

## MOLEKÜLER KONTROL VE YÜZEY MODİFİKASYONU İLE İNORGANİK-ORGANİK HİBRİT, FONKSİYONEL NANOMALZEMELER

Osman ARSLAN<sup>1</sup>, Yüksel ABALI<sup>2</sup>

"Bu çalışma Uluslararası Üniversite-Sanayi İşbirliği Ar-Ge ve İnovasyon  
Kongresinde sunulmuştur"

### ÖZET

Günümüzün nanoteknolojik perspektifinde, seramik, metal, polimer, kompozit, cam veya ahşap gibi temel malzeme grupları ve bu malzemelerin belirli özellikleri yeni fonksiyonel nanomalzemelerin sentezi ve uygulanması için moleküler seviyede birleştirilebilir. Bu sayede, seramik malzemelerin dayanıklılığı veya asite dayanımı, hibrit nanomalzemeler üretmek üzere esnek organik polimerik yapıların özellikleriyle birleştirilebilir veya modifiye edilebilir. Dolayısı ile, moleküler düzeyde başlangıç malzemelerinden başlayarak, çok yeni ve farklı özelliklere sahip yeni hibrit nanomalzemeler üretilebilir. Bunun için atomik düzeyde hassasiyet ve hassasiyeti sağlayan üretim teknikleri başarılı ve yaygın bir şekilde uygulanabilir. Elde edilen yeni nanomalzemeler filtreleme veya diğer optik uygulamalarda kullanılabilir. Aynı şekilde, çizilmeye veya korozyona karşı koruma, UV koruması, asit-baz direnci, floresans özellikler, süper hidrofobik/kendini temizleme özellikleri, sertlik ve birçok başka özel özellik de elde edilebilir. Geliştirilmiş ürünler genelde ucuz, etkili, uzun ömürlü ve kontrol edilebilir kimyasallarla sentezlendiğinden, organik ve inorganik yapıları birleştiren bu yeni sentez yaklaşımı, farklı uygulamalar için yeni fonksiyonel yapıların eldesi ve üretimi için etkili bir yöntem teşkil eder.

**Anahtar kelimeler:** Nanoteknoloji, nanopartikül, yüzey kaplamaları, kuantum partikülleri, hibrit malzemeler

## INORGANIC ORGANIC HYBRID FUNCTIONAL NANOMATERIALS BY MOLECULAR LEVEL CONTROL AND SURFACE MODIFICATION

### ABSTRACT

In the current nanotechnological perspective, fundamental materials such as ceramics, metals, polymers, composites, glass or wood and their specific characteristics can be combined at the molecular level for the synthesis and implementation of new functional nanomaterials. Therefore, durability or acid-base resistance of the ceramic materials can be supported or modified with the properties of flexible organic polymeric structures to produce unusual hybrid nanomaterials. From this perspective, starting from the molecular precursors, atomic precision and integrated production techniques were successfully applied for the novel hybrid nanomaterials with distinctive features. Obtained new nanomaterials were utilized as functional

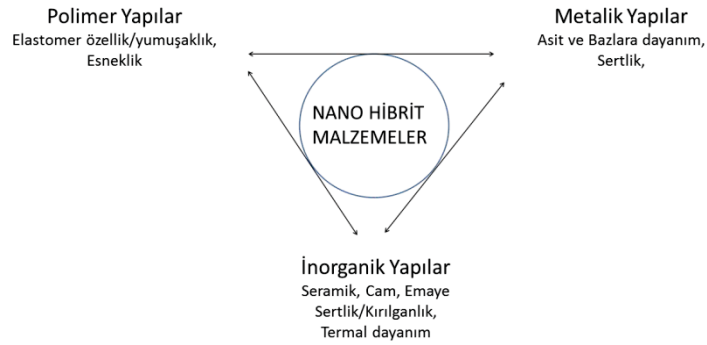
<sup>1</sup> İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Gıda Müh. Böl., İstanbul/TÜRKİYE [o.arslan@izu.edu.tr](mailto:o.arslan@izu.edu.tr),  
Tel: 05455835932

