sabit tutularak ağırlıkça PDMS/Si NP oranlarındaki değişimin cam numunelerin su değme ve kayma açılarına, ışık geçirgenliklerine ve dayanımlarına olan etkileri incelenmiştir.

Ağırlıkça PDMS/Si NP oranı 1:3 olan (S2 numunesi), 1:1 olan (S5 numunesi) ve 1:8 olan (S6 numunesi) PDMS/Si NP içerikli solüsyonların, 6.25 cm<sup>2</sup>'lik cam yüzeylere 150 µL spreylendikten sonra su değme açıları, kayma açıları, ışık geçirgenlikleri ölçülmüş ve dayanım testleri gerçekleştirilmiştir. PDMS/Si NP oranının yüzeydeki etkilerinin anlaşılabilmesi için diğer bölümde de incelenen ve süperhidrofobik ve en yüksek ışık geçirgenliğine sahip S2 numunesi, 1:3 PDMS/Si NP oranı ile ara değer olarak alınıp, 1:1 ve 1:8 PDMS/Si NP oranlarıyla karşılaştırmak için kullanılmıştır.

#### 4.3.2.1 PDMS/Si NP oranının değme ve kayma açılarına etkisi

PDMS miktarının yüzey hidrofobikliğine etkisini incelemek için su değme ve kayma açıları ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda ağırlıkça 1:1 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyonun spreyleneceğiyle oluşturulmuş S5 numunesinin su değme açısının 110.46° olduğu ve herhangi bir kayma açısına sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça 1:3 oranında PDMS/Si NPs içeren solüsyonun cam yüzeye spreyleneceği sonucu oluşturulmuş S2 numunesinin ise su değme açısı 163.11° ve kayma açısı 2.86° olarak ölçülmüştür. S6 numunesinin ise su değme açısı 168.75° ve kayma açısı 6.4°'dir. Şekil 4.21'de S2, S5 ve S6 numunelerinin su değme kayma açılarındaki artış-azalış grafiği verilmiştir.



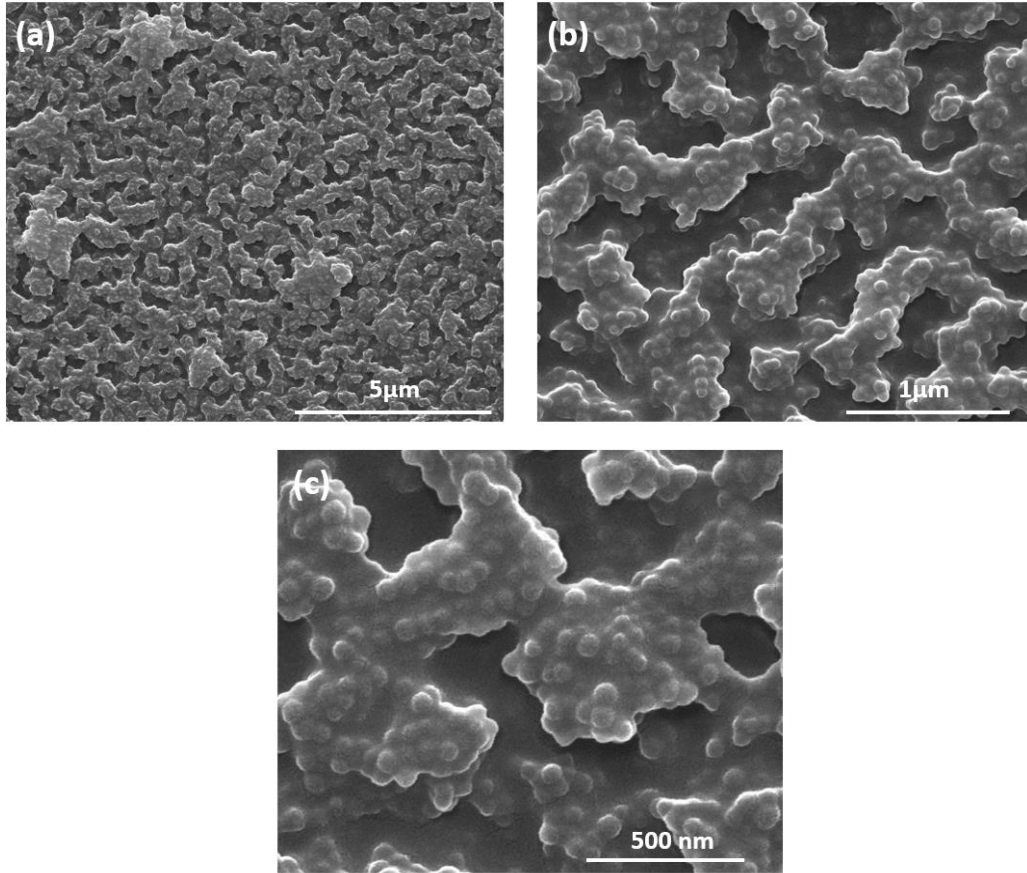
Şekil 4.22 : Ağırlıkça 1:3, 1:1 ve 1:8 PDMS/Si NP oranlarına sahip solüsyonların cam yüzeylere spreyleneceğiyle oluşturulmuş S2, S5 ve S6 numunelerinin su değme ve kayma açılarındaki değişim grafiği.

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi, PDMS oranının azalmasıyla su değme açısı artmıştır. Bunun sebebi mikro-nano pürüzlü yapıların, azalan PDMS miktarı ile daha az baskılanması ve dolayısıyla nano pürüzlü yapıların aktivitelerini daha etkili gösterebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tablo 4.7’de ağırlıkça farklı PDMS/Si NP oranlarına sahip süperhidrofobik solüsyonların cam yüzeylere spreyleneceğiyle oluşturulmuş S2, S5 ve S6 numunelerinin su değme ve kayma açıları verilmiştir.

Tablo 4.7 : Ağırlıkça farklı PDMS/Si NP oranlarına sahip solüsyonların cam numunelere spreylendikten sonraki su değme ve kayma açıları.

Numune	Ağırlıkça PDMS/Si NP oranı	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
S2	1:3	163.11°	2.86°
S5	1:1	110.59°	Tutunum
S6	1:8	168.75°	3.79°

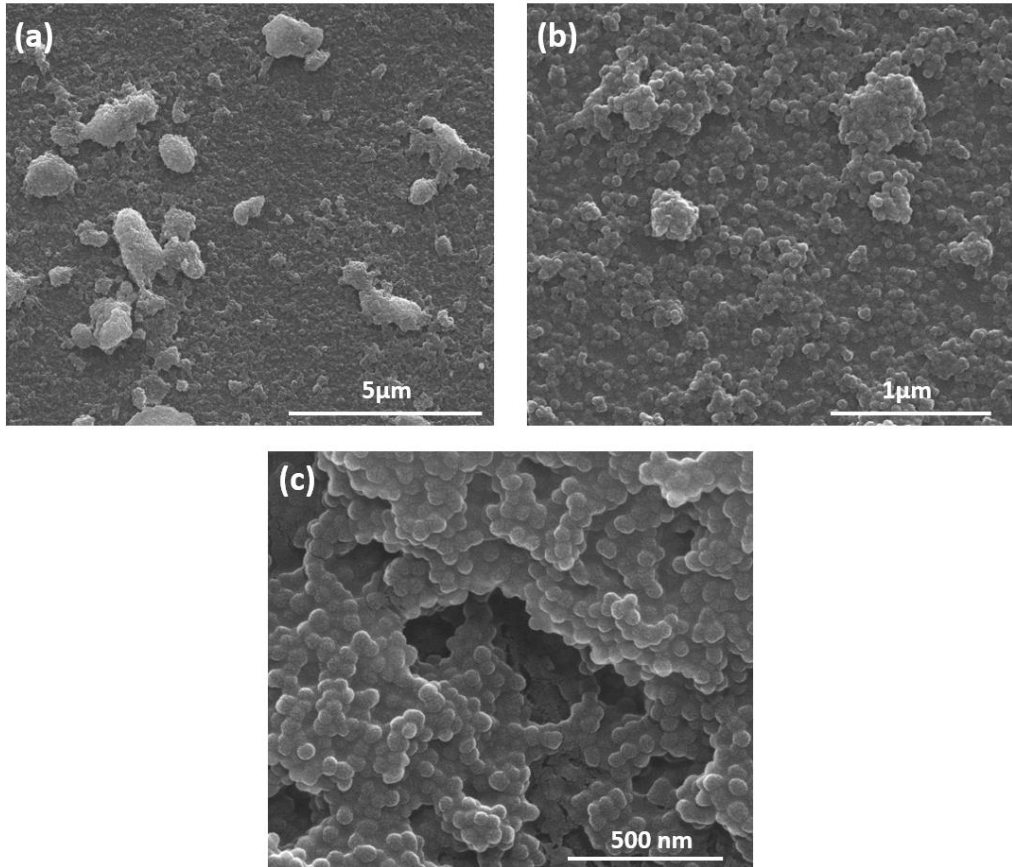
Şekil 4.22’ de ağırlıkça 1:1 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyonun cam yüzeye spreyleneceği ile oluşturulmuş S5 numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.23 : Ağırlıkça 1:1 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneceği ile oluşturulmuş S5 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.



Şekil 4.23'de verilmiş SEM görüntüsünden de anlaşıldığı gibi 1:1 PDMS/Si NP oranına sahip S5 cam numunesi ağırlıkça yeterli miktarlarda Si NP içerdiği için yüzeyde mikro-nano pürüzlü yapılar ve mikron altı seviyesinde porlu yapılar oluşturabilmiştir. Ancak PDMS oranının yüksek olması nedeni ile PDMS bu mikro-nano pürüzlü yapıları baskılamış ve S5 numunesinin süperhidrofobik olmasına engel olmuştur. Bunu daha detaylı görmek için S2 ve S5 yüzeylerinin SEM görüntülerini gösteren Şekil 4.7-(c) ile Şekil 4.23-(c) kıyaslanabilir. S5 numunesinin 110.46°'lik su değme açısına sahip olması ve 90°'lik dik bir konumdayken bile su damlalarının yüzeyden kaymaması, PDMS'in yüzeyde çok yoğun bir ağ şeklinde pürüzlülükleri tamamen sararak, bu yapıların etkinliklerini gösterememesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden S5 numunesi, Şekil 4.2-(b)'de SEM görüntüsü verilmiş olan, Si NPs olmadan, yani sadece PDMS ile kaplanmış cam yüzeylere yakın su değme açısına ve kayma açısına sahip olmasına neden olmuştur.



Şekil 4.24 : Ağırlıkça 1:8 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyonun cam yüzeylere spreyleneşi ile oluşturulmuş S6 numunesinin SEM görüntüleri. (a) 20000x büyütme, (b) 80000x büyütme, (c) 150000x büyütme.

Şekil 4.24'de ağırlıkça 1:8 PDMS/Si NP oranına sahip solüsyonun cam yüzeye spreyleneceğiyle oluşturulmuş S6 numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. PDMS oranının azaltılması ile mikro-nano pürüzlü yapılar PDMS tarafından baskılanamamış ve PDMS ile çevrelenen mikro-nano pürüzlü yapıların daha keskin bir halde kalmasını sağlayarak bu pürüzlü yapıların etkinliklerini rahatça göstermesini sağlamıştır. Ayrıca kayma açısının S2 numunesine göre daha yüksek olması ise yüzeydeki mikron altı seviyesinde daha az gözenekli-porlu yapıların oluşmasıyla açıklanabilir.

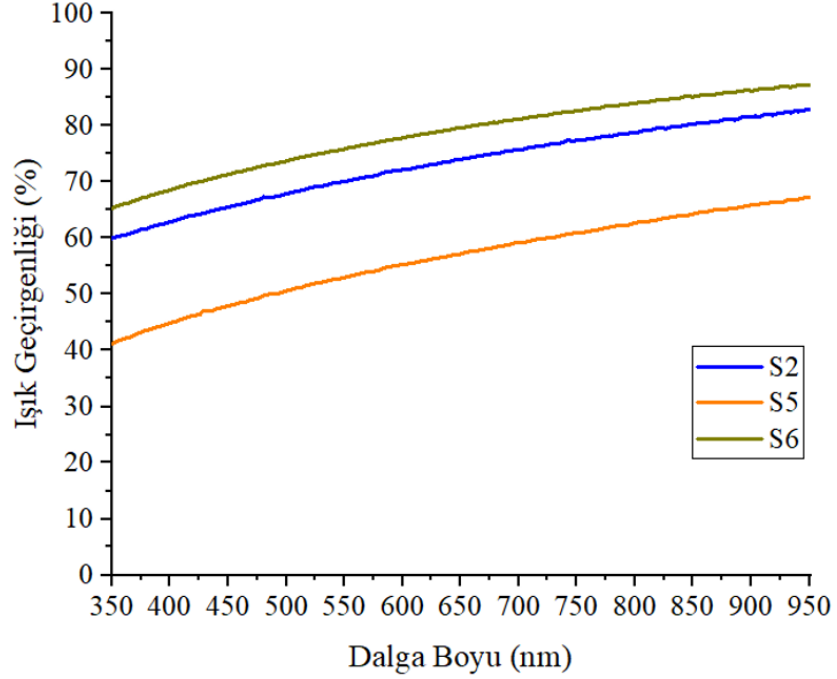
#### 4.3.2.2 PDMS/Si NP oranının ışık geçirgenliğine etkisi

S2, S5 ve S6 numunelerinin 580 nm dalga boyundaki ışık geçirgenlikleri sırasıyla %71.33, %54.3 ve %78.1 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.25'de görüldüğü gibi solüsyon içeriğindeki PDMS miktarının artırılması ışık geçirgenliğinde bir düşüğe neden olmuştur. Burada yine dikkat edilmesi gerekir ki, PDMS ve Si NP'lar, THF + IPA ortak çözücüsünde çözünerek/dağıtılarak tek aşamada spreyleme işlemi yapılmaktadır. Bu karışımda S2, S5 ve S6 örneklerinde Si NP, alkol ve THF miktarları değişmezken PDMS oranı ciddi şekilde değişmektedir. Özellikle PDMS'in oransal olarak en çok arttığı S5 örneğinde, IPA + THF karışımında homojen çözelti oluşumunun daha zor hale gelmesinden dolayı spreyleneceği yüzeydeki ışık geçirgenliğindeki düşüş en üst seviyede olmuştur.

Tablo 4.8'de ağırlıkça farklı PDMS/Si NP oranlarına sahip solüsyonların cam yüzeylere spreylendikten sonra, 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlikleri verilmiştir.

Tablo 4.8 : Ağırlıkça farklı PDMS/Si NP içeren solüsyonların cam numunelere spreylendikten sonra, 580 nm dalga boyundaki % ışık geçirgenlik verileri.

Numune	Ağırlıkça PDMS/Si NP oranı	Işık Geçirgenliği (%)
S2	1:3	% 71.33
S5	1:1	% 54.3
S6	1:8	% 78.1



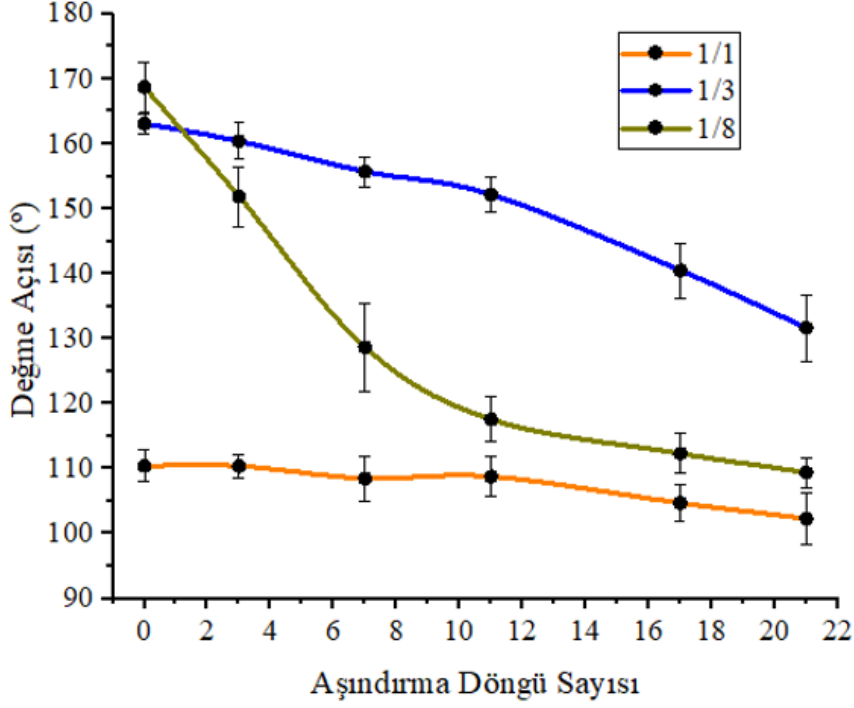
Şekil 4.25 : Ağırlıkça 1:1 oranında (S5), 1:3 oranında (S2) ve 1:8 oranında PDMS/Si NP (S6) içeren solüsyonların cam yüzeylere spreylendikten sonraki ışık geçirgenlikleri.

#### 4.3.2.3 Dayanım testleri

Bu bölümde PDMS miktarının dayanıma etkisini incelemek adına farklı PDMS/Si NP oranlarına sahip solüsyonların cam yüzeylere kaplanmasıyla oluşturulmuş S2, S5 ve S6 numunelerinin zımpara aşındırma ve bant testleri sonrasında su değme ve kayma açılarındaki değişim incelenmiştir.

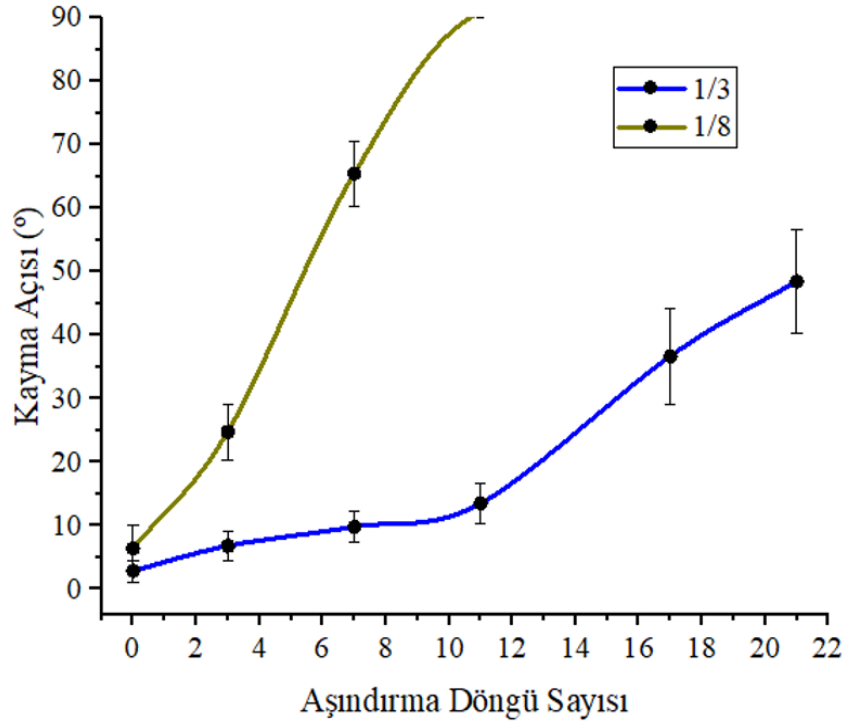
##### Zımpara aşındırma testi

S2, S5 ve S6 numunelerinin 0, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez zımpara aşındırma testine tabi tutulduktan sonra su değme ve kayma açıları ölçülerek kaplamanın dayanıklılığı test edilmiştir. Şekil 4.26'da S2, S5 ve S6 numunelerinin zımpara aşındırma testlerinden sonra su değme açılarındaki değişim incelenmiştir. Şekil 4.27' de yine S2, S5 ve S6 numunelerinin zımpara aşındırma testlerinden sonraki kayma açılarındaki değişim incelenmiştir.



Şekil 4.26 : Ağırlıkça 1:3 oranında (S2), 1:1 oranında (S5 numunesi), ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği.

Aşındırma işlemi yapılmadan önce 161.11°'lik su değme açısına ve 2.86°'lik kayma açısına sahip olan S2 numunesinin 11 zımpara aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı 152.2°'ye kadar düşmüş ve kayma açısı 13.5°'ye çıkmıştır. Aynı numune, 17 aşındırma döngüsünden sonra ise 140.53° su değme açısına ve 36.7°'lik bir kayma açısı değerine sahip olmuştur. S5 numunesi aşındırma testlerinden önce 110.46° su değme açısı ile süperhidrofobik değildir. 17 aşındırma döngüsünden sonra ise su değme açısı 104.73°'ye düşmüştür. S5 numunesi aşındırma testinden öncede herhangi kayma açısı değerine sahip olmayıp, aşındırma döngülerinden sonra da su damlaları numune yüzeyinde tutunum sergilemiştir. S6 numunesi ise aşındırma testlerine tabi tutulmadan önce 168.75° su değme ve 6.4° kayma açısına sahip olup, 3 zımpara aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı hızla azalarak 151.9°'ye kadar düşmüştür. Kayma açısı ise 24.8° çıkmıştır. 7 aşınma döngüsünden sonra süperhidrofobiklik özelliğini yitirmiş ve su değme açısı 128.68°, kayma açısı da 65.5° olmuştur. 17 aşındırma döngüsünden sonra ise su değme açısı 112.34°'ye kadar düşmüş ve herhangi bir kayma açısı derecesi ölçülemeyip su damlaları yüzeyde tutunum sergilemiştir.