<sup>2</sup> Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, Manisa/TÜRKİYE, [Tel: 05557056501, yabali@yahoo.com](mailto:yabali@yahoo.com)

surface coatings or in adsorption, filtration or other optical applications. In the same manner, scratch or corrosion prevention, UV protection, acid-base resistance, fluorescence character, superhydrophobic/self cleaning features, hardness and many other tailored properties were obtained in one distinctive material. Since developed products usually start with cheap, effective, long lasting and controllable precursors, our new material approach represents a highly attractive route for the synthesis and production of highly desirable novel hybrid structures for different applications.

## 1. GİRİŞ

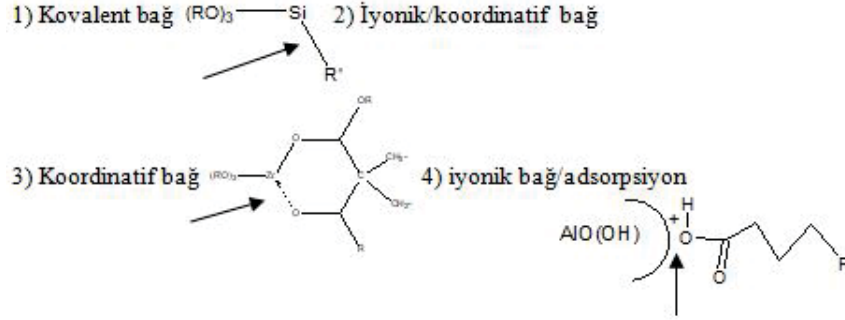
Malzeme temelli teknolojiler gözönüne alındığında temel olarak malzemeler kendi arasında; a) Polimer (Organik malzeme) b) Cam malzemeler c) Seramik Yapılar d) Metaller ve e) Diğer yapılar şeklinde sınıflandırılabilir. Bu yapılar kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri açısından değerlendirildiğinde polimer yapıların esneklik, cam yapıların optik, metallerin dayanıklılık ve seramik malzemelerin sertlik özellikleri öne çıkmaktadır [1-3].



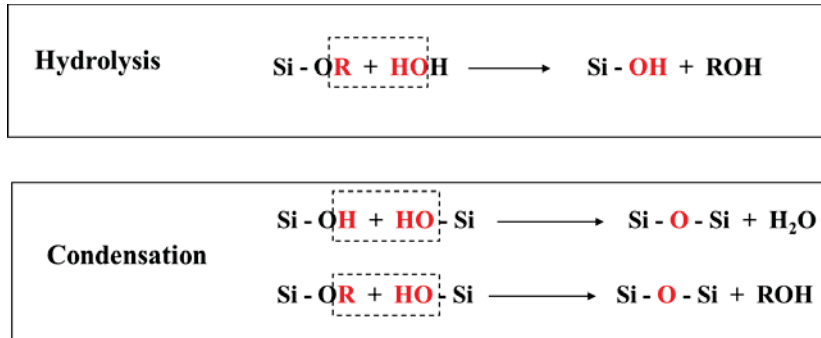
Şekil 1. Hibrit nanokompozit malzemelerin genel özelliklerinin birleştirilmesi