Şekil 4.27 : Ağırlıkça 1:3 oranında (S2) ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği.

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilen grafiklerden de görüldüğü gibi, PDMS oranının artırılması, kaplama yapılan cam yüzeylerin dayanımını arttırmıştır. PDMS/Si NP oranı 1:1 ile en yüksek dayanıma sahip olan, ancak süperhidrofobik bir yüzey olmayan S5 numunesi, 21 zımpara aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı sadece 8.16° düşmüştür. 1:3 PDMS/Si NP oranına sahip S2 numunesi ve 1:8 PDMS/Si NP oranına sahip S6 numunesi için ise 21 aşındırma döngüsünden sonra su değme açıları sırasıyla 31.44° ve 59.35° düşüş gözlemlenmiştir.

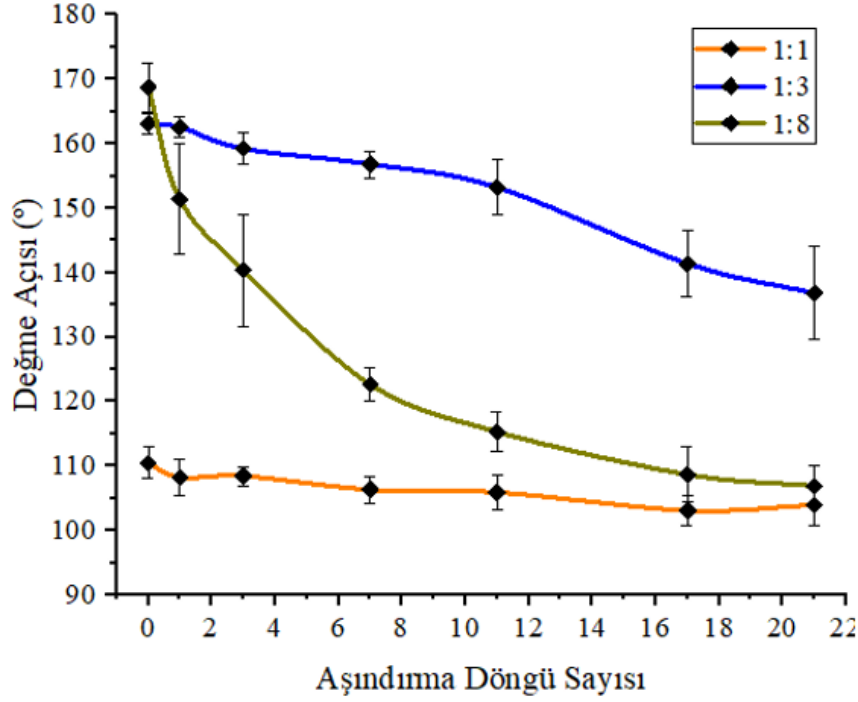
PDMS, Si NPs arasında bir yapıştırıcı görevi görerek aşındırma testleri sonrasında mikro-nano pürüzlü yapıların yüzeyden daha zor kaldırılmasını sağlamış ve artırılan PDMS oranı ile yüzey dayanıklılığı artmıştır. Temel olarak PDMS, parçacıkların arasına girerek parçacıkların birbirine tutunumunu arttırmanın yanı sıra aynı zamanda cam yüzey ile parçacıkların birbirine tutunumunu sağlamaktadır.

Tablo 4.9 : S2, S5, S6 numunelerinin 0, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez zımpara aşındırma testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları.

Numune	Zımpara Aşındırma Döngü Sayısı	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
<b>S2</b> (Ağırlıkça 1:3 PDMS/Si NP içeren solüsyon)	0	163.11°	2.86°
	3	160.4°	6.8°
	7	155.74°	9.8°
	11	152.2°	13.5°
	17	140.53°	36.7°
	21	131.67°	48.5°
<b>S5</b> (Ağırlıkça 1:1 PDMS/Si NP içeren solüsyon)	0	110.46°	Tutunum
	3	110.4°	Tutunum
	7	108.5°	Tutunum
	11	108.8°	Tutunum
	17	104.73°	Tutunum
	21	102.3°	Tutunum
<b>S6</b> (Ağırlıkça 1:8 PDMS/Si NP içeren solüsyon)	0	168.75°	6.4°
	3	151.9°	24.8°
	7	128.68°	65.5°
	11	117.58°	Tutunum
	17	112.34°	Tutunum
	21	109.4°	Tutunum

### Bant testi

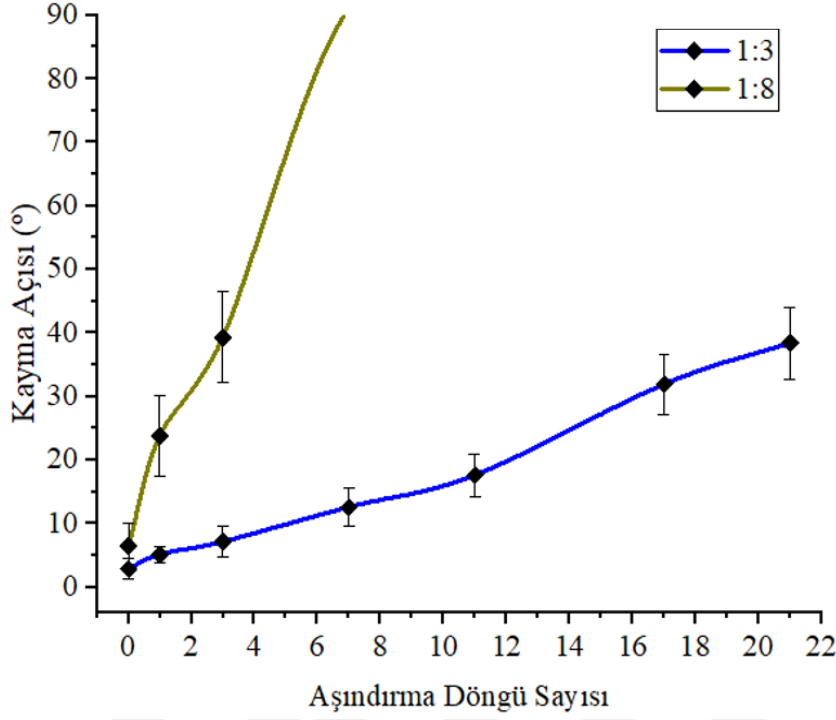
Zımpara aşındırma testleri yapılmış S2, S5 ve S6 numuneleri bu sefer bant testine de tabi tutulmuştur. Bu aşındırma testinde 3M bir bant cam numunelere 1 kg silindirik bir ağırlık yardımı ile yapıştırılmış ve sonrasında bant yüzeyden hızlıca çekilmiştir. Bant testi her numune için 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez tekrarlanarak su değme ve kayma açıları ölçülmüştür. Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da S2, S5 ve S6 numunelerinin bant testi işlemine tabi tutulduktan sonraki su değme açıları ve kayma açılarındaki değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.28 : Ağırlıkça 1:3 oranında (S2), 1:1 oranında (S5 numunesi) ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki su değme açılarındaki değişim grafiği.

Ağırlıkça 1:1 oranında PDMS/Si NP içeren solüsyon ile oluşturulmuş S5 numunesi bant aşındırma testinden önce 110.46° su değme açısına sahipken, 21 bant aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı 103.9°'ye düşmüştür. Numunenin 90°'lik bir açıda bile yüzeyinde su damlacıklarının tutunum sergilediği S5 numunesi için, bant testlerinden sonra da herhangi bir kayma açısı değeri gözlemlenmemiştir. Bu yüzden Şekil 4.29'da sadece S2 ve S6 numunelerinin kayma açı değerleri verilmiştir.

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi S5 numunesinin bant testleri sonrasında su değme açısında çok az düşüş olmuştur. Yüksek PDMS oranı sebebiyle bant aşındırma testinde en stabil olan ve en yüksek dayanım gösteren ancak süperhidrofobik olmayan S5 numunesi, 21 bant aşındırma döngüsünden sonra su değme açısı sadece 6.56° düşmüştür. S2 numunesi ise 11 bant testi döngüsünden sonra 153.2°'lik su değme açısı ve 17.6°'lik kayma açısı ile hala süperhidrofobikliğini korumaktadır. Ancak S6 numunesinin 168.75° olan su değme açısı sadece 1 bant testi döngüsünden sonra hızlıca 151.4°'ye düşmüş ve 6.4° olan kayma açısı da 23.8°'ye yükselmiştir. 3 bant testi döngüsünden sonra 140.4° su değme açısına ve 39.3° kayma açısına sahip olmuştur. 7 döngüden sonra ise su değme açısı 122.65°'ye kadar düşerek, numune su damlalarına karşı tutunum sergilemeye başlamıştır.



Şekil 4.29 : Ağırlıkça 1:3 oranında (S2), 1:1 oranında (S5 numunesi), ve 1:8 oranında (S6) PDMS/Si NP (S6) içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş cam numunelerin bant testinden sonraki kayma açılarındaki değişim grafiği.

S6 numunesinin 1 bant testi döngüsünden sonra ışık geçirgenliği ölçülmüş olup, 580 nm dalga boyunda %83.4 ışık geçirgenliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yani sadece 1 bant testinden sonra ışık geçirgenliğinin %5.3 arttığı görülmüştür. Bu da gösteriyor ki bant test ile yüzeyden yüksek miktarda PDMS/Si NP kompozit yapı mikro-nano pürüzlülükler kaldırılmıştır. Tablo 4.10'da S2, S3 ve S4 numunelerinin her bant testi döngüsünden sonraki su değme ve kayma açıları tablo halinde verilmiştir.

Sonuç olarak PDMS/Si NP oranının azalmasıyla cam yüzeylerin ışık geçirgenliği ve su değme açıları artmıştır. Bununla birlikte azalan PDMS/Si NP oranı, aynı zamanda cam yüzeylerin dayanımını da önemli bir şekilde azaltmıştır. S2, S5, S6 numuneleri göz önüne alındığında süperhidrofobik olup en yüksek ışık geçirgenliğine sahip, aynı zamanda 11 zımpara kağıdı aşındırma testine ve 11 bant testi döngüsüne kadar süperhidrofobikliğini koruyan numune S2 numunesi olmuştur.



Tablo 4.10 : S2, S5, S6 numunelerinin 0, 1, 3, 7, 11, 17 ve 21 kez bant testine tabi tutulduktan sonraki su değme ve kayma açıları.

Numune	Bant Testi Döngü Sayısı	Değme Açısı (°)	Kayma Açısı (°)
S2 (Ağırlıkça 1:3 PDMS/Si NP içeren solüsyon)	0	163.11°	2.86°
	1	162.56°	5.1°
	3	159.25°	7.13°
	7	156.8°	12.56°
	11	153.2°	17.6°
	17	141.38°	31.9°
	21	136.79°	38.4°
S5 (Ağırlıkça 1:1 PDMS/Si NP içeren solüsyon)	0	110.46°	Tutunum
	1	108.2°	Tutunum
	3	108.4°	Tutunum
	7	106.32°	Tutunum
	11	105.9°	Tutunum
	17	103.1°	Tutunum
	21	103.9°	Tutunum
S6 (Ağırlıkça 1:8 PDMS/Si NP içeren solüsyon)	0	168.75°	6.4°
	1	151.4°	23.8°
	3	140.4°	39.3°
	7	122.65°	Tutunum
	11	115.3°	Tutunum
	17	108.67°	Tutunum
	21	106.89°	Tutunum

Yüzde ağırlıkça farklı miktarla Si NP içeren solüsyonlar ile oluşturulmuş S1, S2, S3, S4 numuneleri ve ağırlıkça farklı PDMS/Si NP oranları içeren solüsyonlarla oluşturulmuş S2, S5, S6 numunelerinin bir arada çizdirilmiş ışık geçirgenliği grafiği, zımpara aşındırma testi sonrasındaki su değme ve kayma açısı grafikleri, bant testi sonrasındaki su değme ve kayma açısı grafikleri Ekler bölümünde verilmiştir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatür araştırması sonucunda sarf malzeme aşamasından başlanarak, %70 ışık geçirgenliği üzerinde, yüksek dayanıma sahip, uygun maliyetli, geniş alanlara kolay uygulanabilir ve tek aşamalı spreylendirme yöntemi ile oluşturulmuş cam yüzeylere rastlanılmamıştır. Bu tez kapsamında, herhangi bir silan kimyasalı kullanılmadan, tek aşamalı spreylendirme yöntemi ile %70 üzerinde ışık geçirgenliğine sahip ve yüksek dayanıma sahip süperhidrofobik cam yüzeyler oluşturulmuştur.

Elde edilen sonuçları özetlemek gerekirse;

Bölüm 2’de,  $\text{NH}_4\text{OH}$  miktarının artırılmasıyla Si NP boyutlarının arttığı, TEOS miktarının artırılması ile Si NP boyutlarının azaldığı ve  $\text{H}_2\text{O}$  miktarının artırılmasıyla da Si NP boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Si NP’ları katı halde toplama yöntemlerinden olan santrifüj ve kurutma aşamalarının, Si NP’ların aglomerasyonunu farklı şekillerde etkilediği ve her santrifüj ve kurutma aşamasının Si NPs aglomerasyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir. Si NP’ların kontrollü aglomerasyonunun, yüzey mikro-nano pürüzlülüğüne katkı sağladığı ve bu sayede mikron altı seviyesinde aglomere yapıların oluşturulabileceği gözlemlenmiştir.

Bölüm 3’de farklı boyutlarda üretilen Si NP’ların yüzey modifikasyonu yapılarak cam numunelere spreylendikten sonra farklı ışık geçirgenliği değerlerine, farklı su değme ve kayma açılara sahip olduğu görülmüştür. Si NP boyutlarının değiştirilmesi ile yani daha yüksek çapa sahip Si NP’ların kullanılması ile, ışık geçirgenliğinin azaldığı su değme açısının azaldığı ve kayma açısında arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca hidrofobik Si NP’ların cam yüzeylere farklı hacimlerde spreylenmesi ile ışık geçirgenliği, su değme ve kayma açısındaki farklar araştırılarak, spreylenen hacim miktarının artırılmasıyla ışık geçirgenliğinin düştüğü, su değme açısının arttığı ve kayma açısının azaldığı görülmüştür. Hidrofobik Si NPs ile oluşturulmuş süperhidrofobik cam numunenin su damlama testinde 40000 su damlama sonrasında süperhidrofobik etkinliğini yitirdiği görülmüştür.

Bölüm 4’de, PDMS/Si NP tabanlı cam numunelerde PDMS/Si NP oranı sabit tutularak % ağırlıkça %0.25 (S1), %0.5 (S2), %1 (S3) ve %2 (S4) Si NP içerikli solüsyonlar hazırlanarak yüzeylere spreylene ve su değme ve kayma açıları, ışık geçirgenlikleri, dayanımları ve RMS değerleri incelenmiştir. Artan Si NP miktarı ile su değme açısının arttığı, kayma açısının ve ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. PDMS/Si NP tabanlı cam numunelere uygulanan su damlama testinin, bu numunelerin su değme açısını önemli ölçüde etkilemediği, 50000 su damlama sonrasında bile hala yüksek su değme ve düşük kayma açısına sahip olduğu görülmüştür. Bu da hazırlanan PDMS/Si NP kompozit yapının dayanım açısından etkinliğini göz önüne sermiştir. S2 numunesinin 11 zımpara aşındırma ve bant testi döngüsüne kadar, S3 ve S4 numunelerinde 17 zımpara aşındırma ve bant testi döngüsüne kadar süperhidrofobik etkinliğini koruduğu gözlemlenmiştir. S2 numunesi üzerinden incelenen termal dayanıklılık testinde, PDMS/Si NP tabanlı cam yüzeylerin kül fırınında 150°C ve 350°C’de 1 saat bekletildikten sonra hala süperhidrofobik etkinliğini koruduğunu, ancak 550°C’de 1 saat bekletildikten sonra süperhidrofilik hale geldiği görülmüştür. S5 ve S6 numunelerinin % ağırlıkça Si NP miktarı sabit tutularak PDMS oranının azalmasıyla dayanımının azaldığı, ışık geçirgenliğinin ve su değme açısının arttığı gözlemlenmiştir. Arttırılan PDMS oranı ile dayanımın arttığını ancak ışık geçirgenliği ve su değme açısının azaldığı görülmüştür. Arttırılan Si NP miktarı ile su değme açısının ve RMS değerinin arttığı ancak dayanımdaki kayıpların aynı ölçüde azalış sergilediği gözlemlenmiştir.

Gelecek çalışmalarda ise;

Bölüm 2’ de anlatılmış olan, hidrodinamik çapları 18 nm ve 24 nm olan N1 ve N2 numuneleri, daha yüksek çevirme hızlarına çıkabilen santrifüj cihazları, ya da diyaliz yöntemi ile toplanarak, bu Si NPs ile PDMS/Si NP içerikli solüsyonlar hazırlanabilir. Bu sayede daha yüksek ışık geçirgenliğine sahip süperhidrofobik cam yüzeyler elde edilebilir. Si NP’ların aglomerasyon mekanizmaları için sıcaklık kurutma değerleri, vakum altında kurutma değerleri, dondurarak kurutma işlemleri ve parametreleri incelenerek en optimize aglomerasyon yapıları elde edilerek, daha az miktarda solüsyonun yüzeylere spreylene, daha yüksek ışık geçirgenliklerinde yüksek dayanıma sahip olması sağlanabilir. Ağırlıkça %0.25 ve %0.5 Si NP içeren solüsyonların ara değerleri incelenerek, daha yüksek ışık geçirgenliğinde

süperhidrofobik ve yüksek dayanımlı cam numuneler elde edilebilir. Buna ek olarak, 1:3 ve 1:8 PDMS/Si NP oranları ile oluşturulmuş solüsyonların ara değerleri incelenerek daha optimize yüzeyler elde edilebilir.

Ayrıca bu tez kapsamında küresel silika nanoparçacıklar (Si NPs) yerine alternatif olarak kullanılacak olan içi boş küresel silika nanoparçacıklar (HSNPs), ışık geçirgenliğine katkı sağlaması amacı ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve daha sonra yüzey modifikasyon işlemleri gerçekleştirilerek hidrofobik Si NPs haline getirilmiştir. Sonuç olarak Bölüm 2' de anlatılmış olan hidrofobik Si NP'ların cam yüzeylere 100µL spreyleneceğiyle elde edilen ve %97.8 ışık geçirgenliğine sahip süperhidrofobik cam numunedan daha yüksek ışık geçirgenliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda içi boş küresel silika nanoparçacıklar (HSNPs) sistematik bir şekilde uygun çap ve et kalınlıklarında üretilerek, % ağırlıkça parçacık ağırlıkları ve PDMS/Si NP oranları optimize edilerek daha yüksek ışık geçirgenliklerine sahip süperhidrofobik ve yüksek dayanıma sahip cam yüzeyler oluşturulabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] **S. S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima**, (2014), Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf, *Molecules*, 19, 4256-4283
- [2] **Xia, F.; Jiang, L.**, (2008), Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials, *Adv. Mater.* 20, 2842–2858
- [3] **Huebsch, N.; Mooney, D.J.**, (2009), Inspiration and application in the evolution of biomaterials. *Nature*, 462, 426–432
- [4] **Zhao, Y., Xie, Z., Gu, H., Zhu, C., Gu, Z.**, (2012), Bio-inspired variable structural color materials. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 3297–3317
- [5] **Zhang J, Wang J, Zhao Y, Xu L, Gao X, Zheng Y, Jiang L.**, (2008), How does the leaf margin make the lotus surface dry as the lotus leaf floats on water?, *Soft Matter*, 4, 2232 – 2237
- [6] **Feng L, Zhang YA, Xi JM, Zhu Y, Wang N, Xia F, et al.** Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, (2008); 24:4114–9
- [7] **Guo ZG, Liu WM.** Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: binary structure and unitary structure. *Plant Sci*, (2007); 172:1103–12.
- [8] **Sun G, Fang Y, Cong Q, Ren LQ.** Anisotropism of the non-smooth surface of butterfly wing. *J Bionic Eng*, (2009); 6:71–6
- [9] **Marmur, A.** The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability. *Langmuir*, (2004),20, 3517–3519
- [10] **Barthlott, W.; Neinhuis, C.**, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* (1997), 202, 1–8
- [11] **Yabu, H.; Shimomura, M.** Single-step fabrication of transparent superhydrophobic,porous polymer films. *Chem. Mater.* (2005), 17, 5231–5234.
- [12] **Lu, X.; Zhang, C.; Han, Y.** Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior. *Macromol. Rapid Commun.* (2004), 25, 1606–1610.
- [13] **Khorasani, M.T.; Mirzadeh, H.; Kermani, Z.** Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: Morphology study. *Appl. Surf. Sci.* (2005), 242, 339–345.
- [14] **Feng, X.; Feng, L.; Jin, M.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D.** Reversible superhydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 126, 62–63.
- [15] **Teshima K.; Sugimura, H.; Inoue, Y.; Takai, O.; Takano, A.** Transparent ultra-water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating. *Appl. Surf. Sci.* (2005), 244, 619–622.
- [16] **Zhang, X.; Shi, F.; Yu, X.; Liu, H.; Fu, Y.; Wang, Z.; Jiang, L.; Li, X.** Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of