Seramiklerin dayanıklılığını ve organik malzemelerin esnekliğini, herhangi bir malzeme grubunda aynı anda beklemek doğru olmayacaktır. Bu nedenle bu özelliklerin ikisini birden taşıyan malzeme gruplarını moleküler düzeyde birleştirmek vasıtasıyla, yeni özellikler elde etmek mümkün olacaktır. Hibrit yapıların elde edilmesi genellikle organik ve inorganik başlatıcıların moleküler düzeyde birleştirilmesi ile gerçekleşir. Bunun yapılabilmesi için sol-jel tabanlı başlatıcı maddelerin yanında şayet uygun ise, organik bir destek yapı veya bir nanopartikül, karışıma ilave edilebilir [4-6]. Bu yapılara ek olarak organik bir molekül eklenerek farklı özellikler elde edilebilir. Bu yapılar tek tek ele alındığında alkoksit yapılarının elde edilen nihai ürüne inorganik özellikler kattığı görülmektedir. Buna ilaveten diğer polimerleşebilen moleküler başlatıcılar veya polimerik yapılar yapıya esneklik katmak için de kullanılabilir. Bu sol-jel başlatıcılar ve organik destek yapıları birleştiğinde hibrit bir organik ve inorganik polimerleşme gözlenir. Dolayısıyla malzemelerin birbiri ile moleküler düzeyde etkileştirildiğinde ortaya çıkacak hibrit ürünler ortaya konulabilir (Şekil.1). Malzemelerin sınıflandırılması aşamasında ortaya çıkan pozitif ve negatif faktörler değerlendirildiğinde, bir malzemenin dış yüzeyinin dışardan gelen etkilere çok daha fazla maruz kaldığı gözlenecektir [7-8]. Bu nedenle herhangi bir yeni ürün ortaya konulduğunda, ürünün tamamını dönüştürmektense sadece yüzey kaplamasının oluşturulması mali ve uygulama açısından büyük avantajlar sağlayacaktır. Bu modifikasyonun gerçekleştirilmesi için de hibrit malzemelerin sentezinde kullanılacak olan geçiş metallerinin ve ligantların, silisyum kimyası ile birleştirilmesi gerekmektedir [9-18]. Herhangi bir inorganik-organik yapının meydana

gelmesi temelde 4 farklı bağ ile mümkün olabilmektedir: (R=alkil, amino, epoksi, vinil veya benzeri, R'= alkil )

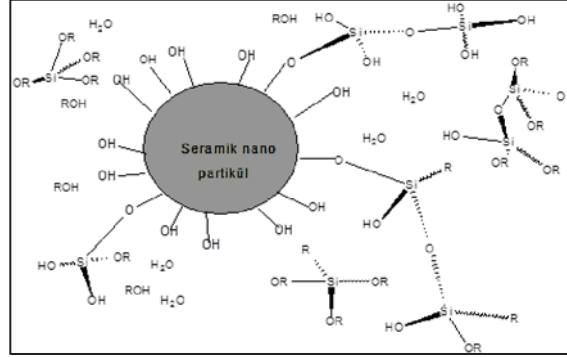


Hibrit inorganik organik yapıların sentezi için sol-jel mekanizması kullanılarak bir sentez şeması ortaya konulabilir.Önemli olan sol- jel geçişi ve stabil hibrit yapıların oluşması için gerekli olan homojen karışımların meydana gelmesidir. Özellikle sol-jel reaksiyonlarının (Şekil 2) sonlanmasından sonra oluşacak olan gözenekli (poröz) yapıların dayanıklı bir hale getirilmesi için nanopartiküllerin ilavesi hayati önem taşır [19-23]. Şayet gerekli ise iki yapının moleküler düzeyde homojen kalması için hibrit kompozisyona ilave edilen nanopartiküllerin yüzeylerinin modifiye edilmesi (Şekil 3) gerekebilir. Son yıllarda bu nedenlerden dolayı hibrit cam ve seramik yapıları artmıştır.



Şekil 2. Sol Jel reaksiyonlarında gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gösterilmesi

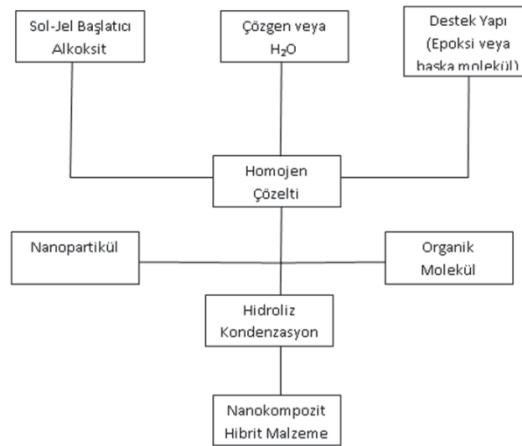
yapıların üretilmesinde sol jel tepkimesi çok büyük bir oranda kullanılmaya başlanmıştır. Sol-jel reaksiyonu fonksiyonel grup içeren ve içermeyen silanlar başta olmak üzere başka bir çok metal alkoksitlerin hidroliz kondenzasyon tepkimeleri ile gerçekleşir. Bu proses sayesinde homojen bir inorganik ağ oluşturulabilir. Sol jel prosesi moleküler anorganik monomerlerden koloidal bir sistemin oluşumu, sol ve daha sonra kondenzasyonun ilerlemesi ile jel oluşumundan meydana gelir. Çok yaygın olarak Si-alkoksitlerin kullanılmasının yanında periyodik tablodaki bir çok ametal ve metalin alkoksitleri de kullanılır [24-30]. Sol jel tepkimesi temel olarak 3 aşamadan oluşur. Bunların ilki alkoksitin su ile hidroliz olması (hidroliz), daha sonra oluşan -OH gruplarının kendi arasındaki kondenzasyonu (su kondenzasyonu) veya bir -OH grubu ile bir -OR grubunun kondenzasyonudur (alkol kondenzasyonu).



Şekil 3. Nanopartikülün silan bazlı yüzey modifikasyonu

Burada gerçekleşen tepkimeler paralel ve yarışmalı olarak beraber yürür. Sol jel tepkimesinde; kullanılan su miktarı, çıkış maddesi olarak kullanılan monomerlerin farklılığı, katalizör, sıcaklık gibi tepkime kinetiğine ve yönüne direkt olarak etki eden faktörler önemlidir[31-33]. Yaygın olarak kullanılan metal alkoksitlerin reaktivitesi ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan metal alkoksitlerin tepkimelerinde çok çeşitli faktörlerin göz önünde bulundurulma gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu temel bilgilerden yola çıkılarak adım adım olacak şekilde, hibrit inorganik-organik yapıların sentezi için bir şema Şekil 4'de gösterilmektedir. Bu şemada önemli olan sol-jel geçişi ve stabil hibrit yapıların oluşması için gerekli olan homojen karışımların meydana gelişidir.

Özellikle sol-jel reaksiyonlarının sonlanmasından sonra oluşacak olan poröz yapıların dayanıklı bir hale getirilmesi için nanopartiküllerin ilavesi ve oluşan gözeneklerin doldurulması gerekir[34-36]. Gerektiğinde iki yapının moleküler düzeyde homojen kalması için nanopartiküllerin yüzeyleri seçilen özel moleküllerle değiştirilerek homojenlik artırılır.



Şekil 4. Moleküler düzeyde kontrol edilebilen hibrit nanokompozit malzemelerin sentezi için genel bir akım şeması

Daha önce benzer çalışmalarda suyu module eden süperhidrofobik kaplamalar Ganesan et al. tarafından yüzey modifikasyonu vasıtası ile gerçekleştirilmiş, antibakteriyel kaplamalar Wani et al. tarafından gümüş bazlı nanopartiküller ile etkileştirilen kaplamalar ile sağlanmıştır. Ayrıca nanopartikül disperse edilmiş çizilme önleyici kaplamalar Arslan et al. tarafından geniş bir şekilde çalışılmıştır. Buna ilaveten korozyon engelleyici kaplamaların bazı özel durumlarını içeren çalışma Wang et al. tarafından, fiziksel ve kimyasal sol-jel bazlı yüzey kaplamalarının oluşumu ve teori temelleri Dislich et al. ve Bornside et al., tarafından ortaya konmuştur[37-40]. Bu çalışmada ise nanomalzemelerin yüzey kaplama materyali olarak kullanılması ile ilgili olarak bilgiler genel olarak verilmiş olup, konuya ilişkin genel bir perspektif aktarılmıştır.