- gold clusters: Toward super-hydrophobic surface. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 3064–3065.
- [17] **Artus GRJ, Jung S, Zimmermann J, et al.** Silicone nanofilaments and their application as superhydrophobic coatings. *Adv Mater* (2006); 18(20): 2758–2762
- [18] **Wu, J.; Xia, J.; Lei, W.; Wang, B.** Superhydrophobic Surface Based on a Coral-like Hierarchical Structure of ZnO. *PLoS One* (2010), 5, e14475
- [19] **Cao, L, Hu, H. H, Gao, D,** “Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials.” *Langmuir*, 23 4310–4314 (2007)
- [20] **Jung, YC, Bharat, B,** “Contact Angle, Adhesion and Friction Properties of Micro- and Nanopatterned Polymers for Superhydrophobicity.” *Nanotechnology*, 17 4970–4980 (2006)
- [21] **A. W. Adamson,** *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, (1990)
- [22] **J. Coninck, M. J. Ruijter, M. Voue, C. Opin,** *Colloid Interface Sci.*, (2001), 6, 49
- [23] **Drelich, J.; Chibowski, E. Meng, D.D.; Terpilowski, K.** Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter* (2011), 7, 9804–9828.
- [24] **N. Nuraje, W. S. Khan, Y. Lei, M. Ceylan, R. Asmatulu** Superhydrophobic electrospun nanofibers, *J. Mater. Chem. A*, (2013), 1, 1929
- [25] **Frederick M. Fowkes.** (1964) Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry* 56, 12, 40–52
- [26] **KL Johnson, K Kendall, and AD Roberts.** Surface energy and the contact of elastic solids. *In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 324, pages 301–313, (1971).
- [27] **E. Chibowski** Apparent Surface Free Energy of Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* 25, (2011), 1323–1336
- [28] **S. Lee, J. Park, T.R. Lee,** The Wettability of Fluoropolymer Surfaces: Influence of Surface Dipoles, *Langmuir*, (2008), 24, 4817-4826
- [29] **P. Atkins, J. Paula.** *Physical Chemistry*. Oxford University Press, (2014)
- [30] **L. F. Scatena, M. G. Brown, G. L. Richmond** Water at Hydrophobic Surfaces: Weak Hydrogen Bonding and Strong Orientation Effects, (2001), *Science*, 292(5518):908-12
- [31] **SK. Bhasin.** *Pharmaceutical Physical Chemistry: Theory and Practices*. Pearson Education, India, 2012
- [32] **P. Roura and Joaquim Fort.** Local thermodynamic derivation of young’s equation. *Journal of colloid and interface science*, 272(2):420–429, 2004
- [33] **Young, T.,** 1805. An essay on the cohesion on fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 95, 65-87
- [34] **Wenzel, R.N.,** (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 28 (8), 988-994
- [35] **Marmur, A.,** (2003), Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be?, *Langmuir* 19 (20), 8343-8348
- [36] **Cassie, A., Baxter, S.,** (1944), Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-551
- [37] **X. Li, D Reinhoudt, M Crego-Calama,** What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the



- preparation of superhydrophobic surfaces. *The Royal Society of Chemistry*, (2007).
- [38] **T. L. Sun, L. Feng, X. F. Gao and L. Jiang**, *Acc. Chem. Res.*, (2005), 38, 644
- [39] **M. Zhang, S. Feng, L. Wang, Y. Zheng**, (2016), Lotus effect in wetting and self-cleaning. *Biotribology*, Volume 5, 31-43
- [40] **Bhushan, B. and Jung, Y.C.**, (2011), Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction. *Progress in Materials Science*, 56, 1-108.
- [41] **M. H. Sun, C. X. Luo, L. P. Xu, H. Ji, O. Y. Qi, D. P. Yu, Y. Chen**, *Langmuir*, 2005, 21, 8978..
- [42] **F. Gayer, Maria D., A. S. Alexander S., Nan G. Anke K., Tin F.** When and how self-cleaning of superhydrophobic surfaces works (2020) Vol:6 No:3
- [43] **Ensikat, H.J., Ditsche-Kuru, P., Neinhuis, C, Barthlott, W.** (2011) Superhydrophobicity in Perfection: The Outstanding Properties of the Lotus Leaf. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 152-161.
- [44] **Yan, Y.Y., Gao, N. and Barthlott, W.** (2011) Mimicking Natural Superhydrophobic Surfaces and Grasping the Wetting Process: A Review on Recent Progress in Preparing Superhydrophobic Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169, 80-105.
- [45] **C. Neinhuis, W. Barthlott**, Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann. Bot. Lond.* 79, 667–677 (1997).
- [46] **Thierry D., Frederic G.** Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature (2015), *Materials Today*, Volume 18, Issue 5, Pages 273-285
- [47] **Gao XF, Jiang L.** (2004) Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432 36
- [48] **Feng XJ, Jiang L.** (2006) Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Adv Mater*, 18:3063–78.
- [49] **Akihiro Y., Mayumi M., Akinori K, Kiyoshi M.** (1997) Antireflective Nanoprotuberance Array in the Transparent Wing of a Hawkmoth, *Cephonodes hylas*. *Zoological Science*, 14(5):737-741
- [50] **L.L. Hench, J.K. West** (1990) The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90 (1), 33-72
- [51] **M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara**, (2005) Super-liquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticle covered with fluoroalkyl groups, *Langmuir*, 2005, 21, 7299.
- [52] **T. Soeno, K. Inokuchi and S. Shiratori**, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 237, 543.
- [53] **A. Nakajima, C. Saiki, K. Hashimoto and T. Watanabe**, *J. Mater. Sci. Lett.*, (2001), 20, 1975.
- [54] **W. A. Daoud, J. H. Xin and X. M. Tao, J. Am. Ceram. Soc.**, 2004, 87, 1782.
- [55] **G. Gu, H. Dang, Z. Zhang and Z. Wu**, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, (2006), 83, 131
- [56] **D. H. Jung, I. J. Park, Y. K. Choi, S. B. Lee, H. S. Park and Ruhe**, *Langmuir*, 2002, 18, 6133
- [57] **X. H. Li, Z. Cao, F. Liu, Z. J. Zhang and H. X. Dang**, *Chem. Lett.*, (2006), 35, 94
- [58] **H. M. Shang, Y. Wang, S. J. Limmer, T. P. Chou, K. Takahashi and G. Z. Cao**, *Thin Solid Films*, 2005, 472, 37.
- [59] **Ma, M., Hill, R.M., Lowery, J.L., Fridrikh, S.V., Rutledge, G.C.**, (2005). Electrospun poly (styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir*, 21 (12), 5549–5554

- [60] **Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S.A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. MicKinley, R. E. Cohen,** (2007), Designing superoleophobic surfaces, *Science*, 318, (5856), 1618-1622
- [61] **Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K.K., Rutledge, G.C.,** (2005)-b. Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition. *Macromolecules*, 38 (23), 9742–9748
- [62] **K. Acatay, E. Simsek, C. Ow-Yang and Y. Z. Menceloglu,** *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 5210.
- [63] **J. Fresnais, L. Benyahia and F. Poncin-Epaillard,** (2006), Dynamic dewetting properties of superhydrophobic plasma-treated polyethylene surfaces, *Surf. Interface Anal.*, 38, 144
- [64] **Chen, W., McCarthy, T.J.,** 1997. Layer-by-layer deposition: a tool for polymer surface modification. *Macromolecules*, 30 (1), 78–86
- [65] **Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z.,** 2008c Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application, *J. Mater Chem.*, 18(6), 621-633
- [66] **L. Zhai, F. C. Cebeci, R. E. Cohen, M. F. Rubner,** Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers, *Nano Lett.*, 2004, 4, 1349
- [67] **A. Fassini Michels, J. Nardi, P. G. Jardim, P.A. Soave,** (2016), Adjustable, (super)hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces. *Journal of Materials Science*, 51(3):1-8
- [68] **E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, D. W. Wilkinson** (2005) M. O. Riehle, *Nano Lett.*, 5, 2097
- [69] **Gould, P,** “Smart, Clean Surfaces.” *Materials Today*, 6, 44–48 (2003)
- [70] **Blossey, R.,** (2003). Self-cleaning surfaces virtual realities. *Nature Materials*, 2 (5), 301–306
- [71] **Liu, K., Jiang, L.,** (2011) Multifunctional integration from biological to bio-inspired materials. *ACS Nano*, 5 (9), 6786–6790
- [72] **Parkin, I.P., Palgrave, R.G.,** 2005. Self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* 15 (17), 1689–1695
- [73] **Snachez, C., Arribart, H., Guille, M.M.G.,** (2005), Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nat. Mater.*, 4 (4), 277–288
- [74] **G. Zhang, R. Lamb, J. Lewis,** *Sci. Technol. Adv. Matter*, (2005), 6, 236
- [75] **J. Kuang, Z. Ba., Z. Li, Z. Wang, J. Qiu,** The Study on corrosion resistance of superhydrophobic coatings on magnesium. *Applied Surface Science*, Volume 501, 31 January (2020), 144137
- [76] **Barkhudarov, P.M., Shah, P.B., Watkins, E.B., Doshi, D.A., Brinker,** (2008), Corrosion inhibition using superhydrophobic films. *Corros. Sci.*, 50 (3), 897–902
- [77] **Hintz P.E., Calle, L. M.,** (2006). Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024–T3. *Electrochim. Acta* 51 (8), 1761–1766
- [78] **Skorb, E.V., Shchukin, D.G., Mohwald, H., Andreeva, D.V.,** Ultrasound-driven design of metal surface nanofoams. (2010), *Nanoscale* 2, (5), 722–727
- [79] **Cui, Z., Zhang, F., Wang, L., Xu, S., Guo, X.,** *In Situ* Crystallized Zirconium Phenylphosphonate Films with Crystals Vertically to the Substrate and Their Hydrophobic, Dielectric, and Anticorrosion Properties, *Langmuir*, (2010), 26, 1, 179–182.