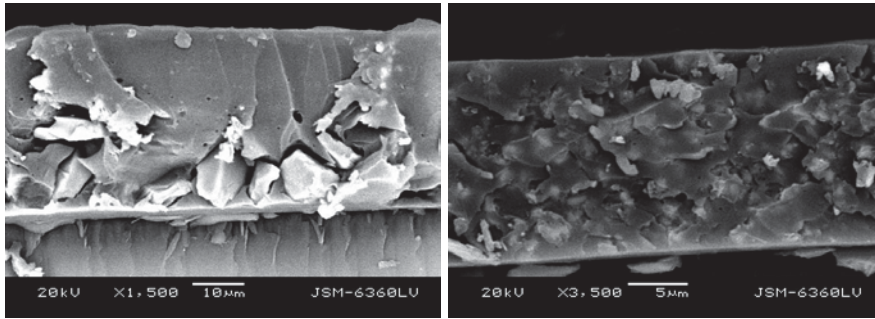
## 2. FONSIYONEL YÜZEY KAPLAMALARI

Nanokompozit yapıların oluşması ve partiküllerin matriks içerisinde en iyi özelliği sağlamaları için, matriks ile etkileşimlerinin iyi olması ve stabilizasyonun gerçekleştirilmiş olması gereklidir. Genelde seramik partikül yüzeylerindeki OH- grupları ile silanol yapıları etkileşerek kondenzasyon sonrası su veya alkol çıkışı, partikülün yapıya katılmasını sağlar [41-44].

Genel olarak bir hibrit polimer içinde disperse olan partiküllerin SEM gösterimi Şekil.5’de verilmiştir. Tozların yüzeylerindeki –OH grupları ile polimer moleküllerinin –OH gruplarının kondenzasyonu açıkça görülmektedir.

İnorganik organik sistemlerde, prensip olarak 2 farklı nano parçacık ekleme yöntemi vardır.

- Kompozit matriks içerisinde parçacığın in-situ olarak oluşturulması
- Önceden stabilize edilmiş parçacığın dışarıdan eklenmesi (ex-situ metod).



Şekil5 . Matriks içerisinde nanopartikül disperse edilmesi ile oluşan yüzey kaplamaları [35,37]

Bu yöntemler dikkate alındığında fonksiyonel yüzey kaplamaları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

### a) Aşınma ve çizilme dirençli kaplamalar

Genellikle içlerinde sertlik skalasında yüksek değerlere sahip SiC, SiO<sub>2</sub> veya Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulundurulur. Bu kaplamalar için temel gereksinim, içlerindeki partikülleri homojen bir şekilde matriksin her yerine dağıtabilmektir. Bu sayede çizilme, aşınma ve hatta bunlara kısmen bağlı korozyon ve dayanıklı kaplamalar da hazırlanmış olur.

#### b) Termokromik, floresans veya fotokromik kaplamalar

Özel olarak sentezlenmiş ve bazen yüzeyi modifiye edilmiş termokromik, floresans pigment içeren kaplamalardır. Bu pigmentlerin hazırlanması sol-jel metodu veya yüksek sıcaklık metotları ile gerçekleştirilebilir. Özellikle pigmentlerin görünür bölgede uygun ve stabil ışık salınımı yapması için dayanıklı ve bazen de içerisine kristal aşılınmış partiküller sentezlenebilir.

#### c) Süperhidrofobik/süperhidrofilik veya kendini temizleyen kaplamalar

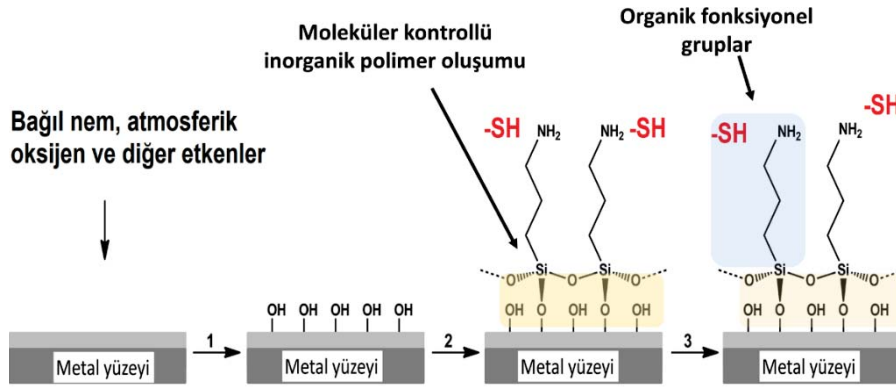
Alkil veya perflor gibi yüzey enerjisini düşüren veya -OH gibi hidrojen bağlarını güçlendiren yapılar içeren kaplamalardır. Bu yapının ortaya çıkması için uzun alkil zincirleri veya perflor yapıları idealdir. Bu yapılarda iskelet yapıları bir matrikse bağlı ve diğer kısımları dışta kalacak şekilde yönlendirme gerçekleştirilir.

#### d) Fotokatalitik kaplamalar

Genellikle TiO<sub>2</sub> bazlı ve ışık ile eksiton çifti oluşturarak koku, organik kirleticiler gibi yapıları bozunduran kaplamalardır. Özellikle TiO<sub>2</sub> için anataz Kristal yapısı sıklıkla kullanılır. Buna ilaveten görünür bölgede aynı etkiye sahip yapıların kullanılması boşluk enerjilerinin kontrolü ile gerçekleşir.

#### e) Asit-baz dayanımı olan kaplamalar

Genellikle SiO<sub>2</sub> bazlı ve sert kaplamalardır. Buna ilaveten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya epoksi, poliüretan yapılarının yüzeylerinin partiküllerle desteklenmesi sonucu elde edilebilirler.



Şekil 6. Yüzeylerinde -SH ve NH<sub>2</sub> grubu içeren kaplamaların yüzeye tutunma mekanizması

Genellikle in-situ partikül ilavesi daha homojenize bir karakter gösterirken ex-situ metodu partiküllerin birbiri ile etkileşimlerinden dolayı daha kompleks bir yapıdadır. Özellikle homojen ve aglomerasyonun olmadığı, şeffaf (transparan) malzemelerin eldesi için partiküllerin küçük boyutlarda olması gereklidir. Parçacıkların kendi yüzey özellikleri matrikse bağlanma ve nihai özelliklerine de katkı yapmaktadır. Genelde dolgulu hibrit yapılar mekanik açıdan incelendiğinde özelliklerinin şu faktörlere bağlı olduğu ortaya çıkmaktadır:

- a) Nanopartikül ve matris arasındaki aynı fazda olması gereken etkileşim
- b) Nanopartikülün kendi özellikleri (parçacık boyutu, spesifik yüzey alanı, cinsi ve yapı)
- c) Nanopartiküllerin kendi aralarındaki etkileşimler

Dolayısı ile kaplamaların yüzeye bağlanma mekanizması (Şekil 6) da değişebilir özellik göstermektedir [42-43] . Bu sayede istenilen değişiklikler moleküler düzeyde gerçekleştirilir.

### 3. SONUÇ

İnorganik organik hibrit yüzey kaplamaları genellikle sol-jel metodu ile üretilen ancak bunun yanında diğer nano üretim tekniklerini de kullanabilecek esnekliğe sahip ve fonksiyonel kaplama üretmek için oldukça faydalı bir metottür. Başlangıç malzemeleri hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile inorganik ve organik 2 ayrı polimerik ağ oluşturur ve bu ağın içerisine farklı fonksiyonel özellikler için nanopartiküller, yüzey modifiye edici moleküller, özel yapılar eklenebilir. Bu sayede özellikle sertlik ve çizilme dayanımının artması yanında kendini temizleme, suya karşı iticilik, ısı ile renk değiştirme gibi fonksiyonel özellikler de hem laboratuvar bazında hem de endüstriyel amaçla elde edilebilir. Özellikle çevre, enerji ve sağlık hususları göz önünde bulundurulduğunda bu tür yapıların gelecekte sağlayacağı faydalar kuşkusuz açık bir şekilde gözlemlenebilir.