- [80] **Cui, L.-Y., Liu, H.-P., Zhang, W.-L., Han, Z.-Z., Deng, M.-X., Zeng,** Corrosion resistance of a superhydrophobic micro-arc oxidation coating on Mg-4Li-1Ca alloy. *J. Mater. Sci. Technol.*, (2017), Vol. 33, Issue (11): 1263-1271
- [81] **Ishizaki, T., Saito, N.**, (2010), Rapid formation of a superhydrophobic surface on a magnesium alloy coated with a cerium oxide film by a simple immersion process at room temperature and its chemical stability. *Langmuir*, 26 (12), 9749–9755
- [82] **Luo, Z., Zhang, Z., Hu, L., Liu, W., Guo, Z., Zhang, H., Wang, W.**, (2008), Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process. *Adv. Mater.* 20 (5), 970–974.
- [83] **Hermelin, E., Petijiam J., Lacroix, J.c., Chane-Ching K.I., Tanguy, J. Lacaze, P.C.**, (2008), Ultrafast electrosynthesis of high hydrophobic polypyrrole coatings to the protection against corrosion. *Chem. Mater.* 20 (13), 4447– 4456.
- [84] **Ramachandran R, Nosonovsky M.** Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion resistant. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015 17:24988-24997
- [85] **Jung, S., Tiwari, M.K., Doan, N.V., Poulikakos, D.**, 2012. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces. *Nat. Commun.*, 3, 615.
- [86] **Kulinich, S., Farzaneh, M.**, (2009b). Ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (18), 8153–8157.
- [87] **Hejazi, V, Sobolev, K, Nosonovsky, M**, “From Superhydrophobicity to Icephobicity: Forces and Interaction Analysis.” *Sci. Rep.*, 3 (2194) 1–6 (2013)
- [88] **Boinovich, LB, Emelyanenko, AM, Ivanov, VK, Pashinin, AS**, “Durable Icephobic Coating for Stainless Steel.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 2549–2554 (2013)
- [89] **Sarkar, DK, Farzaneh, M**, “Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion.” *J. Adhes. Sci. Technol.*, 23 (9) 1215–1237 (2009)
- [90] **Bixler, GD, Bhushan, B**, “Biofouling: Lessons from Nature.” *Philos. Trans. R. Soc. A*, 370 2381–2417 (2012)
- [91] **Genzer, J, Efimenko, K**, “Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Marine Fouling: A Review.” *J. Bioadhes. Biofilm Res.*, 22 (5) 339–360 (2006)
- [92] **Marmur, A**, “Super-Hydrophobicity Fundamentals: Implications to Biofouling Prevention.” *Biofouling*, 22 (2) 107– 115 (2006)
- [93] **Banerjee, I, Pangule, RC, Kane, RS**, “Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms.” *Adv. Mater.*, 23 690–718 (2011)
- [94] **Pan, Q., Wang, M., Wang, H.**, (2008). Separating small amount of water and hydrophobic solvents by novel superhydrophobic copper *meshes*. *Appl. Surf. Sci.*, 254 (18), 6002–6006
- [95] **Darmanin, T, Guittard, F**, “Recent Advances in the Potential Applications of Bioinspired Superhydrophobic Materials.” *J. Mater. Chem. A*, 2 16319–16359, (2014).
- [96] **Li, B, Li, L, Wu, L, Zhang, J, Wang, A**, “Durable Super-hydrophobic/Superoleophilic Polyurethane Sponges Inspired by Mussel and Lotus Leaf for

- the Selective Removal of Organic Pollutants from Water.” *ChemPlusChem*, 79 850–856 (2014)
- [97] **Su, C, Li, Y, Dai, Y, Gao, F, Tang, K, Cao, H**, “Fabrication of Three-Dimensional Superhydrophobic Membranes with High Porosity via Simultaneous Electrospinning and Electrospinning.” *Mater. Lett.*, 170 67–71 (2016)
- [98] **Samaha, MA, Tafreshi, HV, Hak, MG**, “Superhydrophobic Surfaces: From the Lotus Leaf to the Submarine.” *C. R. Mec.*, 340 18–34 (2012)
- [99] **Rothstein, J.P.**, (2010). Slip on superhydrophobic surfaces. *Annu. Rev. Mech.* 42, 89–109.
- [100] **Truesdell, R., Mammoli, A., Vorobieff, P., van Swol, F., Brinker,**. (2006). Drag reduction on a patterned superhydrophobic surface. *Phys. Rev. Lett.* 97 (4), 044504
- [101] **Howarter, JA, Youngblood, JP**, “Self-Cleaning and Next Generation Anti-fog Surfaces and Coatings.” *Macromol. Rapid Commun.*, 29 455–466 (2008)
- [102] **Lai, Y, Tang, Y, Gong, J, Gong, D, Chi, L, Lin, C, Chen, Z**, “Transparent Superhydrophobic/Superhydrophilic TiO<sub>2</sub>- Based Coatings for Self-Cleaning and Anti-fogging.” *J. Mater. Chem.*, 22 7420–7426 (2012)
- [103] **Chen, Y, Zhang, Y, Shi, L, Li, J, Xin, Y, Yang, T, Guo, Z**, “Transparent Superhydrophobic/Superhydrophilic Coatings for Self-Cleaning and Anti-fogging.” *Appl. Phys. Lett.*, 101 033701 (2012)
- [104] **Zhang, YL, Xia, H, Kim, E, Sun, HB**, “Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces with Unique Structural and Functional Properties.” *Soft Matter*, 8 11217–11231 (2012)
- [105] **Xiu, Y, Zhang, S, Yelundur, V, Rohatgi, A, Hess, DW, Wong, CP**, “Superhydrophobic and Low Light Reflectivity Silicon Surfaces Fabricated by Hierarchical Etching.” *Langmuir*, 24 10421–10426 (2008)
- [106] **Andreeva, N., Ishizaki, T., Baroch, P., Saito, N.**, 2012. High sensitivedetection of volatile organic compounds using superhydrophobic quartz crystal microbalance. *Sens. Actuators, B* 164 (1), 15–21
- [107] **Cho, D.J., Kim, S.E., Seo, E., Lee, M.C., Lee, J.M., Ko, J.S.**, 2013. Underwater micro gas detector. *Sens. Actuators, B* 188, 347–353.
- [108] **Lv, Y., Yu, X., Jia, J., Tu, S.-T., Yan, J., Dahlquist, E.**, 2012. Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption. *Appl. Energy* 90 (1), 167–174.
- [109] **L. Hong, T. Pan**, (2011), Surface microfluidics fabricated by photopatternable superhydrophobic nanocomposite. *Microfluidics and Nano fluidics*, 10, 991-997
- [110] **Sun, T, Tan, H, Han, D, Fu, Q, Jiang, L**, “No Platelet Can Adhere—Largely Improved Blood Compatibility on Nanostructured Superhydrophobic Surfaces.” *Small*, 1 (10) 959–963 (2005)
- [111] **G. B. Darband, M. Aliofkhaezrai, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli**, Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability, (2020), *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 13, Issue 1, 1763-1802
- [112] **D. Quere**, Non-stick drops, *Rep. Prog. Phys.*, (2005), 68, 2495

- [113] **S. Kumar, B. Raj, K., S. Suresh**, (2017), Transparent alumina based superhydrophobic self-cleaning coatings for solar cell cover glass applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 165
- [114] **C. Xue, X. Bai, S. Jia**, (2016), Robust, Self-Healing Superhydrophobic Fabrics Prepared by One-Step Coating of PDMS and Octadecylamine, *Sci. Rep.* 6:27267
- [115] **A. Scardino, R. De Nys, O. Ison, W. O'Connor, P. Steinberg**, Microtopography and antifouling properties of the shell surface of the bivalve molluscs *Mytilus galloprovincialis* and *Pinctada imbricata*, *Biofouling*, (2003), 19, 221.
- [116] **M. P. Schultz, C. J. Kavanagh, G. W. Swain**, *Biofouling*, 1999, 13, 323
- [117] **K. J. Klabunde**, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Inter- science, USA, 2001
- [118] **E. F. Vansant, P. V. D. Voort, K. C. Vrancken**, Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, *Elsevier Science*, New York, NY, USA, 1995
- [119] **G. A. Silva**, "Introduction to nanotechnology and its applications to medicine," *Surgical Neurology*, vol. 61, no. 3, pp. 216– 220, (2004)
- [120] **T. T. Y. Tan, S. Liu, Y. Zhang, M.-Y. Han, S. T. Selvan**, "Microemulsion preparative method (Overview)," *Comprehensive Nanoscience and Technology*, vol 5, pp399-441, (2011)
- [121] **M. Jafarzadeh I. A. Rahman C. S. Sipaut**, Synthesis of silica nanoparticles by modified sol-gel process: the effect of mixing modes of the reactants and drying techniques, *J Sol-Gel Sci Technol*, (2009), 50:328–336
- [122] **I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, M.A. Bakar, R. Adnan**, An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 294 (2007) 102-110
- [123] **I. A. Rahman, C. S. Sipaut, J. Ismail, P. Vejayakumaran**, Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process, (2008), *Ceramics International*, 34 (8):2059-2066
- [124] **S. Wu, C. Mou, H. Lin**, Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles, (2013), *Chemical Society Reviews*, 42(9)
- [125] **J. Yang, J.U. Lind, W.C. Trogler**, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2875–2877.
- [126] **J. Liu, Z. Luo, J. Zhang, T. Luo, J. Zhou, X. Zhao, K. Cai**, Hollow mesoporous silica nanoparticles facilitated drug delivery via cascade pH stimuli in tumor microenvironment for tumor therapy, *Biomaterials*, Volume 83, (2016), Pages 51-65
- [127] **W.J. Rieter, K.M. Taylor, W. Lin, J. Am.** *Chem. Soc.* 129 (2007) 9852–9853.
- [128] **Y.J. Wong, L. Zhu, W.S. Teo, Y.W. Tan, Y. Yang, C. Wang, H. Chen**, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 11422–11425.
- [129] **Lieberman, N. Mendez, W. C. Troglerb, A. C. Kummel**, (2014), Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine *Surface Science Reports*, 69, 132-158
- [130] **I.A. Rahman, V. Padavettan**, Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review, (2012), Article ID 132424
- [131] **T. G. Kim, G. S. An, J. S. Han, J. U. Hur, B. G. Park, S. Choi**, Synthesis of Size Controlled Spherical Silica Nanoparticles via Sol-Gel Process



- within Hydrophilic Solvent. *Journal of the Korean Ceramic Society* (2017); 54(1): 49-54.
- [132] **G. M. Ku, E. Lee, B. Kang, J. H. Lee, K. Chob, W. Hyoung Lee** Relationship between the dipole moment of self-assembled monolayers incorporated in graphene transistors and device electrical stabilities, *RSC Adv.*, (2017), 7, 27100
- [133] **D. Ebert, B. Bhushan** Transparent, Superhydrophobic, and Wear-Resistant Coatings on Glass and Polymer Substrates Using SiO<sub>2</sub>, ZnO, and ITO Nanoparticles, *Langmuir*, 2012, 28, 31, 11391–11399
- [134] **J. Brassard, D.K. Sarkar, J. Perron**, Fluorine Based Superhydrophobic Coatings, *Appl. Sci.* (2012), 2, 453-464
- [135] **L. Xu, R. G. Karunakaran, J. Guo, S. Yang**, Transparent, Superhydrophobic Surfaces from One-Step Spin Coating of Hydrophobic Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2012), 4, 2, 1118-1125
- [136] **D. Ge, L. Yang, Y. Zhang, Y. Rahmawan, S. Yang**, Transparent and Superamphiphobic Surfaces from One-Step Spray Coating of Stringed Silica Nanoparticle/Sol Solutions. *Particle & Particle Systems Characterization*, Volume 31, Issue 7, (2014), 763-770
- [137] **H. Chang, K. Tu, X. Wang, J. Liu**, Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles, *RSC Adv.*, (2015), 5, 30647-30653
- [138] **W. S. Y. Wong, Z. H. Stachurski, D. R. Nisbet, A. Tric**, Ultra-Durable and Transparent Self-Cleaning Surfaces by Large-Scale Self-Assembly of Hierarchical Interpenetrated Polymer Networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2016), 8, 21, 13615–13623
- [139] **H. Zheng, M. Pan, J. Wen, J. Yuan, L. Zhu, H. Yu**, Robust, Transparent, and Superhydrophobic Coating Fabricated with Waterborne Polyurethane and Inorganic Nanoparticle Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2019), 58 (19), 8050-8060
- [140] **G. M. Vlasceanu, L. Victor, H. Maricica, T. Raluca, O. Vlad, I. Gheorghe, A. Bolocan, A. M. Grumezescu, A. M. Holban**, Nanostructures for cancer therapy: From targeting to selective toxicology Nanostructures for Cancer Therapy Book (pp.831-847)
- [141] **I. Roy, T. Y. Ohulchanskyy, H. E. Pudavar, E. J. Bergey, A. R. Oseroff, J. Morgan, T. J. Dougherty, P. N. Prasad**, Ceramic-Based Nanoparticles Entrapping Water-Insoluble Photosensitizing Anticancer Drugs: A Novel Drug–Carrier System for Photodynamic Therapy, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 26, 7860–7865
- [142] **Jeelani, P.G., Mulay, P., Venkat, R. et al.**, Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review., *Silicon*, 12, 1337–1354 (2020)
- [143] **Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, Kubota Y, Okubo T, Tatsumi T.**, (2006) Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. *J Am Chem Soc*, 128:13664–13665
- [144] **Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, Kubota Y, Okubo T, Tatsumi T.**, (2009) Mechanism of formation of uniform-sized silica nanospheres catalyzed by basic amino acids. *Chem Mater*, 21:3719–3729
- [145] **M. Coppens**, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification *ISSN: 0255-2701*
- [146] **K. L. Chen, M. Elimelech**, Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte

- solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 309, Issue 1, (2007), Pages 126-134
- [147] **I. Kim, A. Taghavy, D. DiCarlo, C. Huh**, Aggregation of silica nanoparticles and its impact on particle mobility under high-salinity conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (2015) 133, 376–383
- [148] **Riccò, R., Nizzero, S., Penna, E. et al.** Ultra-small dye-doped silica nanoparticles via modified sol-gel technique. *J Nanopart Res*, 117 (2018).
- [149] **I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, C. K. Chee**, “Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process,” *Ceramics International*, vol. 34, no. 8, pp. 2059–2066, (2008).
- [150] **X.Gong, L. Zhang, S. He, S. Jiang, W. Wang, Y. Wu**, Rewritable superhydrophobic coatings fabricated using water-soluble polyvinyl alcohol. *Materials & Design*, Volume 196, (2020), 109112
- [151] **M. Qasim, S. Dhara, J. Ananthaiah, P. Paik**, Synthesis and Characterization of Ultra-Fine Colloidal Silica Nanoparticles, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, Volume 6, Number 9, September 2014, pp. 965-973(9)
- [152] **Ren, G., Su, H. & Wang, S.** The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process. *J. Sol-Gel. Sci. Technol* **96**, 108–120 (2020).
- [153] **S. K. Park, K. Do Kim**, Preparation of silicananoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2002), Volume 197, Issues 1-3, pp 7-17
- [154] **L. Li, B. Li, J. Dong, J. Zhang**, Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials, (2016), *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (36)
- [155] **C. Xue, S. Jia, J. Zhang, J. Ma**, Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11, (2010) ,033002 (15pp)
- [156] **T. Verho, C. L. Bower, P. Andrew, S. Franssila**, Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces, *Advanced Materials*, (2011) ,23 (5):673-8
- [157] **I. Karapanagiotis, P. Manoudis, A. Zurba, D. Lampakis**, From Hydrophobic to Superhydrophobic and Superhydrophilic Siloxans by Thermal Threatment, *Langmuir*, 2014, 30, 44, 13235–13243





## **EKLER**

EK 1: S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numunelerinin ışık geçirgenlikleri

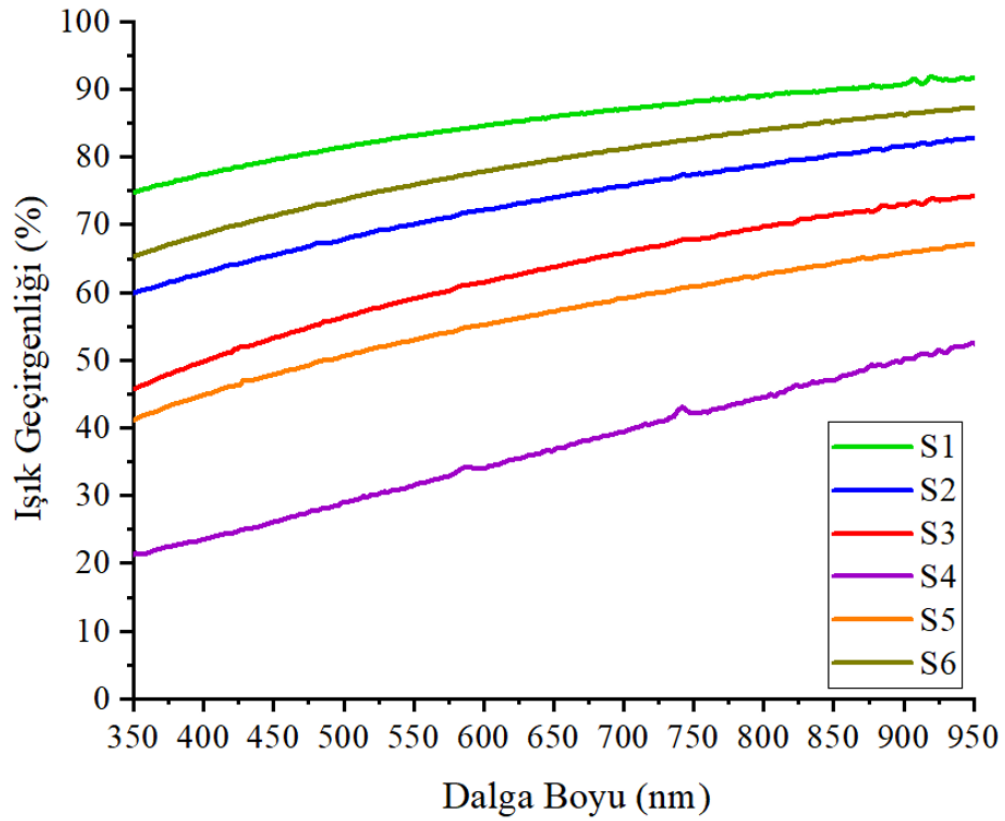
EK 2: S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numunelerinin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açıları

EK 3: S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numunelerinin zımpara aşındırma testinden sonraki kayma açıları

EK 4: S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numunelerinin bant testinden sonraki su değme açıları

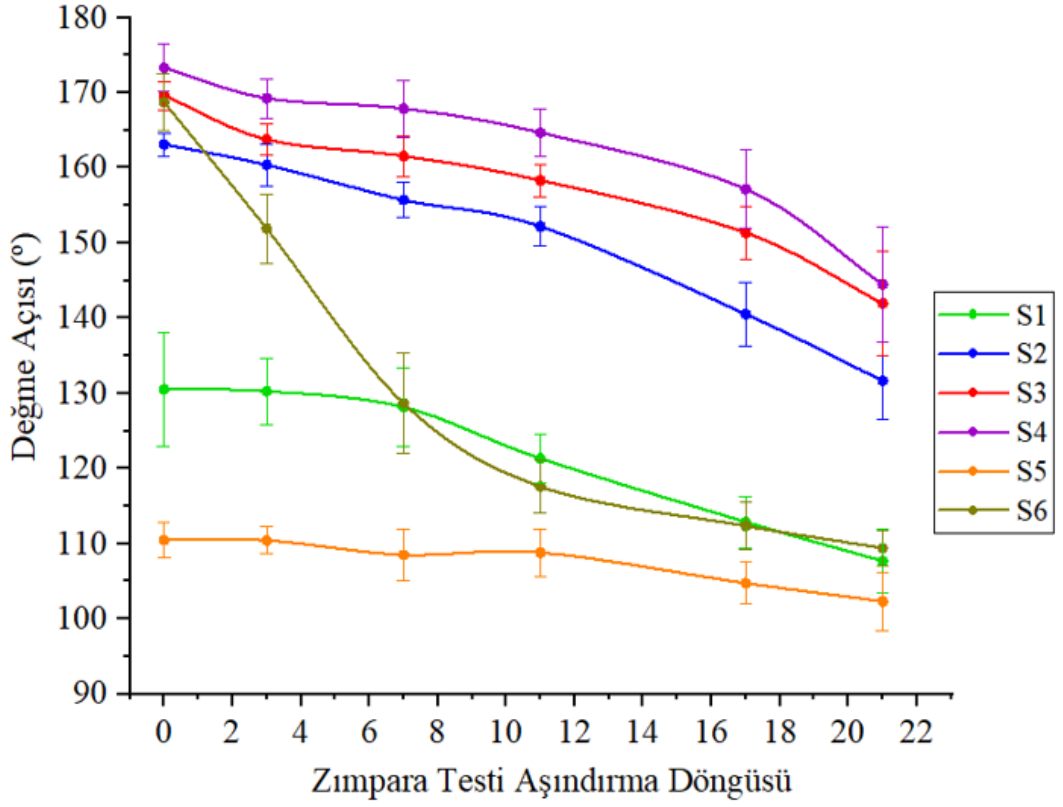
EK 5: S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numunelerinin bant testinden sonraki kayma açıları