### 4. KAYNAKLAR

- [1]. Kalia S., Haldorai Y., 2015. Organic Inorganic Hybrid Materials, Springer International Publishing.
- [2]. Mark J. E., Lee C. Y-C, Bianconi P. A., 1995. Hybrid Organic-Inorganic Composites, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.
- [3]. Aegerter M.A. and Mennig M., 2004. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Mass., 37-48.
- [4]. Dislich H., 1971. New Routes to Multicomponent Oxide Glasses. Angew.Chem. (Engl), 10, 363-370.
- [5]. Mackenzie J.D., 1988. Applications of the Sol-Gel Process. Journal of Non-Crystalline Solids, 100, 162-168.
- [6]. Bradley D.C., Mehrotra R.C. and Gaur D.C., 1978. Metal Alkoxides. Academic Press, London, 411, ISBN: 0-12- 124250-1.
- [7]. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, 1990. The Physics and chemistry of Sol Gel Processing Academic Press.
- [8]. Introduction to Sol-gel Processing, 1998. Alain c. Pierre, Springer Science +Business Media LLC.
- [9]. Attia S.M., Wang J., Wu G., Shen J. and Ma J., 2002. Review on Sol—Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. J. Mater. Sci. Technol., 18(3), 211-218.
- [10]. Hench L.L., 1986. Use of drying control chemical additives (DCCAs) in controlling sol-gel processing. In L. L. Hench and D. R. Ulrich eds. Science of Ceramic Chemical Processing. John Wiley & Sons, Inc. 52-64.
- [11]. A. V. Rao, S. S. Lathe, S. L. Dhere, S. S. Pawar, H. Imai, V. Ganesan, S. C. Gupta and P. B. Wagh, 2010. Control on Wetting Properties of Spin-Deposited Silica Films by Surface Silylation Method, Applied Surface Science, 256, 7, 2115-2121.
- [12]. Cruz M.R.A., Zarzoza G.O., Castanon G.A.M. and Martínez J.R., 2012. Thin films from different materials obtained by the Sol-Gel method: study of the morphology through Atomic

- Force Microscopy (AFM). Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology, 1370-1376.
- [13]. Brinker C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Ward K.J. and Ashley C.S., 1990. Sol-gel thin-film formation. Journal of NonCrystalline Solids, 121, 294-302.
- [14]. Coradin T. and Livage J., 2006. Sol-gel synthesis of of solids. Encyclopedia of inorganic chemistry.
- [15]. Schmidt H.K., Geiter E., Mennig M., Krug H., Becker C. and Winkler R.P., 1998. The sol-gel process for nano technologies: nanocomposites with interesting optical and mechanical properties. Journal of Sol-Gel Science and Tech., 13, 397-404.
- [16]. Schmidt H.K., Popall M., 1990. Inorganic/organic composites for optical application, Proc. SPIE, Sol-Gel Optics, 249, 1328.
- [17]. Choi A.H., Ben-Nissan B. 2014. Advancement of solgel technology and nanocoatings in Australia. Journal of the Australian Ceramics Society, 50, 121-136.
- [18]. Kasemann R, Schmidt H., 1994. Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites, New J. Chem., 18, 1117-1123.
- [19]. Schmidt, H., 2001. Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications. Appl. Organometal. Chem., 15: 331–343.
- [20]. Chad EI, et al., 2009. Reactive Nanoparticles in Coatings, in Nanotechnology Applications in Coatings. American Chemical Society. pp. 188-209.
- [21]. Arslan, O., 2004, Seramik Tozlarının Kaplamacılıkta Kullanılması, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Master tezi.
- [22]. Pierre A.C. and Pajonk G.M., 2002. Chemistry of aerogel and their application. Chem. Rev, 102, 4243-4265.
- [23]. Huizar-Felix A.M., Hernandez T., de la Parra S., Ibarra J. and Kharisov B., 2012. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite  $0.1 \leq x \leq 0.5$ . Powder Technology, 229, 290–293.
- [24]. Guzman G., Beteille F., Morineau R. and Livage J., 1996. Electrical switching in  $\text{VO}_2$  sol-gel films. J. Mat. Chem., 6, 505-506.
- [25]. Jiang Y., Yan Y., Zhang W., Ni L., Sun Y. and Yin H., 2011. Synthesis of cauliflower-like  $\text{ZnO-TiO}_2$  composite porous film and photoelectrical properties. Applied Surface Science, 6583–6589.
- [26]. Dhoke SK, Khanna AS, 2009. Electrochemical behavior of nanoiron oxide modified alkyd based waterborne coatings. Materials Chemistry and Physics 117: 550-556.
- [27]. Çamurlu H. E., Akarsu E., Arslan O., Mathur S., 2016. Nanocomposite glass coatings containing hexagonal boron nitride Nanoparticles, Ceram. Int. 42, 8856–8862.
- [28]. A. Murakami, A., Yamaguchi, T., Hirano, S., Kikuta, K., Murakami, A., Yamaguchi, T., Hirano, S. and Kikuta, K., 2008. Synthesis of porous titania thin films using carbonation reaction and its hydrophilic property. Thin Solid Films, 516(12), 3888-3892.
- [29]. Alhamed M. and W. Abdullah W., 2010. Structural and optical properties of  $\text{ZnO:Al}$  films prepared by the sol-gel method. Journal of Electron Devices, 7, 246- 252.
- [30]. Shakti N. and Gupta P.S., 2010. Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared  $\text{ZnO}$  Thin Film. Applied Physics Research, 2(1), 19-28.
- [31]. V. Ganesan, 2009. Preparation of MTMS Based Transparent Superhydrophobic Silica Films by Sol-Gel Method, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 332, No. 2, 484-490.
- [32]. S. S. Lathe, H. Imai, V. Ganesan and A. V. Rao, 2010. Porous Superhydrophobic Silica Films by Sol-Gel Process, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 130, No. 1-3, 115-121.
- [33]. O.Arslan, Z. Aytac, T.Uyar, 2016. Superhydrophobic, Hybrid, Electrospun Cellulose Acetate Fibrous Mats for Oil/Water Separation by Tailored Surface Modification, , ACS Appl. Mater. Interfaces, 8 (30), 19747–19754