## EK 1



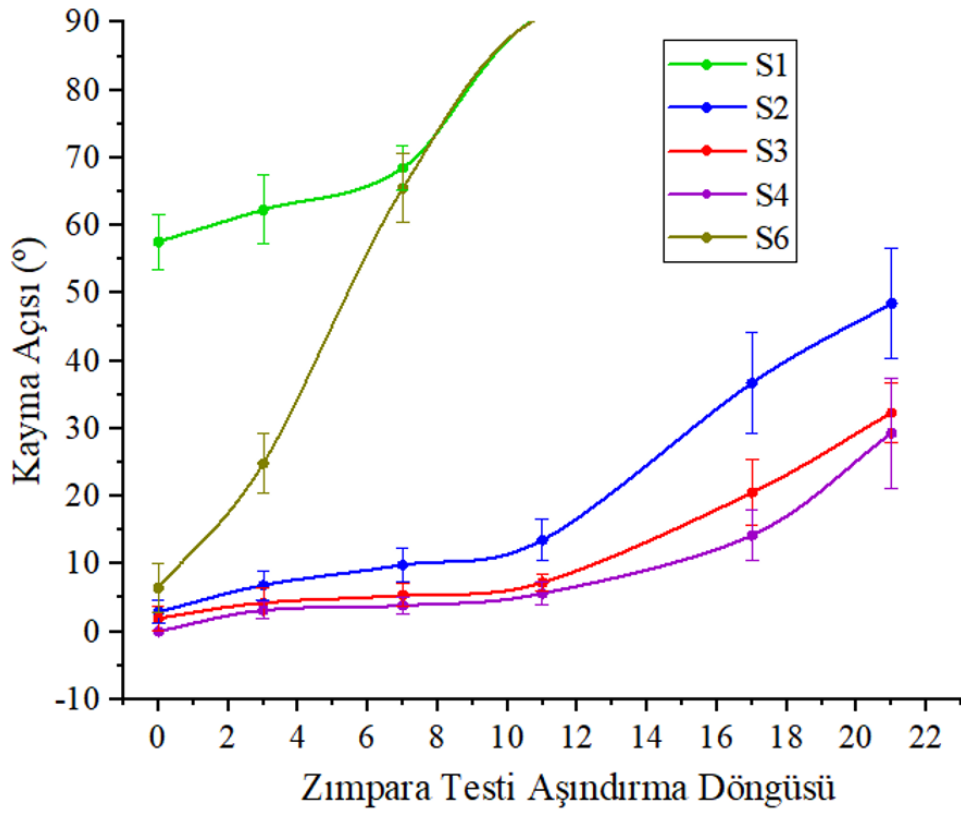
Ek Şekil 1: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlarla ve ağırlıkça 1:1 (S5), 1:8 (S6) PDMS/Si NP oranına sahip solüsyonlarla kaplanmış cam numunelerin ışık geçirgenlikleri.

## EK 2



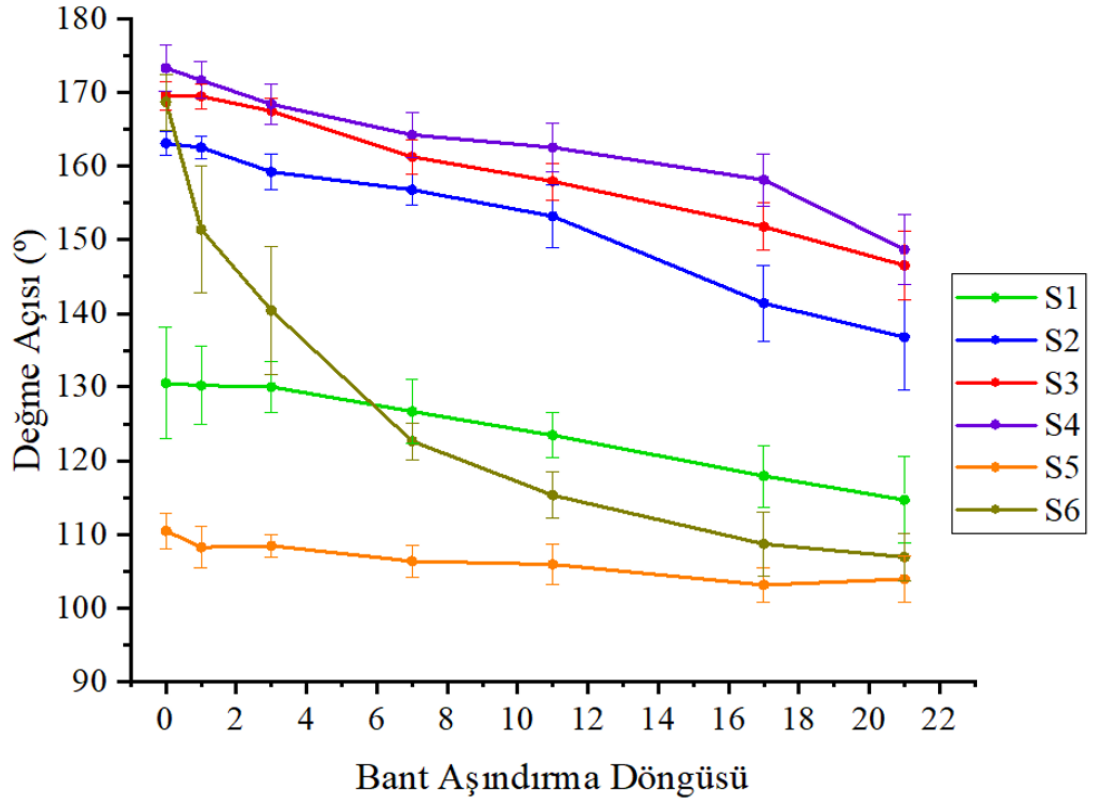
Ek Şekil 2: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlarla ve ağırlıkça 1:1 (S5), 1:8 (S6) PDMS/Si NP oranına sahip solüsyonlarla kaplanmış cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki su değme açıları.

### EK 3



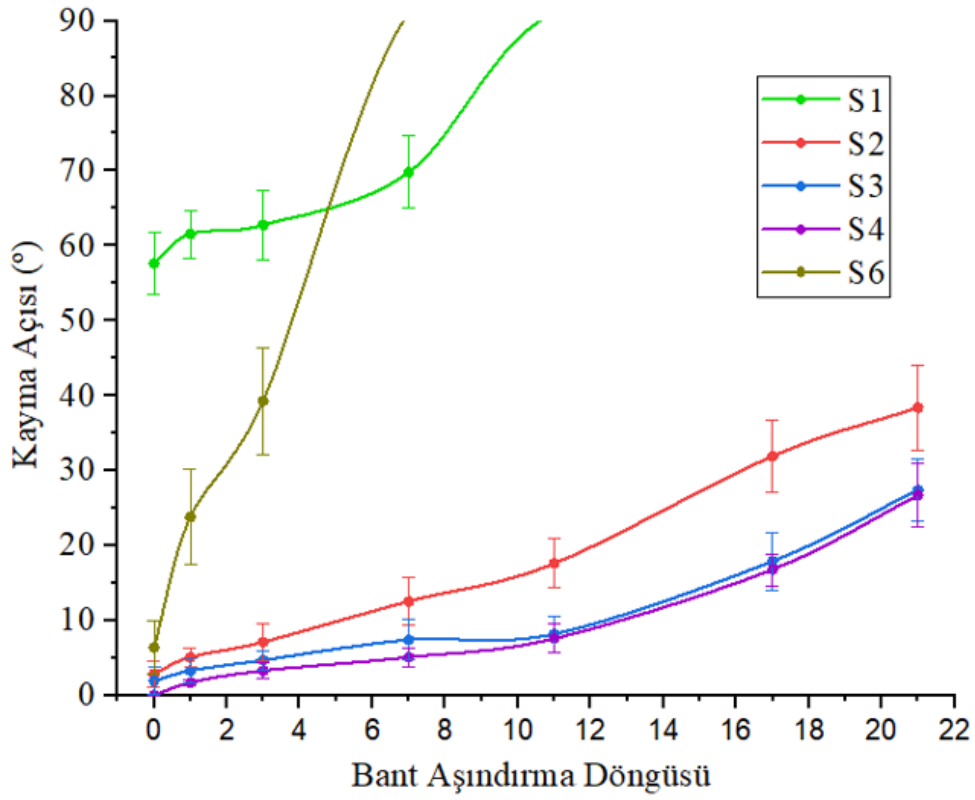
Ek Şekil 3: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlarla ve ağırlıkça 1:1 (S5), 1:8 (S6) PDMS/Si NP oranına sahip solüsyonlarla kaplanmış cam numunelerin zımpara aşındırma testinden sonraki kayma açıları.

#### EK 4



Ek Şekil 4: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlarla ve ağırlıkça 1:1 (S5), 1:8 (S6) PDMS/Si NP oranına sahip solüsyonlarla kaplanmış cam numunelerin bant testinden sonraki su değme açıları.

## EK 5



Ek Şekil 5: Ağırlıkça %0.25 (S1 numunesi), %0.5 (S2 numunesi), %1 (S3 numunesi) ve %2 (S4 numunesi) Si NP içeren solüsyonlarla ve ağırlıkça 1:1 (S5), 1:8 (S6) PDMS/Si NP oranına sahip solüsyonlarla kaplanmış cam numunelerin bant testinden sonraki kayma açıları.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : İbrahim Emre Gültaktı  
**Uyruđu** : T.C.  
**Dođum Tarihi ve Yeri** : 05.09.1993, ANKARA  
**E-posta** : [iemregultakti@gmail.com](mailto:iemregultakti@gmail.com)

### ÖĐRENİM DURUMU:

- **Yüksek Lisans:** 2020, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı
- **Lisans:** 2018, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği

**YABANCI DİL:** İngilizce

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Gültaktı, İ. E., Büyükserin, F.,** 2019. Transparent and Durable Superhydrophobic Glass surfaces by Spray Coating, NanoTR-15: 15th Nanoscience and Nanotechnology Conference, November 3-6, Antalya, Turkey.