- [34]. Wani I.A., Khatoon S., Ganguly A., Ahmed J., Ganguli A.K. and Ahmad T., 2010. Silver nanoparticles: Large scale solvothermal synthesis and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 45(8), 1033-1038.
- [35]. Arslan O., Arpaç E., Sayılkan F., Sayılkan H., 2007. Hybrid sol-gel coating on Al, *J.Mater.Sci.*42:2138-2142.
- [36]. Çamurlu H. E., Mathur S., Arslan O., Akarsu E., 2016. Modification of Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles with Fluorosilane, *Ceram. Int.*, 42, 6312–6318.
- [37]. Arslan O., Arpac E., Sayılkan H., 2012. Siliconcarbide Embedded Hybrid Nanocomposites as Abrasion Resistant Coating, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 20(2):284-292.
- [38]. Wang D. and Bierwagen G.P., 2009. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, 327-338.
- [39]. Dislich H. and Hussamann E., 1981. Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products. *Thin Solid films.*, 77, 129-139.
- [40]. Bornside D.E., Macosko C.W. and Scriven L.E., 1989. Spin coating: One dimensional model. *Journal of Applied Physics*, 66, 5185-5193.
- [41]. Arslan O., 2013. Synthesis, Characterisation and Surface Modification of ZnO-TiO<sub>2</sub> Nanostructures for the Nanotoxicity, Visible Light Emission and Photocatalytic Studies, University of Cologne, Ph.D. thesis.
- [42]. Chang C., Lin J., Cheng L., 2016. *Journal of Applied Science and Engineering*, 19, 4, 401408.
- [43]. Kozuka H., Sakka S., 1993. Preparation of gold colloid-dispersed silica-coating films by the sol-gel method *Chem. Mater.*, 5 , 222–228.
- [44]. Faure B., Salazar-Alvarez G., Ahniyaz A., Villaluenga I., Berriozaba G., Miguel Y., Bergstrom L. 2013. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 23001.